



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



Atividade hidrogenante de Pd, Pt, e Rh em catalisadores contendo líquido iônico imobilizado

Tese de Doutorado

Sandra Shirley Ximeno Chiaro

Porto Alegre, 2011

ATIVIDADE HIDROGENANTE DE Pt, Rh e Pd, EM CATALISADORES CONTENDO
LÍQUIDO IÔNICO IMOBILIZADO

ELABORADA POR:

SANDRA SHIRLEY XIMENO CHIARO

COM O REQUISITO PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM QUÍMICA

O trabalho descrito na presente tese foi realizado entre março de 2005 a novembro de 2011, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, sob a orientação do professor Doutor Jaírton Dupont e do Doutor José Luiz Zotin (PETROBRAS). A tese foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Química pela seguinte banca examinadora:

Prof.: Dr. Jaírton Dupont – UFRGS (Orientador)

Dr. Arnaldo da Costa Faro Jr. – UFRJ

Dra. Ana Carlota Belizário dos Santos – PETROBRAS

Dr. João Henrique Zimnoch dos Santos – UFRGS

Dra. Ione Maluf Baibich – UFRGS

Sandra Shirley Ximeno Chiaro

A criatura estudiosa que levas dentro de ti, o inquieto ser espiritual que encarna a tua autêntica personalidade, guia-te pela vida. Não dês as costas aos futuros possíveis antes de estar seguro de que não tens nada que aprender com eles.

De Ilusões

Richard Bach

*Dedico esta tese a meu companheiro Mauricio e aos meus
filhos Stella e Raul*

LISTA DE TRABALHOS GERADOS A PARTIR DESTA TESE

Trabalhos publicados em congressos

Sandra S X Chiaro, Bruno Martins Santos, Dayse Lovatte da Fonseca, Anilza A. Lyra Correia, Denise Costa, Denise Diniz Filgueiras, Bauer Ferrera, Alessandra Cassela, Naira M. S. Ruiz, Sonia M. C. de Menezes, Jose Luiz Zotin, Daniela Zanchet, Jairton Dupont. **Catalisadores de Pd em ionogel de alumina.** In 16° Congresso Brasileiro de Catálise. 2 - 6 de outubro de 2011. Campos de Jordão, SP, Brasil.

Mateus J. F. Martins, Ary R. Ferreira, Elena Konstantinova, Wladimir F. Souza, Sandra S. X. Chiaro and Alexandre A. Leitão. **Interactions between [BMIM]⁺[BF₄]⁻ and γ -Al₂O₃ (100) surface calculated by DFT.** In 16° Congresso Brasileiro de Catálise. 2 - 6 de outubro de 2011. Campos de Jordão, SP, Brasil.

Naira M.S. Ruiz, Fábio L.L. Farias, Sandra S.X. Chiaro, Sonia M.C. de Menezes, Leandro Luza and Jairton Dupont. **²⁹Si and ¹³C NMR spectroscopy of ionic liquids supported in commercial alumina.** In 13th Nuclear Magnetic Resonance Users Meeting. 2 - 6 de maio de 2011. Angra dos Reis, RJ, Brazil.

Martins, M.A., Heitor; Souza, Wladimir F.; Chiaro, Sandra S. X.; Leitão, Alexandre. **Estudo da adsorção de [BMIM]⁺[BF₄]⁻ na superfície de γ -Al₂O₃.** In 15° Congresso Brasileiro de Catálise e 5° Congresso de Catálise do Mercosul. 2009. Armação dos Búzios, Rio de Janeiro.

Participação em trabalhos completos

Gelesky, M. A.; Chiaro, S. S. X.; Pavan, F. A.; Santos, J. H. Z. d.; Dupont, J., **Supported ionic liquid phase rhodium nanoparticle hydrogenation catalysts.** Dalton Trans. 2007, 47, 5549.

Cassol, C.; Umpierre, A.; Ebeling, G.; Ferrera, B.; Chiaro, S.; Dupont, J., **On the Extraction of Aromatic Compounds from Hydrocarbons by Imidazolium Ionic Liquids.** Int. J. Mol. Sci. 2007, 8, 593.

Ferreira, A. R.; Martins, M. J. F.; Konstantinova, E.; Capaz, R. B.; Souza, W. F.; Chiaro, S. S. X.; Leitão, A. A., **Direct comparison between two γ -alumina structural models by DFT calculations.** J. Solid State Chem. 2011, 184, 1105.

Obtenção de Patente

Chiaro, S. S. X. Chiaro; Dupont, J.; Gelesky, M. A.; Pavan, F. A.; Zimnoch Dos Santos, J. H., **Preparation of supported catalyst comprising noble metal nanoparticles, involves adding nanoparticles to ionic liquid and co-solvent mixture, adding solid matrix molecular precursor and then catalyst, and recovering supported catalyst.** PETROBRAS, WO2009122149, 2009.

AGRADECIMENTOS

Enumerar todos que de alguma forma colaboraram com este trabalho seria uma tarefa quase impossível. Prefiro dedica-la a todos aqueles que, incondicionalmente, dedicaram um tempo do precioso tempo para me ajudar.

Mas preciso deixar um agradecimento a minhas amigas Carminha Lucia e Danielle O. Rosas que, além de orientações, me ajudaram realizando o que seria meu trabalho na reta final da tese.

As meninas do laboratório, imprescindíveis e, sem as quais também não teria a conclusão deste trabalho: Dayse Lovatte, Anilza A. L. Correa e Anderson Moura, as Denise (s), no preparo e caracterização. A Sheila G. A. Ferraz, Bruno Martins e Anderson G. de Jesus na avaliação catalítica. Ao Bauer C. Ferrera pela montagem da unidade e ao Wladimir San pelas discussões.

Ao pessoal da Química, mas em especial a Naira M. da Silva Ruiz do RMN e Rosana Cardoso L. Pereira da espectrometria de massas.

Ao pessoal do LNLS Dras. Cristiane e Daniela Oliveira pelo XPS e DRX.

A todos meus amigos da UFRGS: Claudinha, Fabi, Carla, Graci, e em especial, as contribuições de Leandro Luza e da Dra. Crestina Consorti, na obtenção dos catalisadores de Rh.

A Profa. Dra. Daniela Zanchet pelas discussões e imagens de Microscopia.

Ao Prof. Alexandre Leitão pelas boas discussões e parceria e seus magníficos pupilos: Ary e Mateus e toda a equipe que vem materializando as nossas idéias na UFJF.

E um agradecimento muito especial aos meus orientadores Jaírtor Dupont e Jose Luis Zotin por terem tornado possível este trabalho.

ÍNDICE ANALÍTICO

LISTA DE TRABALHOS GERADOS A PARTIR DESTA TESE	vii
AGRADECIMENTOS	viii
ABREVIACÕES MAIS UTILIZADAS	xxvii
1 INTRODUÇÃO	
1.1 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	4
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	
2.1 LÍQUIDOS IÔNICOS.....	15
2.2 PROPRIEDADES DOS LÍQUIDOS IÔNICOS	15
2.3 IMOBILIZAÇÃO DE LÍQUIDOS IÔNICOS	18
2.3.1 IMPREGNAÇÃO	21
2.3.2 ANCORAGEM	23
2.3.3 SOL-GEL.....	26
2.3.4 PROPRIEDADES DOS SUPORTES	27
2.4 HIDROGENAÇÃO DE AROMÁTICOS	29
2.5 NANOPARTÍCULAS DE METAL NOBRE EM LÍQUIDO IÔNICO.....	32
2.6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	36
3 OBJETIVO E ESTRATÉGIA DE TRABALHO	
3.1 SELEÇÃO DOS SUPORTES PARA IMOBILIZAÇÃO DE LI.....	47
4 MATERIAIS & MÉTODOS	
4.1 SUPORTES.....	51
4.2 IMOBILIZAÇÃO DO LÍQUIDO IÔNICO - ESTRATÉGIA 1	51
4.2.1 ADSORÇÃO AO EQUILÍBRIO	52
4.2.2 IMPREGNAÇÃO AO PONTO ÚMIDO.....	53
4.3 IMOBILIZAÇÃO DO LÍQUIDO IÔNICO - ESTRATÉGIA 2	54
4.3.1 ANCORAGEM DO LI SILILADO.....	54
4.3.2 SÍNTESE DO LI NA SUPERFÍCIE DA ALUMINA.....	55
4.3.3 METÁTESE DO ÂNION DO LI.....	55
4.3.4 SÍNTESE <i>EX SITU</i> DE NPs DE Rh	56
4.3.5 SÍNTESE <i>IN SITU</i> DE NPs DE Rh	57
4.4 IMOBILIZAÇÃO DO LÍQUIDO IÔNICO - ESTRATÉGIA 3	58
4.4.1 IMPREGNAÇÃO AO PONTO ÚMIDO NO IONOGELO	59
4.4.2 [Pd(acac) ₂] NA SÍNTESE DO IONOGELO	59
4.5 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO	60
4.5.1 PROPRIEDADES TEXTURAIS.....	60
4.5.2 ANÁLISE ELEMENTAR.....	60
4.5.3 ANÁLISE TÉRMICA	61
4.5.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	61
4.5.5 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO	61
4.5.6 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS X	62
4.5.7 RMN DO ESTADO SÓLIDO.....	63
4.5.8 REDUÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA	64
4.5.9 QUIMISSORÇÃO DE CO.....	65
4.5.10 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	65
4.5.11 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO.....	65

4.6	AVALIAÇÃO CATALÍTICA	66
4.6.1	REAÇÃO DE HIDROGENAÇÃO EM FASE LIQUIDA.....	66
4.6.2	REAÇÕES DE HIDROGENAÇÃO EM FASE GASOSA	69
4.6.3	ESPECTROMETRIA DE MASSAS.....	71
4.7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	72
5	CARACTERIZAÇÃO	
5.1	LÍQUIDOS IÔNICOS PUROS.....	75
5.1.1	RMN de ¹³ C.....	75
5.1.2	RMN de ¹⁹ F.....	79
5.1.3	ANÁLISE TÉRMICA (TG)	80
5.1.4	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO	82
5.2	SUPORTES PUROS	86
5.2.1	ANÁLISE TÉRMICA	86
5.2.2	ANÁLISE TEXTURAL.....	87
5.2.3	DRX	88
5.2.4	ESPECTROMETRIA NO INFRAVERMELHO.....	90
5.3	LÍQUIDO IÔNICO IMOBILIZADO ESTRATÉGIA 1 Pd e Pt	92
5.3.1	ANÁLISE TÉRMICA e CHN	92
5.3.2	ANÁLISE TEXTURAL.....	100
5.3.3	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO	107
5.3.4	DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	114
5.3.5	RMN DO ESTADO SÓLIDO.....	119
5.3.6	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	125
5.3.7	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO.....	127
5.3.8	ESPECTROSCOPIA DE FOTOELETRONS DE RAIOS X (XPS)	134
5.3.9	TPR de H ₂	139
5.3.10	QUIMISSORÇÃO DE CO.....	154
5.4	LÍQUIDO IÔNICO IMOBILIZADO ESTRATÉGIA 2 COM Rh.....	155
5.4.1	ANÁLISE TÉRMICA e CHN	155
5.4.2	ANÁLISE TEXTURAL.....	157
5.4.3	ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO.....	159
5.4.4	TPR de H ₂	161
5.4.5	RMN.....	164
5.5	LÍQUIDO IÔNICO IMOBILIZADO ESTRATÉGIA 3 COM Pd.....	168
5.5.1	ANÁLISE TÉRMICA e CHN	169
5.5.2	ANÁLISE TEXTURAL.....	173
5.5.3	ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO.....	176
5.5.4	DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	178
5.5.5	RMN.....	180
5.5.6	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO.....	183
5.5.7	TPR de H ₂	188
5.6	DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	194
5.6.1	INTERAÇÃO LÍQUIDO IÔNICO E SUPORTE	194
5.6.2	PROPRIEDADES TEXTURAIS DOS CATALISADORES COM LI	197
5.6.3	ESTABILIDADE DO LÍQUIDO IÔNICO NO SUPORTE.....	197
5.6.4	NANOPARTÍCULAS.....	199
5.7	CONCLUSÕES PARCIAIS	201
5.8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	203
6	ATIVIDADE CATALÍTICA	

6.1	HIDROGENAÇÃO EM FASE LÍQUIDA.....	211
6.1.1	CATALISADORES de Pd e Pt ESTRATÉGIA 1	212
6.1.2	CATALISADORES de Rh - ESTRATÉGIA 2	218
6.1.3	CATALISADORES de Pd - ESTRATÉGIA 3.....	222
6.2	HIDROGENAÇÃO EM FASE GASOSA	224
6.2.1	CATALISADORES de Pd e Pt ESTRATÉGIA 1	225
6.2.2	CATALISADORES de Pd ESTRATÉGIA 3.....	228
6.3	DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	229
6.3.1	HIDROGENAÇÃO do 1-HEXENO em FASE LÍQUIDA	229
6.3.2	CATALISADORES de Pd da ESTRATÉGIA 1 OBTIDOS por ADSORÇÃO no EQUILÍBRIO (ie)	230
6.3.3	CATALISADORES de Pd e Pt da ESTRATÉGIA 1 OBTIDOS por IMPREGNAÇÃO ao PONTO ÚMIDO (ii)	231
6.3.4	CATALISADORES de Rh da ESTRATÉGIA 2 OBTIDOS por IMPREGNAÇÃO (ii).....	231
6.3.5	CATALISADORES de Pd da ESTRATÉGIA 3.....	231
6.3.6	HIDROGENAÇÃO do TOLUENO em FASE GASOSA.....	231
6.3.7	CATALISADORES de Pd ESTRATÉGIA 1 (ie)	232
6.3.8	CATALISADORES de Pd e Pt ESTRATÉGIA 1 (ii).....	232
6.3.9	CATALISADORES de Pd ESTRATÉGIA 3.....	232
6.4	CONCLUSÕES	234
6.5	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	235
7	CONCLUSÕES	239
8	SUGESTÕES PRÓXIMOS TRABALHOS	240

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2 1	Líquido iônico suportado em uma matriz sólida conforme representação dos autores.	19
Figura 2 2	Exemplo de reação suportada em líquido iônico para a obtenção de alcoóis. .	20
Figura 2 3	Esquema reacional para a síntese de líquido iônico contendo o agente silanizante incorporado.....	24
Figura 2 4	Esquema reacional para a síntese de líquido iônico contendo o ânion ligado ao suporte.	25
Figura 2 5	Estruturas tridimensional dos líquidos iônicos.....	33
Figura 2 6	Interação das NPs metálicas com os agregados supramoleculares do líquido iônico.	33
Figura 3 1	Imobilização por impregnação de líquido iônico em suporte poroso – Estratégia 1.	48
Figura 3 2	Imobilização do líquido iônico no suporte pela silanização do suporte a partir do cátion do líquido iônico – Estratégia 2.....	48
Figura 3 3	Imobilização do líquido iônico durante síntese do xerogel de alumina – Estratégia 3.....	48
Figura 4 1	Esquema representativo para a impregnação de líquido iônico na superfície da alumina.	52
Figura 4 2	Esquema reacional do procedimento de ancoragem de líquido iônico modificado na alumina, pela reação dos grupamentos metoxilas com as hidroxilas da superfície da γ -alumina. 1 corresponde ao cloreto de 1-metil-3-(trimetoxisililpropil)imidazólio e 2 cloreto de 1-butil-3-(trimetoxisililpropil)imidazólio.....	54
Figura 4 3	Esquema reacional simplificado da síntese in situ do líquido iônico na superfície da alumina.	55
Figura 4 4	Esquema reacional para a dispersão de NPs de Rh(0) na alumina contendo líquido iônico ancorado.	56
Figura 4 5	Esquema reacional para a impregnação do RhCl_3 na alumina contendo líquido iônico ancorado e redução in situ.	57
Figura 4 6	Esquema simplificado da obtenção do gel de alumina contendo líquido iônico imobilizado no interior dos poros.....	58
Figura 4 7	Ilustração esquemática do reator utilizado no laboratório da UFRGS para as medidas de atividade dos catalisadores de Rh, conforme referencia12. Basicamente consiste em: A) Reator Fischer-Porter modificado com abertura para adicionar a amostra ou líquido iônico, e retirada de alíquotas para análise cromatográfica; B) Controlador de temperatura e agitação; C) Válvula de diafragma para controle da pressão a 0,4 MPa, mantendo a pressão no interior do reator constante; D) Reservatório de H_2 de aço inoxidável, onde é observada a queda de pressão durante a reação; E) Transdutor de pressão; F) Comunicador com o transdutor para obtenção dos dados de queda de pressão.	66

Figura 4 8	Reator batelada para hidrogenação de hidrocarbonetos em fase líquida, constituído de 1 válvula de controle do reservatório, 2 e 6 válvulas de bloqueio tipo esfera, 3 transdutor de pressão, 4 computador com programa de aquisição de sinal de pressão, 5 válvula de controle do reator, 7 válvula de três vias, pressurização e purga do vaso de carga, 8 manômetro de leitura da pressão no reator, 9 chapa de aquecimento com controle de agitação e temperatura, A reservatório de H ₂ , B vaso de carga, C reator.	67
Figura 4 9	Desenho esquemático da Unidade de avaliação em leito fixo.	70
Figura 5 1	RMN de ¹³ C de [bmim][NTf ₂] em d ₆ -acetona.....	76
Figura 5 2	RMN de ¹³ C de [bmim][BF ₄] com [Pd(acac) ₂] para 1% de Pd em DMSO-d ₆	77
Figura 5 3	Termograma do líquido iônico puro [bmim][BF ₄].....	81
Figura 5 4	Termograma do líquido iônico puro [bmim][PF ₆].	81
Figura 5 5	Termograma do líquido iônico puro [bmim][NTf ₂].	81
Figura 5 6	Espectro de infravermelho do [bmim][NTf ₂] em pastilha de KBr.	83
Figura 5 7	Espectro de infravermelho do [bmim][PF ₆] em pastilha de KBr.	84
Figura 5 8	Espectro de infravermelho do [bmim][BF ₄] em pastilha de KBr.....	84
Figura 5 9	DTA de AL (0) comercial seca a 120°C/3h (AL boehmita), calcinada a 500°C (γ-alumina), e com líquido iônico [bmim][NTf ₂] imobilizado por impregnação ao ponto úmido em teores de 2, 9 e 20% conforme legenda.	86
Figura 5 10	Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ da alumina comercial com o aumento da temperatura.....	88
Figura 5 11	Evolução da distribuição de diâmetro de poros com o aumento de temperatura na alumina comercial.	88
Figura 5 12	DRX de pó da alumina comercial com a evolução da temperatura.	89
Figura 5 13	DRX de pó da sílica-alumina comercial (SA (0)) e a γ-alumina (AL (0)), ambas calcinadas a 500°C.	89
Figura 5 14	Espectro de IV em KBr da alumina suporte utilizada nas estratégias 1 e 2.	90
Figura 5 15	Espectro de IV em KBr da sílica-alumina suporte utilizada nas estratégias 1.	91
Figura 5 16	Esquema de preparo dos catalisadores de Pd (a) e Pt (b) para a Estratégia 1.	92
Figura 5 17	Termogramas em atmosfera de N ₂ dos catalisadores de Pd/alumina, obtidos pela Estratégia 1, método de adsorção no equilíbrio com [Pd(acac) ₂] utilizando-se diferentes quantidades de líquido iônico com NTf ₂	94
Figura 5 18	Termogramas em atmosfera de N ₂ dos catalisadores de Pd/alumina, obtidos pela Estratégia 1, método de adsorção no equilíbrio com [Pd(acac) ₂], utilizando-se diferentes líquidos iônicos, conforme legenda.	94
Figura 5 19	Termogramas em atmosfera de N ₂ dos catalisadores de Pd/sílica-alumina, obtidos pela Estratégia 1, método adsorção ao equilíbrio com [Pd(acac) ₂].....	96
Figura 5 20	Termogramas em atmosfera de N ₂ dos catalisadores de Pd/sílica-alumina, obtidos pela Estratégia 1, método de adsorção ao equilíbrio com [Pd(acac) ₂].	97
Figura 5 21	Perfis de distribuição de diâmetro de poros dos catalisadores de Pd/alumina com líquido iônico imobilizado conforme Estratégia 1 por adsorção ao equilíbrio.	101

Figura 5 22	Isotermas de adsorção/dessorção dos catalisadores de Pd/alumina obtidos pela Estratégia1 por adsorção ao equilíbrio.	101
Figura 5 23	Perfis de distribuição de diâmetro de poros dos catalisadores de Pd/sílica-alumina com líquido iônico. Na curva laranja o catalisador de Pd/sílica-alumina referência sem líquido iônico.	103
Figura 5 24	Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ dos catalisadores de Pd/sílica-alumina.	103
Figura 5 25	Perfis de distribuição de diâmetro de poros dos catalisadores de Pd/alumina e Pd/sílica-alumina contendo líquido iônico imobilizado por impregnação ao ponto úmido.	105
Figura 5 26	Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ dos catalisadores de Pd/alumina e Pd/sílica-alumina, contendo líquido iônico imobilizado por impregnação ao ponto úmido.	105
Figura 5 27	Perfis de distribuição de diâmetro de poros dos catalisadores de Pt/alumina e Pt/sílica-alumina contendo líquido iônico imobilizado por impregnação ao ponto úmido.	106
Figura 5 28	Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ dos catalisadores de Pt/alumina e Pt/sílica-alumina, contendo líquido iônico imobilizado por impregnação ao ponto úmido.	106
Figura 5 29	Espectro de IV em pastilha de KBr dos catalisadores de Pd/alumina com líquido iônico NTf ₂ imobilizado segundo a Estratégia1 por adsorção ao equilíbrio. ...	108
Figura 5 30	Em detalhe a região do espectro de IV entre 250 e 1750 cm ⁻¹ dos catalisadores da figura anterior.	108
Figura 5 31	Espectro de IV em pastilha de KBr dos catalisadores de Pd/alumina com líquido iônico BF ₄ imobilizado, segundo a Estratégia 1 por adsorção ao equilíbrio....	109
Figura 5 32	Espectro de IV em pastilha de KBr dos catalisadores de Pd/alumina com líquido iônico PF ₆ imobilizado segundo a Estratégia 1 por adsorção ao equilíbrio.	109
Figura 5 33	Espectro de IV em pastilha de KBr dos catalisadores de Pd/sílica- alumina com líquido iônico NTf ₂ imobilizado segundo a Estratégia 1 por adsorção ao equilíbrio. SA NTf ₂ (20) sílica-alumina contendo 20% de líquido iônico com NTf ₂ como referência.	110
Figura 5 34	Espectro de IV em pastilha de KBr dos catalisadores de Pd/sílica- alumina com líquido iônico BF ₄ imobilizado segundo a Estratégia 1 por adsorção ao equilíbrio.	111
Figura 5 35	Espectro de IV em pastilha de KBr dos catalisadores de Pd/sílica- alumina com líquido iônico PF ₆ imobilizado segundo a Estratégia 1 por adsorção ao equilíbrio.	111
Figura 5 36	Espectro de IV em pastilha de KBr dos catalisadores de Pd/alumina com líquido iônico NTf ₂ imobilizado, segundo a Estratégia 1 por impregnação ao ponto úmido. O espectro laranja é o catalisador de referência obtido nas mesmas condições.	112
Figura 5 37	Espectro de IV em pastilha de KBr dos catalisadores de Pd/sílica-alumina com líquido iônico NTf ₂ imobilizado, segundo a Estratégia1 por impregnação ao	

	ponto úmido. O espectro vermelho é o catalisador de referência obtido nas mesmas condições.	113
Figura 5 38	DRX dos catalisadores de Pd/alumina reduzidos contendo líquido iônico imobilizado. Catalisadores obtidos a partir de $[Pd(acac)_2]$. Para comparação foi inserido o difratograma de um dos suportes contendo $[bmim][NTf_2]$ imobilizado em alumina.	115
Figura 5 39	DRX dos catalisadores de Pd/sílica-alumina contendo líquido iônico imobilizado. Catalisadores obtidos a partir de $[Pd(acac)_2]$. Para comparação foi inserido o difratograma de um dos suportes contendo $[bmim][NTf_2]$ imobilizado na sílica-alumina.	115
Figura 5 40	DRX dos catalisadores de Pd/ alumina contendo líquido iônico NTf2 imobilizado. Catalisadores obtidos a partir de $PdCl_2$. Estes difratogramas foram obtidos na linha XRD1 do LNLS. Para comparação foi inserido o difratograma do suporte obtido no Philips (xPert) com o sinal aumentado em 100x.....	117
Figura 5 41	DRX dos catalisadores de Pd/ sílica-alumina contendo líquido iônico NTf2 imobilizado. Catalisadores obtidos a partir de $PdCl_2$. Estes difratogramas foram obtidos na linha XRD1 do LNLS. Para comparação foi inserido o difratograma do suporte obtido no Philips (xPert) com o sinal aumentado em 100x.....	117
Figura 5 42	DRX dos catalisadores de Pt/ alumina contendo líquido iônico NTf2 imobilizado. Catalisadores obtidos a partir de $H_2(PtCl_6).6H_2O$. Os difratogramas da esquerda foram obtidos no Philips (xPert) enquanto o difratogramas da direita foram obtidos na linha XRD1 do LNLS. Para comparação foi inserido o difratograma do suporte obtidos no Philips (xPert) em ambos.....	118
Figura 5 43	DRX dos catalisadores de Pt/ sílica-alumina contendo líquido iônico NTf2 imobilizado. Catalisadores obtidos a partir de $H_2(PtCl_6).6H_2O$. Os difratogramas da esquerda foram obtidos no Philips (xPert) enquanto o difratogramas da direita foram obtidos na linha XRD1 do LNLS. Para comparação foi inserido o difratograma do suporte obtidos no Philips (xPert) em ambos.....	118
Figura 5 44	RMN ^{13}C CP/MAS do $[bmim][NTf_2]$ (A), imobilizado em alumina (B) e em sílica-alumina (C).	122
Figura 5 45	Espectro de RMN de ^{19}F do líquido iônico $[bmim][NTf_2]$ com padrão interno de CF_3COOD (-76,5 ppm), e do líquido iônico imobilizado por impregnação ao ponto úmido em alumina (AL) e sílica-alumina (SA).....	123
Figura 5 46	Espectro de RMN de ^{19}F do líquido iônico $[bmim][BF_4]$ puro com padrão interno de CF_3COOD (-76,5 ppm) e imobilizado em alumina (AL), inserido espectro deste líquido iônico imobilizado em sílica-alumina evidenciando o desaparecimento do pico característico do ânion em 6 ppm.....	123
Figura 5 47	RMN de ^{19}F do líquido iônico $[bmim][PF_6]$ com CF_3COOD como referência e do líquido iônico imobilizado por impregnação ao ponto úmido em alumina (AL) e sílica-alumina (SA), inserido o espectro original da SA PF_6 (20) destacando a baixa intensidade do sinal.	124
Figura 5 48	RMN de ^{31}P do líquido iônico $[bmim][PF_6]$ com padrão interno de H_3PO_4 $[bmim][PF_6]$ (20%) imobilizado em alumina, inserido o espectro da sílica-alumina com 20% de $[bmim][PF_6]$	124
Figura 5 49	MEV do catalisador Pd/alumina Pd AL (0) por adsorção ao equilíbrio.	126

Figura 5 50	MEV do catalisador Pd/alumina Pd AL NTf2(9) por adsorção ao equilíbrio..	126
Figura 5 51	MEV do catalisador Pd/alumina Pd AL NTf2(20) por adsorção ao equilíbrio.	126
Figura 5 52	MEV do catalisador Pd/alumina Pd AL PF ₆ (20) por adsorção ao equilíbrio...	126
Figura 5 53	MEV do catalisador Pd/alumina Pd AL BF ₄ (20) por adsorção ao equilíbrio..	126
Figura 5 54	MET de 200 kV do catalisador Pd AL(0) obtido por adsorção ao equilíbrio a partir de [Pd(acac) ₂].	127
Figura 5 55	MET de 200 kV do catalisador Pd AL NTf2(9) obtido por adsorção ao equilíbrio a partir de [Pd(acac) ₂].	127
Figura 5 56	MET de 200 kV do catalisador Pd AL NTf2(20) obtido por adsorção ao equilíbrio a partir de [Pd(acac) ₂].	128
Figura 5 57	Detalhe extraído das Figura 5 54 e Figura 5 55 mostrando a presença de nanopartículas de Pd depositadas sobre os cristalitos de alumina.	128
Figura 5 58	Coletânea de imagens de MET do catalisador de Pd/alumina obtido a partir do PdCl ₂ por impregnação ao ponto úmido e histograma das nanopartículas medidas.	130
Figura 5 59	Coletânea de imagens de MET do catalisador de Pd/alumina contendo líquido iônico imobilizado, obtido a partir do PdCl ₂ por impregnação ao ponto úmido e histograma das nanopartículas medidas.	130
Figura 5 60	Coletânea de imagens de MET do catalisador de Pd/sílica-alumina, obtido a partir do PdCl ₂ por impregnação ao ponto úmido e histograma das nanopartículas medidas.....	131
Figura 5 61	Coletânea de imagens de MET do catalisador de Pd/sílica-alumina contendo líquido iônico imobilizado, obtido a partir do PdCl ₂ por impregnação ao ponto úmido e histograma das nanopartículas medidas.	131
Figura 5 62	Coletânea de imagens de MET do catalisador de Pt/alumina, obtido a partir do H ₂ (PtCl ₆).6H ₂ O por impregnação ao ponto úmido e histograma das nanopartículas medidas.....	132
Figura 5 63	Coletânea de imagens de MET do catalisador de Pt/alumina, obtido a partir do H ₂ (PtCl ₆).6H ₂ O, contendo líquido iônico imobilizado por impregnação ao ponto úmido e histograma das nanopartículas medidas.	132
Figura 5 64	Coletânea de imagens de MET do catalisador de Pt/sílica-alumina, obtido a partir do H ₂ (PtCl ₆).6H ₂ O por impregnação ao ponto úmido e histograma das nanopartículas medidas.	133
Figura 5 65	Coletânea de imagens de MET do catalisador de Pt/sílica-alumina, obtido a partir do H ₂ (PtCl ₆).6H ₂ O com líquido iônico imobilizado, por impregnação ao ponto úmido e histograma das nanopartículas medidas.	133
Figura 5 66	Espectro completo com os principais picos identificados.....	134
Figura 5 67	Espectros de XPS, região Pt4d (a) e Al2s e Al2p (b); Pt AL (0) – vermelho, Pt AL NTf2 (20) – verde.	136
Figura 5 68	Espectros de XPS, região Pt4d (a) e Al2s e 2p e Si2s e 2p (b); Pt SA (0) – vermelho, Pt SA NTf2 (20) – verde.	136

Figura 5 69	Espectros de XPS da região do <i>F1s</i> de todos os catalisadores de Pt (a) evidenciando a contaminação da superfície dos catalisadores de Pt/alumina e Pt/sílica-alumina. Na figura b a região de <i>C1s</i> 138	138
Figura 5 70	Espectros de XPS da região do <i>N1s</i> de todos os catalisadores de Pt (a) evidenciando a contaminação da superfície dos catalisadores de Pt/alumina e Pt/sílica-alumina. Em b) região do <i>S2p</i> e <i>2s</i> entre 160 e 240 eV para todos os catalisadores de Pt. 138	138
Figura 5 71	Perfis de redução TPR de H ₂ para os catalisadores de Pd/alumina com líquido iônico contendo ânion NTf ₂ , preparados por adsorção ao equilíbrio, em duas concentrações diferentes em relação ao suporte. 140	140
Figura 5 72	Perfis de redução TPR de H ₂ para os catalisadores de Pd/alumina com líquido iônico, preparados por adsorção ao equilíbrio, com líquido iônico variando o ânion. 141	141
Figura 5 73	Perfis de redução TPR para os catalisadores de Pd/sílica-alumina com diferentes líquidos iônicos, preparados por adsorção ao equilíbrio. O teor de líquido iônico foi de 20% massa em relação ao suporte, a exceção do Pd/sílica-alumina NTf ₂ que foi avaliado em duas concentrações. A curva de redução do suporte impregnado com 20% de [bmin][NTF ₂] é apresentada como referência. 141	141
Figura 5 74	Perfis de redução TPR para os catalisadores de Pd/alumina Pd/AL NTf ₂ (a) e Pd/sílica-alumina e Pd/AL NTf ₂ em (b) preparados por impregnação ao ponto úmido..... 145	145
Figura 5 75	Perfis de redução TPR para os catalisadores de Pt/alumina e Pt/AL NTf ₂ (a) e Pt/sílica-alumina e Pt/SA NTf ₂ em (b) preparados por impregnação ao ponto úmido..... 146	146
Figura 5 76	Espectros de massa extraídos do AIST para o [bmim][NTf ₂] (a) e [hmim][PF ₆] (b). 148	148
Figura 5 77	Gráficos do sinal de massa 2 correspondendo ao H ₂ e massa 15 com atribuição para o CH ₃ ou NH dos catalisadores de Pd/alumina (a) e (c) e Pd/sílica-alumina (b) e (d) obtidos por adsorção ao equilíbrio. 150	150
Figura 5 78	Gráficos do sinal de massa 18 correspondendo ao sinal de H ₂ O ou NH ₄ e massa 28 com atribuição para o C ₂ H ₄ , N ₂ ou CO dos catalisadores de Pd/alumina (a) e (c) e Pd/sílica-alumina (b) e (d) obtidos por adsorção ao equilíbrio..... 150	150
Figura 5 79	Gráficos do sinal de massa 44 correspondendo ao sinal de CO ₂ , CH ₄ N ₂ , ou C ₃ H ₈ dos catalisadores de Pd/alumina (a) e Pd/sílica-alumina (b) obtidos por adsorção ao equilíbrio..... 151	151
Figura 5 80	Gráfico do sinal de massa 54 com atribuição para o C ₂ H ₂ N ₂ , C ₄ H ₆ dos catalisadores de Pd/alumina obtidos por adsorção ao equilíbrio, não disponível para os catalisadores de Pd/sílica/alumina. 151	151
Figura 5 81	Gráfico do sinal de massa 64 com atribuição para o C ₄ H ₂ N, C ₅ H ₄ , CH ₄ O ₃ ou SO ₂ , dos catalisadores de Pd/sílica-alumina obtidos por adsorção ao equilíbrio, não observado nos catalisadores de Pd/alumina. 151	151
Figura 5 82	Gráficos do sinal de massa 2 correspondendo ao H ₂ e massa 15 com atribuição para o CH ₃ ou NH dos catalisadores de Pd suportados em alumina e sílica-alumina (a) e (c) e Pt suportados em alumina e sílica-alumina (b) e (d) obtidos por impregnação ao ponto úmido. 152	152

- Figura 5 83 Gráficos do sinal de massa 18 correspondendo ao sinal de H₂O ou NH₄ e massa 28 com atribuição para o C₂H₄, N₂ ou CO dos catalisadores de Pd suportados em alumina e sílica-alumina (a) e (c) e Pt suportados em alumina e sílica-alumina (b) e (d) obtidos por impregnação ao ponto úmido, contendo líquido iônico com NTf₂ imobilizado..... 152
- Figura 5 84 Gráficos do sinal de massa 44 possível CO₂, CH₄N₂, ou C₃H₈ e sinal de massa 58 com atribuição para C₂H₆N₂, C₃H₈N e C₄H₁₀ dos catalisadores de Pd suportados em alumina e sílica-alumina (a) e (c) e Pt suportados em alumina e sílica-alumina (b) e (d) obtidos por impregnação ao ponto úmido, contendo líquido iônico com NTf₂ imobilizado. 153
- Figura 5 85 Gráficos do sinal de massa 64 possível SO₂, C₄H₂N, ou C₅H₄ dos catalisadores de Pd suportados em alumina e sílica-alumina (a) e (c) e Pt suportados em alumina e sílica-alumina (b) e (d) obtidos por impregnação ao ponto úmido, contendo líquido iônico com NTf₂ imobilizado..... 153
- Figura 5 86 Isotermas de quimissorção de CO em catalisadores de Pd/alumina (a) e catalisador de Pd/alumina contendo 9% teórico de [bmim][NTf₂] (b), obtidos por adsorção ao equilíbrio. 154
- Figura 5 87 Esquema simplificado da obtenção de catalisadores de Rh suportados em alumina com líquido iônico ancorado pelo cátion. * cloreto de 1-alkuil-3-(trimetóxisilil-propil)imidazólio, 3-cloropropil-trimetóxisilano + 1-metilimidazol. 155
- Figura 5 88 Termograma em atmosfera de N₂ da γ -alumina contendo líquido iônico ancorado [mp_si_m][Cl] (20% teórico) e [mp_si_mO][NTf₂] (50% teórico). Para facilitar a comparação o TG da alumina (AL(0)) foi reintroduzido nesta figura. 156
- Figura 5 89 Distribuição de volume de poros das aluminas contendo líquido iônico ancorado conforme a Estratégia 2, contendo 10%, 20% e 20% de IL teórico, respectivamente. As amostras EST2-2 e EST2-6 seriam essencialmente iguais variando apenas o solvente utilizado durante a imobilização do IL. 158
- Figura 5 90 Teor de IL imobilizado final conforme resultados de CHN e correlação com os valores de área específica dos suportes, R² da reta igual a 0,904. 159
- Figura 5 91 Espectros de infravermelho (Transmitância) do líquido iônico imobilizado conforme Estratégia 2 em pastilha de KBr. AL(0) para alumina pura, EST2-2 para [mp_si_m][Cl], EST2-11 para [bp_si_m][Cl], EST2-10 para [mp_si_m][NTf₂] e EST2-14 para [bp_si_m][NTf₂], respectivamente..... 160
- Figura 5 92 Espectros de infravermelho (Transmitância) do líquido iônico imobilizado conforme Estratégia 2 em pastilha de KBr. Detalhe da figura anterior mostrando em mais detalhe a região entre 500 e 2000 cm⁻¹, destacando-se as bandas correspondentes aos ânions. 160
- Figura 5 93 Perfis de redução de TPR dos suportes de alumina contendo líquido iônico imobilizado por ancoragem conforme a estratégia 2. a) perfis até 300°C dos suportes EST2-2 ([mp_si_m][Cl]) e EST2-10 ([mp_si_m][NTf₂]); b) perfis até 800°C. 162
- Figura 5 94 Gráficos do sinal de massa 15 (a), 18 (b), 28 (c), 44(d), 58 (e) e 64 (f) obtidos durante a redução dos suportes EST2-2 ([mp_si_m][Cl]) e EST2-10 ([mp_si_m][NTf₂]); obtidos por ancoragem do líquido iônico na alumina. 163
- Figura 5 95 RMN de ¹³C do estado líquido do cátion 1-metil-3-(trimetóxisililpropil)imidazólio (a) e RMN de ¹³C MAS do líquido iônico imobilizado na alumina (b) para a

	Estratégia 2. Em detalhe a estrutura dos compostos com a numeração dos carbonos.	166
Figura 5 96	RMN de ^{29}Si do estado líquido do cátion 1-metil-3-(trimetóxisililpropil) imidazólio (a) e RMN de ^{29}Si MAS do líquido iônico imobilizado na alumina (b) para a Estratégia 2.	167
Figura 5 97	Esquema de obtenção dos catalisadores de Pd na Estratégia 3.	168
Figura 5 98	Termograma em atmosfera de N_2 dos catalisadores de $[\text{Pd}(\text{acac})_2]$ adicionado por impregnação ao ponto úmido na alumina de sol-gel A e na alumina de sol-gel contendo 10% NTf2 (B e C) e 20% NTf2 (D).	171
Figura 5 99	Termograma em atmosfera de N_2 dos catalisadores de $[\text{Pd}(\text{acac})_2]$ adicionados durante a obtenção de alumina de sol-gel sem líquido iônico (E), com 10% NTf2 (F) e com 20% NTf2 (G), também durante a síntese do gel.	172
Figura 5 100	Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 (a) e perfil de distribuição de poros (b) dos catalisadores de Pd obtidos por impregnação ao ponto úmido na alumina de sol-gel S1. A curva azul escuro o catalisador Pd-alumina (A) e azul claro Pd-alumina com 10% de líquido iônico do anion NTf2 (B).	175
Figura 5 101	Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 (a) e perfil de distribuição de poros (b) dos catalisadores de Pd obtidos por impregnação ao ponto úmido na alumina de sol-gel S2 contendo 10% de NTf2 (verde escuro). A curva verde claro o catalisador Pd-alumina com 10% de líquido iônico e lima catalisador de Pd-alumina com mais 10% de líquido iônico do anion NTf2 adicionado.	175
Figura 5 102	Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 (a) e perfil de distribuição de poros (b) dos catalisadores de Pd obtidos por sol-gel, onde líquido iônico e $[\text{Pd}(\text{acac})_2]$ foram adicionados na etapa de gelificação. A curva laranja o catalisador de Pd-alumina (E), curva violeta o catalisador Pd-alumina com 10% de líquido iônico (F) e a curva verde claro o catalisador de Pd-alumina 20% de líquido iônico (G).	175
Figura 5 103	Espectros de infravermelho em pastilha de KBr dos catalisadores de Pd-alumina de sol-gel sem líquido iônico (A), contendo 10% de $[\text{bmim}][\text{NTf}_2]$ (B e C) e 20% de $[\text{bmim}][\text{NTf}_2]$ (D). Para comparação o espectro vibracional do líquido iônico puro $[\text{bmim}][\text{NTf}_2]$ aparece como linha cinza.	177
Figura 5 104	Espectros de infravermelho em pastilha de KBr dos catalisadores de Pd-alumina de sol-gel sem líquido iônico (E), contendo 10% de $[\text{bmim}][\text{NTf}_2]$ (F) e 20% de $[\text{bmim}][\text{NTf}_2]$ (G) adicionados durante a etapa de condensação do sol-gel. Para comparação o espectro vibracional do líquido iônico puro $[\text{bmim}][\text{NTf}_2]$ aparece como linha cinza.	177
Figura 5 105	Difratogramas dos catalisadores de Pd-alumina sem líquido iônico (A) e contendo 10% de líquido iônico (B e C) e 20% de líquido iônico (D) adicionados por impregnação ao ponto úmido. Para comparação foi introduzido o DRX de boehmita comercial calcinado a 300°C	179
Figura 5 106	Difratogramas dos catalisadores de Pd-alumina sem líquido iônico (E) e contendo 10% de líquido iônico (F) e 20% de líquido iônico (G). Para comparação foi introduzido o DRX de boehmita comercial calcinado a 300°C	179
Figura 5 107	Espectros de RMN de CP/MAS de ^{13}C dos catalisadores de Pd-alumina de sol-gel F e G contendo 10 e 20% de líquido iônico $[\text{bmim}][\text{NTf}_2]$. Para comparação é	

	reapresentado o espectro da amostra de alumina comercial contendo 20% de NTf ₂ imobilizado por impregnação ao ponto úmido.....	180
Figura 5 108	RMN de ¹⁹ F do catalisador de Pd-alumina G contendo 20% de líquido iônico imobilizado durante a formação do gel de alumina. Em -76,5 ppm o padrão interno de CF ₃ COOD. Para comparação foi reintroduzido o espectro da alumina comercial contendo 20% de IL imobilizado (da Figura 5-45).	181
Figura 5 109	RMN MAS ²⁷ Al dos catalisadores de Pd-alumina de sol-gel contendo 10% teórico de líquido iônico (F) e 20% de líquido iônico (G) [bmim][NTf ₂], respectivamente. Para comparação espectro de RMN MAS ²⁷ Al do líquido iônico imobilizado por impregnação ao ponto úmido em alumina.	182
Figura 5 110	Coletânea de imagens de MET do catalisador de Pd/alumina de sol-gel obtido a partir do [Pd(acac) ₂] por impregnação ao ponto úmido e histograma das nanopartículas medidas.	184
Figura 5 111	Coletânea de imagens de MET do catalisador de Pd/alumina de sol-gel contendo 10% de líquido iônico (NTf ₂) adicionado com o [Pd(acac) ₂] por impregnação ao ponto úmido ao suporte S1 e histograma das nanopartículas medidas.	185
Figura 5 112	Coletânea de imagens de MET do catalisador de Pd/alumina de sol-gel contendo líquido iônico (NTf ₂) e o [Pd(acac) ₂] adicionado por impregnação ao ponto úmido ao suporte S2 e histograma das nanopartículas medidas.....	185
Figura 5 113	Coletânea de imagens de MET do catalisador de Pd/alumina de sol-gel contendo líquido iônico (20% de NTf ₂) e o [Pd(acac) ₂] adicionado por impregnação ao ponto úmido ao suporte S2 e histograma das nanopartículas medidas.	186
Figura 5 114	Coletânea de imagens de MET do catalisador de Pd-alumina de sol-gel onde o [Pd(acac) ₂] foi adicionado durante a síntese da alumina de sol-gel e histograma das nanopartículas medidas.....	186
Figura 5 115	Coletânea de imagens de MET do catalisador de Pd-alumina de sol-gel onde o [Pd(acac) ₂] e líquido iônico (10% NTf ₂) foram adicionados durante a síntese da alumina de sol-gel e histograma das nanopartículas medidas.....	187
Figura 5 116	Coletânea de imagens de MET do catalisador de Pd-alumina de sol-gel onde o [Pd(acac) ₂] e líquido iônico (20% NTf ₂) foram adicionados durante a síntese da alumina de sol-gel e histograma das nanopartículas medidas.....	187
Figura 5 117	Perfil de redução TPR dos catalisadores de Pd-alumina de sol-gel (Estratégia 3) onde o [Pd(acac) ₂] foi incorporado por impregnação ao ponto úmido dos suportes S1 e S2.....	189
Figura 5 118	Perfil de redução TPR de H ₂ dos catalisadores de Pd-alumina obtidos por sol-gel (Estratégia 3) sem líquido iônico (E), com 10% de líquido iônico (F) e 20% de líquido iônico (G). A curva pontilhada corresponde ao TPR da alumina S1...	189
Figura 5 119	Sinal do EM para massa igual a 2, 15 e 18 observado durante a evolução do TPR de H ₂ dos catalisadores de Pd-alumina de sol-gel (Estratégia 3) onde o [Pd(acac) ₂] foi incorporado por impregnação ao ponto úmido dos suportes S1 e S2 (a) e onde o [Pd(acac) ₂] foi incorporado com o líquido iônico durante a obtenção do sol-gel (b).	192
Figura 5 120	Sinal do EM para massa igual a 28, 44, 58 e 64 observado durante a evolução do TPR de H ₂ dos catalisadores de Pd-alumina de sol-gel (Estratégia 3) onde o [Pd(acac) ₂] foi incorporado por impregnação ao ponto úmido dos suportes S1 e	

	S2 (a) e onde o $[Pd(acac)_2]$ foi incorporado com o líquido iônico durante a obtenção do sol-gel (b).....	193
Figura 5 121	Relação entre os valores de líquido iônico imobilizado medido por análise térmica (TG) e CHN nos catalisadores da Estratégia 1, adsorção no equilíbrio (ie) e impregnação ao ponto úmido ou incipiente (ii).	196
Figura 6 1	Cromatograma típico dos produtos da reação de hidrogenação do 1-hexeno carga, diluído em isooctano (2,2,4 trimetilpentano).	212
Figura 6 2	Curvas de % de conversão de 1-hexeno dos catalisadores de Pd/alumina e Pd/silica-alumina contendo líquido iônico imobilizado. Estratégia 1 por adsorção no equilíbrio de $[Pd(acac)_2]$. Temperatura dos testes $70^\circ C$, pressão de 0,4 MPa, razão molar ($[1\text{-hexeno}]/[Pd]$) de 2900.....	215
Figura 6 3	Curvas de % de conversão de 1-hexeno dos catalisadores de Pd/alumina e Pd/silica-alumina contendo líquido iônico imobilizado. Estratégia 1 por impregnação ao ponto úmido de $PdCl_2$. Temperatura dos testes $70^\circ C$, pressão de 0,4 MPa, razão molar ($[1\text{-hexeno}]/[Pd]$) de 3100.	216
Figura 6 4	Curvas de % de conversão de 1-hexeno dos catalisadores de Pt/alumina e Pt/silica-alumina contendo líquido iônico imobilizado. Estratégia 1 por impregnação ao ponto úmido de $H_2(PtCl_6).6H_2O$. Temperatura dos testes $70^\circ C$, pressão de 0,4 MPa, razão molar ($[1\text{-hexeno}]/[Pd]$) de 10.000.	217
Figura 6 5	Curvas de % de conversão de 1-hexeno dos catalisadores de Rh/alumina contendo líquido iônico ancorado no suporte conforme Estratégia 2, por impregnação ao ponto úmido de $RhCl_3$. Temperatura dos testes $70^\circ C$, pressão de 0,4 MPa, razão molar ($[1\text{-hexeno}]/[Pd]$) de 9.500.....	219
Figura 6 6	Curvas de % de conversão em função do tempo na hidrogenação do benzeno do catalisador de Rh/alumina contendo líquido iônico ancorado, obtido pela redução in situ do $RhCl_3$. Condições reacionais: $75^\circ C$, 0,4 MPa de H_2 , razão substrato/metal de 5.000 (mol/mol).....	221
Figura 6 7	Curvas de % de conversão em função do tempo na hidrogenação do benzeno do catalisador de Rh/alumina (C4) contendo líquido iônico ancorado. Condições reacionais: $75^\circ C$, 0,4 MPa de H_2 , razão substrato/metal de 5.000 (mol/mol). Decaimento da atividade do catalisador utilizado sucessivas vezes com nova carga de benzeno.	221
Figura 6 8	Curvas de % de conversão de 1-hexeno dos catalisadores de Pd/alumina de sol-gel contendo líquido iônico imobilizado ($[bmim][NTf_2]$) conforme Estratégia 3, a partir de $[Pd(acac)_2]$ como precursor de Pd. Temperatura dos testes $70^\circ C$, pressão de 0,4 MPa, razão molar ($[1\text{-hexeno}]/[Pd]$) de 3100, C_{A0} de 0,63 mol/L.	223
Figura 6 9	Curvas de % de conversão de ciclo-hexeno dos catalisadores de Pd/alumina de sol-gel contendo líquido iônico imobilizado ($[bmim][NTf_2]$) conforme Estratégia 3, a partir de $[Pd(acac)_2]$ como precursor de Pd. Temperatura dos testes $70^\circ C$, pressão de 0,4 MPa, razão molar ($[1\text{-hexeno}]/[Pd]$) de 3100, C_{A0} de 0,63 mol/L.	224
Figura 6 10	Cromatograma típico dos testes de hidrogenação do tolueno em fase gás, produto de reação para o catalisador de Pd AL (0), a temperatura de $230^\circ C$, pressão de 3 MPa, F/W_{tolueno} de $1,5 h^{-1}$. Os compostos identificados na tabela correspondem a 99,95% da amostra.	225

Figura 6 11	Gráficos de Arrhenius para os catalisadores de Pd obtidos segundo a Estratégia 1, impregnados em alumina (AL) e sílica-alumina (SA), por impregnação no equilíbrio (ie) ou por impregnação ao ponto úmido (ii). Reação de hidrogenação do tolueno em fase gasosa, reator de leito fixo, $F/W_{\text{tolueno}} 1,5 \text{ h}^{-1}$ e pressão 3 MPa. 227
Figura 6 12	Correlação entre os resultados de quimissorção de CO e taxa inicial na reação de hidrogenação do 1-hexeno em fase líquida. 230

Índice de Tabelas

Tabela 2 1	Propriedades gerais dos líquidos iônicos.	16
Tabela 2 2	Exemplos de alguns cátions e ânions que podem compor líquidos iônicos fabricados pela Aldrich ou pela Merck, muito explorados na literatura.....	17
Tabela 2 3	Porcentagem de líquido iônico antes e após a extração do líquido iônico, conforme referência.....	22
Tabela 2 4	Principais características dos processos homogêneo e heterogêneo catalisadas por metais de transição, adaptado da referência.	29
Tabela 2 5	Hidrogenação de aromáticos com NPs de Rh em líquido iônico imobilizado em matriz polimérica.....	34
Tabela 2 6	Hidrogenação de HCs com NPs de Ir, Rh, Pt e Pd em líquido iônico.	35
Tabela 4 1	Descrição dos catalisadores de Pd obtidos na Estratégia1 por adsorção no equilíbrio a partir de $[Pd(acac)_2]$	52
Tabela 4 2	Descrição dos catalisadores de Pd e Pt (1%) obtidos por impregnação ao ponto úmido.....	53
Tabela 4 3	Descrição das amostras preparadas e da nomenclatura adotada para os líquidos iônicos ancorados em alumina.	56
Tabela 4 4	Descrição dos catalisadores de Rh suportados em alumina contendo líquido iônico ancorado.	57
Tabela 4 5	Quantidades molares utilizadas para obtenção de alumina pela Estratégia-3..	58
Tabela 4 6	Descrição dos catalisadores de Pd obtidos por impregnação de alumina de sol-gel.	59
Tabela 4 7	Descrição dos catalisadores de Pd obtidos por imobilização do líquido iônico no sol-gel de alumina.	59
Tabela 4 8	Parâmetros do analisador de elétrons para análise de XPS.....	62
Tabela 4 9	Condições operacionais para as análises dos núcleos de ^{27}Al , ^{13}C , ^{29}Si , ^{19}F e ^{31}P no ângulo mágico (MAS).	63
Tabela 4 10	Condições experimentais para RMN de ^{19}F e ^{31}P no estado líquido.....	64
Tabela 5 1	Resultados de caracterização dos ILs por RMN de ^{13}C	78
Tabela 5 2	Deslocamentos em ppm de RMN de ^{13}C dos IL puros, parte catiônica.....	78
Tabela 5 3	Deslocamentos em ppm de RMN de ^{13}C dos IL puros, parte aniônica e outros.	78
Tabela 5 4	Deslocamentos químicos para o RMN de ^{19}F observados para os líquidos iônicos e os valores reportados na literatura.	79
Tabela 5 5	Temperatura de decomposição dos líquidos iônicos e teor de resíduo observado.	80
Tabela 5 6	Identificação das bandas de infravermelho dos espectros dos ILs puros em KBr	85

Tabela 5 7	Perda em % massa obtida por TG para a alumina contendo líquido iônico com NTF2 imobilizado por impregnação ao ponto úmido.	87
Tabela 5 8	Análise textural de alumina comercial com a evolução da temperatura.	87
Tabela 5 9	Perdas de massa (%) por faixa de temperatura para os catalisadores de Pd em alumina, contendo líquido iônico imobilizado por adsorção ao equilíbrio.	93
Tabela 5 10	Resultados de teor de carbono total nos catalisadores de Pd em alumina, Estratégia 1 adsorção no equilíbrio.	95
Tabela 5 11	Resultados de CHN e S dos catalisadores de Pd/sílica-alumina contendo líquido iônico, na Estratégia 1, por adsorção ao equilíbrio.	95
Tabela 5 12	Perdas de massa percentual para as faixas de temperaturas indicadas nos catalisadores de Pd em sílica-alumina contendo líquido iônico imobilizado por adsorção ao equilíbrio (Estratégia 1).	96
Tabela 5 13	Conteúdo de líquido iônico imobilizado percentual massa conforme as perdas de massa por TG, CHN e S, para os catalisadores de Pd e Pt contendo líquido iônico imobilizado por impregnação ao ponto úmido.	99
Tabela 5 14	Teores de metais (Pd e Pt) dos catalisadores da Estratégia 1 contendo líquido iônico imobilizado por impregnação ao ponto úmido.	99
Tabela 5 15	Análise textural dos catalisadores de Pd em alumina Estratégia 1 imobilização de líquido iônico por adsorção ao equilíbrio.	100
Tabela 5 16	Análise textural dos catalisadores de Pd em sílica-alumina obtidos pela Estratégia 1 por adsorção ao equilíbrio.	102
Tabela 5 17	Análise textural dos catalisadores de Pd em alumina e em sílica-alumina, contendo líquido iônico, segundo a Estratégia 1 por impregnação ao ponto úmido. ..	104
Tabela 5 18	Deslocamentos químico em ppm referentes ao núcleo de ¹⁹ F dos líquidos iônicos imobilizados em alumina e sílica-alumina.	121
Tabela 5 19	Deslocamentos de RMN ³¹ P do [bmim][PF ₆] imobilizado em alumina e sílica-alumina.	121
Tabela 5 20	Teor de Pd para os catalisadores de Pd/alumina medidos por EDS.	125
Tabela 5 21	Estatísticas das nanopartículas de Pd e Pt obtidas na Estratégia 1 por impregnação ao ponto úmido.	129
Tabela 5 22	Máximos de redução e consumo de H ₂ dos catalisadores da Estratégia 1, imobilização por adsorção ao equilíbrio.	142
Tabela 5 23	Máximos de redução dos catalisadores da Estratégia 1, imobilização por impregnação ao ponto úmido.	143
Tabela 5 24	Área e dispersão metálica por quimissorção de CO em catalisadores Pd/alumina Estratégia 1, por adsorção ao equilíbrio.	154
Tabela 5 25	Perda de massa observada nos eventos das análises de TG-DTA das amostras da Estratégia 2.	156
Tabela 5 26	Resultados de CHN para as amostras de IL imobilizado segundo a Estratégia 2, pela silanização do cátion na superfície de γ -alumina.	157
Tabela 5 27	Caracterização textural do IL imobilizado segundo a Estratégia 2, pela silanização do cátion na superfície de γ -alumina.	158

Tabela 5 28	Deslocamentos químicos em ppm para o RMN de ^{13}C , líquido iônico ancorado conforme Estratégia 2.....	165
Tabela 5 29	Largura a meia altura do pico de carbono da cadeia alquílica para o núcleo de ^{13}C	165
Tabela 5 30	Deslocamentos químicos em ppm para o RMN de ^{29}Si , IL ancorado conforme Estratégia 2.....	166
Tabela 5 31	Descrição do modo de incorporação do líquido iônico e do $[\text{Pd}(\text{acac})_2]$ durante o preparo, para 1% Pd teórico.	169
Tabela 5 32	Perdas de massa e máximos de temperatura obtidos por TG-DTA para os catalisadores de Pd-alumina de sol-gel contendo líquido iônico Ntf2.	171
Tabela 5 33	Resultados de CHN dos catalisadores de Pd-alumina de sol-gel.	172
Tabela 5 34	Resultados de EAS para os catalisadores de Pd-alumina de sol-gel.	172
Tabela 5 35	Propriedades texturais de catalisadores de Pd/alumina de sol-gel.	174
Tabela 5 36	Deslocamentos em ppm referentes ao núcleo de ^{19}F do líquido iônico Ntf2 imobilizado em alumina de sol-gel.	181
Tabela 5 37	Estatísticas das nanopartículas de Pd obtidas na Estratégia 3 nos catalisadores obtidos por sol-gel.	184
Tabela 5 38	Máximos de temperatura de TPR de H_2 dos catalisadores da estratégia 3, Pd-alumina de sol-gel sem e com líquido iônico.	190
Tabela 6 1	Atividade dos catalisadores de Pd obtidos segundo a Estratégia 1 por adsorção no equilíbrio, sobre alumina e sílica-alumina, contendo líquido iônico imobilizado.	214
Tabela 6 2	Atividade dos catalisadores de Pd obtidos segundo a Estratégia 1 por impregnação ao ponto úmido de PdCl_2 , sobre alumina e sílica-alumina, contendo líquido iônico imobilizado.	216
Tabela 6 3	Atividade dos catalisadores de Pt obtidos segundo a Estratégia 1 por impregnação ao ponto úmido de $\text{H}_2(\text{PtCl}_6).6\text{H}_2\text{O}$, sobre alumina e sílica-alumina, contendo líquido iônico imobilizado.	217
Tabela 6 4	Atividade dos catalisadores de Rh obtidos segundo a Estratégia 2 com RhCl_3 sobre alumina, contendo líquido iônico imobilizado por ancoragem do cátion.	218
Tabela 6 5	Conversão catalítica para os testes de hidrogenação do benzeno a 75°C , 0,4 MPa de pressão de H_2 . Nanopartículas de Rh(0) obtidas em líquido iônico e redispersas com líquido iônico sobre a superfície da alumina comercial AL(0).	220
Tabela 6 6	Atividade dos catalisadores de Rh obtidos segundo a Estratégia 2 com RhCl_3 sobre alumina, contendo líquido iônico imobilizado por ancoragem do cátion.	220
Tabela 6 7	Atividade das recargas para o catalisador de Rh C3, obtidos segundo a Estratégia 2 com RhCl_3 sobre alumina, contendo líquido iônico imobilizado por ancoragem do cátion.	222
Tabela 6 8	Atividade dos catalisadores de Pd obtidos segundo a Estratégia 3 por alumina de sol-gel, contendo líquido iônico imobilizado.	223
Tabela 6 9	Condições operacionais dos testes em fase gasosa.	225

Tabela 6 10	Atividade inicial dos catalisadores de Pd obtidos na Estratégia1, por impregna-ção no equilíbrio (ie) e por impregnação ao ponto úmido (ii).	227
Tabela 6 11	Atividade inicial dos catalisadores de Pt obtidos segundo a Estratégia1, por im- pregnação ao ponto úmido.	228
Tabela 6 12	Atividade inicial dos catalisadores de Pd obtidos pela Estratégia 3.	228

ABREVIACOES MAIS UTILIZADAS

AL PSB	alumina Pural SB da SASOL
BET	método de Brunauer-Emmett-Teller para calcular área específica por adsoro-dessoro de nitrogênio líquido
[bmim][BF ₄]	líquido iônico tetrafluoroborato de 1-n-butil-3-metilimidazólio
[bmim][Cl]	líquido iônico cloreto de 1-n-butil-3-metilimidazólio
[bmim][NTf ₂]	líquido iônico bis(trifluorometanosulfonil)imidato de 1-n-butil-3-metilimidazólio
[bmim][PF ₆]	líquido iônico hexafluorofosfato de 1-n-butil-3-metilimidazólio
[bmpy][BF ₄]	líquido iônico tetrafluoroborato de n-butil-4-metilpiridinium
BP	British Petroleum
CENPES	Centro de Pesquisas Leopoldo Miguez de Melo
DRX	difraco de raios X de p
Exxon Mobil	Exxon Chemicals Co.
FTIR	espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
HCS	hidrocarbonetos
IFP	Institute Fraaise Du Petróleo
LAMOCA	Laboratório de
Lis / IL	líquidos iônicos
MET	Microscopia Eletrônica de Transmisso
NPs	nanopartículas
[pmim][AlCl ₃]	líquido iônico cloreto de alumínio de 1-n-propil-3-metilimidazólio
RMN	Ressonncia Magnética Nuclear
RMN CP/MAS	Ressonncia Magnética Nuclear de sólido com rotao no ngulo mgico (<i>Magic Angle Spinning</i>)- e polarizao cruzada
SA / Sira40	sílica-alumina comercial da SASOL com 40% de sílica
SG	sol-gel
TEOS	tetraetilortosilano
TGA	Anlise Termogravimétrica (freqncia de rotao) - mol substrato formado por mol de catalisador por tempo
TOF	tempo
TPR	reduo  temperatura programada
UFRGS	Universidade Federal do Rio Grande do Sul
XPS	espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

RESUMO

Sais de imidazólio mais conhecidos por líquidos iônicos derivados do alquil imidazólio vem sendo intensivamente estudados nos últimos dez anos na substituição de solventes voláteis, como meio reacional, como suporte reacional e como agente estabilizador de nanopartículas. As nanopartículas de metais de transição podem ser geradas e estabilizadas no seio da estrutura supramolecular gerada pelos líquidos iônicos para servirem como catalisadores em reações de hidrogenação. O presente trabalho avaliou a imobilização de derivados do alquil imidazólio em dois suportes mesoporosos, alumina e sílica-alumina e sua utilização na obtenção e uso de nanopartículas de metais de transição, mais especificamente Pd, Pt e Rh. Os sólidos obtidos foram caracterizados utilizando principalmente RMN do estado sólido, Infravermelho, DRX, MET, TPR de H₂, TG, CHN e medidas texturais de adsorção-dessorção de N₂. Os resultados obtidos com RMN ¹⁹F evidenciaram a interação dos líquidos iônicos com a superfície dos suportes. Os resultados de caracterização evidenciaram ainda a degeneração de líquido iônico em temperaturas muito inferiores as temperaturas de decomposição dos líquidos iônicos puros. Os catalisadores obtidos foram submetidos à avaliação catalítica na reação de hidrogenação do 1-hexeno em fase líquida do tolueno em fase gasosa. Nos resultados de hidrogenação em fase líquida os catalisadores obtidos foram menos ativos que seus análogos na ausência de líquido iônico, enquanto que a atividade em fase gasosa não mostrou uma tendência clara. O tamanho das nanopartículas de Pd e Pt nos suportes contendo líquido iônico derivado do bis(trifluorometanosulfonil)imidato de 1-n-butil-3-metilimidazólio foram em média iguais ou maiores que seus análogos sem líquido iônico.

ABSTRACT

Imidazolium salts best known as ionic liquids derived from alkyl imidazolium has been intensively studied over the past ten years as a replacement for volatile solvents, as a reactive medium, as a reactive support and as a stabilizing agent for nanoparticles. Transition metal nanoparticles can be generated and stabilized within the supramolecular structure generated by the ionic liquids to serve as catalysts in hydrogenation reactions. This study evaluated the immobilization of alkyl imidazolium derivatives in two mesoporous supports, alumina and silica-alumina and its use in obtaining and using transition metal nanoparticles, more specifically Pd, Pt and Rh. The solids were characterized mainly using solid state RMN, infrared, XRD, TEM, H₂ TPR, TG, CHN and textural measurement of N₂ adsorption-desorption. The results obtained with ¹⁹F RMN showed an interaction of ionic liquids with the surface of the supports. The characterization results showed further degeneration of the ionic liquid at temperatures well below the decomposition temperatures of pure ionic liquids. The obtained catalysts were evaluated in catalytic hydrogenation reaction in the liquid phase of 1-hexene and gas phase of toluene. The catalysts liquid-phase hydrogenation results were less active than their analogues in the absence of ionic liquid, while activity in the gas phase did not show a clear trend. The size of Pt and Pd nanoparticles in ionic liquid 1-butyl-3methyl-imidazolium bis-(trifluoromethane sulfonyl)imide were on average equal to or greater than their counterparts without ionic liquid.

INTRODUÇÃO

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos a indústria de refino tem investido na pesquisa de novos processos e novos materiais voltados para a indústria do petróleo. Norteados na obtenção de combustíveis adequados às demandas de mercado, no aumento da produção de derivados ou na otimização da utilização de recursos, a busca por novas tecnologias se constitui no grande desafio. Entre várias iniciativas, o uso de líquidos iônicos em tecnologias maduras ou explorando novos conceitos tem recebido atenção crescente nesta área. Esta família de compostos químicos apresenta grande potencial de utilização em processos de refino, inclusive com alguns processos comerciais, como por exemplo, o processo DIFASOL do IFP para dimerização de butenos¹, o processo BASIL da BASF para a produção de alcoxilfosfinas^{2,3} ou o mais recente, o processo da PetroChina para produção de alquilado, adaptando uma unidade de alquilação existente, operando com ácido sulfúrico, para utilização de líquido iônico⁴. Nestes processos, e em outros que permanecem em fase de desenvolvimento, o preço da matéria prima, a regenerabilidade, a toxidez e a disposição da matéria gasta ainda são alguns dos fatores limitantes⁵. Nos processos de refino e de conversão⁶⁻¹⁸, a utilização de líquidos iônicos tem tido grande ênfase nos últimos anos, por exemplo, na separação de aromáticos¹⁹⁻²¹, na desulfurização de gasolina^{22,23} e óleo diesel^{12,24-30}, na produção de biodiesel³¹, na conversão de biomassa³²⁻⁴¹ e na hidrogenação de hidrocarbonetos⁴²⁻⁴⁸.

Encontram-se ainda outras propriedades dos líquidos iônicos de interesse para a indústria do petróleo, onde podemos citar a baixa pressão de vapor e a estabilidade química e térmica que os qualifica para uso como fluido térmico⁴⁹⁻⁵². Mais recentemente estas propriedades foram associadas à dispersão coloidal de nanotubos de carbono, observando-se melhora nas propriedades térmicas⁵³, o que os torna fortes candidatos a substituição das bifenilas como fluido térmico. Encontram-se também vários estudos recentes relacionados às suas propriedades como lubrificantes para superfícies metálicas⁵⁴⁻⁵⁶.

É notável ainda o interesse industrial das grandes companhias da área petrolífera como a BP⁵⁷⁻⁷⁴, o IFP⁷⁵⁻⁸², a Shell⁸³⁻⁸⁶, a Exxon^{87,88} e a Chevron⁸⁹⁻⁹¹ ou empresas licenciadoras de tecnologia e produtos como a Haldor Topsoe⁹²⁻⁹⁵ e a UOP^{96,97}, só para citar alguns. Nestas patentes, os principais assuntos são a produção de alquilado para a fração gasolina^{58,66,83,84,89,90,98}, isomerização^{90,93,95}, produção de lubrificantes^{63,85,91,99}, separação seletiva de hidrocarbonetos^{68,86,92,100}, obtenção de polímeros e resinas^{71,80,101}, remoção de compostos de enxofre e nitrogênio em combustíveis^{96,97} e síntese e uso de novos líquidos iônicos^{64,65,68,75,78,82,84,102}. Na Petrobras, como fruto das parcerias com as universidades, em especial com a UFRGS, podem ser citados os trabalhos recentes para separação de aromáticos e remoção de compostos heteroatômicos¹⁰³, processos de oxitratamento¹⁰⁴, catalisadores para hidrogenação de

frações do petróleo^{105, 106}, catalisadores para processo GTL¹⁰⁷, desemulsificação de sistema água-óleo¹⁰⁸ e captura de CO₂ na formação rochosa¹⁰⁹.

A matriz energética brasileira para transporte de mercadorias é fortemente dependente de óleo diesel. Este combustível, assim como a gasolina e querosene de aviação, tem percebido uma crescente demanda ao longo do tempo, fruto do crescimento do país. Além disso, as especificações deste produtos tem sofrido profundas modificações nos últimos anos de forma a atender padrões de emissões cada vez mais restritivos. Para atender a esta demanda de combustíveis com elevada qualidade, as frações que os compõem passam por processos de hidrotreamento que permitem enquadrar suas características com as normas exigidas pelo mercado. Na composição final, outras frações de hidrocarbonetos poderão ser adicionadas para ajuste de propriedades como, por exemplo, a octanagem na gasolina ou o índice de cetano no óleo diesel. Decorre daí o interesse em processos e catalisadores de hidrogenação¹¹⁰⁻¹¹⁸, hidroconversão^{112, 119-122}, isomerização¹²³⁻¹²⁸ e alquilação¹²⁹⁻¹³⁶. Catalisadores de hidrogenação e hidroconversão podem ser constituídos de metal nobre (Pt, Pd, Rh, Ru, Ir) suportados em óxidos mesoporosos como aluminas e sílica-alumina¹³⁷⁻¹⁴⁰, zeólitas^{111, 115, 118, 139, 141-143}, ou em argilo minerais¹⁴¹ e, em alguns casos, em óxidos lamelares como as hidrotalcitas¹⁴⁴.

Vários trabalhos já têm demonstrado o incremento de atividade e estabilidade de nanopartículas de metal nobre dispersas em líquidos iônicos^{48, 145-149}. Mais recentemente, a literatura apresentou catalisadores bimetálicos dispersos em líquido iônicos, permitindo inclusive elucidar o mecanismo de formação das partículas bimetálicas tiotolerantes¹⁵⁰. Para alguns sistemas catalíticos constituídos de nanopartículas de metal nobre dispersas em líquidos iônicos já são bem conhecidas as propriedades e as vantagens quando comparadas aos sistemas catalíticos convencionais de metal nobre suportados em sólidos, como por exemplo, alumina. Os catalisadores assim obtidos, contudo, seriam de difícil aplicação direta em reatores convencionais de leito fixo, por exemplo.

Existiria alguma sinergia em suportar os líquidos iônicos e então imobilizar e estabilizar as nanopartículas de metal nobre neste meio? Em qual direção seriam afetadas as propriedades do catalisador final comparadas com os catalisadores comerciais conhecidos?

Em um dos primeiros trabalhos do IQ/UFRGS sobre o assunto, nanopartículas de Rh(0) foram obtidas em uma matriz sólida de sílica contendo líquido iônico¹⁰⁵. Os catalisadores assim obtidos apresentaram atividade catalítica superior na hidrogenação de alcenos quando comparados a nanopartículas de Rh(0) isoladas ou a um catalisador comercial de referência contendo 5% do metal em carvão.

O objetivo do presente trabalho foi o de ampliar o conhecimento sobre a imobilização de líquidos iônicos em suportes sólidos e tentar elucidar as características, vantagens e desvantagens do método de imobilização. A partir destes suportes contendo líquido iônico imobilizado,

buscou-se obter os catalisadores contendo nanopartículas de metal nobre e avaliar a atividade catalítica destas em reações de hidrogenação de hidrocarbonetos.

Alumina, sílica-alumina e zeólitas são os suportes mais estudados na obtenção de catalisadores de metal nobre para reações de hidrogenação. Outros suportes como titânia, céria e argilas catiônicas e aniônicas também são utilizadas. Neste trabalho, o foco principal vai para os suportes a base de alumina, mais especificamente a γ -alumina. Alguns testes contendo sílica-alumina foram efetuados para comparação do efeito do suporte. Alumina obtida pela rota sol-gel também foi incluída para avaliar a imobilização dos líquidos iônicos.

Os líquidos iônicos escolhidos para o estudo foram derivados do cátion imidazólio: 1-*n*-butil-3-metil-imidazólio (bmim) com os ânions tetrafluoroborato ([bmim][BF₄]), hexafluorofosfato ([bmim][PF₆]) e bis(trifluorometanosulfonil)imidato ([bmim][NTf₂]).

1.1 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Olivier-Bourbigou, H.; Lecocq, V.; Masakazu Anpo, M. O.; Hiromi, Y., *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2003**, *145*, 55.
2. Maase, M.; Massonne, K., Biphasic Acid Scavenging Utilizing Ionic Liquids: The First Commercial Process with Ionic Liquids. In *Ionic Liquids IIIB: Fundamentals, Progress, Challenges, and Opportunities*, American Chemical Society: Washington, DC, 2005; pp 126.
3. Seddon, K. R., *Nat. Mater.* **2003**, *2*, 363.
4. Liu, Z.; Zhang, R.; Xu, C.; Xia, R., *Oil & Gas Journal* **2006**, *104*.
5. Via, F.; Ford, E.; Robinson, S.; Choate, B.; Villegas, M.; Stephenson, N.; Hutcheson, K.; Miller, J.; Ford, M.; Moulton, R.; Zhang, C.; Brennecke, J.; Rogers, R.; DePaoli, D.; Dees, D. *Accelerating Ionic Liquid Commercialization. Research Needs to Advance New Technology.*; BCS Incorporated: Washington DC, 2007; p 40.
6. Francisco, M.; Arce, A.; Soto, A., *Fluid Phase Equilib.* **2010**, *294*, 39.
7. Jiang, X.; Nie, Y.; Li, C.; Wang, Z., *Fuel* **2008**, *87*, 79.
8. Arce, A.; Francisco, M.; Soto, A., *J. Chem. Thermodyn.* **2010**, *42*, 712.
9. Kohler, F.; Roth, D.; Wasserscheid, P.; Haumann, M., *Green Chem.* **2010**, *12*, 979.
10. Alonso, L.; Arce, A.; Francisco, M.; Soto, A., *J. Chem. Eng. Data* **2010**, *55*, 3262.
11. Pawelec, B.; Navarro, R. M.; Campos-Martin, J. M.; Fierro, J. L. G., *Catal. Sci. Technol.* **2011**, *1*, 23.
12. Sachdeva, T. O.; Pant, K. K., *Fuel Process. Technol.* **2010**, *91*, 1133.
13. Stanislaus, A.; Marafi, A.; Rana, M. S., *Catal. Today* **2010**, *153*, 1.
14. Alonso, L.; Arce, A.; Francisco, M.; Soto, A., *Fluid Phase Equilib.* **2008**, *263*, 176.
15. Shi, X.-Y.; Wei, J.-F., *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2008**, *280*, 142.
16. daSilveira Neto, B. A.; Ferraz de Souza, W.; Ferrera, B. C.; Lissner, E., Petrobras, 2009.
17. Kulkarni, P. S.; Afonso, C. A. M., *Green Chem.* **2010**, *12*, 1139.
18. Kêdra, K.; Fabrice, M.; Jaubert, J. N., *Ind. Eng. Chem. Res.* **2011**, *50*, 2296.

19. Matsumoto, M.; Inomoto, Y.; Kondo, K., *J. Membr. Sci.* **2005**, *246*, 77.
20. Egorov, V. M.; Smirnova, S. V.; Pletnev, I. V., *Sep. Purif. Technol.* **2008**, *63*, 710.
21. Meindersma, G. W.; Podt, A.; de Haan, A. B., *Fuel Process. Technol.* **2005**, *87*, 59.
22. Jian-long, W.; Zhao, D.-s.; Zhou, E.-p.; Dong, Z., *J. Fuel Chem. Technol.* **2007**, *35*, 293.
23. Li, F.; Liu, Y.; Sun, Z.; Chen, L.; Zhao, D.; Liu, R.; Kou, C., *Energy Fuels* **2010**, *24*, 4285.
24. Xie, L. L.; Favre-Reguillon, A.; Wang, X. X.; Fu, X.; Vrinat, M.; Lemaire, M., *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48*, 3973.
25. Anantharaj, R.; Banerjee, T., *Fuel Process. Technol.* **2011**, *92*, 39.
26. Tang, X.; Lai, X.; Li, X.; Zhang, H., *Pet. Proc. Petrochem.* **2010**, *41*, 16.
27. Gao, H.; Xing, J.; Li, Y.; Li, W.; Liu, Q.; Liu, H., *Sep. Sci. Technol.* **2009**, *44*, 971.
28. Zhang, J.; Zhu, W.; Li, H.; Jiang, W.; Jiang, Y.; Huang, W.; Yan, Y., *Green Chem.* **2009**, *11*, 1801.
29. Zhao, D.; Wang, Y.; Duan, E., *Molecules* **2009**, *14*, 4351.
30. Xu, D.; Zhu, W.; Li, H.; Zhang, J.; Zou, F.; Shi, H.; Yan, Y., *Energy Fuels* **2009**, *23*, 5929.
31. daSilveira Neto, B. A.; Alves, M. B.; Lapis, A. A. M.; Nachtigall, F. M.; Eberlin, M. N.; Dupont, J.; Suarez, P. A. Z., *J. Catal.* **2007**, *249*, 154.
32. Dee, S. J.; Mandan, C.; Bell, A. In *Biomass dissolution and conversion to transportation fuels in ionic liquids*, Conference Proceedings - 2009 AIChE Annual Meeting, 09AIChE, Nashville, TN, Nashville, TN, 2009.
33. Hu, S.; Zhang, X.; Xu, M.; Li, S., *Progr. Chem.* **2011**, *23*, 731.
34. Marcilly, C., *J. Catal.* **2003**, *216*, 47.
35. Nguyen, T. A. D.; Han, S. J.; Kim, J. P.; Kim, M. S.; Oh, Y. K.; Sim, S. J., *Int. J. Hydrogen Energy* **2008**, *33*, 5161.
36. Olivier-Bourbigou, H.; Magna, L.; Morvan, D., *Appl. Catal., A* **2010**, *373*, 1.
37. Shill, K.; Padmanabhan, S.; Xin, Q.; Prausnitz, J. M.; Clark, D. S.; Blanch, H. W., *Biotechnol. Bioeng.* **2011**, *108*, 511.

-
38. Tan, S. S. Y.; MacFarlane, D. R., Ionic liquids in biomass processing. In *Top. Curr. Chem.*, Kirchner, B., Ed. 2009; Vol. 290, pp 311.
 39. Wang, P.; Yu, H.; Zhan, S.; Wang, S., *Bioresour. Technol.* **2011**, *102*, 4179.
 40. Wang, Y.; Radosevich, M.; Hayes, D.; Labbé, N., *Biotechnol. Bioeng.* **2011**, *108*, 1042.
 41. Zhang, Y.; Chan, J. Y. G., *Energy Environ. Sci.*, **2010**, *3*, 408.
 42. Virtanen, P.; Mikkola, J.-P.; Toukoniitty, E.; Karhu, H.; Kordas, K.; Eranen, K.; Warna, J.; Salmi, T., *Catal. Today* **2009**, *147*, S144.
 43. Umpierre, A.; Machado, G.; Fecher, G.; Morais, J.; Dupont, J., *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 1404.
 44. Silveira, E. T.; Umpierre, A. P.; Rossi, L. M.; Machado, G.; Morais, J.; Soares, G. V.; Baumvol, I. J. R.; Teixeira, S. R.; Fichtner, P. F. P.; Dupont, J., *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 3734.
 45. Ruta, M.; Laurency, G.; Dyson, P. J.; Kiwi-Minsker, L., *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 17814.
 46. Rossi, L. M.; Machado, G., *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2009**, *298*, 69.
 47. Mehnert, C. P.; Mozeleski, E. J.; Cook, R. A., *Chem. Commun.* **2002**, 3010.
 48. Boxwell, C. J.; Dyson, P. J.; Ellis, D. J.; Welton, T., *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9334.
 49. Holbrey John, D.; Reichert, W. M.; Reddy Ramana, G.; Rogers Robin, D., Heat Capacities of Ionic Liquids and Their Applications as Thermal Fluids. In *Ionic Liquids as Green Solvents*, American Chemical Society: 2003; Vol. 856, pp 121.
 50. Valkenburg, M. E. V.; Vaughn, R. L.; Williams, M.; Wilkes, J. S., *Thermochim. Acta* **2005**, *425*, 181.
 51. Chen, H.; He, Y.; Zhu, J.; Alias, H.; Ding, Y.; Nancarrow, P.; Hardacre, C.; Rooney, D.; Tan, C., *International Journal of Heat and Fluid Flow* **2008**, *29*, 149.
 52. Crosthwaite, J. M.; Muldoon, M. J.; Dixon, J. K.; Anderson, J. L.; Brennecke, J. F., *J. Chem. Thermodyn.* **2005**, *37*, 559.
 53. Nieto de Castro, C. A.; Lourenço, M. J. V.; Ribeiro, A. P. C.; Langa, E.; Vieira, S. I. C.; Goodrich, P.; Hardacre, C., *J. Chem. Eng. Data* **2009**, *55*, 653.

-
54. Doerr, N.; Kenesey, E.; Oetsch, C.; Ecker, A.; Pauschitz, A.; Franek, F.; D. Dowson, M. P. G. D.; Lubrecht, A. A., Evaluation of ionic liquids for the application as lubricants. In *Tribol. Interface Eng. Ser.*, Elsevier: 2005; Vol. Volume 48, pp 123.
 55. Battez, A. H.; González, R.; Viesca, J. L.; Blanco, D.; Asedegbega, E.; Osorio, A., *Wear* **2009**, *266*, 1224.
 56. Arora, H.; Cann, P. M., *Tribol. Int.* **2010**, *43*, 1908.
 57. Abdul-Sada, A. a. K.; Ambler, P. W.; Hodgson, P. K. G.; Seddon, K. R.; Stewart, N. J., BP, **WO95021871**, 1995.
 58. Abdul-Sada, A. a. K.; Atkins, M. P.; Ellis, B.; Hodgson, P. K. G.; Morgan, M. L. M.; Seddon, K. R., BP, **WO95021806**, 1995.
 59. Ambler, P. W.; Hodgson, P. K. G.; Stewart, N. J., BP, **US5304615**, 1994.
 60. Anderson, K.; Fanselow, M.; Holbrey, J. D., BP, **WO06131699**, 2006.
 61. Aston, M. S.; Seddon, K. R.; Wassell, D. F., BP, **WO09071873**, 2009.
 62. Atkins, M. P.; Earle, M. J.; Wittrig, T. S., BP, **WO07012825**, 2007.
 63. Atkins, M. P.; Smith, M. R.; Ellis, B., BP, **EP791643**, 1997.
 64. Collins, I. R.; Earle, M. J.; Exton, S. P.; Plechkova, N. V.; Seddon, K. R., BP, **WO06111712**, 2006.
 65. Ellis, B., BP, **WO96018459**, 1996.
 66. Ellis, B.; Hubert, F.; Wasserscheid, P., BP, **WO00041809**, 2000.
 67. Gong, W. H., BP, **US20090124829**, 2009.
 68. Holbrey, J. D.; Mullan, C. L., BP, **EP1854786**, 2007.
 69. Kuzmanovic, B.; Nabuurs-Willems, L. J. W. M.; Van Strien, C. J. G.; Welter, F. W.; Speelman, J. C., BP, **WO09016189**, 2009.
 70. Le Bideau, J.; Ducros, J.-B.; Guyomard, D.; Soudan, P., BP, **WO10092258**, 2010.
 71. Miller, J. T.; Huff, G. A., Jr.; Koros, W. J.; Hoppin, C. R., BP, **WO06028529**, 2006.
 72. Owen, R., BP, **WO10081109**, 2010.
 73. Wasserscheid, P.; Keim, W., BP, **WO98047616**, 1998.
 74. Weiss, P.; Le Bideau, J.; Recho, J.; Fatimi, A.; Guicheux, J., BP, **WO10037986**, 2010.

-
75. Bibal, C.; Santini, C.; Chauvin, Y.; Olivier-Bourbigou, H.; Vallee, C., IFP, **WO09024675**, 2009.
 76. Cadours, R.; Forestiere, A.; Vallee, C., IFP, **EP1932818**, 2008.
 77. Chodorge, J.-A.; Dupraz, C., IFP, **US07868216**, 2011.
 78. Delfort, B.; Morvan, D.; Vallee, C.; Olivier-Bourbigou, H.; Pellier, E., IFP, **EP2295440**, 2011.
 79. Fayad, E.; Bats, N.; Martens, J.; Kirschhock, C.; Rebours, B.; Quoineaud, A.-A., IFP, **WO11010007**, 2011.
 80. Gonzalez, S.; Sauvante-Moynot, V. r.; Vallet, J.; Grenier, J., IFP, **WO10037918**, 2011.
 81. Magna, L.; Saussine, L.; Proriol, D.; Olivier-Bourbigou, H., IFP, **WO08006951**, 2008.
 82. Malbosc, F. o.; Bevon, M.; Fantini, S. b.; Olivier-Bourbigou, H., IFP, **WO10040917**, 2010.
 83. Liu, Z.; Xu, C.; Zhang, R.; Meng, X.; Patroni, A. C.; Klusener, P. A. A.; Van Den Bosch, A. V. P., Shell, **WO11015639**, 2011.
 84. Liu, Z.; Xu, C.; Zhang, R.; Meng, X., Shell, **WO11006357**, 2011.
 85. Kato, T.; Numazawa, K.; Ozaki, T., Shell, **WO08065158**, 2008.
 86. de Jong, F.; de With, J., Shell, **WO05061422**, 2005.
 87. Saleh, R. Y., Exxon, **WO00015594**, 2000.
 88. Wang, K.; Stiefeld, E. I., Exxon, **US6296755**, 2001.
 89. Thomas Van, H.; Michael, D.; Saleh, E.; Hye-Kyung, C. T., Chevron, **WO 2008076722** 2009.
 90. Saleh, E.; Hye-Kung, C. T., Chevron, **WO 2008076823**, 2009.
 91. Hope, K.; Twomey, D.; Stern, D.; Collins, B., Chevron, **EP2272814**, 2011.
 92. Houzvicka, J.; Zavilla, J.; Jakslund, C.; Herbst, K., Topsoe, H., **EP1357167**, 2003.
 93. Houzvicka, J.; Zavilla, J.; Herbst, K., Topsoe, H., **EP1403236**, 2004.
 94. Hommeltoft, S. I.; Thellefsen, M., Topsoe, H., **EP1864947**, 2007.
 95. Herbst, K.; Houzvicka, J.; Tofte Jespersen, B.; Zavilla, J., Topsoe, H., **EP1346768**, 2003.
 96. Serban, M.; Kocal, J. A., UOP, **EP2212405**, 2011.

-
97. Kocal, J. A.; Bricker, J. C.; Towler, G. P., UOP, **US07790021**, 2010.
 98. Hommeltoft, S. I., Chevron, **WO10014549**, 2010.
 99. Birke, P.; Morris, K. A.; Neubauer, H.-D.; Schoedel, R., Shell, **US7342143**, 2008.
 100. Harmsen, G. J.; De With, J., Shell, **WO/2011/026975**, 2011.
 101. Ambler, P. W.; Hodgson, P. K. G.; Stewart, N. J., BP, **EP558187**, 1993.
 102. Abdul-Sada, A. a. K.; Seddon, K. R.; Stewart, N. J., BP, **WO95021872**, 1995.
 103. Cassol, C.; Umpierre, A.; Ebeling, G.; Ferrera, B.; Chiaro, S.; Dupont, J., *Int. J. Mol. Sci.* **2007**, *8*, 593.
 104. Lissner, E.; de Souza, W. F.; Ferrera, B.; Dupont, J., *ChemSusChem* **2009**, *2*, 962.
 105. Gelesky, M. A.; Chiaro, S. S. X.; Pavan, F. A.; Santos, J. H. Z. d.; Dupont, J., *Dalton Trans.* **2007**, *47*, 5549.
 106. Fonseca, Gledison S.; Silveira, Edson T.; Gelesky, Marcos A.; Dupont, J., *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 847.
 107. Silva, D.; Scholten, J.; Gelesky, M.; Teixeira, S.; Dos Santos, A. C. B.; Souza-Aguiar, E. F.; Dupont, J., *ChemSusChem* **2008**, *1*, 291.
 108. Lemos, R. C. B.; Da Silva, E. B.; Dos Santos, A.; Guimarães, R. C. L.; Ferreira, B. M. S.; Guarnieri, R. A.; Dariva, C.; Franceschi, E.; Santos, A. F.; Fortuny, M., *Energy Fuels* **2010**, *24*, 4439.
 109. Quintella, C. M.; Dino, R.; Musse, A. P. S. In *CO₂ enhanced oil recovery and geologic storage: An overview with technology assessment based on patents and articles*, Society of Petroleum Engineers - SPE International Conference on Health, Safety and Environment in Oil and Gas Exploration and Production 2010, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010; pp 132.
 110. Albertazzi, S.; Ganzerla, R.; Gobbi, C.; Lenarda, M.; Mandreoli, M.; Salatelli, E.; Savini, P.; Storaro, L.; Vaccari, A., *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, *200*, 261.
 111. Bergem, H.; Blekkan, E. A.; Holmen, A.; G.F. Froment, B. D.; Grange, P., *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1997**, *Volume 106*, 391.
 112. Bouchy, M.; Dufresne, P.; Kasztelan, S., *Ind. Eng. Chem. Res.* **1992**, *31*, 2661.

-
113. Fujikawa, T.; Idei, K.; Ebihara, T.; Mizuguchi, H.; Usui, K., *Appl. Catal., A* **2000**, *192*, 253.
114. Jacquin, M.; Jones, D. J.; Rozière, J.; Lopez, A. J.; Rodriguez-Castellan, E.; Menayo, J. M. T.; Lenarda, M.; Storaro, L.; Vaccari, A.; Albertazzi, S., *J. Catal.* **2004**, *228*, 447.
115. Korre, S. C., *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, *36*, 2041.
116. Li, W.; Wang, Z.; Zhang, M.; Tao, K., *Catal. Commun.* **2005**, *6*, 656.
117. Santana, R. C.; Do, P. T.; Santikunaporn, M.; Alvarez, W. E.; Taylor, J. D.; Sughrue, E. L.; Resasco, D. E., *Fuel* **2005**, *85*, 643.
118. Santikunaporn, M.; Herrera, J. E.; Jongpatiwut, S.; Resasco, D. E.; Alvarez, W. E.; Sughrue, E. L., *J. Catal.* **2004**, *228*, 100.
119. Li, X.; Liu, Y.; Liu, C.; Cui, M., *Chin. J. Catal.* **2005**, *26*, 96.
120. Miki, Y.; Sugimoto, Y., *J. Jpn. Inst. Energy* **2002**, *81*, 999.
121. Du, H.; Fairbridge, C.; Yang, H.; Ring, Z., *Appl. Catal., A* **2005**, *294*, 1.
122. Eliche-Quesada, D.; Mérida-Robles, J. M.; Rodríguez-Castellón, E.; Jiménez-López, A., *Appl. Catal., A* **2005**, *279*, 209.
123. Watanabe, K.; Kawakami, T.; Baba, K.; Oshio, N.; Kimura, T., *Catal. Surv. Asia* **2005**, *9*, 17.
124. Busto, M.; Vera, C. R.; Grau, J. M., *Fuel Process. Technol.* **2011**.
125. Busto, M.; Benitez, V. M.; Vera, C. R.; Grau, J. M.; Yori, J. C., *Appl. Catal., A* **2008**, *347*, 117.
126. Guojun, S.; Jianyi, S., *Energy Fuels* **2009**, *23*, 320.
127. Shi, G.; Fang, D.; Shen, J., *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, *120*, 339.
128. Lavrenov, A. V.; Kazakov, M. O.; Duplyakin, V. K.; Likholobov, V. A., *Pet. Chem.* **2009**, *49*, 218.
129. Meister, J. M.; Black, S. M.; Muldoon, B. S.; Wei, D. H.; Roeseler, C. M., *Hydrocarbon Process.* **2000**, *79*, 63.
130. Fahy, J.; Trimm, D. L.; Cookson, D. J., *Appl. Catal., A* **2001**, *211*, 259.

-
131. Wood, C. B.; Vander Laan, J.; Shoemaker, L. W.; Pfile, M., *Hydrocarbon Process.* **2001**, 80, 79.
 132. Kumar, P.; Vermeiren, W.; Dath, J. P.; Hoelderich, W. F., *Energy Fuels* **2006**, 20, 481.
 133. de Klerk, A.; de Vaal, P. L., *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, 47, 6870.
 134. de Klerk, A.; Nel, R. J. J., *Energy Fuels* **2008**, 22, 1449.
 135. Sakuneka, T. M.; De Klerk, A.; Nel, R. J. J.; Pienaar, A. D., *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, 47, 1828.
 136. Gerzeliev, I. M.; Tsodikov, M. V.; Khadzhiev, S. N., *Pet. Chem.* **2009**, 49, 1.
 137. Barrio, V. L.; Arias, P. L.; Cambra, J. F.; Güemez, M. B.; Pawelec, B.; Fierro, J. L. G., *Appl. Catal., A* **2003**, 242, 17.
 138. Navarro, R. M.; Pawelec, B.; Trejo, J. M.; Mariscal, R.; Fierro, J. L. G., *J. Catal.* **2000**, 189, 184.
 139. Pawelec, B.; Mariscal, R.; Navarro, R. M.; van Bokhorst, S.; Rojas, S.; Fierro, J. L. G., *Appl. Catal., A* **2002**, 225, 223.
 140. Venezia, A. M.; Parola, V. L.; Pawelec, B.; Fierro, J. L. G., *Appl. Catal., A* **2004**, 264, 43.
 141. Kimbara, N.; Charland, J. P.; Wilson, M. F., *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, 35, 3874.
 142. Arribas, M. A.; Concepción, P.; Martínez, A., *Appl. Catal., A* **2004**, 267, 111.
 143. Arribas, M. A.; Corma, A.; Díaz-Cabañas, M. J.; Martínez, A., *Appl. Catal., A* **2004**, 273, 277.
 144. Albertazzi, S.; Busca, G.; Finocchio, E.; Glöckler, R.; Vaccari, A., *J. Catal.* **2004**, 223, 372.
 145. Dupont, J.; Fonseca, G. S.; Umpierre, A. P.; Fichtner, P. F. P.; Teixeira, S. R., *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 4228.
 146. Scheeren, C. W.; Machado, G.; Teixeira, S. R.; Morais, J.; Domingos, J. B.; Dupont, J., *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 13011.
 147. Prectl, M. H. G.; Scariot, M.; Scholten, J. D.; Machado, G.; Teixeira, S. r. R.; Dupont, J., *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 8995.
 148. Dyson, P. J., *Appl. Organomet. Chem.* **2002**, 16, 495.

149. Fonseca, G. S.; Umpierre, A. P.; Fichtner, P. F. P.; Teixeira, S. R.; Dupont, J., *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 3263.
150. Bernardi, F.; Alves, M. C. M.; Traverse, A.; Silva, D. O.; Scheeren, C. W.; Dupont, J.; Morais, J., *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 3909.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 LÍQUIDOS IÔNICOS

Os líquidos iônicos se apresentam como uma nova categoria de compostos e vêm sendo estudados mais intensamente nos últimos 10 anos. Os líquidos iônicos são sais constituídos usualmente por um cátion orgânico e um anion inorgânico. Em sua grande maioria se apresentam líquidos à temperatura ambiente de onde deriva o nome pelo qual são muito encontrados na literatura – *room temperature ionic liquid* – ou RTIL.

2.2 PROPRIEDADES DOS LÍQUIDOS IÔNICOS

Como conceito geral, uma substância se encontra no estado líquido quando as interações entre as espécies constituintes são mais fortes do que aquelas existentes no estado gasoso, porém, mais fracas do que aquelas que as mantêm no estado sólido. Usualmente, substâncias líquidas são compostas por moléculas neutras, enquanto que quando estamos diante de interações iônicas as forças envolvidas nestas ligações tendem a manter a substância no estado sólido¹. Líquidos iônicos são substâncias formadas por cátions e ânions, sendo usualmente o cátion formado por um composto orgânico e o ânion um composto inorgânico². São conhecidos como estruturas supramoleculares em função do arranjo espacial entre cátions e ânions promovendo o direcionamento de sua estrutura, diferentemente dos sais clássicos que se organizam em função das cargas³.

Começaram a ser investigados mais intensamente nos últimos vinte anos, embora já fossem conhecidos há mais tempo^{4,5}. As propriedades físicas constituem o grande impulsor para estudo dos líquidos iônicos^{4,6}. Na Tabela 2-1 é apresentado um conjunto geral de propriedades, não restritivo e, na Tabela 2-2 encontram-se alguns exemplos de diferentes cátions e ânions que podem ser combinados para se obterem líquidos iônicos. Considerando que, os grupamentos alquila do cátion orgânico podem ser substituídos, gerando novos líquidos iônicos, existe a possibilidade de existirem algumas centenas de novos compostos. Estima-se que hoje já sejam comercializados em torno de 300 diferentes líquidos iônicos e pelo menos 1000 diferentes tenham sido citados na literatura científica. Nos últimos cinco anos, vários artigos de revisão foram publicados contendo as propriedades físico-químicas dos líquidos iônicos⁷⁻¹⁴.

Atualmente, distinguem-se três grandes famílias de líquidos iônicos¹⁵. Os líquidos iônicos ditos da primeira geração derivados do cátion alquil piridínio, por exemplo, com o ânion Al_2Cl_7^- , bastante explorados em estudos de eletroquímica e de obtenção de baterias^{16, 17}. Possuem o inconveniente de serem muito sensíveis à umidade, devendo ser manipulados em atmosfera inerte. Os primeiros trabalhos são dos anos 80 e até hoje são os mais apontados como o meio ideal para reações de alquilação, em função da acidez de Lewis^{18, 19}.

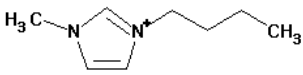
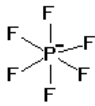
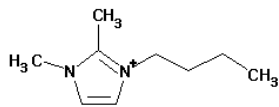
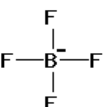
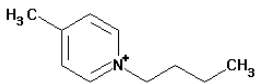
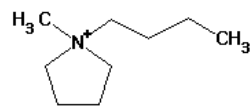
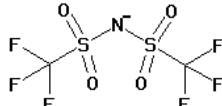
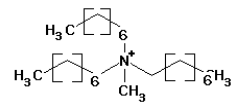
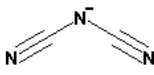
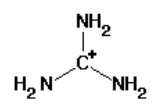
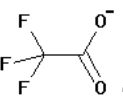
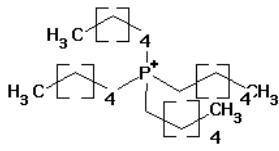
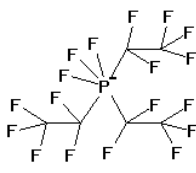
Em um segundo momento, encontraremos os líquidos iônicos derivados do cátion dialquilimidazólio e ânions como o hexafluorofosfato (PF_6^-) ou tetrafluoroborato (BF_4^-). Largamente estudados nos dias de hoje, suas propriedades podem ser ajustadas em função do tamanho da cadeia alquílica, por exemplo^{7-9, 14}.

Começa a despontar a terceira geração de líquidos iônicos, basicamente aqueles sintetizados “sob medida” para atender determinado objetivo. Encontra-se neste grupo derivados do cátion dialquilimidazólio onde, por exemplo, em um dos grupos alquila foi adicionada determinada funcionalidade²⁰.

Tabela 2-1 Propriedades gerais dos líquidos iônicos^{10, 18, 21}.

Sal	Cátion ou ânion de tamanho relativamente grande
Ponto de congelamento	Usualmente inferior a 100°C
Estabilidade térmica	Usualmente alta
Viscosidade	Normalmente menor que 100 cP
Constante dielétrica	< 30
Polaridade	moderada
Condutividade específica	Usualmente < 10 mS.cm ⁻¹
Condutividade molar	< 10 S.cm ² .mol ⁻¹
Janela eletroquímica	> 2V, até 4,5 V, exceto para ácidos de Brønsted
Pressão de vapor	Usualmente negligenciável

Tabela 2-2 Exemplos de alguns cátions e ânions que podem compor líquidos iônicos fabricados pela Aldrich^{22, 23} ou pela Merck^{1,2}, muito explorados na literatura.

Cátions	Ânions
 <p>1-butil-3-metilimidazólio</p>	 <p>Hexafluorofosfato (PF₆⁻)</p>
 <p>1-butil-2,3-dimetilimidazólio</p>	 <p>Tetrafluoroborato (BF₄⁻)</p>
 <p>N-butil-4-metilpiridínio</p>	<p>Cl⁻, Br⁻, Al₂Cl₇⁻</p>
 <p>1-butil-1-metilpirrolidínio</p>	 <p>bis(trifluorometilsulfonil)imidato (NTf₂⁻)</p>
 <p>Metiltriocetilamónio</p>	 <p>Dicianamida</p>
 <p>Guanidínio</p>	 <p>Trifluoroacetato</p>
 <p>Trihexil(tetradecil)fosfonio</p>	 <p>tris(pentafluoroetil)trifluorofosfato (FAP)</p>

¹ Disponível em <http://www.sigmaaldrich.com/chemistry/chemistry-products.html> , acessado em 10/10/2010.

² Disponível em <http://www.merck-chemicals.com/ionic-liquids>, acessado em 10/10/2010.

2.3 IMOBILIZAÇÃO DE LÍQUIDOS IÔNICOS

A perfeita definição do sítio catalítico em nível molecular parece uma característica típica de processos de catálise homogênea. Já quando o assunto é catálise heterogênea, a construção do sítio catalítico de geometria e propriedades bem estabelecidas parece uma tarefa um pouco mais difícil.

No caso de processos conduzidos em meio de líquidos iônicos, a separação entre os produtos, substrato não convertido e o catalisador imobilizado no líquido iônico pode ser de baixa eficiência ou consumir quantidades importantes de energia, principalmente no caso de processos intensivos utilizados na indústria de petróleo.

A imobilização de líquidos iônicos em matrizes sólidas de tal maneira que a estrutura do mesmo permaneça livre no interior dos poros ou na superfície do sólido pode ser uma solução e este sistema se aproximaria das definições de catálise em meio homogêneo. No entanto, esta ainda não é uma técnica bem conhecida e a natureza das interações envolvidas nesta imobilização ainda não foi totalmente elucidada.

Uma interação tipo fisissorção estaria envolvida nas ligações do líquido iônico com a superfície do sólido ocorrendo pela interação da parte aniônica ou catiônica do líquido iônico com as hidroxilas do suporte. Assim, o pré-tratamento sofrido pelo suporte influencia grandemente as características finais do líquido iônico imobilizado.

Em várias reações já foram provados os benefícios de conduzir a reação em meio de líquido iônico, estas mesmas reações conduzidas agora em um líquido iônico suportado acrescentam as vantagens da rápida separação dos produtos de reação do líquido iônico^{24, 25} desde que a conversão e seletividade sejam pouco afetadas pela imobilização do líquido iônico. Na realidade seria possível ajustar a seletividade com a escolha apropriada do líquido iônico imobilizado²⁶.

Encontra-se na literatura uma grande quantidade de denominações e possibilidades para denominar a imobilização de líquidos iônicos em sólidos. Parece haver um excesso da moda em criar novas siglas dando significância a uma nova metodologia. Podemos encontrar na literatura termos como SILP “supported ionic liquid phase”^{27, 28}, SILCA “supported ionic liquid catalyst”²⁹, SILM “supported ionic liquid membranes”³⁰, gel-supported ionic liquid-like phases (g-SILLPs)³¹ e outras mais. A maior parte destas metodologias pode ser congregada pelo termo imobilizar. Cabe a dúvida se o líquido iônico está realmente imobilizado. Em um artigo de

revisão recente³² os autores se utilizaram de uma figura para representar os líquidos iônicos dispersos em um suporte sólido, reproduzida na Figura 2-1, porém variáveis como volume do líquido iônico, interação química com o substrato, tensão superficial e outras tornam mais complexa a imagem correta do líquido no interior dos poros. Aqui, cabe um breve comentário sobre outro item de terminologia. Usualmente em catálise heterogênea é freqüente a utilização do termo suportado para descrever uma fração menor, usualmente a parte ativa do catalisador, dispersa em uma matriz porosa, nanoestruturada ou não. No caso da utilização de líquidos iônicos em catálise, a terminologia “suportado” também se encontra associada à modificação química do líquido iônico para a condução de reações de catálise homogênea. Neste sentido, ver a revisão de Miao e Chang³³. No exemplo da Figura 2-2 os autores promovem a oxidação de alcoóis para síntese de compostos carbonilados, segundo o esquema de Swern. Esta reação passa pela utilização de compostos de enxofre mal-cheirosos como os sulfetos. No exemplo, os autores modificam o cátion do líquido iônico que carrega o sulfeto oxidado a sulfóxido para promover a reação. Graças à baixa pressão de vapor do líquido iônico, esta reação contendo compostos de enxofre pode ser conduzida sem o forte odor característico, e o líquido iônico pode se recuperado para novas reações.

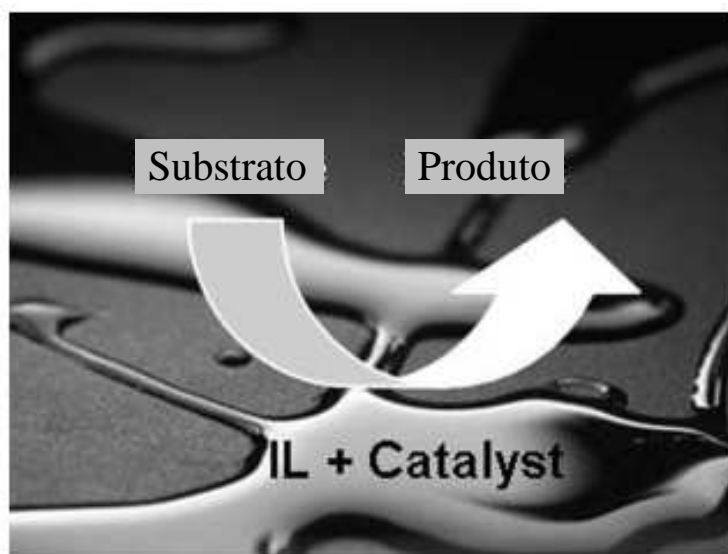


Figura 2-1 Líquido iônico suportado em uma matriz sólida conforme representação dos autores em³².

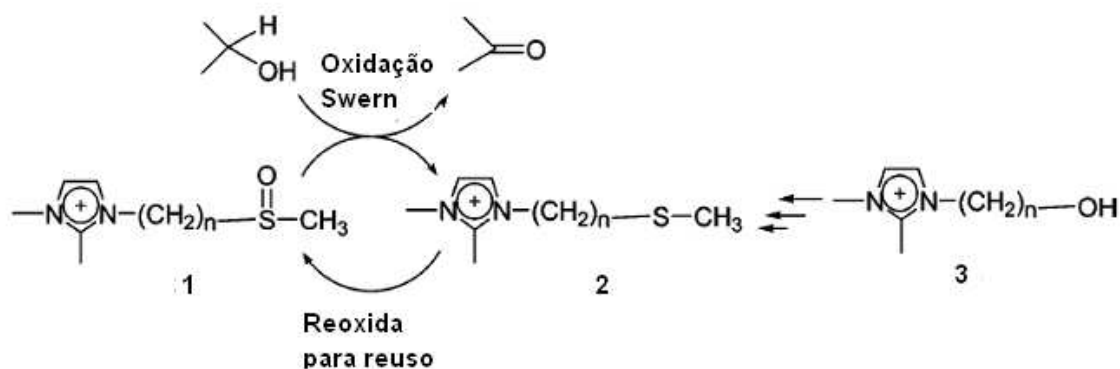


Figura 2-2 Exemplo de reação suportada em líquido iônico para a obtenção de álcoois segundo Miao e Chang³³.

A imobilização de líquido iônico em uma matriz sólida traz as vantagens das propriedades intrínsecas dos líquidos iônicos associadas às vantagens da catálise heterogênea: fácil separação entre substratos, produtos e catalisador e possibilidade de se trabalhar com o catalisador confinado. Suprime-se a etapa de separar os produtos do catalisador, de onde decorre que não há perdas significativas de material ativo, como na catálise bifásica, por exemplo. Quantidades muito menores de líquido iônico seriam necessárias, uma vez que a camada de líquido iônico estaria homogeneamente distribuída por uma área muito maior. A desvantagem da imobilização está associada, principalmente, à possível reatividade do líquido iônico com o suporte, diminuindo da estabilidade química de ambos.

A imobilização do líquido iônico em um suporte pode ser promovida de três formas diferentes: por impregnação, por ancoragem ou na etapa de síntese do suporte por método sol-gel, por exemplo. Os primeiros trabalhos propondo a imobilização de líquidos iônicos em matrizes sólidas podem ser creditados ao grupo de Hölderich *et al.*^{25, 34, 35, 36} e ao grupo da ExxonMobil, de Mehnert *et al.*³⁷⁻³⁹. O primeiro utilizou suportes mesoestruturados como os MCM-41 e SBA-15 para ancorar a fração catiônica de líquidos iônicos e posteriormente incorporar a fração aniônica, obtendo sólidos com excelentes propriedades em reações de Friedel-Crafts, na alquilação do benzeno, por exemplo, a temperatura ambiente. O segundo grupo de pesquisadores utilizou principalmente sílica para ancorar a fração catiônica do líquido iônico, e uma vez imobilizado servir como meio para reações de hidrogenação utilizando catalisadores de complexos de Rh.

O líquido iônico pode ser depositado pelo método de impregnação ao ponto úmido ou impregnação incipiente, onde a quantidade final desejada de líquido iônico é diluída em um volume de solvente correspondente ao volume de poros do suporte, de tal forma que a adição completa produz um sólido levemente úmido. É provavelmente, o método mais utilizado para a obtenção de catalisadores heterogêneos suportados⁴⁰. A impregnação também pode ser promovida diluindo a quantidade desejada de líquido iônico em excesso de solvente ao qual é adicionada a matriz sólida⁴¹. A mistura pode ser agitada, aquecida, sonicada⁴² e permanece em contato por certo período antes de remover o solvente, garantindo assim a adsorção do líquido através dos poros do suporte, impregnação com excesso de solução, e que neste trabalho será denominada de impregnação no equilíbrio.

No método de ancoragem (*grafting*) o líquido iônico é sintetizado *in situ* em duas ou mais etapas³⁴. Na primeira etapa é promovida a reação do cátion ou ânion do líquido iônico com a superfície do suporte, usualmente hidroxilas nos óxidos e nos silicoaluminatos meso-estruturados ou por troca iônica em suportes como zeólitas ou na fração funcionalizada de nanotubos de carbono. Na segunda etapa é incorporado o ânion ou o cátion conforme o caso. Esta metodologia é sensível ao conteúdo de hidroxilas na superfície. Este tem sido o método escolhido quando se deseja incorporar líquido iônico em materiais como MCM-41 ou SBA-15³⁴.

O método sol-gel⁴³ talvez seja o que propicia a maior versatilidade de incorporação do líquido iônico. O líquido iônico pode ser adicionado logo nas primeiras etapas de hidrólise e condensação, ou antes da etapa de envelhecimento, ou ainda, ser adicionado na sua forma silanizada e servir como direcionador de estrutura. O termo ionogel está bastante difundido na literatura, introduzido pelos trabalhos de Vioux *et al.*⁴⁴ como sendo o gel do precursor mesoporoso que contém líquido iônico na sua estrutura.

A seguir são apresentados alguns exemplos da literatura para cada um dos métodos.

2.3.1 IMPREGNAÇÃO

Como já foram mencionados os primeiros artigos imobilizando líquidos iônicos em matrizes sólidas são do início desta década. Hölderich *et al.*³⁵ propõem a imobilização de líquidos iônicos derivados do [1,3-propil-metil imidazólio][AlCl₃], em suportes sólidos por três rotas diferentes. Na primeira o líquido iônico seria adicionado ao suporte por impregnação com excesso de solução, que segundo os autores a imobilização estaria acontecendo pelo ânion. Análise de ressonância magnética no ângulo mágico (RMN MAS ²⁹Si) mostraram o desaparecimento dos

sinais Q² e Q³ atribuídos à ligação Si-OR e HO-Si-OH, respectivamente, indicativos da reação de superfície entre o ácido de Lewis do líquido iônico e os grupos silanóis do suporte. Após a imobilização os suportes seriam lavados com solvente para remoção do excesso. As informações da Tabela 2-3, extraída da referência, apresentam a percentagem de líquido iônico (em % massa) antes e após a extração com diclorometano. Embora não se disponha de dados sobre todos os suportes utilizados, há indicativos de que a quantidade de líquido iônico efetivamente adicionado depende do teor de hidroxilas na superfície e das propriedades texturais destes materiais. O pequeno percentual de líquido iônico encontrado na titânia seria consequência da baixa área específica deste material (~22 m²/g). No caso da zeólita, além da destruição de parte da estrutura, evidenciado segundo os autores pelas diferenças entre os resultados de difração de raios X (DRX), o líquido iônico poderia ter trocado apenas com átomos de sódio na superfície externa da zeólita obstruindo os poros. Para ter certeza do fenômeno envolvido seria necessário conhecer o teor de Na e verificar se o percentual após a extração corresponde ao percentual de Na trocável, além de resultados de análise textural. Do mesmo modo os diferentes teores de líquido iônico imobilizado nas sílicas seriam função das diferenças em área específica e quantidade de hidroxilas⁴⁵.

Mehnert *et al.*^{46,39} imobilizaram o [bmim][PF₆] e o [bmim][BF₄] em sílica gel diluídos em acetona. O líquido iônico, por sua vez, foi o solvente do catalisador, neste exemplo, complexos de Rh utilizados em reações de hidrogenação e hidroformilação de olefinas para produção de aldeídos. No caso do líquido iônico [bmim][PF₆] foi obtido uma imobilização final de 20% massa de líquido iônico na sílica.

Tabela 2-3 Percentagem de líquido iônico antes e após a extração do líquido iônico, conforme referência⁴⁷.

Suporte	% líquido iônico antes da extração ^a	% líquido iônico após extração ^a
Nb ₂ O ₅	22,1	0
TiO ₂	15	2,2
Na-Y	33,6	7,08
SiO ₂ (T-350)	38,9	11,9
SiO ₂ (D 11-10)	64,6	15,9
SiO ₂ (HV 92/45)	61,5	20,4
SiO ₂ (FK-700)	78,8	35,4
Alumina (Pural SB)	39,4	21,2
Alumina (D 10-10)	45,1	23,5

^a remoção do excesso de líquido iônico com (CH₂)₂Cl₂ em Soxhlet.

Mäki-Arvela *et al.*²⁹ imobilizaram o tetrafluoroborato de N-butil-4-metilpiridínio ([NB4MePy] [BF₄]) em fibras de carbono comercial. O carbono ativo era imerso em líquido iônico diluído em acetona e sonicado por alguns minutos para garantir a difusão do líquido nos poros do carbono. O excesso de acetona era removido em rotavapor sob vácuo de 1,9 Pa a 80°C. Por este método, os autores admitiram um teor de 33% de líquido iônico na matriz sólida. As propriedades texturais do carbono ativo foram alteradas, a área específica diminuiu de 1056 m²/g para 715 m²/g e o volume de poros de 0,37 foi para 0,25 cm³/g.

De modo semelhante Ding e Yang⁴² imobilizaram [emim][BF₄] em nanotubos de carbono de parede simples (MWCNTs) e utilizaram este suporte para a obtenção de nanopartículas de Pd, a partir de PdCl₂. A diluição do líquido iônico e do sal de paládio seguido de sonicação e pirólise a 230°C por 3 horas permitiu a obtenção de partículas bem dispersas de Pd da ordem de 4,8 nm.

Em Ruta *et al.*⁴⁸ o suporte foi obtido a partir de fibras metálicas comerciais sinterizadas: Inconel 601 (Ni, 58–63%, Cr, 21–25%; Al, 1.4%) e Fecralloy (Cr, 20%; Al, 4.75%; Y, 0.27%; outros elementos, ~1–2%; Fe balanço)³. Estes materiais, utilizados como meio filtrante são constituídos por fibras metálicas de 8 e 20 µm. Sobre este substrato oxidado era depositada uma fina camada de carbono produzida *in situ* pela decomposição de etano. Neste exemplo, as fibras apresentaram área específica de 750 e 675 m²/g. O líquido iônico diluído em acetona era impregnado ao substrato diluído em acetona, obtendo-se ao final 10% de líquido iônico imobilizado.

2.3.2 ANCORAGEM

O método de ancoragem ou *grafting*, como usualmente encontrado na literatura, se baseia na reação do cátion ou ânion do líquido iônico modificado por grupamentos alcóxidos na superfície do sólido. Este método seria particularmente interessante para imobilizar líquidos iônicos em zeólitas, por exemplo, zeólita-β onde se sabe que a impregnação com líquidos iônicos tradicionais, como os [bmim][PF₆] e [bmim][BF₄], levaram ao colapso da estrutura interna devido a formação de HF no interior das cavidades. A neutralização parcial ou total de parte destes sítios pelos grupamentos alcóxido poderia contornar o problema de colapso da estrutura.

³ Inconel® é marca registrada da International Nickel Co., Inc. e FeCrAlloy® é marca registrada da UKEA, UK.

Parvulescu *et al.*⁴⁹ sintetizaram primeiramente o líquido iônico silanizado segundo o esquema reacional da Figura 2-3. Em uma reação em três etapas, primeiramente o líquido iônico foi silanizado a 150°C durante 4 horas em atmosfera inerte, na segunda etapa, a metátese do ânion consome 2 dias, tendo acetona seca como solvente e, por último, numa etapa de 26 horas a 65°C, a sílica é refluxada com o líquido iônico em clorofórmio como solvente. De acordo com os autores, foi possível incorporar até 49% de líquido iônico na sílica de maior área específica e 39% nas sílicas de menor área. Contudo, os resultados de análise textural evidenciaram perda de área específica e diminuição considerável do tamanho dos poros.

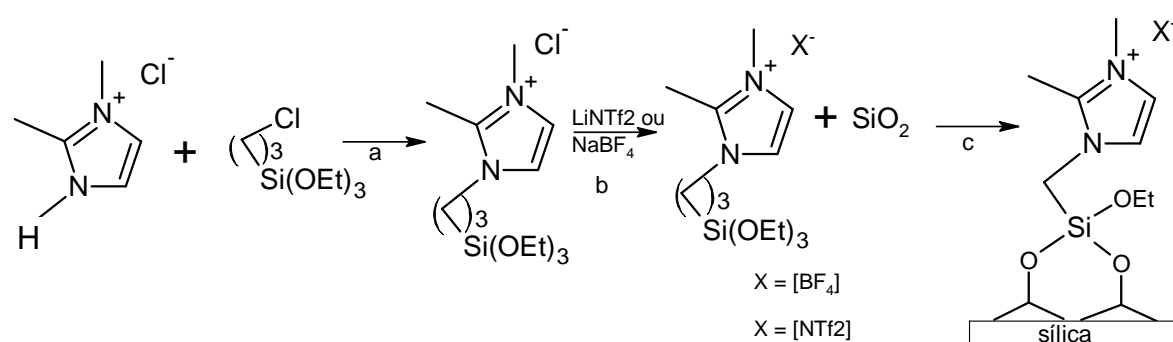


Figura 2-3 Esquema reacional para a síntese de líquido iônico contendo o agente silanizante incorporado, conforme Parvulescu *et al.*⁴⁹.

Kumar *et al.*⁵⁰ seguiram duas rotas diferentes de obtenção dos líquidos iônicos imobilizados: uma semelhante a descrita em Parvulescu *et al.*⁴⁹, onde o cátion do líquido iônico contém um grupamento alcóxido de Si que reage com a superfície de MCM-41 e a outra rota onde a imobilização acontece pelo ânion, neste caso cloreto de alumínio, que se liga covalentemente às hidroxilas da sílica suporte (Figura 2-4). O teor de material incorporado em ambos os casos ficou em torno dos 37%. No caso do suporte de sílica, em que foi incorporado o líquido iônico ancorando o ânion, a diferença das propriedades texturais foi relativamente pequena, sendo mais significativa a diminuição do volume de poros de 0,7 para 0,5 cm³/g. Já na imobilização pelo cátion em MCM-41 observaram uma drástica diferença de propriedades texturais após a troca do ânion Cl pelo ânion AlCl₃, neste a área passou de 950 a 650 m²/g e o volume de poros de 0,98 para 0,31 cm³/g.

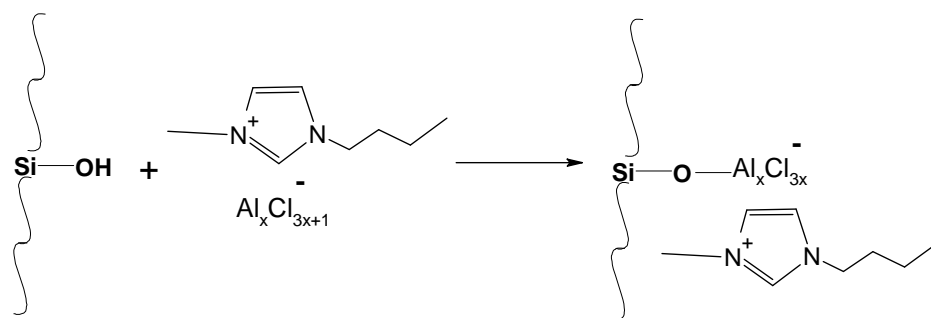


Figura 2-4 Esquema reacional para a síntese de líquido iônico contendo o ânion ligado ao suporte, conforme Kumar *et al.*⁵⁰

Romanos *et al.*⁵¹ prepararam membranas contendo líquido iônico pela silanização de Vycor⁴. Observaram através dos resultados das isotermas de N₂ e medidas de SAXS que o solvente exerce um papel importante nas propriedades texturais das membranas. A partir do 3-cloropropil trimetóxi silano, primeiramente foi incorporado o cátion e, na etapa posterior, trocado o ânion cloreto pelo ânion hexafluorfosfato. Utilizando clorofórmio como solvente, foi possível alcançar cobertura superior a 80%, sem prejuízo das propriedades texturais.

Park *et al.*⁵² imobilizaram, de modo semelhante, líquido iônico na superfície de sílica comercial. O rendimento da silanização foi acompanhado pela análise elementar e análise térmica e os valores obtidos ficaram em torno dos 25% de material imobilizado. Os materiais foram ainda caracterizados por infravermelho e RMN de ²⁹Si e ¹³C confirmando a presença do líquido iônico na superfície da sílica.

Li *et al.*⁵³ imobilizaram, líquido iônico silanizado contendo cátion [bmim] e ânion PF₆ ou BF₄, em sílica e em SBA-15, nesta última durante a etapa de gelificação. A quantidade de líquido iônico silanizado incorporado nas matrizes sólidas não foi apresentada. Os resultados das isotermas de N₂ para o SBA-15 modificado indicam pequena perda do volume de poros sem alterações significativas no tamanho dos mesmos. Os difratogramas mostraram que a estrutura do SBA permaneceu inalterada.

⁴ Vycor marca registrada da Corning para vidro poroso com aproximadamente 250 m²/g de área e 4 nm médio de diâmetro de poros. (<http://www.corning.com/docs/specialtymaterials/pisheets/Vycor%207930.pdf> ou http://www.corning.com/lifesciences/us_canada/en/technical_resources/product_guid/glass/vycor.aspx) acessado em 10/06/2011.

2.3.3 SOL-GEL

O método sol-gel utilizado para imobilização de líquidos iônicos permite diversas abordagens, uma vez que a estrutura do sólido pode crescer encapsulando-o no interior dos poros. Assim, alguns autores apresentam a utilização do líquido iônico como agente direcionador da estrutura⁵⁴. Li *et al.*^{55, 56} utilizaram um dialquil imidazólio de cadeia longa ([C₁₆mim][Br]) à semelhança da utilização de surfactante, no caso o sal de brometo de cetil-trimetil amônio, para obtenção de sílica mesoporosa. A sílica obtida com o líquido iônico apresentou poros mais bem definidos e área específica superior. SBA-15 foi obtido adicionando líquido iônico contendo grupos silanóis durante a etapa de gelificação (1-hexil-3-(3-triethoxisililpropil)-4,5-dihidroimidazólio com ânion BF₄ ou PF₆). Neste caso, os autores mantiveram o Pluronic P123 como direcionador da estrutura e observaram diminuição de área e volume de poros relativo ao SBA-15 sem o líquido iônico. A remoção do líquido iônico calcinando a 500°C não provocou o colapso da estrutura que apresentou valores de área específica entre 500 a 1500 m²/g, volume de poros entre 0,4 e 1,2 cm³/g e distribuição monomodal de poros variando entre 3,2 a 5,6 nm⁵⁷.

Vioux *et al.*⁵⁸ apresentam uma rápida revisão sobre as vantagens de imobilizar o líquido iônico em uma matriz sólida. Comprovaram, utilizando técnicas de RMN ¹H com e sem leituras no ângulo mágico (MAS), que o líquido iônico sofre ligeira diminuição de sua mobilidade^{44, 59}. Os autores obtiveram sílicas mesoporosas com elevada área específica e volume de poros em uma síntese sem uso de solvente. Interessante notar também que o líquido imobilizado nesta sílica apresentou a mesma temperatura de decomposição do líquido iônico puro, no caso o [bmim][NTf₂]⁵⁹. O líquido iônico imobilizado no gel preservou as propriedades de condutividade, obtidas em medidas com eletrodo de Pt em frequência entre 10Hz a 1MHz e temperatura variando entre 93 a 247°C.

Para Shi e Deng^{60, 61} o aumento da quantidade de líquido iônico adicionado ([bmim][BF₄]) entre 8 e 53% promoveu o alargamento da moda dos poros, produzindo uma sílica microporosa sem a utilização de líquido iônico e mesoporosa com líquido iônico, com poros variando de 2,9 a 10,9 nm em função do aumento da quantidade. Após secar o ionogel a 150°C, o líquido iônico era removido por extração com acetona. Observaram ainda que, quando utilizado um líquido iônico com grupo alquila maior, a capacidade de remoção do mesmo era menor como evidenciado pelas medidas de FTIR e Raman. Estes resultados, embora interessantes, pois permitem a recuperação do líquido iônico para novos preparos, correspondem a uma sílica

apenas seca e, não se espera que nestas condições a estrutura da mesma esteja totalmente consolidada. A remoção completa de resíduos orgânicos precisa de temperaturas da ordem de 300°C pelo menos. Resultados semelhantes foram obtidos por Pierre e Karout⁶², com aumento considerável da área em função do aumento da quantidade de líquido iônico e do cátion do líquido iônico. O líquido iônico era removido após a gelificação, e as sílicas secas em condições supercríticas permitiam a obtenção de aerogéis transparentes.

Considerando a baixa pressão de vapor dos líquidos iônicos, alguns autores acreditam que estes possam operar como agentes de controle da etapa de secagem (*drying control chemical additives* - DCCA). Os DCCA ajudam no controle da velocidade de hidrólise, da taxa de condensação dos grupos hidroxila, controle da pressão no interior dos poros, diminuindo a região de menisco responsável pelo colapso da estrutura. O glicerol e a dimetilformamida costumam ser utilizados com este fim⁶³.

A escolha do líquido iônico também pode exercer influência sobre o direcionamento da estrutura e, conseqüentemente, sobre as propriedades texturais do sólido final. Assim, enquanto alguns autores obtiveram sílicas mesoporosas⁶⁰, outros utilizando ânions mais coordenantes como o cloreto conduziram a obtenção de sílicas microporosas⁶³. Ainda, a substituição de um dos grupos alquil no cátion 1,3 alquilimidazólio, por uma cadeia mais longa conduziu a formação de xerogéis mesoestruturados^{55, 56}.

2.3.4 PROPRIEDADES DOS SUPORTES

Como visto no item anterior, os suportes utilizados podem ser variados, de óxidos como sílica^{50, 52, 55, 60, 64-69}, alumina⁷⁰⁻⁷⁵, titânia^{73, 76, 77}, zircônia⁷⁸ e suas combinações⁷³, passando pelas argilas naturais⁷⁹⁻⁸² e modificadas, a materiais como as zeólitas sintéticas^{83, 84}, a família dos MCMs^{34, 85-89} e SBAs^{56, 90}, polímeros^{37, 51, 91-93}, resinas^{94, 95}, celulose⁹⁶, nanofibras de carbono⁹⁷, nanotubos de carbono^{11, 42, 98}, carbono ativo^{99, 100}, microfibras vítreas⁵¹ ou metálicas⁴⁸. Enfim, inúmeras possibilidades. Em função do objetivo final, a seleção do suporte deve levar em conta a estabilidade térmica e química, interação com o líquido iônico e as nanopartículas metálicas, escala e reprodutibilidade. Nos trabalhos da literatura utilizam-se materiais que não atenderiam a vários dos itens citados acima. A primeira dificuldade é comparar resultados obtidos quando muitas vezes o suporte ainda não tem sua estrutura consolidada.

Na indústria do petróleo, a alumina, sílica e sílica-alumina são o meio mais utilizado para a obtenção de adsorventes¹⁰¹⁻¹⁰³ e catalisadores¹⁰⁴⁻¹⁰⁷. A alumina, como as aluminas de transição,

normalmente derivadas de boehmita, são a forma óxido mais utilizadas tanto como catalisador, quanto como suporte para catalisadores, como por exemplo, catalisadores de hidrotratamento (HDT), contendo sulfetos de NiMo ou CoMo, bem como catalisadores de reforma catalítica a base de PtPd. Dentre as propriedades requeridas da alumina e sílica-alumina, como suportes de catalisadores podem citar-se valores de área específica e volume de poros elevado, diâmetro médio de poros ajustável de acordo com o fim ao qual se destinam¹⁰⁸⁻¹¹⁰. A estrutura da superfície da alumina vem sendo estudada há décadas e podem ser encontrados vários artigos recentes sobre o tema¹¹¹⁻¹¹⁸.

A sílica-alumina, usualmente com maior área específica do que a alumina, apresenta acidez de Bronsted, além da acidez de Lewis, e os valores da primeira, atingem um valor máximo para teores de 40 a 60 de sílica em relação à alumina¹¹⁹⁻¹²¹. Encontra aplicação, principalmente como suporte em catalisadores de hidrocraqueamento¹²²⁻¹²⁴.

2.4 HIDROGENAÇÃO DE AROMÁTICOS

Processos catalíticos em meio homogêneo ocorrem em uma única fase contendo o precursor catalítico, substratos e produtos. Nestes, a separação dos produtos da mistura reacional, a recuperação do catalisador, além, muitas vezes, do emprego de solventes orgânicos voláteis são os maiores inconvenientes¹²⁵. Para minimizar estes problemas, reações conduzidas em água, hidrocarbonetos perfluorados¹²⁶, fluídos supercríticos¹²⁷ e líquidos iônicos¹²⁸ como solventes vêm sendo amplamente estudados¹²⁹.

O conceito da catálise bifásica implica em que o catalisador molecular seja solúvel em uma fase (polar, por exemplo) enquanto que os substratos e/ou produtos sejam solúveis em outra fase (apolar, por exemplo). A catálise bifásica se aproveitaria das melhores características da catálise homogênea e heterogênea, exemplificadas na Tabela 2-4.

Tabela 2-4 Principais características dos processos homogêneo e heterogêneo catalisadas por metais de transição, adaptado da referência ¹²⁵.

Características	Homogênea	Heterogênea
Composição do catalisador e natureza dos sítios ativos	Moléculas discretas com sítios catalíticos bem definidos	Entidades moleculares não-discretas e sítios catalíticos não bem definidos
Determinação do mecanismo reacional	Fácil com o emprego de técnicas espectroscópicas	Difícil
Propriedades do catalisador	Facilmente modificáveis, seletivo, baixa estabilidade térmica, atua em condições brandas	Pouco seletivo, termicamente estável
Separação dos produtos e reciclagem do catalisador	Geralmente difícil ou impossível	Geralmente fácil e direto
Problemas difusionais	Usualmente não importantes	Podem ser limitantes
Reprodutibilidade	Elevada	Moderada

A hidrogenação de hidrocarbonetos insaturados como alcenos (olefinas) e arenos (aromáticos) em catalisadores homogêneos dissolvidos em líquidos iônicos acontecem a pressões

moderadas (2,5 MPa), quase sempre à temperatura ambiente. Como exemplo, a reação de hidrogenação de monoaromáticos a cicloalcanos em $[\text{H}_4\text{Ru}_4-(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4][\text{BF}_4]_2$ pode ser conduzida a 6,0 MPa de H_2 e 60°C ¹²⁸. Diferentemente das reações bifásicas em meio aquoso, nas reações conduzidas em líquido iônico como meio reacional não há formação de emulsão, a recuperação e reutilização do catalisador são simples.

Mais recentemente, a hidrogenação de hidrocarbonetos insaturados conduzidas em nanopartículas (NPs) de metal nobre, especialmente Ru¹³⁰, Ir e Rh¹³¹ imobilizados em líquidos iônicos foi conduzida satisfatoriamente em condições brandas, aproximadamente 0,5 MPa e 75°C .

Contudo, os benefícios da catálise bifásica ficam restritos ao universo da química fina¹³² ou da petroquímica, por exemplo, para a obtenção de solventes, onde apenas um conjunto limitado de 1 a 6 compostos estão envolvidos, como na hidrogenação seletiva de butadieno¹³³. Para o tratamento seletivo de frações oriundas do refino de petróleo, a complexidade da composição destas frações impede a utilização de sistemas bifásicos, onde a etapa final de separação de reagentes e produtos seria prejudicada.

No refino de frações de petróleo, a escolha do melhor sistema catalítico depende em parte do objetivo ao qual se destina. Assim, quando o objetivo é o aumento da octanagem na gasolina deseja-se aumentar a fração de naftênicos ou isoparafinas, enquanto que, para o aumento do índice de cetano, não basta apenas conduzir à hidrogenação completa do aromático. Busca-se também hidrogenação com abertura de anel via quebra da ligação C-C¹³⁴.

Em Santikunaporn *et al.*¹³⁵, a melhor opção observada pelos autores para o aumento da octanagem foi um leito composto de Pt sobre zeólita HY e Ir/sílica separados, permitindo melhor controle das funções de isomerização esquelética da Pt/HY com a abertura de anel promovida pelo Ir/sílica. Em Samoila *et al.*¹³⁶, os autores observaram que o catalisador de Ir suportado em alumina foi o mais ativo na reação de hidrogenólise de metilciclopenteno, produzindo apenas produtos C6 e praticamente nada de C1 a C5, seguido do catalisador de Rh suportado em alumina. O catalisador bimetálico de PtRh alcançou atividade e seletividade semelhante à observada no catalisador de Ir. Contrariamente, para Dokjampa *et al.*¹³⁷, o catalisador de Ir suportado em alumina foi menos seletivo que o catalisador de Ir suportado em sílica, gerando mais produtos de hidrogenólise secundária na hidrogenação de 1,3 dimetil cicloexeno. Estes catalisadores dopados com Ni foram mais apropriados para produzir uma gasolina de alta octanagem, gerando menos hidrocarbonetos leves.

Para Nylén *et al.*^{138, 139} a melhor seleção para aumento do índice de cetano foi para o catalisador de PtIr suportado em óxido de cério. Os teores de metal, contudo, foram significativamente altos e as condições operacionais para tratamento do LCO (*light cycle oil*) foram de 4,0 MPa e mais de 300 °C. Rodriguez-Castelón *et al.*¹⁴⁰ observaram a seguinte ordem na conversão para a hidrogenação da tetralina: Pt > Pd > Rh, quando suportada em sílica dopada com 5 % de zircônia correlacionando com o aumento da densidade eletrônica no nível de Fermi. O catalisador bimetálico neste caso apresentou atividade intermediária entre a dos metais puros.

Do *et al.*¹⁴¹ apontam para a importância do suporte no mecanismo das reações de hidrogenólise. Assim, observaram que Ir suportado em sílica passaria por mecanismo tipo dicarbeno com quebra da ligação C-C em um carbono não substituído, conduzindo à obtenção de produtos para o aumento da octanagem, enquanto o catalisador de Ir suportado em alumina passaria por um mecanismo com adsorção intermediária de uma olefina para depois ocorrer a quebra da ligação C-C em uma posição substituída, conduzindo a produtos com aumento do índice de cetano. O estudo foi elaborado nas reações de hidrogenólise com abertura de anel em 1,2 e 1,3 dimetil cicloexano e catalisadores de Ir suportados em alumina, titânia e sílica.

Para o tratamento de óleo diesel e LCO Fujikawa *et al.*¹⁴² avaliaram um conjunto de catalisadores de Pd e Pt suportados em alumina e sílica-alumina, além de bimetálicas de PtPd, PtRe, PtSn, PtIr, PtGe, PtMo e PtNi. O catalisador de Pt/sílica-alumina foi mais ativo que Pt/alumina na hidrogenação de aromáticos a 300°C e 4,9 MPa, sendo o teor de aromáticos acompanhado por HPLC. Nos catalisadores bimetálicos a PtPd suportada em sílica-alumina foi a mais ativa da série, todos os outros catalisadores bimetálicos apresentaram atividade igual ou menor que o catalisador de Pt/sílica-alumina, contendo 0,5% de metal nobre. Observaram ainda que para o catalisador de PtPd a melhor composição foi 0,5% de Pt e 1% de Pd adicionados simultaneamente ao suporte na etapa de preparo.

Jacquin *et al.*¹⁴³ avaliaram a atividade de catalisadores de Rh, Ir, Pt e Ru na reação de hidrogenação de naftaleno a 200 e 300°C, à pressão atmosférica. Os precursores catalíticos foram adicionados durante a etapa de síntese do aluminossilicato microporoso. Os resultados indicam que as nanopartículas devem migrar para a superfície do suporte, uma vez que tinham tamanho pelo menos duas vezes superior ao tamanho de poros do mesmo. Na avaliação a 200°C os catalisadores apresentaram conversões superiores a 95% e, enquanto os catalisadores de Rh e Ru foram seletivos à formação de tetralina (97%), o de Ir foi 83% de tetralina e o catalisador de Pt produziu 97,4 % de decalina. Em nenhum deles foi observado produto de abertura de anel. Por analogia com outros autores, propõem que nos catalisadores de Rh, Ru e Pd o naftaleno sofre

hidrogenação por um mecanismo de coordenação η^2 da ligação $-C=C-$ com o catalisador, ao passo que na Pt seria mais por mecanismo π -stacking.

Du *et al.*¹⁴⁴ apresentam extensiva revisão sobre os mecanismos envolvidos nas reações de hidrogenação com abertura de anel.

2.5 NANOPARTÍCULAS DE METAL NOBRE EM LÍQUIDO IÔNICO

Em boa parte dos artigos da seção anterior não há referência ao tamanho das nanopartículas de metal nobre. Contudo, o tamanho e dispersão das nanopartículas são variáveis importantes associadas à atividade destes catalisadores. Além disso, no decorrer do tempo de vida do catalisador este sofre envelhecimento e desativação, associados normalmente a processos de sinterização, envenenamento ou bloqueio do sítio catalítico¹⁴⁵. Os processos de sinterização se dão principalmente por migração atômica ou migração dos cristalitos, conduzindo com o tempo à coalescência das nanopartículas e, em consequência, à perda de atividade¹⁴⁶. Uma alternativa para contornar este problema pode ser encontrada na obtenção de ligas metálicas, com a introdução de um segundo metal de ponto de fusão mais elevado, ou na modificação da interface metal-suporte ou mesmo pela utilização de suportes nanoestruturados¹⁴⁶.

No catalisador heterogêneo uma parte significativa das partículas do catalisador de metal nobre estão interagindo diretamente com o suporte e, portanto, oferecendo uma fração menor de sítios para reação. Assim, a proposta apresentada por vários autores de imobilizar nanopartículas no seio de um líquido iônico e assim oferecer-lhes um suporte com maior número de graus de liberdade parece interessante. Neste sentido o líquido iônico pode atuar como agente de estabilização modificando a interface metal suporte^{147, 148}. O arranjo 3D dos líquidos iônicos derivados de alquil imidazólios, onde os cátions e ânions se arranjam formando canais com os ânions ao centro destes túneis (Figura 2-5) permite a estabilização estérica e eletrostática de nanopartículas neste meio (Figura 2-6).

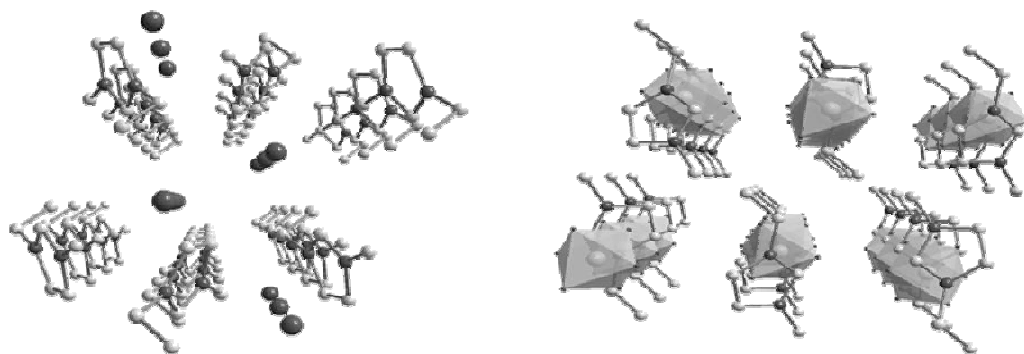


Figura 2-5 Estruturas tridimensional dos líquidos iônicos conforme ref.³.

Poucos são os trabalhos focados em nanopartículas de Rh, Pd, Pt, ou Ir em líquido iônico imobilizado, com o objetivo específico de hidrogenar aromáticos. Alguns artigos avaliam a hidrogenação de aromáticos contendo heteroátomos, olefinas ou eventualmente cicloalcanos ou aldeídos α , β insaturados^{99, 100, 149}. Nos artigos abordando líquido iônico imobilizado em uma matriz sólida, o catalisador é preferencialmente um catalisador homogêneo, isto é, um complexo organometálico com ou sem ligantes^{38 48, 150}.

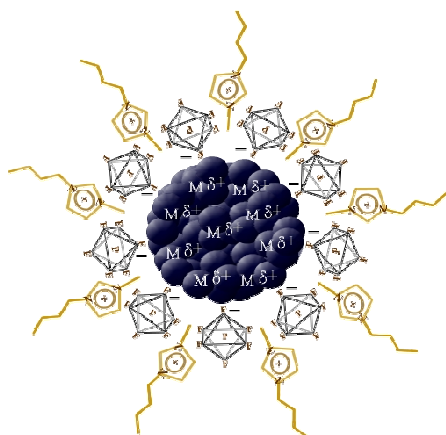


Figura 2-6 Interação das NPs metálicas com os agregados supramoleculares do líquido iônico.

A reação de hidrogenação de cinamaldeído em tolueno foi conduzida satisfatoriamente em catalisador de Pd em líquido iônico ([bmim][NTf2] imobilizado em xerogel de sílica. A reação foi conduzida a 1MPa e 80°C. Interessante observar que os autores afirmam ter removido o líquido iônico por tratamento com dimetilformamida em refluxo e que uma lavagem com ácido nítrico do catalisador foi suficiente para remover as nanopartículas de Pd observadas por microscopia eletrônica de transmissão (MET)¹⁵¹.

Zhao *et al.*¹⁵² prepararam catalisadores de Rh, a partir do RhCl_3 , em uma matriz polimérica contendo líquido iônico copolimerizado na matriz ([bmim][Cl] e [bmim][Br]) e, como solvente,

o líquido iônico ([bmim][BF₄]). Como se pode observar na Tabela 2-5 os valores de atividade expressos por TOF caem pela metade para a hidrogenação dos xilenos e isobutil-benzeno. Resultados semelhantes já haviam sido observados para o catalisador de Ir e Rh¹⁵³ dispersos em líquido iônico (Tabela 2-6), obtendo-se, contudo, atividades de 2 a 10 vezes menores. Desconsiderando pequenas diferenças entre os trabalhos nos dois grupos, estes resultados constituem forte indicativo das vantagens de imobilizar o líquido iônico em uma matriz sólida.

Para Miao *et al.*⁸¹, nanopartículas de Rh em líquido iônico imobilizado em argila tipo atapulgita foram efetivos na hidrogenação de cicloexeno à temperatura ambiente e pressão de 0,3 MPa de H₂. Com uma relação substrato/Rh de 15.000 os autores obtiveram um valor médio de TOF de 2.500 h⁻¹. Enquanto isso, o catalisador de Ru em líquido iônico imobilizado em argila catiônica, tipo montmorilonita, mostrou-se efetivo para a hidrogenação de benzeno⁸².

Gelesky *et al.*¹⁵⁴ obtiveram catalisador de Rh imobilizado em sílica obtida por sol-gel, em meio ácido e básico. O catalisador de Rh em líquido iônico imobilizado em sílica, obtida em pH ácido, mostrou o melhor desempenho na reação de hidrogenação de cicloexeno, quando comparado às nanopartículas de Rh em líquido iônico.

Na maioria dos trabalhos na literatura não se encontra uma avaliação mais profunda sobre o efeito do suporte, embora alguns autores tenham observado diferenças significativas para o sistema catalítico líquido iônico e catalisador em função do suporte.¹⁵⁰

Tabela 2-5 Hidrogenação de aromáticos com NPs de Rh em líquido iônico imobilizado em matriz polimérica.¹⁵²

Substrato	Conversão (%)	Produto1 (%)	Produto2 (%)	Produto3 (%)	TOF (h ⁻¹)			
Benzeno	96	CyC6	100		160			
Tolueno	95	Me-CyC6	>99		158			
etil-benzeno	82	Et-CyC6	>99		137			
propil-benzeno	22	Pr-benzeno	81	Pr- CyC6=	19	130		
isobutil-benzeno	37	iBu-CyC6	62	iBu- CyC6=	38	62		
o-xileno	33	1,2 DMe-CyC6	68	1,2 DMe- CyC6-1=	16	1,2 DMe- CyC6-2=	16	55
m-xileno	42	1,3 DMe-CyC6	88	1,3 DMe- CyC6-1=	6	1,3 DMe- CyC6-2=	6	70
p-xileno	41	1,4 DMe-CyC6	90	1,4 DMe- CyC6-1=	10			68

Condições: 1.6×10^{-3} mol Rh em 6 mL [bmim][BF₄], [S]/[Rh] = 2.000, 4 MPa H₂, 75°C, agitado a 800 min⁻¹ por 12 h.
LI-copolímero/Rh = 5:1 (mol/mol).

TOF = moles de substrato por mol de metal por hora, para as primeiras 10h

Tabela 2-6 Hidrogenação de HCs com NPs de Ir, Rh, Pt e Pd em líquido iônico.

NPs	Substrato	Conversão (%)	Produto (%)	[areno]/[M]	t (h)	TOF (h ⁻¹)	Ref.
Ir	benzeno	100		500	10	50	153
Ir	benzeno	100	cicloexano	1200	14	85	153
Ir	tolueno	93	metil-cicloexano	1200	25	44	153
Ir	p-xileno	86	1,4 dimetilcicloexano	500	18	24	153
Rh	benzeno	100		250	22	11	153, 155 ^c
Rh	p-xileno ^a	26	1,4 dimetilcicloexano	250	12	5	153
Rh	cicloexeno	100		250 ^b	2	125	155 ^c
Rh	benzeno	100		250 ^b	10	25	155 ^c
Pt	benzeno	2		250 ^b	1	5	155 ^c
Pt	benzeno	46		250	10	11	156
Pd	cicloexeno	100		250	1	250	155 ^c
Pd	cicloexeno	100		500	5	100	

Condições: $2,6 \times 10^{-5}$ mol de Ir e 1×10^{-4} mol Rh em 1mL de [bmim][PF₆], [S]/[Rh] = variável conforme tabela, 0,4 MPa H₂, 75°C, ^a avaliado a 5 MPa, 75°C, ^b avaliados a 0,1 MPa de H₂ e 40°C, ^c as NPs de Rh, Pt e Pd imobilizadas em PVP e diluídas em [bmim][PF₆].

2.6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Consorti, C. S.; de Souza, R. F.; Dupont, J.; Suarez, P. A. Z., *Quim. Nova* **2001**, *24*, 830.
2. Wilkes, J. S.; Wasserscheid, P.; Welton, T., *Ionic Liquids in Synthesis*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2008.
3. Dupont, J.; Scholten, J. D., *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1780.
4. Bonhôte, P.; Dias, A.-P.; Papageorgiou, N.; Kalyanasundaram, K.; Grätzel, M., *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1168.
5. Welton, T., *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2071.
6. Weingärtner, H., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 654.
7. Fredlake, C. P.; Crosthwaite, J. M.; Hert, D. G.; Aki, S. N. V. K.; Brennecke, J. F., *J. Chem. Eng. Data* **2004**, *49*, 954.
8. Tokuda, H.; Hayamizu, K.; Ishii, K.; Susan, M. A. B. H.; Watanabe, M., *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 16593.
9. Kamimura, H.; Chiba, T.; Kubo, T.; Nanao, H.; Minami, I.; Mori, S., *J. Japan. Soc. Trib.* **2006**, *51*, 826.
10. Holbrey, J. D.; Rogers, R. D.; Mantz, R. A.; Trulove, P. C.; Cocalia, V. A.; Visser, A. E.; Anderson, J. L.; Anthony, J. L.; Brennecke, J. F.; Maginn, E. J.; Welton, T.; Mantz, R. A., *Physicochemical Properties*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2008.
11. Nieto de Castro, C. A.; Lourenço, M. J. V.; Ribeiro, A. P. C.; Langa, E.; Vieira, S. I. C.; Goodrich, P.; Hardacre, C., *J. Chem. Eng. Data* **2009**, *55*, 653.
12. de Castro, C. A. N., *J. Mol. Liq.* **2010**, *156*, 10.
13. de Castro, C. A. N.; Lourenço, M. J. V.; Ribeiro, A. P. C.; Langa, E.; Vieira, S. I. C.; Goodrich, P.; Hardacre, C., *J. Chem. Eng. Data* **2010**, *55*, 653.
14. Zheng, W.; Mohammed, A.; Hines Jr, L. G.; Xiao, D.; Martinez, O. J.; Bartsch, R. A.; Simon, S. L.; Russina, O.; Triolo, A.; Quitevis, E. L., *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 6572.
15. Bankmann, D.; Giernoth, R., *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **2007**, *51*, 63.
16. Gale, R. J.; Gilbert, B.; Osteryoung, R. A., *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 2728.

17. Xu, K.; Zhang, S.; Angell, C. A., *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, 3548.
18. Olivier, H., *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1999**, *146*, 285.
19. Xiao, Y.; Malhotra, S. V., *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, *230*, 129.
20. Lissner, E.; Souza, Wladimir F. d.; Ferrera, B.; Dupont, J., *ChemSusChem* **2009**, *2*, 962.
21. Olivier-Bourbigou, H.; Magna, L., *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2002**, *182-183*, 419.
22. Ionic Liquids. In *ChemFiles*, Sigma-Aldrich, Ed. Aldrich Chemical Co., Inc.: Milwaukee, USA, 2006; Vol. 6 (9).
23. Stark, A.; Ondruschka, B., Enabling Technologies - Ionic Liquids In *ChemFiles*, Sigma-Aldrich, Ed. Aldrich Chemical Co., Inc.: Milwaukee, USA., 2005; Vol. 5(6).
24. Valkenberg, M. H.; deCastro, C.; Hölderich, W. F., *Topics in Catalysis* **2000**, *14*, 139.
25. Valkenberg, M. H.; deCastro, C.; Hölderich, W. F., *Applied Catalysis A: General* **2001**, *215*, 185.
26. Fraile, J. M.; García, J. I.; Mayoral, J. A., *Chem. Rev.* **2008**, *109*, 360.
27. Baudoux, J.; Perrigaud, K.; Madec, P.-J.; Gaumont, A.-C.; Dez, I., *Green Chem.* **2007**, *9*, 1346.
28. Riisager, A.; Fehrmann, R.; Flicker, S.; van Hal, R.; Haumann, M.; Wasserscheid, P., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 815.
29. Mäki-Arvela, P.; Mikkola, J.-P.; Virtanen, P.; Karhu, H.; Salmi, T.; Murzin, D. Y., *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2006**, *162*, 87.
30. Park, Y.-I.; Kim, B.-S.; Byun, Y.-H.; Lee, S.-H.; Lee, E.-W.; Lee, J.-M., *Desalination* **2009**, *236*, 342.
31. Lozano, P.; Garcia-Verdugo, E.; Karbass, N.; Montague, K.; De Diego, T.; Burguete, M. I.; Luis, S. V., *Green Chem.* **2010**, *12*, 1803.
32. Gu, Y.; Li, G., *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 817.
33. Miao, W.; Chan, T. H., *Acc. Chem. Res.* **2006**, *39*, 897.
34. Valkenberg, M. H.; deCastro, C.; Hölderich, W. F., *Top. Catal.* **2001**, *14*, 139.
35. Hölderich, W. F.; deCastro, C.; Valkenberg, M. H., *Green Chem.* **2002**, *4*, 88.

36. Sauvage, E.; Valkenberg, M. H.; Castro-Moreira, C. P. D.; Hoelderich, W. F., PLC, I. C. I., **US6969693**, Nov 29, 2005, 2002.
37. Mehnert, C. P., *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 50.
38. Mehnert, C. P.; Mozeleski, E. J.; Cook, R. A., *Chem. Commun.* **2002**, 3010.
39. Mehnert, C. P.; Cook, R. A.; Dispenziere, N. C.; Afeworki, M., *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12932.
40. Haber, J.; Block, J. H.; Delmon, B., *Pure & Appl. Chem.* **1995**, *67*, 1257.
41. Kuhlmann, E.; Haumann, M.; Jess, A.; Seeberger, A.; Wasserscheid, P., *ChemSusChem* **2009**, *2*, 969.
42. Ding, K.; Yang, G., *Electrochim. Acta* **2010**, *55*, 2319.
43. Brinker, C. J.; Smith, D. M.; Deshpande, R.; Davis, P. M.; Hietala, S.; Frye, G. C.; Ashley, C. S.; Assink, R. A., *Catal. Today* **1992**, *14*, 155.
44. Le Bideau, J.; Gaveau, P.; Bellayer, S.; Neouze, M. A.; Vioux, A., *PCCP* **2007**, *9*, 5419.
45. Ek, S.; Root, A.; Peussa, M.; Niinistö, L., *Thermochim. Acta* **2001**, *379*, 201.
46. Mehnert, C. P.; Cook, R. A.; Mozeleski, E., *Chem. Commun.* **2002**, *24*, 3010.
47. Hölderich, W. F.; deCastro, C.; Valkenberg, M. H., *Green Chem.* **2002**, *4*, 88.
48. Ruta, M.; Yuranov, I.; Dyson, P. J.; Laurenczy, G.; Kiwi-Minsker, L., *J. Catal.* **2007**, *247*, 269.
49. Paun, C.; Stere, C.; Coman, S. M.; Parvulescu, V. I.; Goodrich, P.; Hardacre, C., *Catal. Today* **2008**, *131*, 98.
50. Kumar, P.; Vermeiren, W.; Dath, J. P.; Hoelderich, W. F., *Appl. Catal., A* **2006**, *304*, 131.
51. Romanos, G. E.; Vangeli, O. C.; Stefanopoulos, K. L.; Kouvelos, E. P.; Papageorgiou, S. K.; Favvas, E. P.; Kanellopoulos, N. K., *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, *120*, 53.
52. Park, S.-W.; Han, L.; Park, D.-W., *Energy Environ. Sci.* **2009**, *2*, 1286.
53. Li, M.; Pham, P. J.; Wang, T.; Pittman Jr, C. U.; Li, T., *Sep. Purif. Technol.* **2009**, *66*, 1.
54. Liu, Y.; Sun, X.; Luo, F.; Chen, J., *Anal. Chim. Acta* **2007**, *604*, 107.
55. Li, Z.; Yu, L.; Zheng, L.; Li, N.; Han, S.; Li, G., *J. Dispersion Sci. Technol.* **2008**, *29*, 1029

56. Li, M.; Pham, P. J.; Pittman Jr, C. U.; Li, T., *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, *117*, 436.
57. Liu, Y.; Wang, M.; Li, Z.; Liu, H.; He, P.; Li, J., *Langmuir* **2005**, *21*, 1618.
58. Vioux, A.; Viau, L.; Volland, S.; Le Bideau, J., *C. R. Chimie* **2010**, *13*, 242.
59. Néouze, M.-A.; Bideau, J. L.; Gaveau, P.; Bellayer, S.; Vioux, A., *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 3931.
60. Zhang, J.; Zhang, Q.; Li, X.; Liu, S.; Ma, Y.; Shi, F.; Deng, Y., *PCCP* **2010**, *12*, 1971.
61. Shi, F.; Deng, Y., *Spectrochim. Acta, Part A* **2005**, *62*, 239.
62. Karout, A.; Pierre, A. C., *J. Non-Cryst. Solids* **2007**, *353*, 2900.
63. Klingshirn, M. A.; Spear, S. K.; Holbrey, J. D.; Rogers, R. D., *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 5174.
64. Werner, S.; Szesni, N.; Bittermann, A.; Schneider, M. J.; Harter, P.; Haumann, M.; Wasserscheid, P., *Appl. Catal., A* **2010**, *377*, 70.
65. Amarasekara, A. S.; Owereh, O. S., *Catal. Commun.* **2010**, *11*, 1072.
66. Zhao, M.; Zheng, L.; Bai, X.; Li, N.; Yu, L., *Colloids Surf., A* **2009**, *346*, 229.
67. Karout, A.; Pierre, A., *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2009**, *49*, 364.
68. Donato, R.; Migliorini, M.; Benvegnú, M.; Stracke, M.; Gelesky, M.; Pavan, F.; Schrekker, C.; Benvenuti, E.; Dupont, J.; Schrekker, H., *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2009**, *49*, 71.
69. Sel, O.; Sallard, S.; Brezesinski, T.; Rathousky, J.; Dunphy, D. R.; Collord, A.; Smarsly, B. M., *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 3241.
70. Lemus, J.; Palomar, J.; Gilarranz, M. A.; Rodriguez, J. J., *Adsorption* **2011**, *17*, 561.
71. Rodriguez-Perez, L.; Coppel, Y.; Favier, I.; Teuma, E.; Serp, P.; Gomez, M., *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 7565.
72. Kohler, F.; Roth, D.; Wasserscheid, P.; Haumann, M., *Green Chem.* **2010**, *12*, 979.
73. Farag, H.; Al Zoubi, M.; Endres, F., *J. Mater. Sci.* **2009**, *44*, 122.
74. Farag, H. K.; Endres, F., *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 442.

75. Olivier-Bourbigou, H.; Lecoq, V.; Masakazu Anpo, M. O.; Hiromi, Y., *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2003**, *145*, 55.
76. Kaper, H.; Sallard, S.; Djerdj, I.; Antonietti, M.; Smarsly, B. M., *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 3502.
77. Al Zoubi, M.; Farag, H. K.; Endres, F., *Aust. J. Chem.* **2008**, *61*, 704.
78. Farag, H. K.; Hegab, K. H.; Zein El Abedin, S., *J. Mater. Sci.* **2011**, *46*, 3330.
79. Gorman-Lewis, D. J.; Fein, J. B., *Environ. Sci. Technol.* **2004**, *38*, 2491.
80. Letaief, S.; Elbokl, T. A.; Detellier, C., *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, *302*, 254.
81. Miao, S.; Liu, Z.; Zhang, Z.; Han, B.; Miao, Z.; Ding, K.; An, G., *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 2185.
82. Miao, S.; Liu, Z.; Han, B.; Huang, J.; Sun, Z.; Zhang, J.; Jiang, T., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 266.
83. Jin, M.-J.; Taher, A.; Kang, H.-J.; Choi, M.; Ryoo, R., *Green Chem.* **2009**, *11*, 309.
84. Cooper, E. R.; Andrews, C. D.; Wheatley, P. S.; Webb, P. B.; Wormald, P.; Morris, R. E., *Nature* **2004**, *430*, 1012.
85. Sirotnin, S.; Moskovskaya, I.; Kolyagin, Y.; Yatsenko, A.; Romanovsky, B., *Russ. J. Phys. Chem.* **2011**, *85*, 390.
86. Timerbulatova, M.; Moskovskaya, I.; Romanovsky, B.; Yatsenko, A., *Pet. Chem.* **2009**, *49*, 7.
87. Ren, J.; Wang, S.; Cheng, W.; Sun, J.; Zhang, S.; Wang, R., *Chin. J. Chem. Eng.* **2009**, *60*, 1471.
88. Petre, A. L.; Hoelderich, W. F.; Gorbaty, M. L., *Appl. Catal., A* **2009**, *363*, 100.
89. Yang, Y.; Deng, C.; Yuan, Y., *J. Catal.* **2005**, *232*, 108.
90. Bordoloi, A.; Sahoo, S.; Lefebvre, F.; Halligudi, S. B., *J. Catal.* **2008**, *259*, 232.
91. Yuan, J.; Schlaad, H.; Giordano, C.; Antonietti, M., *Eur. Polym. J.* **2011**, *47*, 772.
92. Knapp, R.; Wyrzgol, S. A.; Reichelt, M.; Hammer, T.; Morgner, H.; Müller, T. E.; Lercher, J. A., *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 13722.
93. Mu, X.-d.; Meng, J.-q.; Li, Z.-C.; Kou, Y., *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9694.

94. Gonzalez, S.; Sauvant-Moynot, V. r.; Vallet, J.; Grenier, J., IFP, **WO10037918**, 2011.
95. Xie, L. L.; Favre-Reguillon, A.; Wang, X. X.; Fu, X.; Vrinat, M.; Lemaire, M., *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48*, 3973.
96. Gelesky, M. A.; Scheeren, C. W.; Foppa, L.; Pavan, F. A.; Dias, S. L. P.; Dupont, J., *Biomacromolecules* **2009**, *10*, 1888.
97. Ruta, M.; Laurencyzy, G.; Dyson, P. J.; Kiwi-Minsker, L., *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 17814.
98. Chun, Y. S.; Shin, J. Y.; Song, C. E.; Lee, S.-g., *Chem. Commun.* **2008**, 942.
99. Virtanen, P.; Mikkola, J.-P.; Toukoniitty, E.; Karhu, H.; Kordas, K.; Eranen, K.; Warna, J.; Salmi, T., *Catalysis Today* **2009**, *147*, S144.
100. Mikkola, J.-P. T.; Virtanen, P. P.; Kordás, K.; Karhu, H.; Salmi, T. O., *Appl. Catal., A* **2007**, *328*, 68.
101. Almarri, M.; Ma, X.; Song, C., *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48*, 951.
102. Qingxin, M.; Liu, Y.; He, H., *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 6630.
103. Fleming, H. L., *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1999**, *120 A*, 561.
104. Zagoruiko, A. N.; Shinkarev, V. V.; Vanag, S. V.; Bukhtiyarova, G. A., *Catalysis in Industry* **2010**, *2*, 343.
105. Platonov, O. I.; Ryabko, A. G.; Tsemekhman, L. S., *Russ. J. Appl. Chem.* **2004**, *77*, 1308.
106. Larraz, R., *Chem. Eng. J.* **2002**, *86*, 309.
107. Clark, P. D.; Dowling, N. I.; Huang, M., *Appl. Catal., B* **2001**, *31*, 107.
108. Faye, P.; Payen, E.; Bougeard, D., *J. Catal.* **1998**, *179*, 560.
109. Breyse, M.; Afanasiev, P.; Geantet, C.; Vrinat, M., *Catal. Today* **2003**, *86*, 5.
110. Ramirez, J.; Sanchez-Minero, F., *Catal. Today* **2008**, *130*, 267.
111. Digne, M.; Sautet, P.; Raybaud, P.; Euzen, P.; Toulhoat, H., *J. Catal.* **2002**, *211*, 1.
112. Paglia, G.; Rohl, A. L.; Buckley, C. E.; Gale, J. D., *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **2005**, *71*, 1.
113. Paglia, G.; Buckley, C. E.; Udovic, T. J.; Rohl, A. L.; Jones, F.; Maitland, C. F.; Connolly, J., *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 1914.

114. Paglia, G.; Buckley, C. E.; Rohl, A. L.; Hart, R. D.; Winter, K.; Studer, A. J.; Hunter, B. A.; Hanna, J. V., *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 220.
115. Ferreira, A. R.; Martins, M. J. F.; Konstantinova, E.; Capaz, R. B.; Souza, W. F.; Chiaro, S. S. X.; Leitão, A. A., *J. Solid State Chem.* **2011**, *184*, 1105.
116. Rinaldi, R.; Fujiwara, F. Y.; Schuchardt, U., *Appl. Catal., A* **2006**, *315*, 44.
117. Rinaldi, R.; Fujiwara, F. Y.; Hölterich, W.; Schuchardt, U., *J. Catal.* **2006**, *244*, 92.
118. Rinaldi, R.; Schuchardt, U., *J. Catal.* **2004**, *227*, 109.
119. Xu, B.; Sievers, C.; Lercher, J. A.; Van Veen, J. A. R.; Giltay, P.; Prins, R.; Van Bokhoven, J. A., *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 12075.
120. Abdallah, C.; Hamid, S.; André, A., *Int. J. Nanosci.* **2010**, *9*, 571.
121. Poduval, D. G.; Van Veen, J. A. R.; Rigutto, M. S.; Hensen, E. J. M., *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 3466.
122. Rezgui, Y.; Guemini, M., *Appl. Catal., A* **2005**, *282*, 45.
123. Ali, M. A.; Tatsumi, T.; Masuda, T., *Appl. Catal., A* **2002**, *233*, 77.
124. Burnens, G.; Bouchy, C.; Guillon, E.; Martens, J. A., *J. Catal.* **2011**, *282*, 145.
125. Dupont, J., *Quim. Nova* **2000**, *23*, 825.
126. Knochel, P.; Betzemeier, B., Perfluorinated Solvents - a Novel Reaction Medium in Organic Chemistry. In *Modern Solvents in Organic Synthesis*, Springer Berlin/Heidelberg: 1999; Vol. 206, pp 60.
127. Hope, E. G.; Abbott, A. P.; Davies, D. L.; Solan, G. A.; Stuart, A. M.; Robert, H. C.; Mingos, D. M. P., Green Organometallic Chemistry. In *Comprehensive Organometallic Chemistry III*, Elsevier: Oxford, 2007; pp 837.
128. Dupont, J.; de Souza, R. F.; Suarez, P. A. Z., *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3667.
129. Dyson, P. J., *Dalton Trans.* **2003**, 2964.
130. Silveira, E. T. Síntese, caracterização e aplicação catalítica de nanopartículas de rutênio “suportadas” em líquidos iônicos. UFRGS, Porto Alegre, 2005.
131. Gledison S. Fonseca; Edson T. Silveira; Marcos A. Gelesky; Dupont, J., *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 847.

132. Hugl, H.; Nobis, M., *Top. Org. Chem.* **2008**, 23, 1.
133. Consorti, C. S.; Umpierre, A. P.; Souza, R. F. d.; Dupont, J.; Suarez, P. A. Z., *J. Braz. Chem. Soc.* **2003**, 14.
134. Santana, R. C.; Do, P. T.; Santikunaporn, M.; Alvarez, W. E.; Taylor, J. D.; Sughrue, E. L.; Resasco, D. E., *Fuel* **2006**, 85, 643.
135. Santikunaporn, M.; Alvarez, W. E.; Resasco, D. E., *Appl. Catal., A* **2007**, 325, 175.
136. Samoila, P.; Boutzeloit, M.; Especel, C.; Epron, F.; Marécot, P., *Appl. Catal., A* **2009**, 369, 104.
137. Dokjampa, S.; Rirksomboon, T.; Phuong, D. T. M.; Resasco, D. E., *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, 274, 231.
138. Nylén, U.; Sassu, L.; Melis, S.; Järås, S.; Boutonnet, M., *Appl. Catal., A* **2006**, 299, 1.
139. Nylén, U.; Pawelec, B.; Boutonnet, M.; Fierro, J. L. G., *Appl. Catal., A* **2006**, 299, 14.
140. Rodríguez-Castellón, E.; Mérida-Robles, J.; Díaz, L.; Maireles-Torres, P.; Jones, D. J.; Rozière, J.; Jiménez-López, A., *Appl. Catal., A* **2004**, 260, 9.
141. Do, P. T.; Alvarez, W. E.; Resasco, D. E., *J. Catal.* **2006**, 238, 477.
142. Fujikawa, T.; Idei, K.; Ebihara, T.; Mizuguchi, H.; Usui, K., *Appl. Catal., A* **2000**, 192, 253.
143. Jacquin, M.; Jones, D. J.; Rozière, J.; Albertazzi, S.; Vaccari, A.; Lenarda, M.; Storaro, L.; Ganzerla, R., *Appl. Catal., A* **2003**, 251, 131.
144. Du, H.; Fairbridge, C.; Yang, H.; Ring, Z., *Appl. Catal., A* **2005**, 294, 1.
145. Forzatti, P.; Lietti, L., *Catal. Today* **1999**, 52, 165.
146. Cao, A.; Lu, R.; Vesper, G., *PCCP* **2010**, 12, 13499.
147. Dupont, J.; Suarez, P. A. Z., *PCCP* **2006**, 8, 2441.
148. Favier, I.; Teuma, E.; Gómez, M., *C. R. Chimie* **2009**, 12, 533.
149. Virtanen, P.; Karhu, H.; Toth, G.; Kordas, K.; Mikkola, J.-P., *J. Catal.* **2009**, 263, 209.
150. Lou, L.-L.; Peng, X.; Yu, K.; Liu, S., *Catal. Commun.* **2008**, 9, 1891.
151. Anderson, K.; Cortiñas Fernández, S.; Hardacre, C.; Marr, P. C., *Inorg. Chem. Commun.* **2004**, 7, 73.

152. Zhao, C.; Wang, H.-z.; Yan, N.; Xiao, C.-x.; Mu, X.-d.; Dyson, P. J.; Kou, Y., *J. Catal.* **2007**, *250*, 33.
153. Fonseca, G. S.; Umpierre, A. P.; Fichtner, P. F. P.; Teixeira, S. R.; Dupont, J., *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 3263.
154. Gelesky, M. A.; Chiaro, S. S. X.; Pavan, F. A.; Santos, J. H. Z. d.; Dupont, J., *Dalton Trans.* **2007**, *47*, 5549.
155. Mu, X.-d.; Evans, D. G.; Kou, Y., *Catal. Lett.* **2004**, *97*, 151.
156. Scheeren, C. W.; Machado, G.; Dupont, J.; Fichtner, P. F. P.; Texeira, S. r. R., *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 4738.

OBJETIVO E ESTRATÉGIA DO TRABALHO

3 OBJETIVO E ESTRATÉGIA DE TRABALHO

Na obtenção de nanopartículas de metal nobre em suportes contendo líquido iônico imobilizado este trabalho buscou responder a algumas questões, como por exemplo:

- i. Qual o líquido iônico mais apropriado na obtenção das nanopartículas?
- ii. Qual o papel da interação do suporte e líquido iônico sobre as nanopartículas?
- iii. Qual a importância na ordem de adição do líquido iônico e do precursor metálico?
- iv. Qual o efeito do precursor na obtenção de nanopartículas de metal nobre em líquido iônico, em relação à dispersão e atividade?
- v. É possível redispersar nanopartículas metálicas obtidas em líquido iônico, no seio do suporte contendo também líquido iônico?

Para tentar responder a estas perguntas foram realizados preparos que permitam elucidar estas diferenças.

3.1 SELEÇÃO DOS SUPORTES PARA IMOBILIZAÇÃO DE LI

Uma das características básicas de materiais para servirem de suportes para catalisadores é a estabilidade térmica e química, além de propriedades texturais como elevada área específica. Em especial no caso de nanopartículas (NPs) de metal nobre, a acidez do suporte pode favorecer tanto a atividade de hidrogenação como a tolerância a compostos sulfurados. Um dos objetivos do trabalho foi verificar o comportamento de suportes com diferentes características na impregnação de líquidos iônicos. Dessa forma, foram inicialmente selecionados materiais com características ácidas como a zeólita Y, sílica-alumina e argila ácidas e com características básicas como a hidrotalcita ou intermediárias como a alumina. Nestes testes, observaram-se as propriedades texturais dos suportes, o ambiente químico dos suportes e do líquido iônico e a estabilidade química através das análises texturais e de TG. Os resultados preliminares, utilizando análise térmica e as propriedades texturais indicaram que a zeólita e as argilas sofriam alterações significativas, como perda de área específica e geração de produtos de decomposição do líquido iônico a baixas temperaturas, razão pela qual a obtenção dos catalisadores foi conduzida apenas com a alumina e a sílica-alumina.

O objetivo deste trabalho foi caracterizar e avaliar a atividade catalítica de nanopartículas (NPs) de Pd, Pt, e Rh em uma matriz mesoporosa contendo líquido iônico imobilizado. Para atender a esta proposta foram primeiramente consideradas três formas diferentes de imobilização do líquido iônico: Estratégia-1 por impregnação (Figura 3-1), Estratégia-2 por silanização do suporte através da fração catiônica do líquido iônico (Figura 3-2), Estratégia-3 pela obtenção de alumina pelo método sol-gel onde o líquido iônico puro é adicionado durante a etapa de gelificação (Figura 3-3). Sobre estes suportes, foram depositados os metais nobres através de métodos convencionais. Foram também preparados catalisadores de metal nobre sobre suportes sem líquido iônico, utilizados como referência no estudo.

As NPs foram obtidas pela redução dos precursores metálicos diluídos no líquido iônico e adicionados por um das três estratégias.

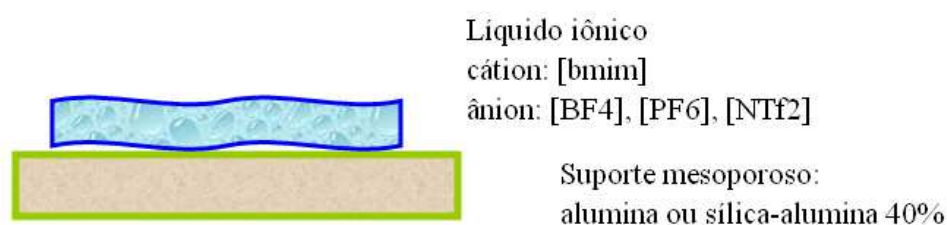


Figura 3-1 Imobilização por impregnação de líquido iônico em suporte poroso – Estratégia-1.

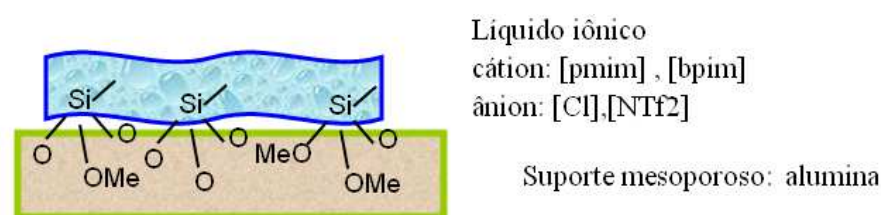


Figura 3-2 Imobilização do líquido iônico no suporte pela silanização do suporte a partir do cátion do líquido iônico – Estratégia-2.

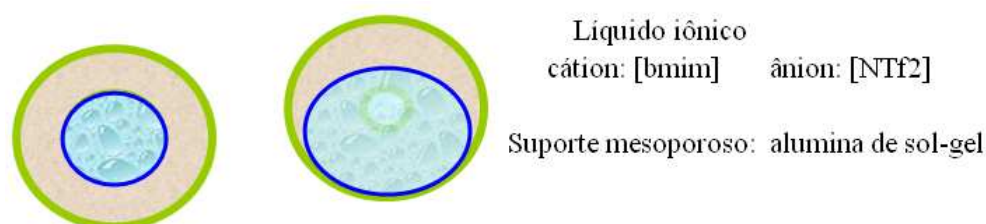


Figura 3-3 Imobilização do líquido iônico durante síntese do xerogel de alumina – Estratégia-3.

MATERIAIS & MÉTODOS

4 MATERIAIS & MÉTODOS

4.1 SUPORTES

A imobilização de líquidos iônicos foi realizada em suportes comerciais e em alumina de sol-gel (AL SG). Todas as referências à alumina comercial estão relacionadas à alumina Pural SB (AL) da SASOL, originalmente obtida através de rota de hidrólise de alcóxido de alumínio, de elevada pureza e com propriedades texturais bem definidas¹. Foi utilizada também uma sílica-alumina comercial, SIRAL40 (SA), contendo 40% de Si como sílica em sua composição. Os suportes comerciais foram previamente calcinados a 500°C por 3 horas. As propriedades destes materiais serão apresentadas na seção de resultados.

Todos os líquidos iônicos utilizados foram sintetizados nos laboratórios do IQ/UFRGS conforme procedimentos registrados na literatura²⁻⁴. O grau de pureza foi acompanhado através de análise de RMN ¹H. Análises posteriores de TG, FTIR e RMN de ¹³C, ¹⁹F e ³¹P confirmaram a pureza dos materiais.

O efeito do precursor na obtenção das nanopartículas de metal nobre não foi analisado em toda sua extensão. Foram utilizados como precursores de Pd o bis(acetilacetato) paládio II (Pd(acac)₂) e cloreto de paládio (PdCl₂), para o Rh foi utilizado cloreto de ródio (RhCl₃) e como precursor de Pt empregou-se hexacloroplatinato IV hexahidratado (H₂(PtCl₆).6H₂O).

4.2 IMOBILIZAÇÃO DO LÍQUIDO IÔNICO - ESTRATÉGIA-1

Nesta estratégia foram utilizados os seguintes líquidos iônicos: [bmim][PF₆], [bmim][BF₄] e [bmim][NTf₂]. Como o cátion foi sempre o mesmo, 1-metil-3-butil-imidazólio ([bmim]) todas as referências foram feitas relativas apenas ao ânion utilizado. Os suportes selecionados foram a alumina e a sílica-alumina calcinadas a 500°C e os precursores metálicos o Pd(acac)₂, PdCl₂ e H₂(PtCl₆).6H₂O.

Foram preparadas amostras de suporte com líquido iônico em quantidades percentuais diferentes, expresso como o teor em massa do líquido iônico dividido pela massa total, suporte mais líquido iônico. A quantidade em cada amostra foi representada pelo número entre parênteses após o nome do ânion. AL NTf₂ (20) é a amostra de alumina comercial Pural SB calcinada a 500°C e impregnada com 20% de [bmim][NTf₂].

Na Estratégia-1 foram derivadas duas rotas de incorporação do líquido iônico e do metal nobre no suporte. A impregnação ao ponto úmido e a adsorção ao equilíbrio (Figura 4-1).

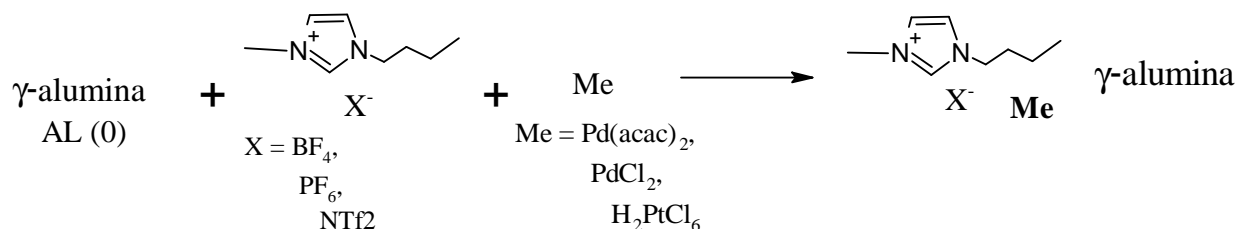


Figura 4-1 Esquema representativo para a impregnação de líquido iônico na superfície da alumina.

4.2.1 ADSORÇÃO AO EQUILÍBRIO

No método de impregnação por adsorção no equilíbrio a quantidade desejada do sal de metal nobre e do líquido iônico são postos em contato com o suporte, diluídos em excesso de solvente, mantidos sob agitação por determinado tempo.

Os suportes previamente calcinados a 500°C foram secos a 120°C por 1 hora antes do uso.

A 5,0 g de alumina, a quantidade desejada de líquido iônico mais Pd(acac)₂ (ver Tabela 4-1) com 50 mL de diclorometano eram homogeneizados e adicionados ao balão do rota-vapor. A mistura era mantida em refluxo, a temperatura de ebulição do solvente, por 1 hora (40°C). Após o refluxo o material era filtrado e lavado com diclorometano. O solvente foi removido secando o material impregnado em estufa a 120°C por 1 hora. A descrição detalhada e a nomenclatura dos catalisadores obtidos encontram-se na Tabela 4-1.

Tabela 4-1 Descrição dos catalisadores de Pd obtidos na Estratégia 1 por adsorção no equilíbrio a partir de [Pd(acac)₂].

Nome amostra	Suporte	Líquido iônico	Teor de IL	Descrição
Pd AL(0)		-	-	1%Pd alumina
Pd AL NTf2(9)	Pural SB	[bmim][NTf2]	9 %	1%Pd alumina c/9% NTf2
Pd AL NTf2(20)		[bmim][NTf2]	20 %	1%Pd alumina c/20% NTf2
Pd AL BF ₄ (20)		[bmim][BF ₄]	20 %	1%Pd alumina c/20% BF ₄
Pd AL PF ₆ (20)		[bmim][PF ₆]	20 %	1%Pd alumina c/20% PF ₆
Pd SA(0)		-	-	1%Pd silica-alumina
Pd SA NTf2(20)	SIRAL 40%	[bmim][NTf2]	20 %	1%Pd silica-alumina c/20% NTf2
Pd SA NTf2(27)		[bmim][NTf2]	27 %	1%Pd silica-alumina c/27% NTf2
Pd SA BF ₄ (20)		[bmim][BF ₄]	20 %	1%Pd silica-alumina c/20% BF ₄
Pd SA PF ₆ (20)		[bmim][PF ₆]	20 %	1%Pd silica-alumina c/20% PF ₆

4.2.2 IMPREGNAÇÃO AO PONTO ÚMIDO

Na impregnação ao ponto úmido muito utilizada na obtenção de catalisadores, o primeiro passo consiste na determinação do volume de poros do suporte, utilizando-se água, por exemplo. Em uma massa de suporte conhecida, previamente seca a 120°C por pelo menos 1h é adicionada água, gota a gota, enquanto é misturada mecanicamente ao suporte. O ponto úmido é dado pela determinação visual do momento em que o suporte se apresenta úmido, não havendo, porém, excesso de água. Este volume é usualmente superior ao volume obtido por adsorção de N₂. Os suportes previamente calcinados a 500°C foram secos a 120°C por 1 hora antes do uso.

A solução de líquido iônico, diluído em diclorometano, contendo o precursor metálico foi adicionada gota a gota sob o suporte (5,0 g de alumina), misturando constantemente com pistilo a massa de alumina, evitando enriquecimento em uma única porção. Após a impregnação, os sólidos foram secos a 120°C por 1 hora e calcinados a 300°C por 3 horas. Neste item, foram utilizados como precursores o PdCl₂ e o H₂(PtCl₆).6H₂O. A fim de eliminar o cloreto não reagido da superfície do suporte, os catalisadores calcinados foram lavados com metanol até reação negativa de cloretos em solução 1% de nitrato de prata. O metanol foi removido secando em estufa 1 hora a 120°C.

Todos as quantidades foram calculadas para um teor final de 1% de metal nobre, o líquido iônico utilizado foi sempre o [bmim][NTf2] com 20% em relação à massa de alumina ou sílica-alumina, conforme apresentado na (Tabela 4-2).

Tabela 4-2 Descrição dos catalisadores de Pd e Pt (1%) obtidos por impregnação ao ponto úmido.

Nome amostra	Suporte	Sal	Descrição
A (PdAL(0))	Pural SB	PdCl ₂	Pural extrudada + 1% Pd
B (PdAL NTf2(20))			Pural extrudada + 1% Pd + [bmim][NTf2]
C (PdSA(0))	Siral40		Siral extrudada + 1% Pd
D (PdSANTf2(20))			Siral extrudada + 1% Pd + [bmim][NTf2]
A (Pt AL(0))	Pural SB	H ₂ (PtCl ₆).6H ₂ O	Pural extrudada + 1% Pt
B (Pt AL NTf2(20))			Pural extrudada + 1% Pt + [bmim][NTf2]
C (Pt SA(0))	Siral40		Siral extrudada + 1% Pt
D (Pt SANTf2(20))			Siral extrudada + 1% Pt + [bmim][NTf2]

4.3 IMOBILIZAÇÃO DO LÍQUIDO IÔNICO - ESTRATÉGIA-2

Baseado nos trabalhos de Valkenberg *et al.*⁵ líquido iônico modificado foi sintetizado e ancorado na superfície da alumina antes da adição do precursor metálico. Alternativamente, o líquido iônico modificado foi produzido diretamente na superfície da alumina. O líquido iônico modificado é o 1-metil-3-(trimetoxisililpropil)imidazólio (**1**) ou o 1-butil-3-(trimetóxisililpropil)imidazólio (**2**). O esquema reacional proposto encontra-se na Figura 4-2. As hidroxilas da superfície da alumina reagem com os grupamentos metoxi, fixando o líquido iônico através da sua fração catiônica. Posteriormente, o ânion cloreto foi trocado pelo ânion *N*-triflato (NTf₂), produzindo novos suportes. Na Tabela 4-3 é apresentado um resumo dos suportes obtidos.

4.3.1 ANCORAGEM DO LI SILILADO

5,0 g da alumina (**AL(0)**) foram secos em tubo Schlenk sob pressão reduzida (10^{-5} Pa) à temperatura de 100 °C por 3 horas. Após esse tempo, adicionou-se a essa massa de alumina 1,0 g do composto **1** dissolvido em 25 mL de acetonitrila. O sistema foi mantido sob refluxo com agitação constante durante 72 horas. A alumina foi lavada e filtrada três vezes com acetonitrila e uma vez com éter etílico para remover produto não reagido. A alumina contendo líquido iônico ancorado foi deixada secando sob pressão reduzida à temperatura ambiente por 3 horas. O procedimento foi realizado de modo que a massa do composto **1** adicionado fosse de 10%, 20 % e 50% à massa da alumina **AL(0)**. Adotou-se o mesmo procedimento para a ancoragem do composto **2** na alumina **AL(0)** onde R corresponde a butila.

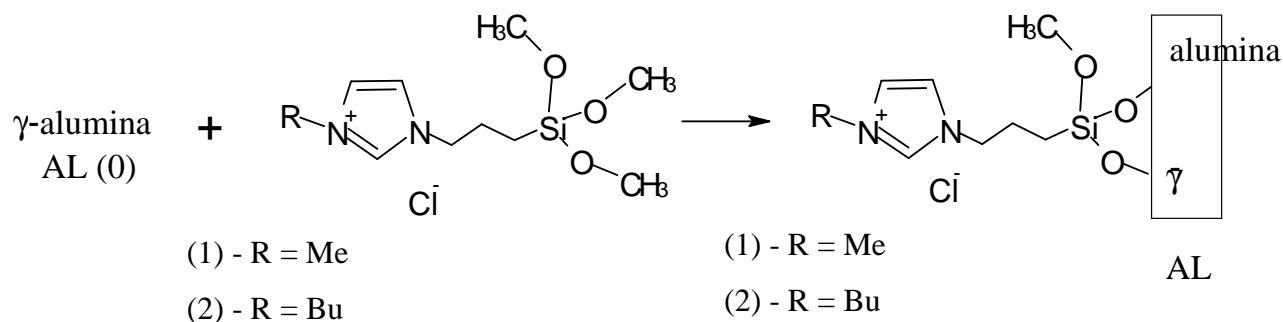


Figura 4-2 Esquema reacional do procedimento de ancoragem de líquido iônico modificado na alumina, pela reação dos grupamentos metoxilas com as hidroxilas da superfície da γ -alumina. 1 corresponde ao cloreto de 1-metil-3-(trimetoxisililpropil)imidazólio e 2 cloreto de 1-butil-3-(trimetoxisililpropil)imidazólio.

4.3.2 SÍNTESE DO LI NA SUPERFÍCIE DA ALUMINA

Alternativamente, em algumas amostras, o 1-metil-3-(trimetoxisililpropil)imidazólio foi obtido durante a etapa de imobilização na alumina (Figura 4-3). Seguindo procedimento inicial de 4.3.1 acima, quantidades apropriadas de 3-cloropropil-trimetoxisilano e 1-metilimidazol foram dissolvidas em acetonitrila e adicionadas à alumina seca. O procedimento foi realizado de modo que a massa do composto adicionado produzisse amostras contendo 20 % e 50% de líquido iônico imobilizado, correspondendo às amostras EST2-4 e EST2-9 da Tabela 4-3. O sistema foi mantido sob refluxo com agitação constante durante 72 horas. A alumina contendo líquido iônico ancorado foi lavada e filtrada três vezes com acetonitrila e uma vez com éter etílico para remoção de fragmentos não reagidos. Deixou-se o produto secando sob pressão reduzida à temperatura ambiente por 3 horas.

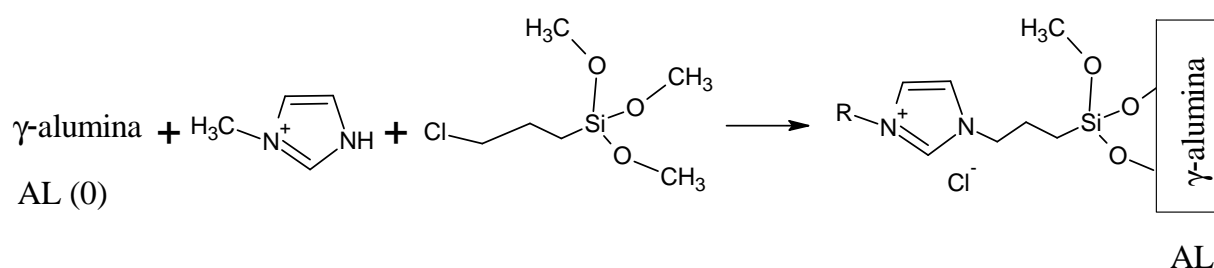


Figura 4-3 Esquema reacional simplificado da síntese *in situ* do líquido iônico na superfície da alumina.

4.3.3 METÁTESE DO ÂNION DO LI

A 5,0 g de alumina contendo líquido iônico ancorado (EST2-9 e EST2-11) (item 4.3.2), foram adicionados 25 mL de água deionizada, deixando essa mistura sob agitação durante 15 minutos. A seguir, foram adicionados 9,45 g de LiNTf₂ à alumina e o sistema deixado sob agitação durante 48 horas à temperatura ambiente. Os produtos obtidos correspondiam aos suportes EST2-10 e EST2-14 respectivamente (Tabela 4-3). Cada produto foi lavado e filtrado diversas vezes com água deionizada e uma vez com diclorometano.

Tabela 4-3 Descrição das amostras preparadas e da nomenclatura adotada para os líquidos iônicos ancorados em alumina.

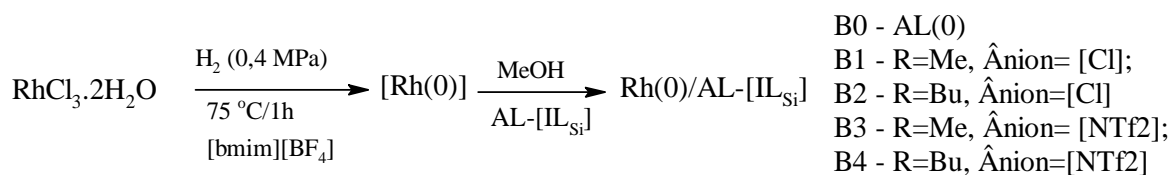
Amostra	Compostos envolvidos na síntese		% massa de IL
EST2-1	AL [mp _{Si} im][Cl] (10)	AL(0) + cloreto de 1-Me-3-(trimetóxisililpropil)imidazólio	10
EST2-2	AL [mp _{Si} im][Cl] (20)	AL(0) + cloreto de 1-Me-3-(trimetóxisililpropil)imidazólio	20
EST2-4	AL [mp _{Si} im][Cl] (20)	AL(0) + 3-cloropropil-trimetóxisilano + 1-Me-imidazol	20
EST2-6	AL [mp _{Si} im][Cl] (20)	AL(0) + cloreto de 1-Me-3-(trimetóxisililpropil)imidazólio ^a	20
EST2-9	AL [mp _{Si} im][Cl] (50)	AL(0) + 3-cloropropil-trimetóxisilano + 1-Me-imidazol	50
EST2-10	AL [mp _{Si} im][NTf2] (50)	EST2-9 + LiNTf ₂	50
EST2-11	AL [bup _{Si} im][Cl] (20)	AL(0) + cloreto de 1-Bu-3-(trimetóxisililpropil)imidazólio	20
EST2-14	AL [bup _{Si} im][NTf2] (20)	EST2-11 + LiNTf ₂	20

^a nesta amostra foi utilizado tolueno ao invés de acetonitrila como solvente;

4.3.4 SÍNTESE *EX SITU*DE NPs DE Rh

Foram adicionados, a um reator Fischer-Porter, 12,3 mg de RhCl₃.2H₂O (0,05 mmol) dissolvidos em 3 mL de metanol, seguidos de 1 mL do líquido iônico [bmim][BF₄]. Essa solução foi deixada sob agitação durante 15 minutos. Em seguida o metanol foi removido à pressão reduzida e temperatura ambiente por 30 minutos. O sistema foi mantido a 75 °C sob agitação constante e 0,4 MPa de pressão de hidrogênio molecular foram admitidas no reator. Após 5 minutos ocorreu o escurecimento da mistura. O tempo total da reação de formação das nanopartículas foi de 1 hora.

Nas NPs obtidas em líquido iônico foram adicionados 500 mg dos suportes obtidos em 4.3.1 e 4.3.3 e 5 mL de acetona, deixando-a sob agitação durante 5 minutos (Figura 4-4). A mistura obtida, composta de nanopartículas dispersas no suporte, foi centrifugada a 3500 rpm por 3 minutos e lavada com acetona por, no mínimo, 5 vezes para retirar todo o líquido iônico. A solução sobrenadante foi retirada e o sólido preto residual foi colocado em tubo Schlenk e seco a pressão reduzida.

**Figura 4-4** Esquema reacional para a dispersão de NPs de Rh(0) na alumina contendo líquido iônico ancorado.

4.3.5 SÍNTESE *IN SITU* DE NPs DE Rh

A um reator Fischer-Porter foram adicionados 500 mg dos suportes obtidos em 4.3.1 e 4.3.3 e 12,3 mg de $\text{RhCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,05 mmol) dissolvidos em 3 mL de metanol. Essa solução foi deixada sob agitação durante 15 minutos (Figura 4-5). O sistema foi mantido a 75 °C sob agitação constante e 0,4MPa de pressão de hidrogênio molecular foram admitidas ao sistema. Após 5 minutos ocorreu o escurecimento da mistura. O tempo total da reação de redução do RhCl_3 foi de 1 hora. Essa mistura obtida, composta de Rh(0) incorporado aos suportes, foi centrifugada a 3500 rpm por 3 minutos e lavada com acetona por no mínimo 5 vezes para retirar o RhCl_3 não reduzido. A solução sobrenadante foi retirada e o sólido residual foi colocado em tubo Schlenk e seco à pressão reduzida. A nomenclatura adotada para os catalisadores dos itens 4.3.4 e 4.3.5 encontra-se na Tabela 4-4.

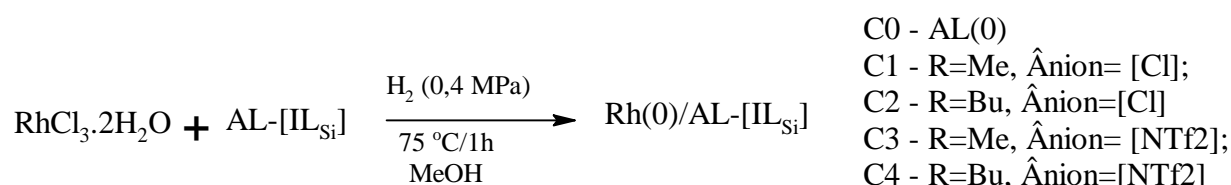


Figura 4-5 Esquema reacional para a impregnação do RhCl_3 na alumina contendo líquido iônico ancorado e redução *in situ*.

Tabela 4-4 Descrição dos catalisadores de Rh suportados em alumina contendo líquido iônico ancorado.

Entrada ^a	Nome	Radical	Ânion	Metal (0)	Descrição
AL(0)-Rh	B0	AL(0)		nano Rh(0)	NPs de Rh 1% + alumina
EST2-2-Rh	B1	Me	Cl^-	nano Rh(0)	NPs de Rh 1% + AL [mp _{Si} im][Cl]
EST2-11-Rh	B2	Bu	Cl^-	nano Rh(0)	NPs de Rh 1% + AL [bp _{Si} im][Cl]
EST2-10-Rh	B3	Me	NTf_2^-	nano Rh(0)	NPs de Rh 1% + AL [mp _{Si} im][NTf2]
EST2-14-Rh	B4	Bu	NTf_2^-	nano Rh(0)	NPs de Rh 1% + AL [bp _{Si} im][NTf2]
AL(0)-Rh	C0	AL(0)		RhCl_3	RhCl_3 (1% Rh) em alumina, reduzido <i>in situ</i>
EST2-2-Rh	C1	Me	Cl^-	RhCl_3	RhCl_3 (1% Rh) em AL [mp _{Si} im][Cl], reduzido <i>in situ</i>
EST2-11-Rh	C2	Bu	Cl^-	RhCl_3	RhCl_3 (1% Rh) em AL [bp _{Si} im][Cl], reduzido <i>in situ</i>
EST2-10-Rh	C3	Me	NTf_2^-	RhCl_3	RhCl_3 (1% Rh) em AL [mp _{Si} im][NTf2], reduzido <i>in situ</i>
EST2-14-Rh	C4	Bu	NTf_2^-	RhCl_3	RhCl_3 (1% Rh) em [bp _{Si} im][NTf2], reduzido <i>in situ</i>

^a o campo Entrada identifica os suportes de IL ancorado na alumina conforme descrição na Tabela 4-3 do item 4.3.1;

4.4 IMOBILIZAÇÃO DO LÍQUIDO IÔNICO - ESTRATÉGIA-3

A obtenção de ionogel, nome dado na literatura ao líquido iônico imobilizado em precursor de material poroso, foi baseada em modificação de trabalho anterior⁶⁻⁸. Em câmara seca, foram pesados 40 g de isopropóxido de alumínio (AIP) e transferidos para recipiente fechado contendo 50 g de álcool etílico, 2 g de líquido iônico e 5 mL de CH₃Cl₂ (Figura 4-6). A solução foi aquecida em refluxo sob forte agitação (400 rpm) durante 3 horas. A seguir foram adicionados sob gotejamento solução contendo 1 mL de HNO₃, 1,5 mL de água e 10g de álcool, mantendo-se a agitação por mais 30 minutos. O gel obtido foi seco em estufa a 120 °C por 12 h e calcinado a 300 °C por 3 h. Uma amostra sem líquido iônico foi preparada como referência. A quantidade de líquido iônico foi de 2 g para um produto final contendo 10% de líquido iônico e de 4 g para um produto final contendo 20% de líquido iônico. O líquido iônico escolhido para este preparo foi o [bmim][NTf₂] pouco solúvel em água mas solúvel em álcool. O líquido iônico [bmim][PF₆] sofre hidrólise em presença de HNO₃, degradando e podendo conduzir a formação de PO₄³⁻ e HF, conforme relatado por Chowdhury *et al*⁹.

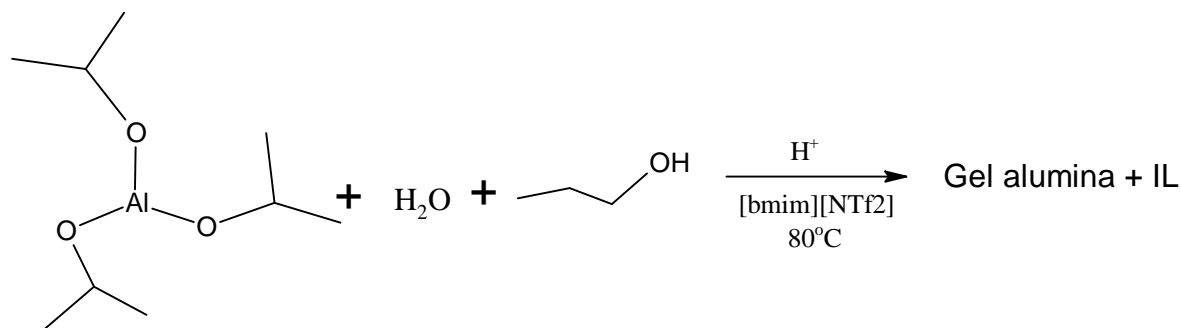


Figura 4-6 Esquema simplificado da obtenção do gel de alumina contendo líquido iônico imobilizado no interior dos poros.

Tabela 4-5 Quantidades molares utilizadas para obtenção de alumina pela Estratégia-3.

Nome	AIP (mol)	Álcool (mol)	LI (mol)	HNO ₃ (mol)	Água (mol)
S0	0,2	3	-	0,12	1,56
S1	0,2	3	0,02	0,12	1,56
S2	0,2	3	0,05	0,12	1,56

AIP = isopropóxido de alumínio;

4.4.1 IMPREGNAÇÃO AO PONTO ÚMIDO NO IONOGEL

Na Tabela 4-6 é apresentada a descrição dos catalisadores de Pd obtidos por impregnação na alumina de sol-gel e na alumina de sol-gel com líquido iônico imobilizado (Tabela 4-5). Em 5g de alumina, previamente seca a 120°C durante 1 hora, Pd(acac)₂ dissolvido em diclorometano era adicionado por impregnação ao ponto úmido. Os catalisadores foram secos por novamente a 120°C por 1 hora para remoção do solvente e, calcinados a 300°C por 3 horas.

Tabela 4-6 Descrição dos catalisadores de Pd obtidos por impregnação de alumina de sol-gel.

Entrada	Nome	Teor de Pd (%)	Teor de LI (%)	Sal	Suporte	Descrição
A	Pd ALSG (0)	1	0	Pd(acac) ₂	S0	sem líquido iônico c/ 1% de Pd;
B	Pd ALSG NTf2 (10)	1	10		S0	com 10% de [bmim][NTf2] e 1%Pd
C	Pd ALSG NTf2(10)	1	10		S1	c/ 10% de [bmim][NTf2] e 1% Pd
D	Pd ALSG NTf2 (20)	1	20		S1	c/ 10 + 10% [bmim][NTf2] e Pd (1%)

4.4.2 Pd(acac)₂ NA SÍNTESE DO IONOGEL

Os catalisadores preparados por sol-gel com o precursor de metal nobre na etapa de síntese são apresentados na Tabela 4-7. Nestes preparos os reagentes contendo Pd foram diluídos com álcool e adicionados à solução de isopropóxido de alumínio e álcool, antes da etapa de hidrólise e condensação. O procedimento seguiu as etapas já descritas no item 4.4. Ao final os catalisadores foram secos e calcinados por 2 horas a 300°C.

Tabela 4-7 Descrição dos catalisadores de Pd obtidos por imobilização do líquido iônico no sol-gel de alumina.

Nome	Nome	Sal	Descreve
E	SG PdAL(0)	Pd(acac) ₂	sem líquido iônico c/ 1% de Pd;
F	SG PdAL NTf2(10)		com líquido iônico 10% e Pd (1%)
G	SG PdAL NTf2(20)		com líquido iônico 20% e Pd (1%)

4.5 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

4.5.1 PROPRIEDADES TEXTURAIIS

A adsorção de N₂ foi utilizada para determinar a área específica dos materiais e a distribuição de tamanho e volume de poros. A área específica foi determinada em equipamento Micromeritics, modelo TriStar3000, seguindo o método ASTM D-3663 e as especificações do fabricante. As amostras foram pré-tratadas a vácuo $\sim 2,0 \cdot 10^{-3}$ Pa, em temperatura de 120°C, por 12 horas, para remover umidade. Os resultados das tabelas expressam o volume de poros cumulativo, obtidos a partir da isoterma de adsorção-dessorção de N₂, de acordo com a equação de Barret, Joyner e Halenda (BJH)¹⁰. O diâmetro médio de poros foi calculado como 4 vezes o volume de poros dividido pela área específica, todos tomados na isoterma de dessorção BJH. Em análises de repetibilidade de amostras de alumina comercial tem-se área específica 227 ± 4 m²/g, volume de poros $0,58 \pm 0,013$ cm³/g e diâmetro de poros de $10,4 \pm 0,3$ nm.

4.5.2 ANÁLISE ELEMENTAR

A determinação de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN) foi realizada pelo método ASTM D-5291 - método C, o qual se baseia na combustão da amostra, separação dos gases gerados em coluna cromatográfica, eluição e posterior detecção por condutividade térmica. As análises foram realizadas em analisador elementar Thermofinnigan EA 1112.

Para a análise de enxofre foi utilizado o analisador de carbono e enxofre, marca LECO, modelo CS244 constituído basicamente por balança eletrônica, forno de indução, célula de infravermelho e unidade microprocessada para controle das operações. As análises são baseadas no método ASTM D-5016. Uma determinada quantidade de amostra, em torno de 200 mg, era aquecida a 1000°C em atmosfera de O₂ a 79,3 kPa. O enxofre presente é oxidado a SO₂, que passa por um leito catalítico de Pt/SiO₂, onde é convertido a SO₃. Este gás passa através de uma célula de infravermelho, onde promove o aparecimento de uma banda em comprimento de onda característico do composto e cuja intensidade será proporcional à concentração do mesmo.

4.5.3 ANÁLISE TÉRMICA

As análises de TGA-DTA foram conduzidas em equipamento da TA Instruments, modelo SDTQ 600. As amostras de líquidos iônicos puros foram aquecidas a taxa de 20 °C/min, da temperatura ambiente até 1000 °C, em fluxo de nitrogênio a 100 mL/min, empregando cápsula de platina. Uma vez observado que as três amostras escolhidas se decompunham a temperaturas de até 600 °C, as amostras de líquidos iônicos suportados nos óxidos foram testadas da temperatura ambiente até 600 °C, mantidas as outras condições.

As análises de DSC-TGA foram conduzidas em equipamento da TA Instruments, modelo DSC 2920, a taxa de aquecimento e o fluxo de inerte foram mantidos iguais aos experimentos de TGA-DTA.

4.5.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A análise de difração de raios X (DRX) foi utilizada para identificar a estrutura cristalina dos óxidos calcinados. As análises foram realizadas em equipamento Philips, xPert, nas seguintes condições: radiação $K\alpha$ do Cu, voltagem de 40 KV, corrente de 35 mA, faixa de 2 a 70° e velocidade de varredura de 4°/min. As amostras foram analisadas em porta amostra de camada fina. Os picos encontrados nos difratogramas foram comparados aos padrões catalogados pela JCPDS - Joint Committee on Powder Diffraction Standards.

Em alguns catalisadores foi possível realizar medidas de difração de raios X na linha XRD1 do LNLS com energia de 7,999 keV e comprimento de onda de 1,5498 Å. Os dados foram coletados na geometria $\theta - 2\theta$ com variação em 2θ de 20 a 90°, passo de 0,0125° e contagem de 3s por ponto.

4.5.5 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

A análise dos sólidos na região do IV foi realizada através de pastilhas de KBr contendo uma pequena quantidade de amostra. Em torno de 5 mg de amostra, previamente seca em estufa a 120°C, com granulometria >325 mesh foi misturada em moinho a 300 mg de KBr. A mistura é sujeita à pressão de 9 ton em vácuo. A pastilha obtida é adaptada ao equipamento de

infravermelho e o espectro lido imediatamente. A coleta dos espectros foi realizada no espectrômetro FT-IR Nicolet, modelo Magna 760, utilizando detector DTGS-CsI. A janela utilizada foi de KBr e os espectros são coletados com resolução de 4 cm^{-1} e varredura de 64 scans. Pastilhas de KBr contendo líquido iônico puro foram obtidas para comparação com os líquidos imobilizados. Os espectros obtidos foram comparados àqueles obtidos na literatura obtendo-se boa correlação ¹¹.

4.5.6 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS X

A aquisição dos espectros de XPS foi feita utilizando um analisador de elétrons Phoibos-Hsa 3500 150 (Specs), disponível no LNLS. Os parâmetros da análise estão indicados na Tabela 1. Os espectros adquiridos foram processados utilizando o programa CasaXPS versão 2.3.13. As amostras secas foram analisadas como recebidas; as amostras com solvente foram transferidas úmidas para a pré-câmara e o solvente foi evaporado sob vácuo, sem necessidade de aquecimento da amostra. As medidas foram feitas com pressão inferior a 10^{-8} mbar. O porta-amostra do equipamento permite a inserção de até quatro amostras simultaneamente. A correção devido ao carregamento estático na energia de ligação das espécies detectadas foi feita utilizando a região C 1s, com o valor de referência de 285 eV.

Tabela 4-8 Parâmetros do analisador de elétrons para análise de XPS

Parâmetro	Valor
Lente de entrada	7×20
Lente de saída	Aberta
Modo de lente	Large Area
Modo de análise	FAT
Energia de excitação Al K_{α}	1486,6 eV
Energia de passagem	20
Passo de energia	0,3 eV

4.5.7 RMN DO ESTADO SÓLIDO

As amostras foram analisadas por Ressonância Magnética Nuclear (RMN) no estado sólido dos núcleos ^{27}Al , ^{13}C e ^{29}Si , além de ^{31}P e ^{19}F , com o objetivo de verificar alterações do ambiente químico tanto do sólido com relação à presença dos líquidos iônicos, quanto do ambiente químico dos líquidos iônicos imobilizados nos respectivos sólidos. As comparações foram realizadas com relação aos deslocamentos dos sólidos puros e do RMN no estado líquido dos líquidos iônicos puros.

Para as análises de RMN do estado sólido, o equipamento utilizado foi o Varian IINFINITY-PLUS-400 equipado com sonda de polarização cruzada, no ângulo mágico (VT CP/MAS) conforme condições da Tabela 4-9, para os núcleos de ^{27}Al , ^{13}C , ^{29}Si , ^{19}F e ^{31}P .

Os líquidos iônicos puros também foram analisados para comparação dos deslocamentos químicos por RMN de ^{13}C , ^{19}F e ^{31}P no estado líquido no equipamento Varian INOVA-300 (7,05T) em tubos de 5 mm nas condições apresentadas na Tabela 4-10.

Tabela 4-9 Condições operacionais para as análises dos núcleos de ^{27}Al , ^{13}C , ^{29}Si , ^{19}F e ^{31}P no ângulo mágico (MAS).

Núcleo	^{27}Al	^{13}C	^{29}Si	^{19}F	^{31}P
Frequência (MHz)	103,9	100,26	79,2	352,87	161,4
Janela Espectral (kHz)		200		400	200
Pulso (μs)	1,0 ($\pi/20$)	4,22 (90°)	5,5 (90°)	4,0 (90°)	4,0 (90°)
Tempo de aquisição (ms)		20,0		20,0	20,0
Intervalo entre pulsos (s)	0,1	1	20	1,0	20
Número de transientes	5.000	50.000	500	5.000	256
Tempo de contato (ms)	-	6	-	-	-
Núcleo desacoplado	-	^1H	^1H	-	^1H
Modo do desacoplador	-	“gated”	“gated”	-	“gated”
Rotor zircônia (mm)	4	7,5	4	7,5	7,5
Veloc. rotação MAS (kHz)	10	5	5	5	5
Processamento:					
Linebroadening (LB) (Hz)	200	300	200	50	50
Referências em ppm	0	17,3	-91	78,4	0
Referências composto	($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	(HMB - Metilas)	(Caulim)	(CF_3COOD)	H_3PO_4

Tabela 4-10 Condições experimentais para RMN de ^{19}F e ^{31}P no estado líquido.

Núcleo	^{19}F MAS	^{31}P MAS
Frequência (MHz)	282,2	121,4
Janela Espectral (kHz)	50	50
Pulso (μs)	4,0 (90°)	4,0 (90°)
Tempo de aquisição (s)	2,0	1,6
Pulso	45° (7,0us)	45° (5,4us)
Intervalo entre pulsos (s)	1,0	10
Número de transientes	16	56
Núcleo desacoplado	-	^1H
Modo do desacoplador		“gated”
Rotor de zircônia (mm)	7,5	7,5
Veloc. rotação MAS (Hz)	4.000	4.000
Processamento:		
<i>Line broadening</i> (LB) (Hz)	0,3	0,3
Referência (ppm)	78,4 (CF_3COOD)	0 (H_3PO_4)

4.5.8 REDUÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA

Nesta análise, tratou-se aproximadamente 0,200 g de amostra seca a 120°C durante 12 horas em estufa a vácuo. Em seguida, a amostra foi oxidada *in situ* a 300°C por 1 hora em fluxo de ar sintético com vazão de 30 mL/min. A massa de amostra considerada para os cálculos é a massa de amostra seca, pesada antes da redução. A amostra foi resfriada até temperatura ambiente em fluxo de ar sintético. Mudou-se o gás para argônio com vazão de 30 mL/min, para a retirada dos resíduos de ar sintético da amostra. Após 15 min em fluxo de argônio, a amostra foi reduzida por uma mistura de 10 % H_2 em Ar, com vazão de 50 mL/min. Este sistema foi aquecido até 300°C, com rampa de aquecimento de 10°C/min. As válvulas do equipamento, assim como o detector, operam a 110°C. O efluente passa por uma trapa à temperatura do N_2 líquido e deriva para o detector de condutividade térmica ou para o espectrômetro de massas da Pfeiffer, modelo OmniStar, que monitora os fragmentos até 100 unidades de massa.

Para a construção do perfil de redução da amostra utilizou-se um software fornecido pela Micromeritics, que monitora o sinal de temperatura e o sinal de tensão do detector de condutividade térmica. O H_2 consumido é calculado pela curva de calibração do detector de condutividade térmica previamente elaborada e armazenada no software do equipamento AutoChem II 2920.

4.5.9 QUIMISSORÇÃO DE CO

O grau de dispersão das nanopartículas pode ser avaliado por medidas de quimissorção de CO ou H₂ com o método volumétrico. Em equipamento da Micromeritics, modelo 2010C, as amostras foram pré-tratadas por ciclos sucessivos de vácuo com aquecimento até 120 °C e resfriamento até 35°C, novo aquecimento em fluxo de He até 120 °C, permanecendo nesta condição por 1 hora e resfriamento até 35°C e, por fim, novo ciclo de vácuo.

Em seguida, a amostra foi aquecida a taxa de 10°C/min até 300°C e reduzida em fluxo de H₂ (40 mL/min) durante duas horas. Após a redução, ainda a 300°C a amostra permaneceu sob vácuo durante 0,5 horas e então resfriada sob vácuo até 35°C.

Concluído o pré-tratamento, foi admitido CO a vazão de 40 mL/min e temperatura de 35°C, obtendo os pontos da primeira isoterma. Esta primeira isoterma representa a quantidade de CO adsorvido reversível e irreversivelmente. Em novo ciclo de vácuo se remove o gás fracamente adsorvido. A diferença entre as isotermas expressa o valor de CO efetivamente retido na superfície das nanopartículas por quimissorção.

4.5.10 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas em um aparelho modelo JEOL JSM 6060 operando em 20 kV. Cada amostra foi preparada pela deposição do pó em uma grade porta-amostra contendo uma fita adesiva e posterior metalização com ouro. As análises de EDX foram realizadas no instrumento de microscopia acoplado com espectrômetro de energia dispersiva de raios X JEOL, modelo JSM 5800, operando em 20 kV.

4.5.11 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO

As análises de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), no Laboratório de Microscopia Eletrônica (LME). Foi utilizado o microscópio de alta resolução HRTEM Jeol 3010, operando a 300 kV, com resolução pontual de 0,17 nm. As amostras com granulometria de 325 *mesh* foram suspensas em álcool isopropílico, dispersas com auxílio de ultra-som e gotejadas sobre grade de cobre de 3 mm de diâmetro e, por último, recobertas com filme de carbono. As medidas foram realizadas nos catalisadores previamente reduzidos no TPR de H₂.

4.6 AVALIAÇÃO CATALÍTICA

4.6.1 REAÇÃO DE HIDROGENAÇÃO EM FASE LÍQUIDA

4.6.1.1 REATOR DE FISHER-PORTER

As reações de redução do RhCl_3 e as reações de hidrogenação do benzeno foram feitas em reator Fischer-Porter modificado (Figura 4-7), existente nos laboratórios do IQ da UFRGS. As razões utilizadas $[\text{subs}]/[\text{Rh}]$ foram de 5.000 (25 mmol do substrato e 5 μmol de $\text{Rh}(0)$), a pressão de hidrogênio (H_2) foi mantida constante a 0,4 MPa e a temperatura em 75 °C. Acompanhou-se a evolução da reação pelo consumo de hidrogênio contido num reservatório, acoplado simultaneamente ao reator Fischer-Porter e a um sistema de monitoramento com um transdutor de pressão Novus Field Logger, conectado a um computador. Os dados foram coletados pelo software FieldChart Novus e as curvas de conversão construídas e ajustadas com a ajuda do software Origin®.

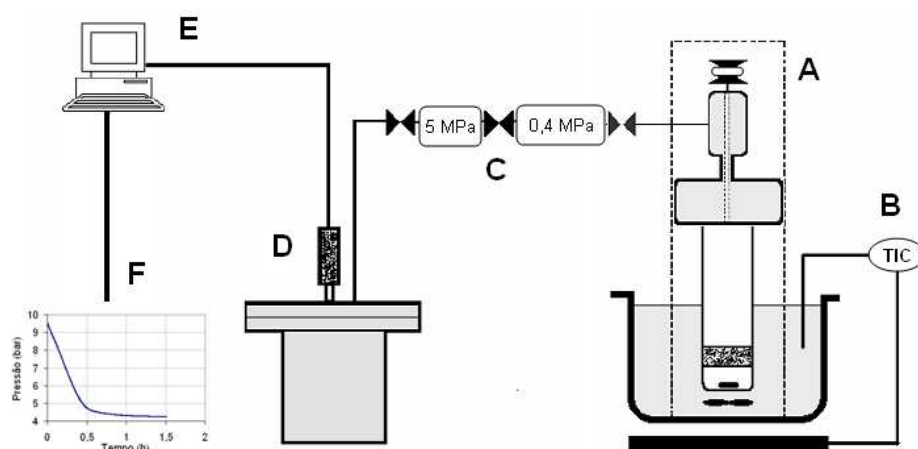


Figura 4-7 Ilustração esquemática do reator utilizado no laboratório da UFRGS para as medidas de atividade dos catalisadores de Rh, conforme referencia¹². Basicamente consiste em: **A)** Reator Fischer-Porter modificado com abertura para adicionar a amostra ou líquido iônico, e retirada de alíquotas para análise cromatográfica; **B)** Controlador de temperatura e agitação; **C)** Válvula de diafragma para controle da pressão a 0,4 MPa, mantendo a pressão no interior do reator constante; **D)** Reservatório de H_2 de aço inoxidável, onde é observada a queda de pressão durante a reação; **E)** Transdutor de pressão; **F)** Comunicador com o transdutor para obtenção dos dados de queda de pressão.

4.6.1.2 REATOR BATELADA DE AÇO

Nos laboratórios do CENPES, foi montado um reator batelada de aço inox (Figura 4-8). Essencialmente, este reator é um sistema muito semelhante ao apresentado em 4.6.1.1. Também neste sistema H_2 foi admitido para um reservatório de volume fixo e ajustado à pressão desejada para o teste. Os testes foram conduzidos utilizando 5 a 100 mg de amostra de catalisador. Este era colocado no reator de aço inox, pressurizado a 0,4 MPa com H_2 e purgado repetidas vezes para remoção do ar do sistema. Em seguida, o catalisador era reduzido *in situ* em atmosfera de H_2 , a $70^\circ C$, durante 1 hora. Após a redução, o reator foi purgado e a pressão diminuída para 0,1 MPa. A mistura reacional (1-hexeno ou ciclohexeno) em concentração de 0,64 mol/L diluídos em 2,2,4 trimetil-pentano (iC8) era admitida no vaso de carga. A pressão ajustada para 0,4 MPa e novamente purgada para remoção do ar. A carga então era admitida no reator equalizando a pressão do sistema. Uma chapa de aquecimento munida de termopar e agitação foi utilizada durante a reação. A evolução da reação foi acompanhada pela curva de queda de pressão do reservatório de H_2 . Um branco da reação sem o catalisador foi conduzido nas mesmas condições de temperatura e pressão. A evolução da pressão de H_2 em função do tempo foi armazenada para cada teste. O tratamento dos resultados e as curvas de conversão construídas e ajustadas com a ajuda do software Origin®.

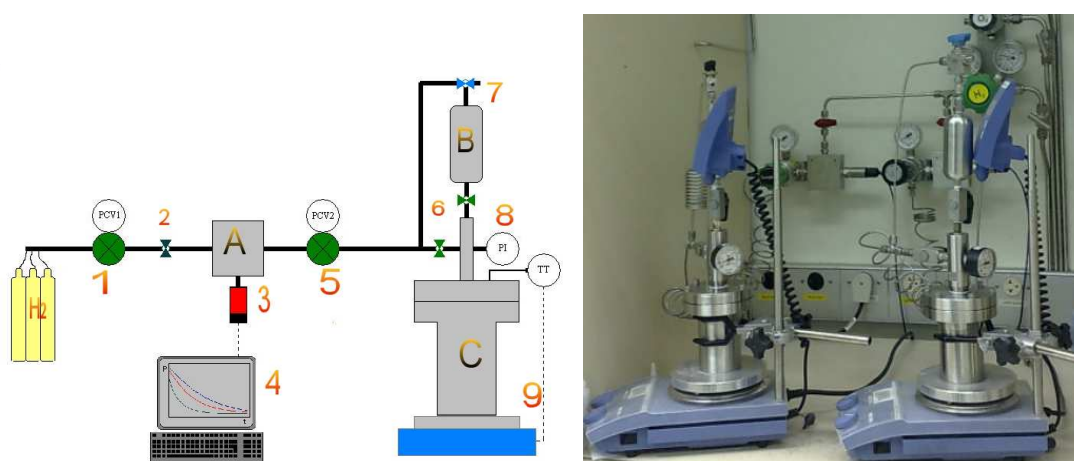


Figura 4-8 Reator batelada para hidrogenação de hidrocarbonetos em fase líquida, constituído de 1 válvula de controle do reservatório, 2 e 6 válvulas de bloqueio tipo esfera, 3 transdutor de pressão, 4 computador com programa de aquisição de sinal de pressão, 5 válvula de controle do reator, 7 válvula de três vias, pressurização e purga do vaso de carga, 8 manômetro de leitura da pressão no reator, 9 chapa de aquecimento com controle de agitação e temperatura, A reservatório de H_2 , B vaso de carga, C reator.

A queda de pressão no reservatório corresponde à conversão total do substrato e as variações de pressão de H₂ expressam a fração molar do reagente (4-1) e seguem uma cinética de pseudo primeira ordem. Deste modo a velocidade da reação pode ser representada pela equação 4-2, que corresponde a inclinação da curva.

$$4-1 \quad X_A = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}}$$

e

$$4-2 \quad k t = -\ln(1 - X_A)$$

Um número limitado de amostras de catalisadores, provenientes da redução durante o TPR de H₂, conduzido até 300°C (4.5.8), foi submetido a reação de hidrogenação do 1-hexeno e os resultados comparados com a atividade dos mesmos reduzidos *in situ* a 70°C.

4.6.1.3 CROMATOGRAFIA GASOSA

Os produtos da hidrogenação de hidrocarbonetos em fase líquida e em fase gas foram acompanhados por cromatografia gasosa (CG), utilizando padrões líquidos como referência e com identificação dos produtos de reação através da análise de amostras típica, por CG acoplada a espectrometria de massas (EM), conforme descrição dos métodos a seguir.

Os produtos da reação, conduzida no reator de FisherPorter, foram acompanhados por cromatografia gasosa e comparados com o tempo de retenção de padrões puros. As análises foram feitas em um aparelho Agilent Technologies GC System 6820, com detector do tipo FID com uma coluna capilar DB-17 de 30 metros. As condições de cromatografia foram as seguintes: temperatura inicial de 50 °C, tempo inicial de 7 minutos, rampa de temperatura de 25 °C/min, temperatura final de 250 °C, temperatura do injetor de 250 e do detector de 270 °C, a pressão na cabeça da coluna de 0,03 MPa e o volume de injeção de 0,2 µL.

Da mesma forma os produtos da reação, conduzida no reator de aço, foram analisados em cromatógrafo Agilent modelo 6890. Uma coluna apolar modelo J&W 122-103E de 30m x 0,250mm x 0,50 µm, de metal silicone foi utilizada. A pressão na cabeça da coluna foi 0,1 MPa, com fluxo de gás hélio à vazão de 1,5 mL/min (velocidade 33 cm/s). A temperatura do forno inicialmente à temperatura ambiente (30 °C) era aquecida à taxa de 10°C/min até atingir 120°C e mantida nesta temperatura por mais 9 minutos. O injetor foi utilizado em modo *split* (50:1) a 150°C, injetando 0,2 µL de amostra com amostrador automático. O detector de chama (FID) foi

operado a 250°C e gases a vazão de 40 mL/min de hidrogênio e 450 mL/min de ar e complemento de make-up de 45 mL/min de gás nitrogênio.

4.6.2 REAÇÕES DE HIDROGENAÇÃO EM FASE GASOSA

4.6.2.4 REATOR DE LEITO FIXO

Os catalisadores foram também testados na hidrogenação do tolueno em fase gasosa, utilizando um micro reator contínuo de leito fixo (Figura 4-9). Previamente à pesagem, o catalisador era seco a 300°C por 1,5 horas. Cerca de 0,5 g de catalisador, com granulometria entre 100 e 150 *mesh*, diluídos com 2,5g carbetto de silício eram acondicionados no centro do reator de 9,9 x 356 mm. Em seguida, o catalisador era seco novamente em fluxo de H₂ à vazão de 200 NmL/min, pressão de 1,4 MPa, por 30 minutos, a 150°C. O catalisador era reduzido *in situ* a 300°C em fluxo de H₂, à vazão de 600 NmL/min e pressão total de 3 MPa, por 3 horas. Após a redução, o reator era resfriado até a temperatura de reação e admitida a carga a vazão 7 mL/h. Para os testes em fase gasosa, a carga foi de tolueno a 15% molar em n-hexano. Cálculos prévios de equilíbrio líquido-vapor indicaram que, nestas condições, a carga permaneceria em fase gás até a temperatura de 90°C. A vazão em excesso de H₂/hidrocarboneto permite desconsiderar a existência de produtos de reação reversa. O efluente do reator foi analisado por CG em linha com a unidade, a intervalos regulares, nas mesmas condições de operação da coluna de CG-EM. O tempo mínimo de estabilização na condição de reação foi de 72 a 96 horas, antes do início das análises de acompanhamento. Períodos inferiores a este valor não apresentaram repetibilidade aceitável. Em cada condição operacional foram tomadas amostras de hora em hora durante 12 horas, permitindo cálculo do desvio associado à medida. As condições de temperatura foram ajustadas para obter valores de conversão inferiores a 50% a fim de permitir diferenciar os catalisadores. Os catalisadores de Pd foram avaliados em temperaturas de 230°C, enquanto para os catalisadores de Pt a temperatura de avaliação foi de 100 a 120°C.

A conversão de tolueno foi calculada conforme a equação 4-3, onde o percentual de tolueno corresponde ao percentual molar do composto obtido e calculado a partir dos resultados cromatográficos. A taxa inicial da reação de hidrogenação do tolueno foi calculada considerando modelo de pseudo primeira ordem (equação 4-4), onde $X_{tolueno}$ é a fração molar do tolueno, $F_{Tolueno}$ é o fluxo molar de tolueno e W_{catal} é a massa do catalisador em gramas.

$$4-3 \quad \text{Conversao}\%_{Tolueno} = (1 - \%Tolueno) * 100$$

$$4-4 \quad r_{Tolueno} = -\ln(1 - X_{Tolueno}) * F_{Tolueno} / W_{catal}$$

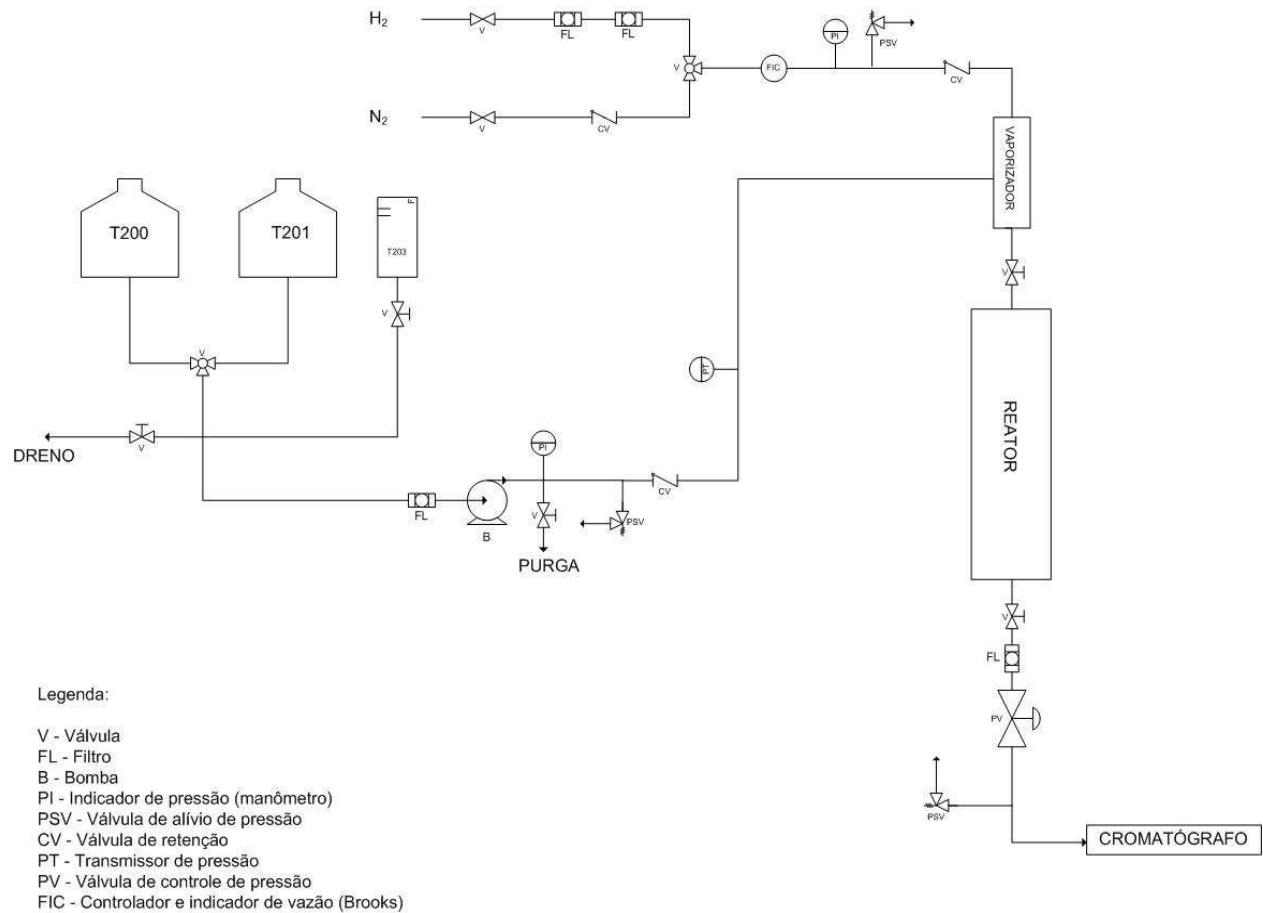


Figura 4-9 Desenho esquemático da Unidade de avaliação em leito fixo.

4.6.2.5 CROMATOGRAFIA GASOSA

Os produtos de hidrogenação em fase gás foram analisados em cromatógrafo a gás HP6890A, em linha, através de válvula de amostragem, mantida a 150°C, para evitar condensação. O cromatógrafo da unidade possui coluna capilar HP5 (60m de comprimento por 0,32mm de diâmetro contendo 1µm de espessura de fase) para a quantificação dos reagentes e produtos da reação. A temperatura da coluna foi mantida a 100°C por 5 minutos, e em seguida aquecida à 150°C (a uma taxa de 10°C/min), onde foi mantida por 20 minutos. O injetor split operou a temperatura de 170°C e pressão de 108 kPa, com fluxo total de 100 mL/min e razão de split de 70:1. O gás de arraste utilizado foi o hélio, com fluxo de 2 mL/min e a temperatura do detector de chama (FID) mantida em 200°C.

Para caracterização dos produtos de reação, o efluente do reator foi recolhido para cada catalisador, condensados em uma mistura de gelo seco e acetona, e analisados por cromatografia gasosa acoplada a um espectrômetro de massas e em condições semelhantes às utilizadas na análise em linha dos produtos. A identificação dos produtos foi realizada com base nos tempos de retenção e nas áreas relativas dos cromatogramas obtidos nos dois equipamentos. Considerou-se fator de resposta cromatográfica igual a 1 para todos os compostos.

4.6.3 ESPECTROMETRIA DE MASSAS

A identificação dos produtos de reação foi realizada por CG acoplado a EM, em equipamento da HP, modelo 5973N. A coluna utilizada foi de baixa polaridade de fenil-metil silicone, tipo DB5-HT, com 30m x 0,25mm x 0,10 µm, em modo de injeção: *split* (70:1) e com volume injetado de 1 µL. A programação de temperatura do forno foi de 30°C a taxa de 10°C/min até 120°C, mantida por mais 10min. A temperatura do injetor e da interface foi de 280°C para evitar condensação, o gás de arraste foi mantido a pressão constante de 0,1 MPa. A temperatura da fonte de íons mantida a 200°C e a faixa de massa analisada foi de 15-350 Da.

4.7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Diblitz, K.; Feldbaum, T.; Ludemann, T., *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1998**, *113*, 599.
2. Cassol, C. C. Líquidos iônicos em processos de extração seletiva de compostos aromáticos, nitrogenados e sulfurados em frações de petróleo Dissertação, UFRGS, Porto Alegre, 2007.
3. de Souza, R. F.; Rech, V.; Dupont, J., *Adv. Synth. Catal.* **2002**, *344*, 153.
4. Dupont, J.; Consorti, C. S.; Suarez, P. A. Z.; Souza, R. F. d., *Org. Synth.* **2002**, *79*, 236.
5. Valkenberg, M. H.; deCastro, C.; Hölderich, W. F., *Top. Catal.* **2001**, *14*, 139.
6. Chiaro, S. S. X.; Zotin, J. L.; Faro Jr, A. C., *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1998**, *118*, 633.
7. Chiaro, S. S. X. Preparo e Caracterização de Óxidos Mistos de Titânia-Alumina como Suportes para Catalisadores de Hidrotratamento à Base de Mo. Mestrado, UFRJ, Rio de Janeiro, 1997.
8. Gelesky, M. A.; Chiaro, S. S. X.; Pavan, F. A.; Santos, J. H. Z. d.; Dupont, J., *Dalton Trans.* **2007**, *47*, 5549.
9. Chowdhury, S.; Mohan, R. S.; Scott, J. L., *Tetrahedron* **2007**, *63*, 2363.
10. Thomas, J. M.; Thomas, W. J., *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA 1997.
11. Rubim, J. C.; Trindade, F. A.; Gelesky, M. A.; Aroca, R. F.; Dupont, J., *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 19670.
12. Fonseca, Gledison S.; Silveira, Edson T.; Gelesky, Marcos A.; Dupont, J., *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 847.

CARACTERIZAÇÃO

5 CARACTERIZAÇÃO

5.1 LÍQUIDOS IÔNICOS PUROS

Os líquidos iônicos derivados do cátion 1,3 dialquil imidazólio com os ânions tetrafluorborato, hexafluorofosfato e bis-(trifluorometano sulfonil)imidato foram avaliados neste estudo. As análises de RMN ^{13}C , TG e FTIR em pastilha de KBr foram as ferramentas utilizadas para identificar os sais e comparar os resultados com os mesmos IL immobilizados nos suportes.

5.1.1 RMN de ^{13}C

As análises de RMN de ^1H das amostras de líquido iônico puro sintetizadas nos laboratórios do IQ-UFRGS são um dos parâmetros utilizados para avaliar seu grau de pureza que pode ser medida pela intensidade do pico satélite correspondente ao acoplamento do $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ da metila do anel imidazólio. Considerando a abundância natural do isótopo de carbono 13 como sendo 1,11%, cada pico satélite deverá corresponder a 0,555% para um sal com 99,9% de pureza¹. Posteriormente, esta metodologia foi estendida para a avaliação da intensidade e largura do pico de RMN de ^1H em 2,5 ppm, correspondente à água², pois este pico espelharia a presença de contaminantes de natureza polar derivados dos processos de obtenção do líquido iônico.

As técnicas de RMN de sólido de ^{13}C de alta resolução vem há muito tempo sendo utilizadas industrialmente como ferramentas para elucidar estruturas complexas, permitindo diversas análises preservando a estrutura original da amostra. Bankmann & Giernoth³ e Ananikov⁴ apresentaram extensiva revisão sobre a evolução da síntese de líquidos iônicos e as ferramentas de RMN utilizadas na investigação destes. Vários artigos na literatura utilizaram a técnica para levantamento de propriedades dos líquidos iônicos utilizando os tempos de relaxamento dos núcleos de ^{13}C , ^1H e ^{19}F .

Foram realizadas as análises de RMN de ^{13}C no ângulo mágico (MAS), em modo qualitativo, para permitir, posteriormente, a comparação com os resultados de RMN ^{13}C nos sólidos. Na Figura 5-1, como exemplo, o espectro de RMN ^{13}C do [bmim][NTf2] com destaque para os picos correspondentes ao carbono do grupamento CF_3 do anion e a identificação dos carbonos do cátion. Os valores médios de deslocamentos de RMN de ^{13}C observados (Tabela 5-1) estão coerentes com os valores experimentais apresentados na literatura⁵⁻⁷. Na Figura 5-2, o espectro de [Pd(acac)₂] diluído no líquido iônico [bmim][BF₄] foi levantado para verificar os deslocamentos correspondentes ao acetilacetato e como estes

poderiam interferir nos deslocamentos do próprio líquido iônico. A acetona deuterada foi escolhida como solvente para a maioria das referências no estado líquido por ter se mostrado o melhor solvente para a maioria das amostras. A utilização de DMSO- d_6 foi evitada, sempre que possível, pois este solvente absorve muita água e, além disso, apresentou turvação com algumas das amostras. Contudo, foi utilizado como solvente para o líquido iônico sililado e para a mistura de líquido iônico [bmim][BF₄] com [Pd(acac)₂]. O objetivo desta mistura foi observar quais seriam os deslocamentos correspondentes a espécies de [Pd(acac)₂] não reagidas. A identificação dos deslocamentos para o [Pd(acac)₂] foi suportada por simulação do espectro em software de apoio como o ACD/Lab NMR Processor e em dados da literatura⁸.

Os resultados das tabelas indicam que, para os líquidos iônicos estudados, não há diferenças significativas de deslocamento químico nos carbonos do cátion com a mudança do ânion. A diferença em 1 ppm observada para o líquido iônico sililado e para o líquido iônico contendo [Pd(acac)₂] foi provocada pela mudança do solvente de acetona para DMSO.

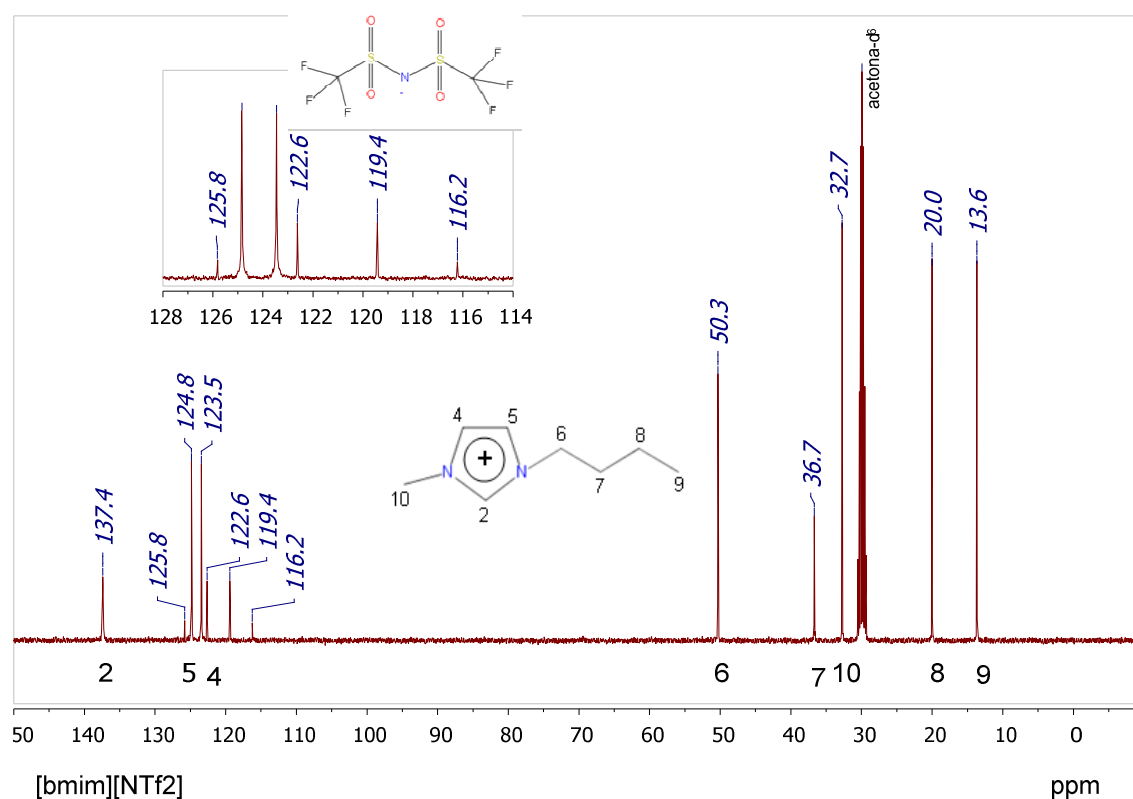


Figura 5-1 RMN ¹³C de [bmim][NTf₂] em d₆-acetona

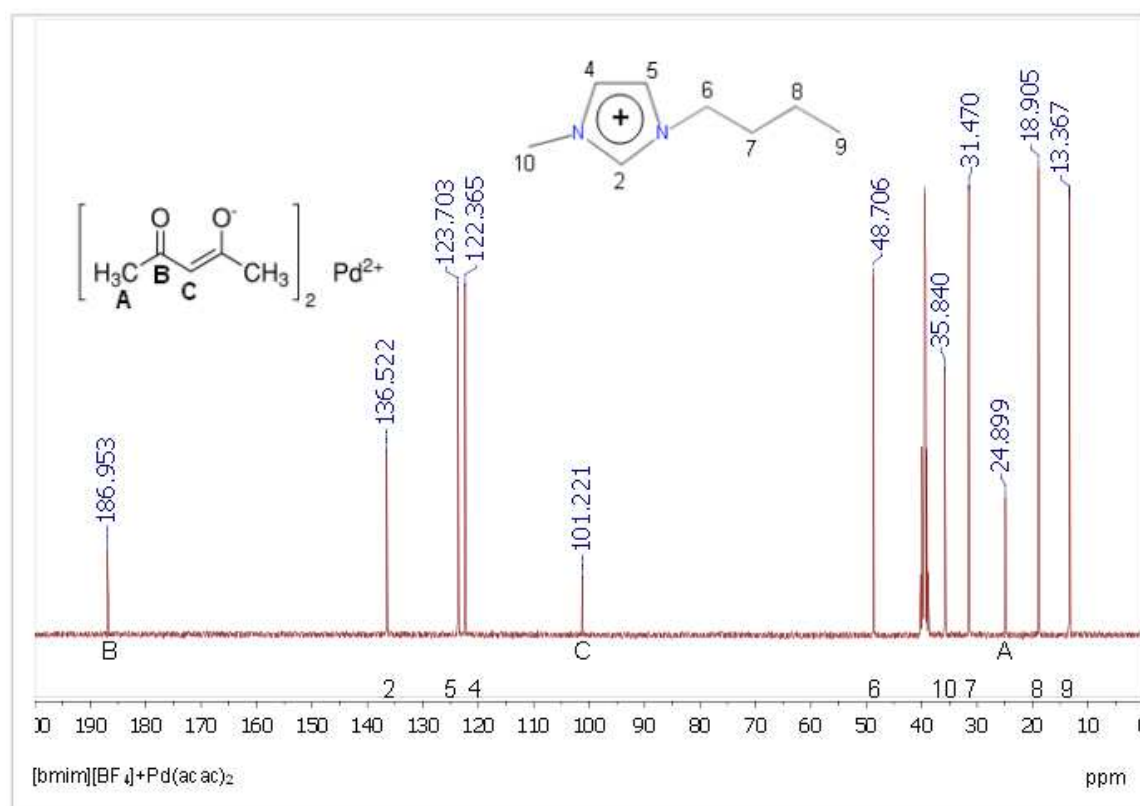


Figura 5-2 RMN ^{13}C de [bmim][BF₄] com [Pd(acac)₂] para 1% de Pd em DMSO-d₆.

Tabela 5-1 Resultados de caracterização dos ILs por RMN de ^{13}C .

	Referência ⁷	Referência ⁶		Este trabalho ^a
Frequência ^{13}C CP/MAS (MHz)	100	125,75		100,26
Solvente/padrão interno	$\text{d}_6\text{-DMSO}$	$\text{d}_6\text{-DMSO}$	CDCl_3	$\text{d}_6\text{-acetona}$
Tipo de carbono na estrutura do cátion	δ (ppm)	δ (ppm)	δ (ppm)	δ (ppm)
CH_3 (9) (Gr. But)	11,4	13,2	13,4	13,7
CH_2 (8) (Gr. But)	17,9	18,7	19,4	19,9
CH_2 (7) (Gr. But)	30,5	31,3	31,6	32,7
CH_2 (6) (Gr. But)	48,4	48,4	48,9	50,2
CH_3 (10) (Gr. Met)	34,5	35,6	35,4	36,6
CHs (4) (Anel Imi)	121,2	122,2	120,3	123,4
CHs (5) (Anel Imi)	122,4	123,5	122,4	124,8
CH (2) (Anel Imi)	135	136,4	134,7	137,4

Referência⁷ Espectros de RMN foram levantados em equipamento da JEOL ECX a 100 MHz, utilizando $\text{d}_6\text{-DMSO}$ como padrão interno. Referência⁶ As leituras foram realizadas em equipamento da Bruker ARX 500.

^a leituras realizadas c/ pulsos de 2,5 μs , com 80.000 transientes, rotor de 4,5 mm e velocidade de rotação MAS 10.000 Hz

Tabela 5-2 Deslocamentos em ppm de RMN ^{13}C dos IL puros, parte catiônica.

	CH_2 (2)	CH (5)	CH (4)	CH_2 (6)	CH_3 (g)	CH_3 (1)	CH_2 (7)	CH_2 (8)	CH_3 (9)
[bmim][PF ₆] a	137,4	124,8	123,4	50,3	-	36,6	32,7	20	13,7
[bmim][BF ₄] b	137,5	124,7	123,3	50,1	-	36,5	32,7	19,9	13,7
[bmim][NTf ₂] c	137,4	124,8	123,5	50,3	-	36,7	32,7	20	13,6
[mpimSiO][Cl] d	136,7	123,7	122,3	50,2	-	35,8	-	23,5	5,5
[emim][EtOSO ₃] e	138,1	124,7	123,0	-	51,1	36,5	23,5	5,5	-
[bmim][BF ₄]+ [Pd(acac) ₂] f	136,5	123,7	122,4	48,7	-	35,8	31,5	18,9	13,4

a – hexafluorofosfato de 1-metil-3-butil imidazólio; b – tetrafluoroborato de 1-metil-3-butil imidazólio; c – bis(trifluorometanosulfonato)imidato de 1-metil-3-butil imidazólio; d – cloreto de 1-metil-3-(trimetóxisililpropil)imidazólio; e – etanosulfonato de 1-metil-3-etil imidazólio; f – IL (b) + [Pd(acac)₂] para 1% de Pd; g – metila do grupo metoxi ligada ao Si.

Tabela 5-3 Deslocamentos em ppm de RMN ^{13}C dos IL puros, parte aniônica e outros.

	C-O	CF ₃	CF ₃	CF ₃	CF ₃	CH	$\text{CH}_2(\text{EtO}-)$	$\text{CH}_3(\text{EtO}-)$	$\text{CH}_3(\text{acac})$
[bmim][NTf ₂]	-	125,8	122,6	119,4	116,2	-	-	-	-
[emim][EtOSO ₃]	-	-	-	-	-	-	45,5	15,8	-
[bmim][BF ₄]+ [Pd(acac) ₂]	186,9	-	-	-	-	101,2	-	-	24,9

5.1.2 RMN de ^{19}F

Enquanto as fontes dos resultados de ^1H e ^{13}C da literatura são facilmente comparáveis, os resultados de RMN de ^{19}F apresentam valores bem diferentes, dificultando comparações. Como pode ser visto na Tabela 5-4 os valores dos deslocamentos químicos citados na literatura variam conforme o padrão de flúor utilizado e a frequência e, em alguns casos, nem mesmo é citada qual a referência utilizada, indicando talvez que há um padrão de ^{19}F que é mais comumente aceito e utilizado pela comunidade científica.

A escolha do CF_3COOH considera aspectos de custos, facilidade de manuseio e toxidez. Assim, os deslocamentos observados neste trabalho só poderão ser comparados em trabalhos utilizando-o como padrão interno, em condições analíticas semelhantes.

Tabela 5-4 Deslocamentos químicos para o RMN ^{19}F observados para os líquidos iônicos e os valores reportados na literatura.

Referência literatura	9	10	11	12	13	Este trabalho ^a	
Frequência (MHz)	254	282	nc	376,6	470	28,2	
Solvente	CD_3CN	CDCl_3	DMSO-d_6	H_2O			
(referência para o ^{19}F)	nc	nc	BF_3	CFCl_3	$\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_5$	CF_3COOD	
Deslocamento (ppm)			-131	0	-63,7	-76,9	Tipo de sinal
BF_4	-152	-174	-23	-	-147,5	-148,7	simpleto
PF_6	-72	-95	-	-	-68,1	-70,5	dubleto
NTf_2	-80	-	46	-79,9*	-	-78,4	simpleto

nc – não citado; *LiNTf₂;

^a foram observados resultados semelhantes em Jin *et al.*¹⁴

5.1.3 ANÁLISE TÉRMICA (TG)

Com o objetivo de comparar as propriedades dos líquidos iônicos imobilizados, a análise térmica e CHN foram realizadas para todas as amostras preparadas. Embora haja divergências na literatura quanto à estabilidade térmica dos líquidos iônicos estabelecida a partir de dados de TG, estas ainda guardam correlação quando se observa o conjunto de informações obtidas. Sabe-se, por exemplo, que as condições operacionais, como taxa de aquecimento, gás utilizado (N₂, Ar, O₂, etc.) e o material da cápsula, podem promover diferenças significativas nos resultados obtidos. Os líquidos iônicos puros decompõem-se a temperaturas elevadas, como pode ser observado nos resultados da Tabela 5-5, levantados em atmosfera de N₂ a 20°C/min. Os resultados obtidos estão em razoável concordância com os dados da literatura¹⁵⁻¹⁷, especialmente quando os autores apontam para a forte dependência destes valores com as condições experimentais. Impurezas presentes também afetam a temperatura de decomposição dos líquidos iônicos¹⁸. Neste trabalho, a temperatura considerada corresponde ao máximo da derivada primeira da curva de perda de massa com a evolução da temperatura Figura 5-3 a Figura 5-5.

Trabalhos recentes utilizando ferramentas de pirólise associadas à espectrometria de massas e infravermelho (IV) confirmam a estabilidade dos líquidos iônicos, uma vez que os autores observaram nos produtos a quebra das cadeias laterais, formação de olefinas e recombinação do ânion com estes fragmentos, porém não foi observada a formação de ácido clorídrico (HCl), muito ativo no IV, ou ácido fluorídrico e tampouco foram observados produtos da degeneração do anel imidazólio^{19,20}.

Tabela 5-5 Temperatura de decomposição dos líquidos iônicos e teor de resíduo observado.

Líquido iônico puro	Temp (°C) ^a	Resíduo (%)	Referência ^{16 b} (°C)	Referência ^{16c} (°C)	Referência ¹⁸ (°C)
[bmim][BF ₄]	462	0	425	375	
[bmim][PF ₆]	475	0	433	353	423
[bmim][NTf ₂]	474	6,6	423		

^a medidas realizadas em cápsula de platina a uma taxa de 20°C/min em N₂;

^{15b} TG realizados em equipamento Seiko 6200, da temperatura ambiente até 550°C, a 10°C/min em N₂ em cápsula de alumina;

^{15c} idem anterior em cápsula de alumínio;

¹⁷ idem item b em cápsula de alumínio a taxa de 3°C/min;

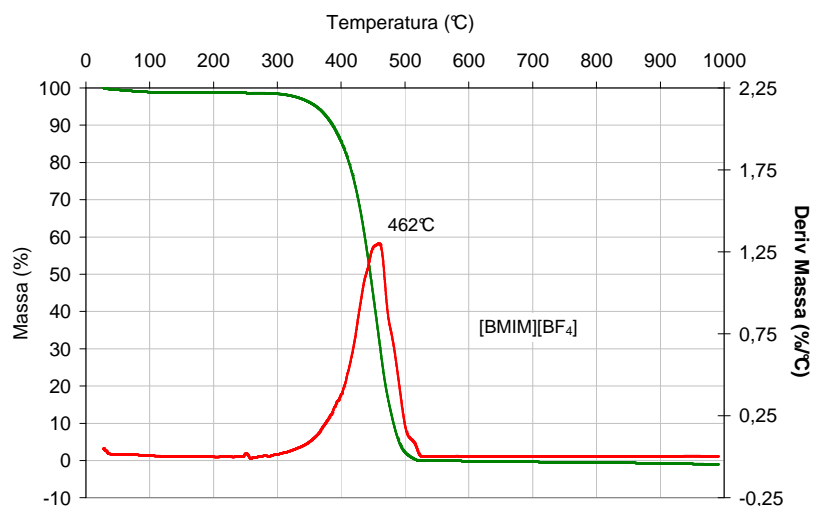


Figura 5-3 Termograma do líquido iônico puro [bmim][BF₄].

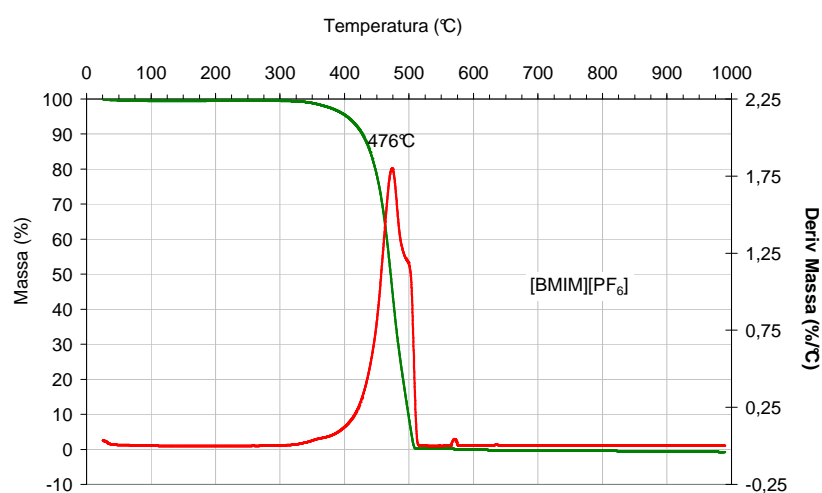


Figura 5-4 Termograma do líquido iônico puro [bmim][PF₆].

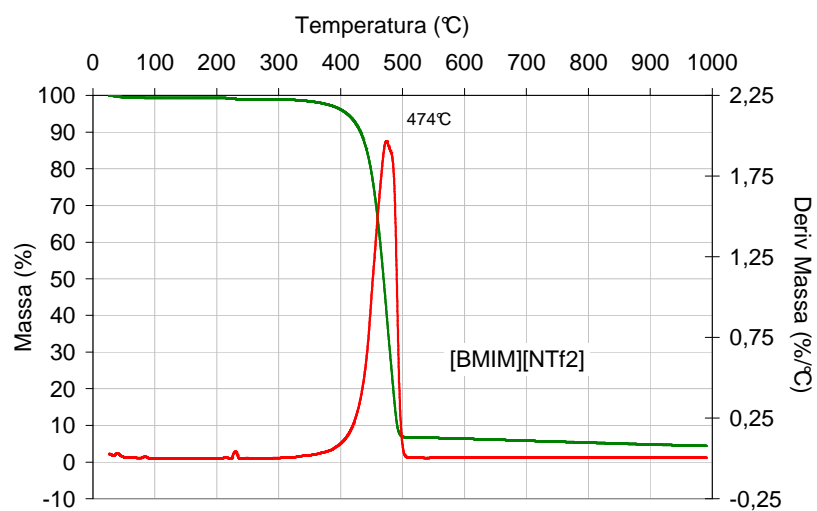


Figura 5-5 Termograma do líquido iônico puro [bmim][NTf₂].

5.1.4 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

Os espectros de infravermelho (IV) dos líquidos iônicos puros mostram as bandas intensas e características das vibrações do anel imidazólio e dos respectivos ânions (Figura 5-6 a Figura 5-8). As atribuições para cada banda nos espectros encontram-se na Tabela 5-6. Os espectros obtidos para os líquidos iônicos puros, em pastilha de KBr, estão em acordo com os espectros experimentais apresentados na literatura^{7, 21-28}, em concordância com cálculos *ab initio* realizados pelos autores para estes sais^{21, 22, 24, 27}.

As bandas de vibração do cátion se manifestam em quatro regiões distintas. Na primeira até número de onda de 1000 cm^{-1} , observam-se as bandas em 624 , 652 , 698 e 845 cm^{-1} que correspondem as vibrações de deformação axial da metila e butila do anel. Na segunda região, até 1400 cm^{-1} , predominam as bandas de vibração dos ânions, em sobreposição às vibrações em 1170 cm^{-1} e outra menor em 1339 cm^{-1} correspondente às vibrações de deformação axial da metila do anel e dos carbonos 4 e 5 do anel, além da deformação do anel (entradas 11-13, 27, 32 e 37). E em 1387 cm^{-1} relativas ao grupamento butila (entradas 21 e 34). Na terceira região entre 1400 e 1600 cm^{-1} aparecem as bandas em 1432 , 1467 e 1575 cm^{-1} representando as vibrações de deformação axial assimétrica do anel (entradas 35-37). A quarta região vai se manifestar além de 2800 cm^{-1} , com vibrações em 2880 , 2940 e 2972 cm^{-1} relativas à metila e butila e em 3120 e 3170 cm^{-1} duas bandas menos intensas relativas a vibração do anel.

As vibrações dos ânions podem ser divididas em duas regiões, no infravermelho próximo até 1000 cm^{-1} e entre 1000 e 1400 cm^{-1} . Assim, o ânion BF_4^- aparece representado nas bandas de infravermelho em 420 , 522 e 756 cm^{-1} e a mais intensa, em 1060 cm^{-1} , sobrepondo-se à banda relativa ao cátion em 1170 cm^{-1} , além de duas menores em 1246 e 1286 cm^{-1} .

Ao ânion PF_6^- correspondem as frequências em 412 e 470 cm^{-1} , 558 , 752 , 779 e 1029 cm^{-1} e uma banda mais intensa e larga entre 823 e 885 cm^{-1} se sobrepondo a banda de 850 cm^{-1} , correspondente ao cátion.

O ânion NTF_2^- possui bandas em 407 e 617 cm^{-1} , para deformação no plano da ligação $\text{O}=\text{S}=\text{O}$, e em 514 , 571 e 741 cm^{-1} , para deformação no plano das ligações CF_3 . Em 790 cm^{-1} pode ser observada a vibração relativa à ligação $\text{C}-\text{S}$ e, em 762 cm^{-1} , para a ligação $\text{S}-\text{N}-\text{S}$. Na região entre 1000 e 1400 cm^{-1} , observam-se acoplamentos não só da vibração do cátion e do ânion, mas também sobreposições do próprio ânion. Em 1058 cm^{-1} , a banda de vibração de

deformação axial assimétrica para a ligação S–N–S. O modo de vibração em 1140 cm^{-1} receberá contribuições das ligações CF_3 , SO_2 e SNS. Em 1195 cm^{-1} com um ombro em 1230 cm^{-1} a contribuição de vibração assimétrica de CF_3 acoplada com a do SO_2 . Enquanto a de 1352 cm^{-1} seria apenas relativa a vibração de deformação axial assimétrica do SO_2 .

Por fim, na região de IV longínquo, uma banda larga relativa à vibração das hidroxilas da água aparece em 3420 a 3450 cm^{-1} e as bandas em 3560 cm^{-1} para o líquido iônico com os ânions BF_4 e NTf_2 e em 3590 cm^{-1} para o líquido iônico com o ânion PF_6 , relativo as hidroxilas da água em interação com o líquido iônico^{29,30}.

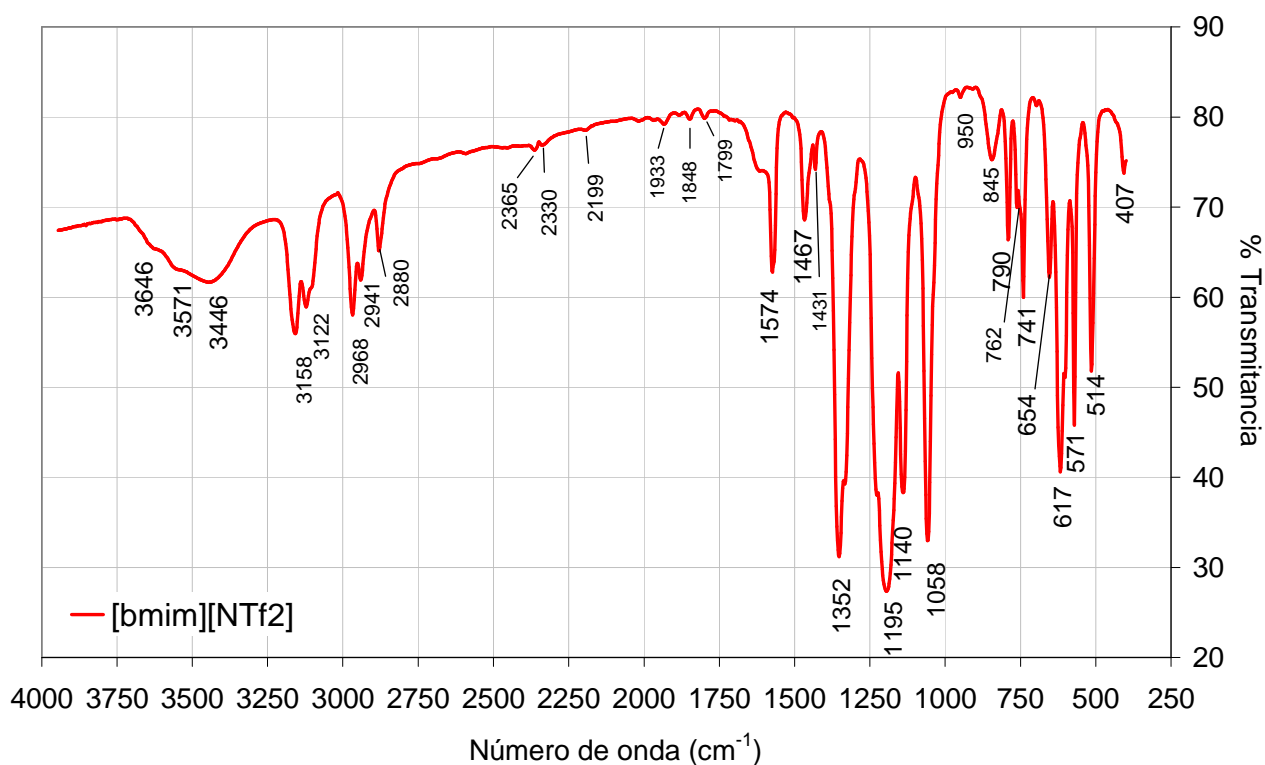


Figura 5-6 Espectro de infravermelho do [bmim][NTf2] em pastilha de KBr.

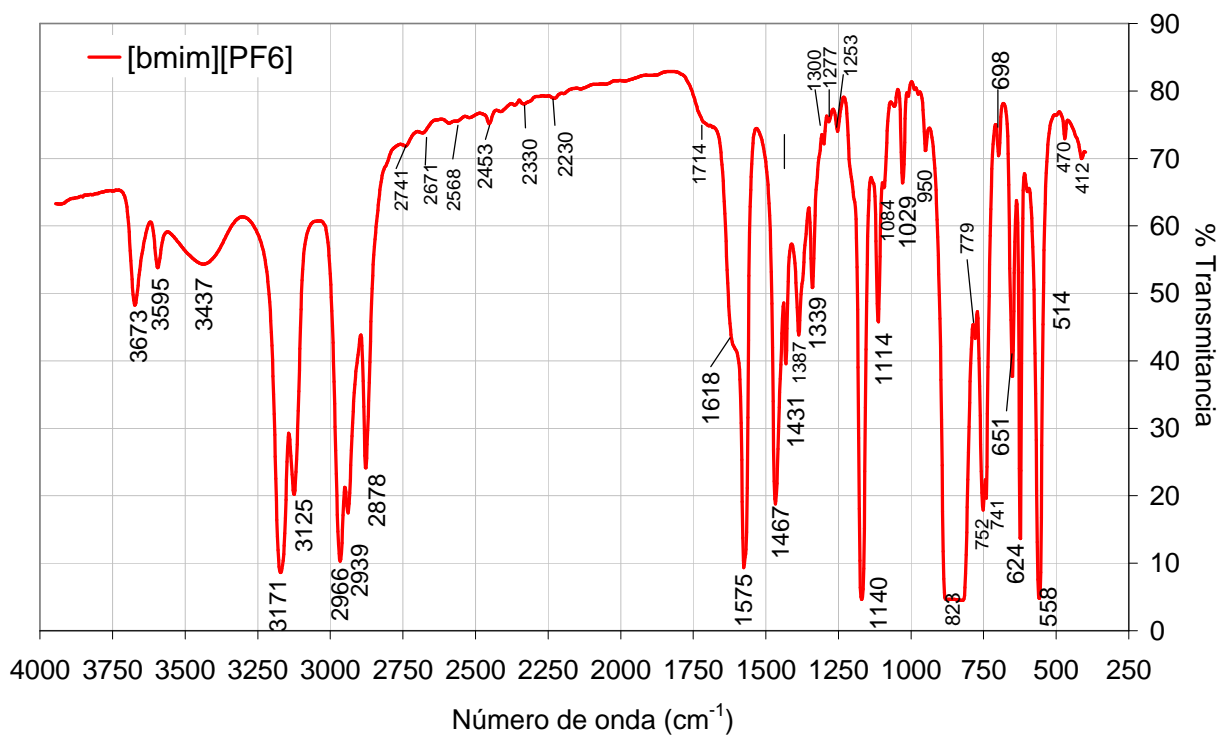


Figura 5-7 Espectro de infravermelho do [bmim][PF₆] em pastilha de KBr.

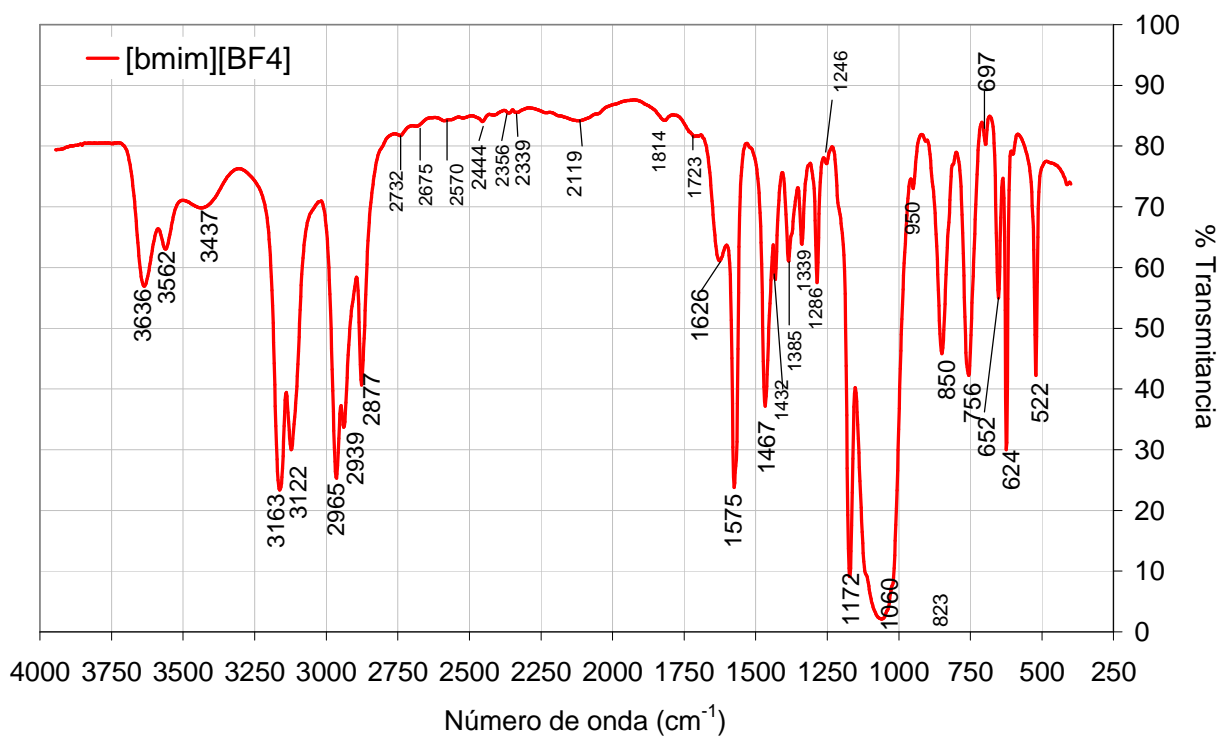


Figura 5-8 Espectro de infravermelho do [bmim][BF₄] em pastilha de KBr.

Tabela 5-6 Identificação das bandas de infravermelho dos espectros dos ILs puros em KBr, ref.⁷.

Entrada	BF ₄	PF ₆	NTf ₂	Tipo de vibração	Descrição da atribuição vibracional
1			407	ω	SO ₂ deformação angular simétrica fora do plano
2		412		ν_{sim}	PF ₆ deformação axial simétrica
3	420				BF ₄ deformação no plano
4		470			PF ₆
5			514	δ_s	CF ₃ deformação angular simétrica no plano
6	522				BF ₄
7	558			ν_{assim}	PF ₆ deformação axial assimétrica
8			571	δ_s	CF ₃ deformação angular simétrica no plano
9	607				
10			617	δ_s	SO ₂ deformação angular simétrica no plano
11	624	624		ν e δ_s	CH ₃ (N) e CH ₂ (N) deformação axial e angular fora do plano
12	652	651	654	ν e δ_s	CH ₃ (N) e CH ₂ (N) deformação axial e angular fora do plano
13	697	698	704		
14			741	δ_s	CF ₃ deformação angular simétrica no plano
15		752			PF ₆
16	756			ν_{sim}	BF ₄ deformação axial simétrica
17			762	ν_{sim}	S–N–S deformação axial simétrica
18		779		ν_{sim}	PF ₆ deformação axial simétrica
19			790	ν	C–S deformação axial
20		823-883		ν_{assim}	PF ₆ deformação axial assimétrico
21	850		845	δ_s	NC(H)N CH, CCH deformação angular no plano e cadeia butila
22	950	950	948		BF ₄ , PF ₆ , NTf ₂
23		1029			PF ₆
24	1060	1066	1058	ν_{assim} e τ	BF ₄ , SNS e anel aromático deformação axial assimétrica, C–C, deformação angular assimétrica fora do plano (torção),
25		1114		δ	NCH ₃ deformação angular
26			1140	ν_{sim}	CH ₃ (N) deformação angular
27	1172	1170		ν_{sim} e ν_{assim}	SO deformação axial simétrico
28			1195	ν_{assim}	CH ₃ (N), CH ₂ (N) deformação axial simétrica e assimétrico
29			1230	ν_{sim}	CF ₃ deformação axial assimétrica
30	1246	1253			CF ₃ deformação axial simétrica
31	1286				
32	1339	1339	1340	ν e ν_{assim}	CH ₃ (N) e CH ₂ (N) deformação axial simétrica e assimétrico do anel
33			1352	ν_{assim}	SO ₂ deformação axial assimétrica
34	1385	1387		ν $\delta_{\text{O-H}}$	C–C–C deformação axial e deformação angular da O–H
35	1432	1431	1431	ν_{assim} , ν_{sim} e δ	CH ₃ (N) deformação axial simétrico; assimétrico do anel e deformação angular de HCH
36	1467	1467	1467	ν_{assim} e	CH ₃ (N) HCH deformação axial assimétrico do anel
37	1575	1575	1574	ν e ν_{assim}	CH ₃ (N) e CH ₂ (N) deformação axial, e assimétrica do anel
38	1626		1613	$\delta_{\text{O-H}}$	Água deformação angular simétrica no plano
39	2877	2878	2880	ν_{sim}	CH ₃ (N) e C ₄ H ₉ deformação axial simétrica
40	2939	2939	2930	ν_{assim}	CH ₃ (N), CH ₂ deformação axial assimétrica
41	2965	2966	2968	ν_{assim}	HCH deformação axial simétrica assimétrico
42	3122	3125	3122	ν	NC ₂ (H)N CH deformação axial do anel
43	3163		3158		NC(H)N CH deformação axial do anel
44		3171			NC ₄ e C ₅ (H)N CH deformação axial do anel
45	3426	3437	3446	$\nu_{\text{H-O-H}}$	Água deformação axial simétrica e assimétrica

Deformação axial ou estiramento;

5.2 SUPORTES PUROS

5.2.1 ANÁLISE TÉRMICA

A alumina comercial utilizada neste trabalho provém de um hidróxido de alumínio de fase boehmita de media cristalinidade. Na Figura 5-9 a inflexão endotérmica em 450°C na análise de DTA representa a mudança de fase boehmita para γ -alumina como documentado na literatura^{31, 32}. O fenômeno é acompanhado de perda de massa pela eliminação de água da estrutura. A intensidade deste pico e o máximo de temperatura deslocam-se em função da pureza, do percentual de boehmita e tamanho dos cristaltos^{33,34}.

Em testes preliminares, impregnando-se a boehmita com quantidades crescentes de líquido iônico contendo ânion NTf₂, observou-se um pico exotérmico com máximo em 350°C relativo à decomposição do líquido iônico. O pico endotérmico relativo à desidroxilação com mudança de fase se desloca de ~460 para ~490°C com o aumento da quantidade de líquido iônico imobilizado (Figura 5-9). Este resultado indica que o líquido iônico presente na superfície da alumina retardou ligeiramente a cristalização da γ -alumina. Na Tabela 5-7 os percentuais de perda de massa quantificados por TG foram calculados diminuindo-se os percentuais observados nos sólidos puros sem líquido iônico, a partir da região de decomposição do líquido iônico puro (200-300°C). Os resultados indicam que, para a imobilização de líquido iônico no hidróxido de alumínio (boehmita), a totalização dos percentuais de perda de massa descontados são inferiores aos teores adicionados. Já para a amostra de γ -alumina, contendo 9% (F) de líquido iônico imobilizado, os teores estão mais próximos do valor teórico.

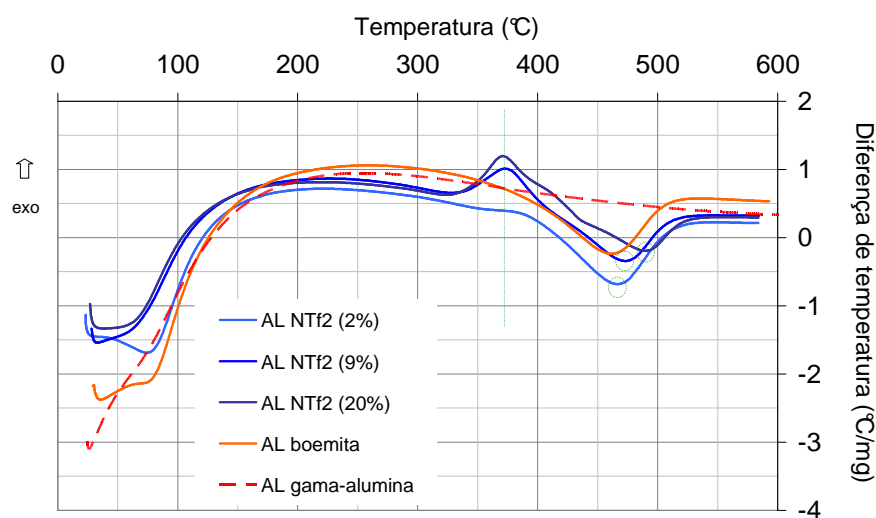


Figura 5-9 DTA de AL (0) comercial seca a 120°C/3h (AL boehmita), calcinada a 500°C (γ -alumina), e com líquido iônico [bmim][NTf₂] imobilizado por impregnação ao ponto úmido em teores de 2, 9 e 20% conforme legenda.

Tabela 5-7 Perda em % massa obtida por TG para a alumina contendo líquido iônico com NTf₂ imobilizado por impregnação ao ponto úmido.

	% IL		% perda de massa				% IL Imobilizado TG
	teórico	150 - 200°C	200 - 300°C	300 - 400°C	400 - 500°C	500 - 600°C	
boehmita ^a		7,5	1,0	2,6	8,8	1,1	-
γ-alumina ^b		7,2	0,8	0,6	0,5	0,4	-
C	2	8,0	1,4	3,2	8,8	1,2	1,2
B	9	7,0	1,4	7,7	8,9	1,7	6,3
D	9	7,5	1,6	8,2	8,9	1,5	6,8
E	23	6,3	1,4	15,3	13,7	1,9	18,9
F ^b	9	7,9	1,1	6,6	1,2	1,3	7,9

^a alumina comercial seca a 120°C/3h; ^b alumina comercial calcinada a 500°C/3h; Amostras C e E foram preparadas a partir de boehmita; Amostra F preparada a partir da γ-alumina

5.2.2 ANÁLISE TEXTURAL

A Tabela 5-8 apresenta a evolução da área com a temperatura para a alumina comercial. Observa-se que o hidróxido de alumínio da Sasol apresenta um valor razoável de área específica. Os valores de área e volume de poros aumentam com a evolução da temperatura e atingem um valor máximo entre 400 e 500°C, para depois diminuírem novamente. Esta é usualmente a razão da escolha da temperatura de calcinação. As isotermas de adsorção-dessorção de N₂ (Figura 5-10) para a alumina são do tipo IV indicativas de sólidos mesoporosos e curvas de histerese do tipo H2 usualmente associadas a poros do tipo tinteiro (*ink-bottle*)^{35, 36}. O perfil de distribuição de poros com a evolução da temperatura apresenta uma moda larga com poros centrados em 6 nm que se estreita e aumenta de volume com o aumento de temperatura de calcinação deslocando-se para a moda com poros centrados em 8 nm (Figura 5-11).

Tabela 5-8 Análise textural de alumina comercial com a evolução da temperatura.

Temp. (°C)	Área (m ² /g)	Vol. Poros (cm ³ /g)	Diâmetro Poros (nm)
200	250	0,37	6
300	262	0,40	6
400	287	0,48	7
500	281	0,49	7
600	242	0,48	8

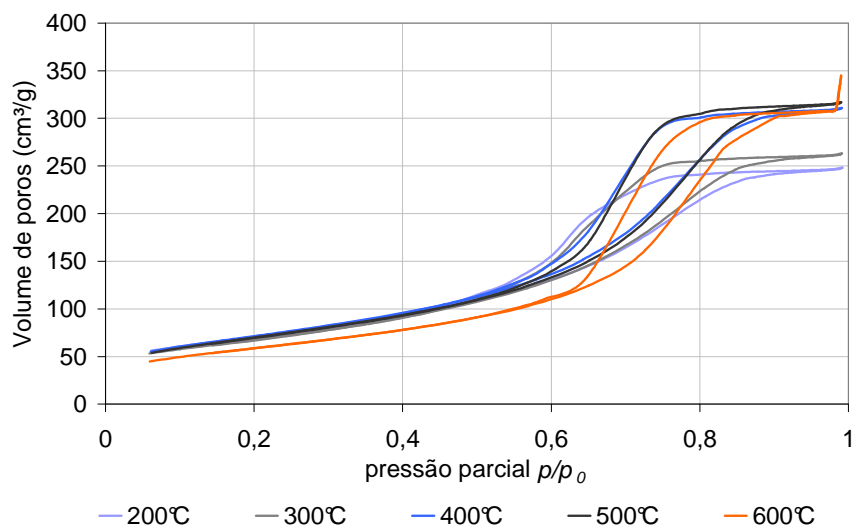


Figura 5-10 Isotermas de adsorção-desorção de N_2 da alumina comercial com o aumento da temperatura.

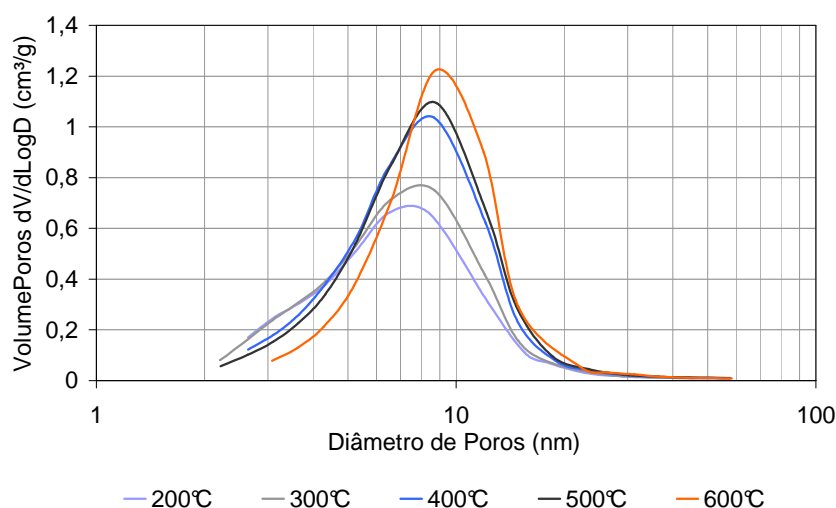


Figura 5-11 Evolução da distribuição de diâmetro de poros com o aumento de temperatura na alumina comercial.

5.2.3 DRX

Os difratogramas da alumina com a evolução da temperatura de calcinação na Figura 5-12 evidenciam a presença de boehmita de baixa cristalinidade na alumina calcinada a 200 e 300°C apresentando os picos referentes aos planos 020, 021, 130 e 151 da boehmita que evoluem para uma γ -alumina nos planos 311, 222, 400 e 440.^{33,37} Na verdade, dada a baixa cristalinidade da alumina obtida, a diferenciação entre as fases γ e η não é evidente, assumindo-se a presença de uma fase γ em função do material ter se originado de uma boehmita.

No caso da sílica-alumina, o difratograma apresenta perfil de baixíssima cristalinidade onde aparece um pico largo e de baixa intensidade relativo à cristobalita (sílica) e mais dois picos relativos aos planos 400 e 440 da γ -alumina.

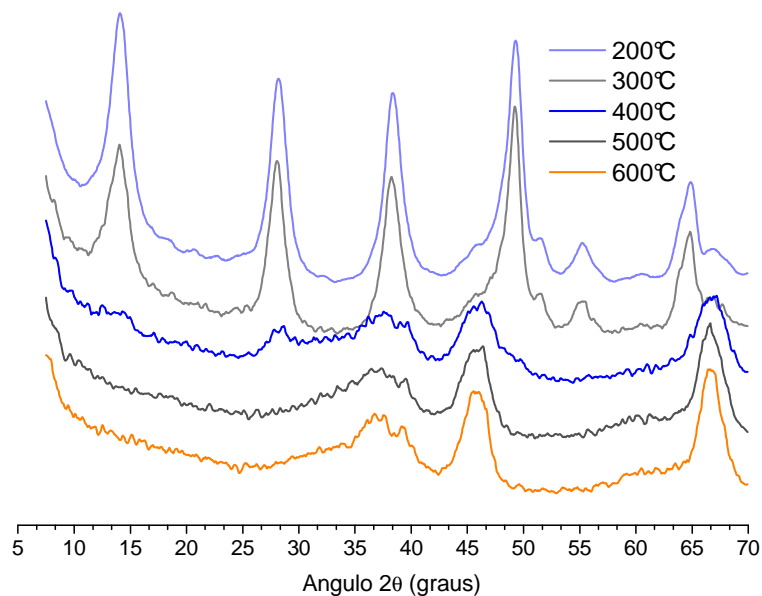


Figura 5-12 DRX de pó da alumina comercial com a evolução da temperatura.

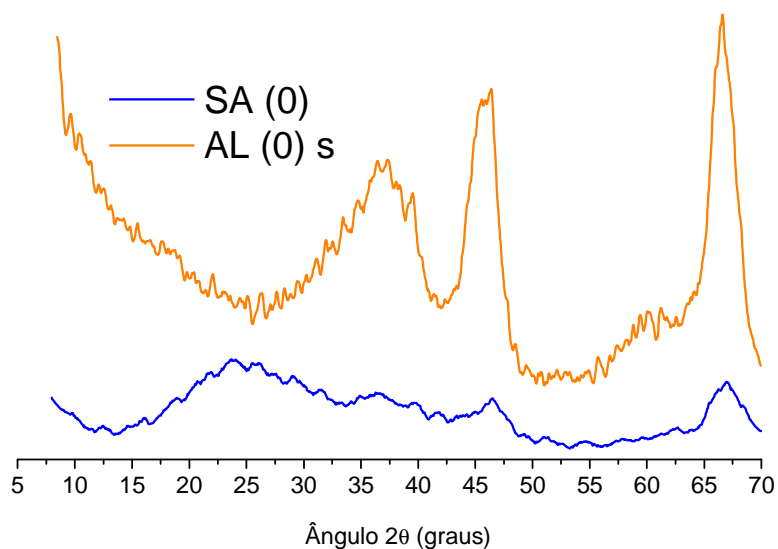


Figura 5-13 DRX de pó da sílica-alumina comercial (SA (0)) e a γ -alumina (AL (0)), ambas calcinadas a 500°C.

5.2.4 ESPECTROMETRIA NO INFRAVERMELHO

No espectro de alumina apresentado na Figura 5-14, destacam-se duas bandas largas, a primeira localizada entre 400 e 650 cm^{-1} correspondente aos alumínios em coordenação octaédrica do óxido e entre 700 e 850 cm^{-1} os alumínios tetracoordenados^{38, 39, 40}. A pequena banda em 1384 cm^{-1} é atribuída por alguns autores à presença de nitrato (NO_3^-), por exemplo, derivado do uso de ácido nítrico durante a síntese ou de um precursor contendo este ânion, como nitrato de alumínio⁴⁰. No entanto, esta alumina provém de processo industrial³¹ na ausência de NO_3^- e, observou-se que, mesmo calcinada a temperaturas acima de 800 °C a banda permanece, o que não seria condizente com a espécie em questão. As bandas em 1692 cm^{-1} e 3458 cm^{-1} correspondem aos modos de vibração de deformação angular e axial, respectivamente, das hidroxilas terminais ligadas ao alumínio.

No espectro da sílica-alumina 40% (Figura 5-15) destacam-se as bandas na região de 400 a 1100 cm^{-1} referentes aos modos de vibração esquelético do tipo O–Me–O (Me=Si ou Al), em 1065 cm^{-1} e 750 cm^{-1} , em 473 e 615 cm^{-1} associadas às vibrações de Al–OH e em 900 cm^{-1} atribuída a Si–O³⁸

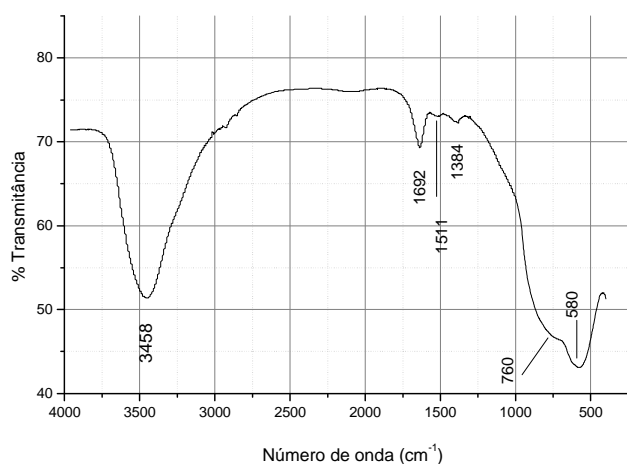


Figura 5-14 Espectro de IV em KBr da alumina suporte utilizada nas estratégias 1 e 2.

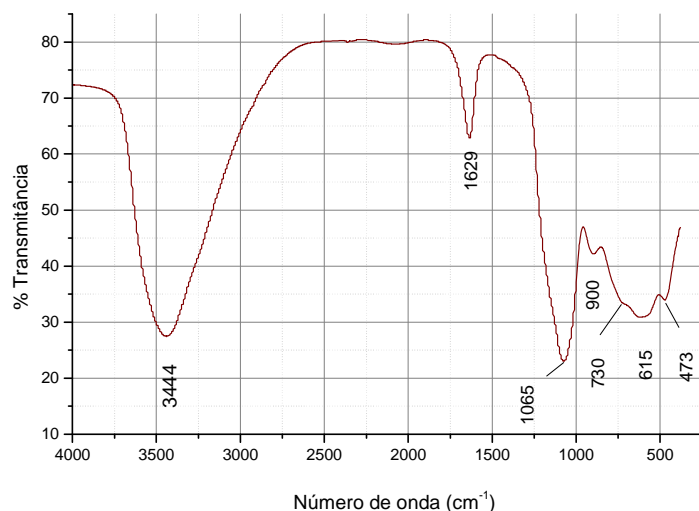


Figura 5-15 Espectro de IV em KBr da sílica-alumina suporte utilizada nas estratégias 1.

A escolha da sílica-alumina 40% (SA) da Sasol como segundo suporte levou em consideração características de acidez que pudessem evidenciar a influência desta propriedade na imobilização de líquido iônico. Em testes preliminares, na imobilização de líquido iônico sobre zeólita Y observou-se a decomposição do líquido iônico e o colapso de parte da estrutura cristalina da zeólita (resultados de DRX não apresentados neste trabalho). Por esta razão, foi selecionada a sílica-alumina 40%. Em trabalhos anteriores^{41, 42} e levantamento da literatura⁴³⁻⁴⁶, sabe-se que a família das sílica-aluminas SIRAL da Sasol apresenta sítios ácidos de Lewis e Brønsted. A quantidade destes sítios, obtidos por medidas de infravermelho de piridina adsorvida, aumenta com o aumento do teor de sílica na composição até um máximo em torno de 40% de sílica. Nos suportes com quantidades superiores a 40%, a acidez total decai e se aproxima do valor da sílica pura.

5.3 LÍQUIDO IÔNICO IMOBILIZADO SEGUNDO ESTRATÉGIA1 Pd e Pt

Neste item serão apresentados os resultados para catalisadores de Pd e Pt obtidos segundo as Estratégias mostradas na Figura 5-16.

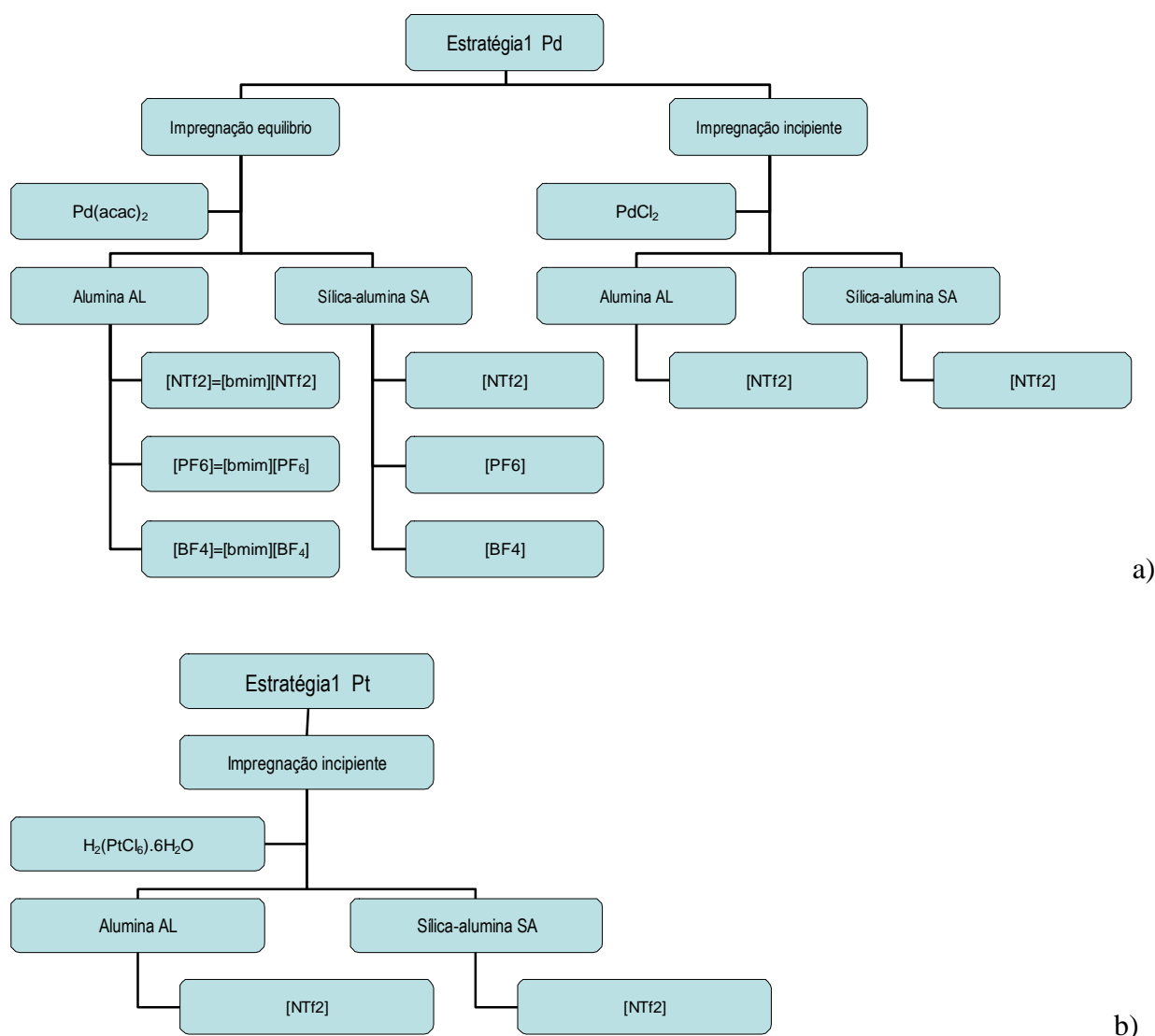


Figura 5-16 Esquema de preparo dos catalisadores de Pd (a) e Pt (b) para a Estratégia 1.

5.3.1 ANÁLISE TÉRMICA e CHN

5.3.1.1 Catalisadores de Pd em alumina, adsorção ao equilíbrio com [Pd(acac)₂]

Este conjunto de catalisadores foi obtido a partir do [Pd(acac)₂]. Os termogramas dos catalisadores de Pd produzidos pela Estratégia1, por adsorção ao equilíbrio apresentam perfis distintos em função do líquido iônico imobilizado. Nos TGs serão observadas três regiões para a

maioria dos catalisadores. Na primeira região que vai até $\sim 200^\circ\text{C}$ tem-se a remoção de água fissisorida da superfície dos catalisadores. Acima de 200°C até 600°C tem-se os fenômenos de desidroxilação da superfície dos sólidos e decomposição do líquido iônico. Na terceira região a temperaturas superiores a 600°C , acontece a desidroxilação quase completa da superfície e acomodação do retículo cristalino com formação de outras aluminas de transição como a χ -alumina e a θ -alumina, aproximadamente a 700 e 900°C , respectivamente e, espécies mais condensadas como a α -alumina somente acima de 1000°C . Além disso, poderia ser observada a decomposição de espécies intermediárias formadas pela reação de fragmentos do líquido iônico com o suporte. Na Figura 5-17 os catalisadores contendo [bmim][NTf2] apresentam nas curvas de diferença de temperatura/massa ($^\circ\text{C}/\text{mg}$) picos exotérmicos intensos e proporcionais aos teores de líquido iônico imobilizado. A inflexão das curvas de perda de massa percentual indicam que esta decomposição acontece entre 361 e 367°C , para os catalisadores contendo 9 e 20% de NTf2, respectivamente. Os termogramas dos catalisadores de Pd contendo PF_6 e BF_4 como ânion na Figura 5-18, apresentaram um perfil diferente daquele observado para o NTf2. A perda de massa acontece na mesma região dos catalisadores de Pd com líquido iônico contendo NTf2, em torno de 365°C , mas não se observa o pico fortemente exotérmico das outras. Para o termograma do catalisador de Pd/alumina sem líquido iônico observa-se um pico endotérmico em 450°C , atribuído a presença de quantidade apreciáveis de boehmita da estrutura original que se transforma em γ -alumina nesta temperatura. Este fenômeno foi observado apenas na amostra sem líquido iônico. Os percentuais de perda de massa encontram-se na Tabela 5-9. As perdas de massa observadas entre 200 e 700°C nos catalisadores contendo líquido iônico foram atribuídos a decomposição do mesmo.

Os resultados de percentual de carbono total (Tabela 5-10) indicam que o total de líquido iônico imobilizado no suporte foi bastante inferior ao adicionado, por exemplo, 5% na amostra prevista para 9%. Estes valores estão em razoável concordância com os valores observados pela perda de massa na análise térmica.

Tabela 5-9 Perdas de massa (%) por faixa de temperatura para os catalisadores de Pd em alumina, contendo líquido iônico imobilizado por adsorção ao equilíbrio.

Nome	<150°C	150-350°C	350-450°C	450-700°C	700-1000°C
PdAL (0)	6,7		3,0	-	2,9
PdAL NTf2 (9)	6,1	5,6	-	-	2,2
PdAL NTf2 (20)	7,3	7,7	-	-	3,6
PdAL BF_4 (20)	5,7	7,9	-	-	2,3
PdAL PF_6 (20)	4,6	4,3	-	5,9	1,9

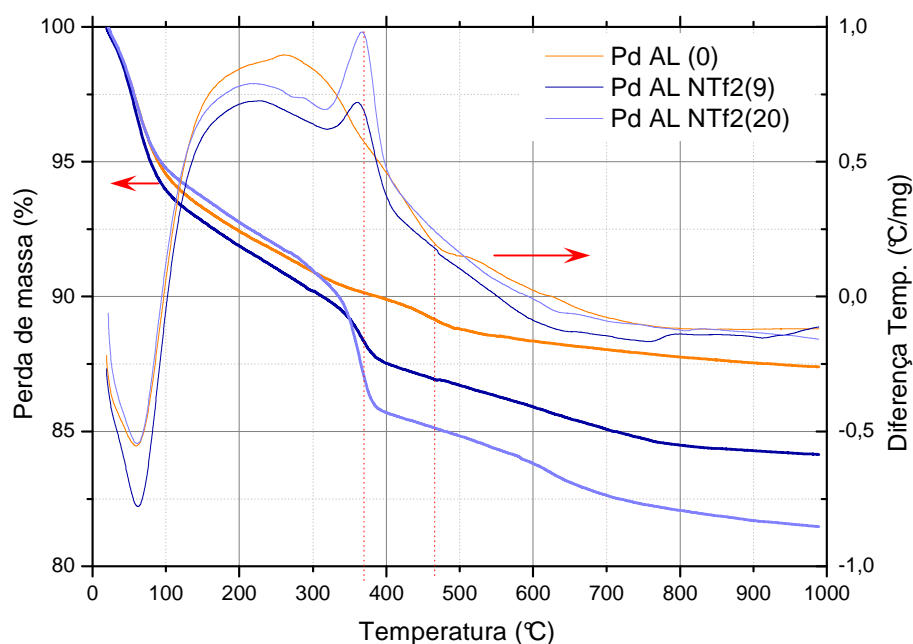


Figura 5-17 Termogramas em atmosfera de N_2 dos catalisadores de Pd/alumina, obtidos pela Estratégia1, método de adsorção no equilíbrio com $[Pd(acac)_2]$ utilizando-se diferentes quantidades de líquido iônico com NTF2.

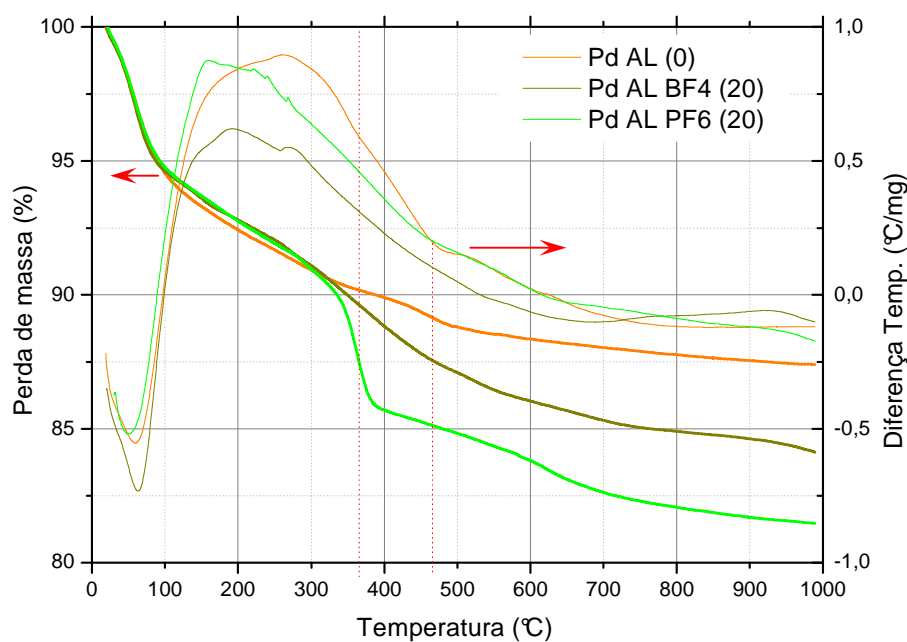


Figura 5-18 Termogramas em atmosfera de N_2 dos catalisadores de Pd/alumina, obtidos pela Estratégia1, método de adsorção no equilíbrio com $[Pd(acac)_2]$, utilizando-se diferentes líquidos iônicos, conforme legenda.

Tabela 5-10 Resultados de teor de carbono total nos catalisadores de Pd em alumina, Estratégia 1 adsorção no equilíbrio.

Nome	% C teórico	% C	%LI (% C) ^a	%LI (TG) ^b
Pd AL (0)	0,1	1,1	-	-
PdAL NTf2 (9)	3,0	1,7	5,1	5,6
PdAL NTf2 (20)	6,1	2,6	8,5	7,7
PdAL BF ₄ (20)	8,9	3,6	8,1	7,9
PdAL PF ₆ (20)	7,2	4,1	11,4	10,2

^a % de líquido iônico em função do teor de C da amostra;

^b % de líquido iônico em função do pico de análise térmica acima de 350°C;

5.3.1.2 Catalisadores de Pd em sílica-alumina, adsorção no equilíbrio [Pd(acac)₂]

Os gráficos das Figura 5-19 a Figura 5-20 apresentam os termogramas do suporte e catalisador de Pd em sílica-alumina. Pode-se observar que, assim como nos catalisadores de Pd/alumina, a imobilização do líquido contendo o ânion NTf₂ apresenta um pico exotérmico em 350 °C, além de um menor em torno de 420 °C. Já nos catalisadores contendo líquido iônico com os ânions BF₄ e PF₆ o pico de perda de massa, em torno de 350 °C se desloca para temperaturas superiores, acima de 420 °C, e mais próximo da temperatura de decomposição dos líquidos iônicos puros. Além disso, a natureza da decomposição do líquido iônico nesta temperatura é de um pico endotérmico, embora no gráfico seja difícil observar.

Os resultados de CHN (Tabela 5-11) para estas amostras apontam que, como no caso das amostras com suporte de alumina, apenas parte do líquido iônico foi imobilizado em relação a quantidade inicialmente prevista. Estes valores guardam razoável correlação com os valores de perdas de massa observados na análise térmica (Tabela 5-12), apenas para os catalisadores de Pd com anion NTf₂.

Tabela 5-11 Resultados de CHN e S dos catalisadores de Pd/sílica-alumina contendo líquido iônico, na Estratégia 1, por adsorção ao equilíbrio.

Nome	Teórico			CHN		
	C %	H %	N %	C %	H %	N %
SA NTf2 (20)	5,7	0,7	2,0	3,50	2,20	1,40
Pd SA (0)	0,1	0,0	-	0,90	2,50	0,10
Pd SA NTf2 (20)	5,8	0,7	2,0	2,60	2,20	1,10
Pd SA NTf2 (27)	7,9	1,0	2,7	3,80	2,10	1,50
Pd SA BF ₄ (20)	8,6	1,4	2,5	6,30	2,30	2,00
Pd SA PF ₆ (20)	6,9	1,1	2,0	4,40	2,30	1,40

Tabela 5-12 Perdas de massa percentual para as faixas de temperaturas indicadas nos catalisadores de Pd em sílica-alumina contendo líquido iônico imobilizado por adsorção ao equilíbrio (Estratégia1).

Nome	TG % massa				% LI	% LI
	<150°C	150-350°C	350-600°C	600-1000°C	TG ^a	% de CHN ^b
SA NTf2 (20)	8,5	9,5	4,1	2,6	13,6	12,2
Pd SA (0)	18,0	-	-	4,3	-	-
Pd SA NTf2 (20)	11,7	7,1	3,1	2,3	10,1	9,1
Pd SA NTf2 (27)	11,2	9,7	3,1	2,5	13,9	13,3
Pd SA BF ₄ (20)	10,2	-	10,6	4,1	10,6	14,8
Pd SA PF ₆ (20)	10,2	-	8,3	2,9	10,6	13,0

^a % final de líquido iônico imobilizado segundo a soma das inflexões relativas a perda de massa em 350 e 450°C;

^b % final de líquido iônico imobilizado segundo o % em massa de C nas análises de CHN;

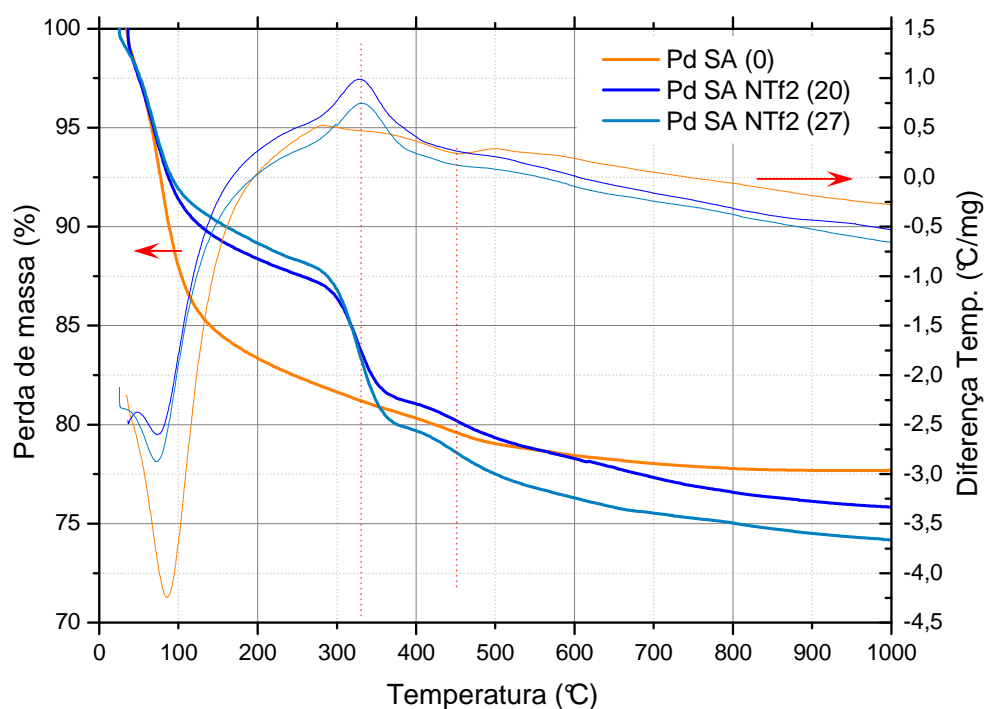


Figura 5-19 Termogramas em atmosfera de N₂ dos catalisadores de Pd/sílica-alumina, obtidos pela Estratégia1, método adsorção ao equilíbrio com [Pd(acac)₂].

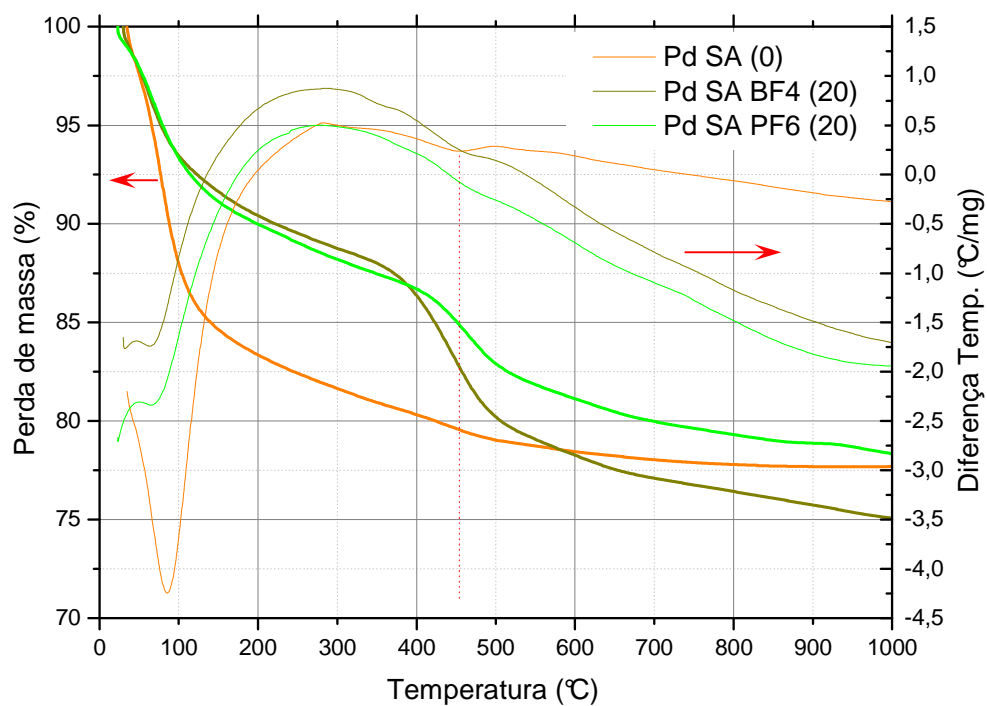


Figura 5-20 Termogramas em atmosfera de N_2 dos catalisadores de Pd/sílica-alumina, obtidos pela Estratégia 1, método de adsorção ao equilíbrio com $[Pd(acac)_2]$.

5.3.1.3 Catalisadores de Pd e Pt em líquido iônico imobilizado em alumina e sílica-alumina por impregnação ao ponto úmido

Em testes preliminares observou-se que, na impregnação ao ponto úmido ou ao ponto úmido, os teores de líquido iônico imobilizados eram precisamente iguais aos valores teóricos estabelecidos, observados por TG e CHN, quando não havia uma etapa de lavagem posterior ou quando esta lavagem era feita com um solvente pouco polar como a acetona.

Neste item, a imobilização do líquido iônico foi conduzida apenas com o líquido iônico [bmim][NTf₂], em um único teor de 20% massa, para ambos os suportes, alumina e sílica-alumina, e como precursor do Pd utilizou-se o PdCl₂. Alternativamente um segundo conjunto de catalisadores foi obtido com Pt a partir do (H₂(PtCl₆).6H₂O). Como já descrito no capítulo 4 estes catalisadores foram lavados com álcool para remover o cloreto não reagido. Por se tratar de um solvente polar, este procedimento removeu uma fração considerável do líquido iônico como será apresentado a seguir, razão pela qual os valores observados na Tabela 5-13 são ainda menores do que os observados nos catalisadores apresentados em 5.3.1.1 e 5.3.1.2.

A composição determinada por CHN e perda de massa por TG para os catalisadores de Pd e Pt encontram-se na Tabela 5-13. Considerando a média dos valores de nitrogênio obtidos por CHN e dos valores de enxofre, temos uma razoável concordância com as observações do percentual de líquido iônico imobilizado quantificado por TG.

Na Tabela 5-14 o percentual de metais obtido por absorção atômica estão com valores em razoável concordância com o valor teórico esperado de 1% de fase metálica. Interessante observar que, embora a lavagem com álcool tenha removido quantidade considerável do líquido iônico, de 20% para ~5% nos catalisadores de Pd e ~2,5% nos catalisadores de Pt, o teor final de fase metálica não seguiu nenhuma tendência específica e com certeza não foi lixiviada na mesma intensidade. As diferenças de líquido iônico imobilizado são semelhantes para alumina e sílica-alumina e, portanto, devem estar ligadas à dificuldade de remoção da espécie cloreto da superfície destes catalisadores.

Tabela 5-13 Conteúdo de líquido iônico imobilizado percentual massa conforme as perdas de massa por TG, CHN e S, para os catalisadores de Pd e Pt contendo líquido iônico imobilizado por impregnação ao ponto úmido.

		TG % massa				% LI	% LI
		< 150°C	150 - 350°C	350 - 600°C	600 - 1000°C	% de CHN ^a	TG ^b
Estratégia 1 – impregnação ao ponto úmido	Pd AL (0)	11,6	-	-	-	-	-
	Pd AL NTf2 (20)	6,7	2,7	2,8	1,1	6,7	5,6
	Pd SA (0)	15,5	-	-	-	-	-
	Pd SA NTf2 (20)	12,3	4,4		1,4	4,7	4,4
	Pt AL (0)	7,4		3,3	1,3	-	-
	Pt AL NTf2(20)	7,1	2,1		1,9	2,4	2,1
	Pt SA (0)	2,1		16,8		-	-
	Pt SA NTf2(20)	13,7			4,3	2,5	nd

^a % final de líquido iônico imobilizado segundo o % em massa de N e S nas análises de CHN;

^b % final de líquido iônico imobilizado segundo a soma das inflexões relativas a perda de massa em 350°C;

Tabela 5-14 Teores de metais (Pd e Pt) dos catalisadores da Estratégia 1 contendo líquido iônico imobilizado por impregnação ao ponto úmido.

	Pd (%)	Pt (%)
Pd AL (0)	0,83	
Pd AL NTf2 (20)	0,77	
Pd SA (0)	0,68	
Pd SA NTf2 (20)	1,00	
Pt AL (0)		0,93
Pt AL NTf2 (20)		0,71
Pt SA (0)		1,30
Pt SA NTf2 (20)		1,10

5.3.2 ANÁLISE TEXTURAL

5.3.2.1 Catalisadores de Pd em alumina, adsorção ao equilíbrio [Pd(acac)₂]

A caracterização textural dos catalisadores de Pd/alumina contendo líquido iônico imobilizado conforme a estratégia 1 pode ser observada na Tabela 5-15. Os valores encontrados estão coerentes com os testes prévios de obtenção do líquido iônico imobilizado na alumina. Alguns catalisadores experimentaram aumento de área e volume de poros, se comparado a amostra de Pd/alumina sem líquido iônico, especialmente quando se corrige o valor de área em função do teor de líquido iônico imobilizado. O aumento na área e volume de poros acontece sem alteração significativa no perfil de distribuição de poros ou nas isotermas de N₂ (Figura 5-21 e Figura 5-22), preservando o tipo de histerese já citada para este suporte, tipo IV, indicativas de sólidos mesoporosos e curvas de histerese do tipo H2 (ver item 5.2.2).

Tabela 5-15 Análise textural dos catalisadores de Pd em alumina Estratégia 1 imobilização de líquido iônico por adsorção ao equilíbrio.

Nome	Área (m ² /g)	Vol poros (cm ³ /g)	Diâmetro (nm)	LI ^b imobilizado (%)	Área corrigida ^a (m ² /g)
Pd AL R	198	0,42	8,4	-	198
Pd AL NTF2 (9) R	232	0,46	8,0	5,1	244
Pd AL NTF2 (20) R	226	0,48	8,5	8,5	247
Pd AL BF ₄ (20) R	205	0,40	7,8	8,1	223
Pd AL PF ₆ (20) R	187	0,37	7,9	11,4	212

^a Área da alumina corrigida em função do teor de líquido iônico imobilizado

^b teor de líquido iônico imobilizado calculado segundo teor de C e perda de massa por TG;

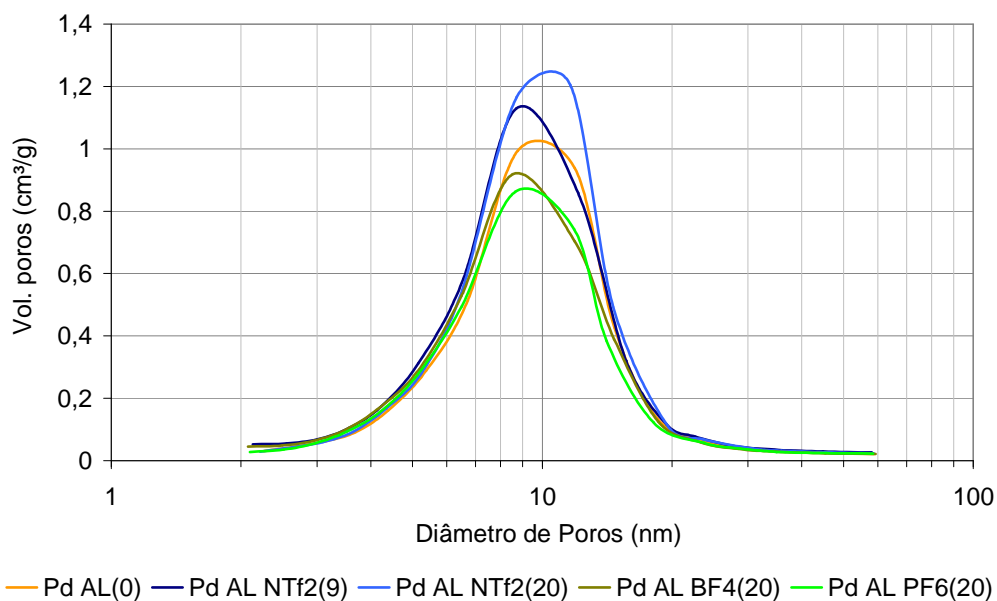


Figura 5-21 Perfis de distribuição de diâmetro de poros dos catalisadores de Pd/alumina com líquido iônico imobilizado conforme Estratégia 1 por adsorção ao equilíbrio.

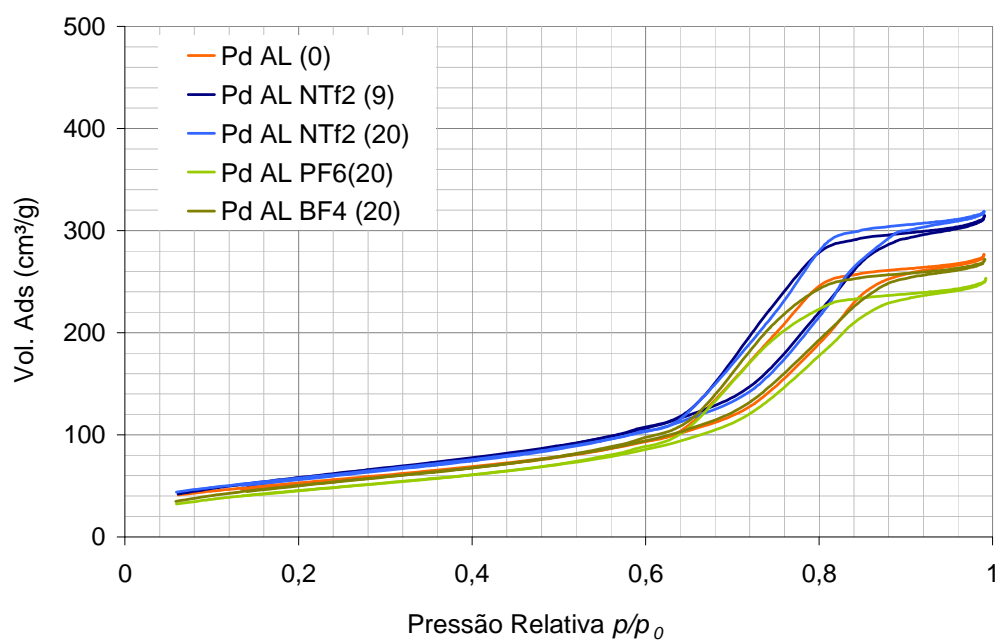


Figura 5-22 Isotermas de adsorção/dessorção dos catalisadores de Pd/alumina obtidos pela Estratégia 1 por adsorção ao equilíbrio.

5.3.2.2 Catalisadores de Pd em sílica-alumina contendo líquido iônico imobilizado por adsorção ao equilíbrio [Pd(acac)₂]

Na Tabela 5-16, os resultados de análise textural indicam perda de área e volume de poros nas amostras contendo líquido iônico imobilizado em sílica-alumina, especialmente na imobilização do BF₄ e do PF₆. A diminuição de área foi acompanhada pela redução do volume de poros e o diâmetro médio de poros permaneceu igual ao do catalisador de Pd/sílica-alumina sem líquido iônico (Figura 5-23). As isotermas dos catalisadores suportados em sílica-alumina apresentam curva do tipo IV, que correspondem a sólidos que contêm meso e macroporos, com histerese do tipo H3 característica de poros tipo fendas e a imobilização de líquido iônico preservou o formato das curvas (Figura 5-24).

Comparando os resultados de análises textural obtidos nos catalisadores de alumina e sílica-alumina, têm-se indícios de que o mecanismo de imobilização nestes suportes são diferentes. Enquanto nos catalisadores suportados em alumina observou-se aumento de área relativa ao catalisador de Pd AL (0), nos catalisadores suportados em sílica-alumina houve diminuição de área e volume de poros, independente de qual líquido iônico estivesse sendo usado. As razões para as diferenças observadas não foram elucidadas. Mas é interessante observar que, considerando o peso molecular de cada líquido iônico e a área específica da alumina e sílica-alumina contendo líquido iônico imobilizado, obtêm-se valores próximos para os dois conjuntos: ~0,5 molécula de [bmim][NTf₂] por nm² de alumina ou sílica-alumina e ~1 molécula de [bmim][BF₄] ou [PF₆] por nm² alumina ou sílica-alumina.

Tabela 5-16 Análise textural dos catalisadores de Pd em sílica-alumina obtidos pela Estratégia 1 por adsorção ao equilíbrio.

Nome	Área (m ² /g)	Vol poros (cm ³ /g)	Diâmetro (nm)	LI ^a imobilizado (%)	Área corrigida ^b (m ² /g)
SA NTf ₂ (20)	269	0,53	8	12,2	306
Pd SA (0)	363	0,71	8	-	363
Pd SA NTf ₂ (20)	304	0,61	8	9,1	335
Pd SA NTf ₂ (27)	274	0,55	8	13,3	315
Pd SA BF ₄ (20)	263	0,53	8	14,8	309
Pd SA PF ₆ (20)	258	0,56	9	13,0	297

^a líquido iônico imobilizado conforme resultados Tabela 5-12;

^b área específica corrigida desconsiderando o teor percentual de líquido iônico incorporado;

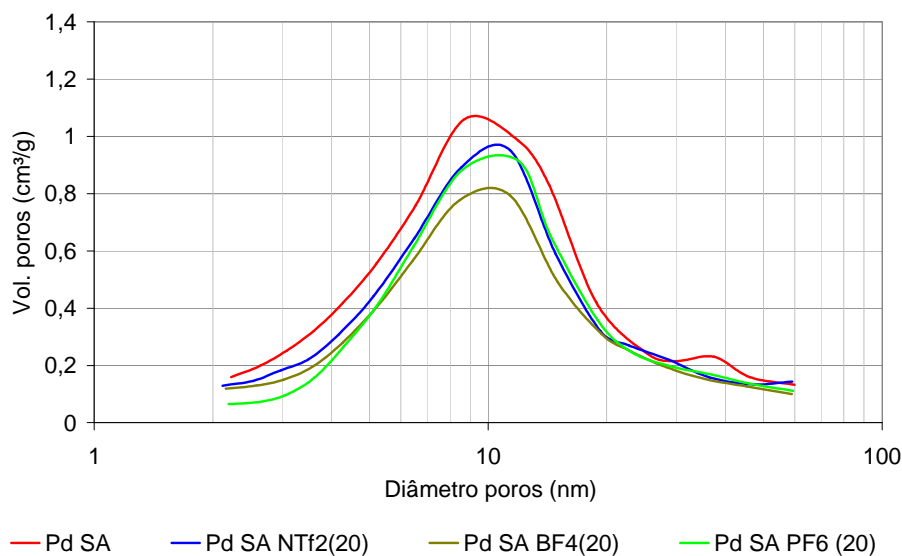


Figura 5-23 Perfis de distribuição de diâmetro de poros dos catalisadores de Pd/sílica-alumina com líquido iônico. Na curva laranja o catalisador de Pd/sílica-alumina referência sem líquido iônico.

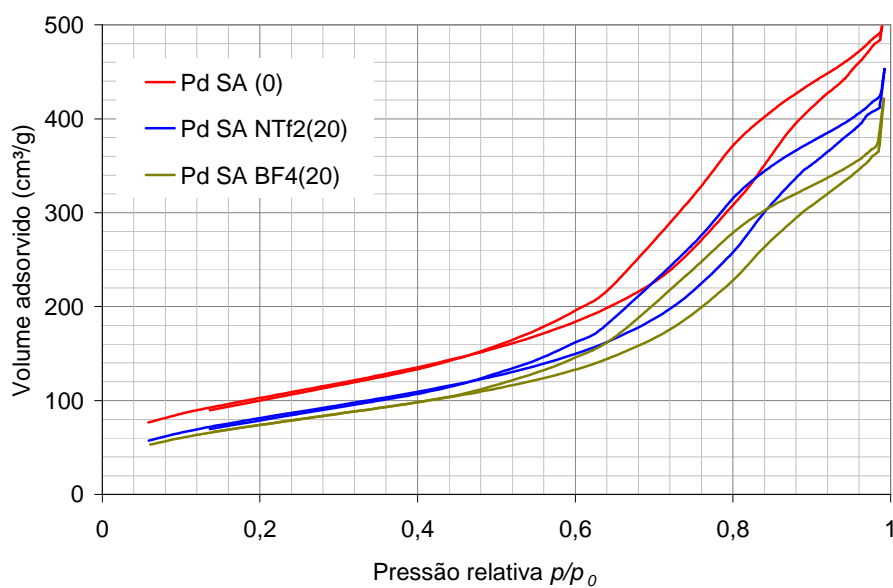


Figura 5-24 Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 dos catalisadores de Pd/sílica-alumina.

5.3.2.3 Catalisadores de Pd e Pt em líquido iônico imobilizado em alumina e sílica-alumina por impregnação ao ponto úmido

Na Tabela 5-17, para os catalisadores contendo líquido iônico imobilizado por impregnação ao ponto úmido sobre alumina, pode-se observar que o catalisador de Pd e Pt contendo NTf₂ manteve as propriedades texturais do suporte original. Observando os valores de área corrigida, pelo valor de líquido iônico imobilizado conforme resultados de CHN e TG se obtêm valores idênticos. Enquanto isso, o catalisador de Pd contendo líquido iônico em sílica-alumina experimentou redução da área, como já havia sido observado anteriormente para os catalisadores com líquido iônico imobilizado por adsorção ao equilíbrio. Apenas no catalisador com Pt os valores de área corrigida foram aumentados de 44 m²/g, bem acima do erro experimental para esta medida que é de ±10 m²/g.

Tabela 5-17 Análise textural dos catalisadores de Pd em alumina e em sílica-alumina, contendo líquido iônico, segundo a Estratégia 1 por impregnação ao ponto úmido.

	Área (m ² /g)	Vol. Poros (cm ³ /g)	Diâmetro (nm)	Área corrigida ^a (m ² /g)
Pd AL (0)	240	0,55	9	240
Pd AL NTf ₂ (20)	223	0,52	9	239
Pd SA (0)	374	0,63	7	374
Pd SA NTf ₂ (20)	318	0,60	8	333
Pt AL (0)	196	0,59	11	196
Pt AL NTf ₂ (20)	190	0,58	11	194
Pt SA (0)	300	0,67	8	300
Pt SA NTf ₂ (20)	335	0,63	8	344

^a área corrigida em relação a área do catalisador sem líquido iônico imobilizado;

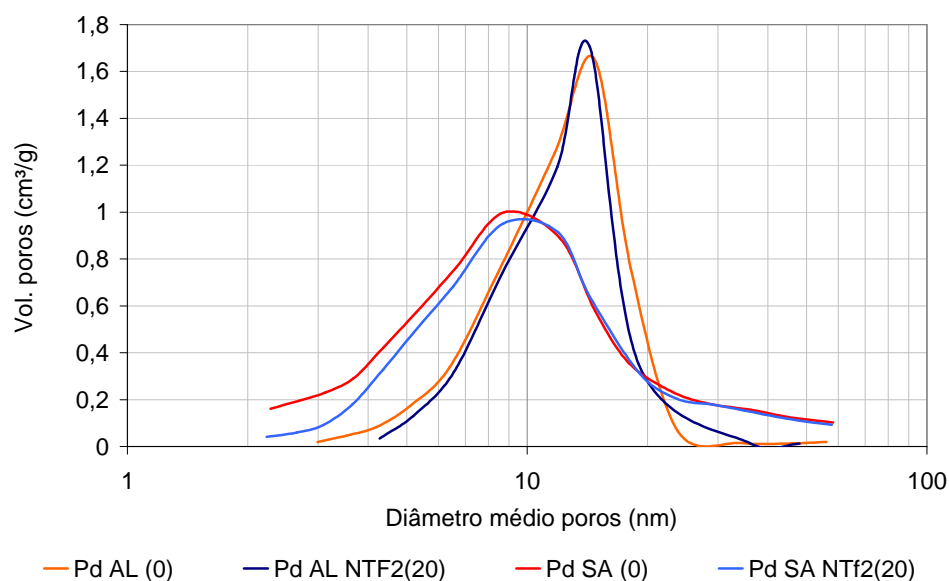


Figura 5-25 Perfis de distribuição de diâmetro de poros dos catalisadores de Pd/alumina e Pd/sílica-alumina contendo líquido iônico imobilizado por impregnação ao ponto úmido.

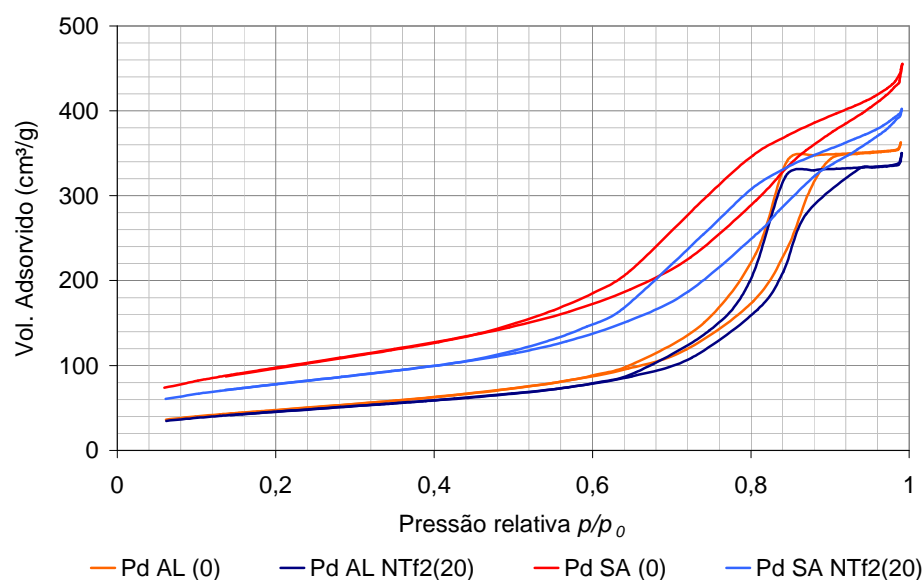


Figura 5-26 Isotermas de adsorção-desorção de N₂ dos catalisadores de Pd/alumina e Pd/sílica-alumina, contendo líquido iônico imobilizado por impregnação ao ponto úmido.

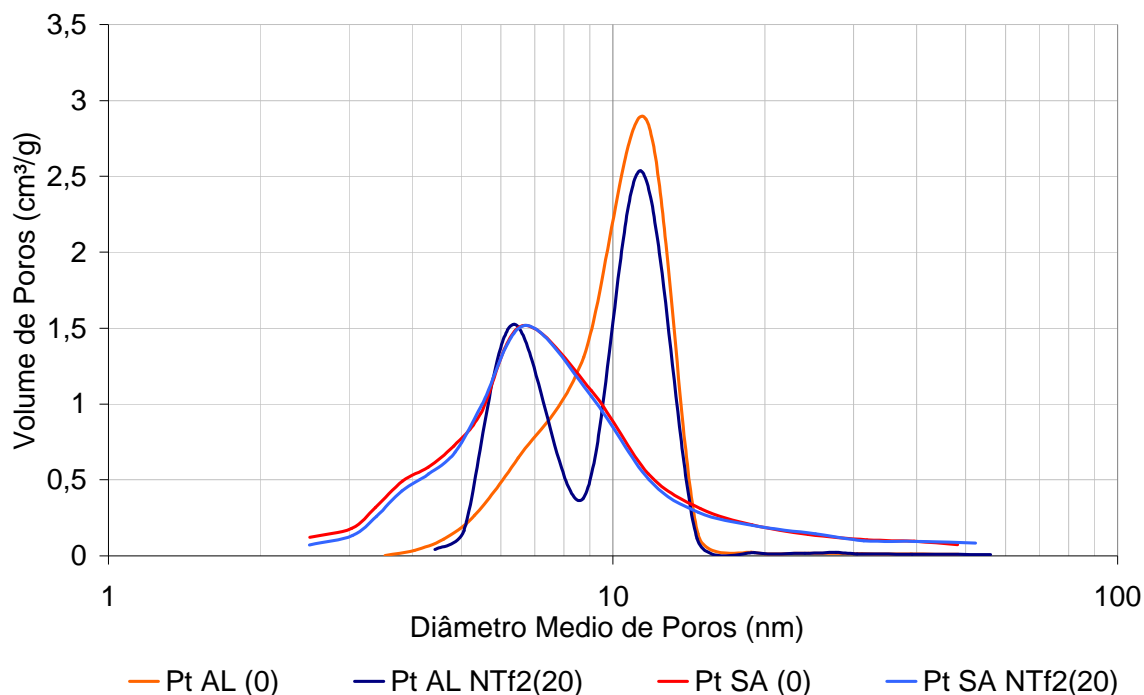


Figura 5-27 Perfis de distribuição de diâmetro de poros dos catalisadores de Pt/alumina e Pt/sílica-alumina contendo líquido iônico imobilizado por impregnação ao ponto úmido.

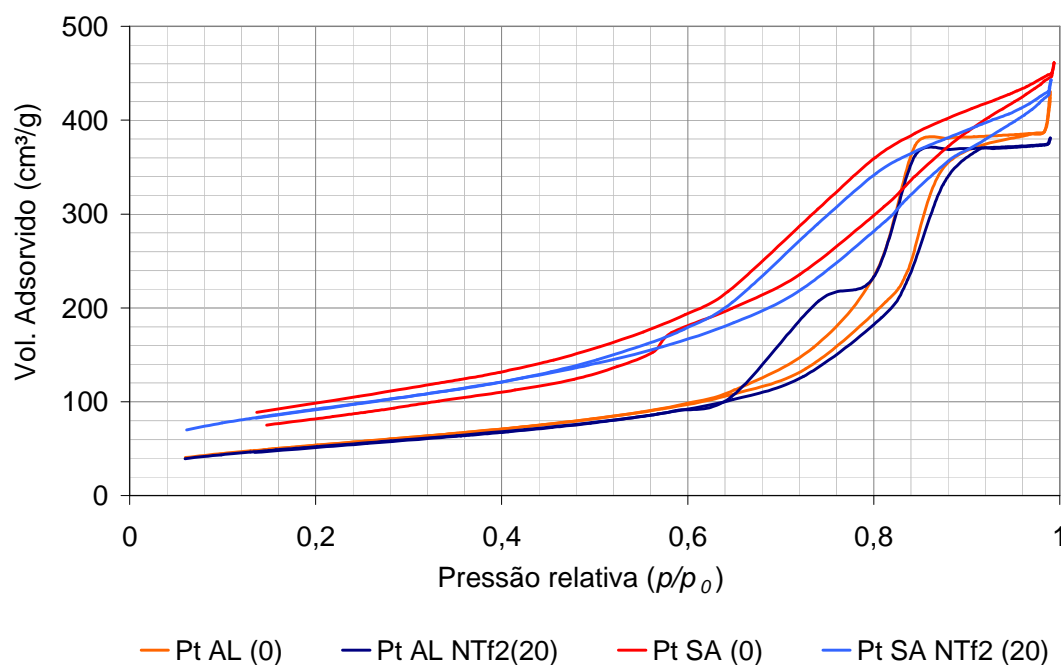


Figura 5-28 Isothermas de adsorção-desorção de N_2 dos catalisadores de Pt/alumina e Pt/sílica-alumina, contendo líquido iônico imobilizado por impregnação ao ponto úmido.

5.3.3 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

Os espectros de infravermelho em pastilha de KBr são apresentados na Figura 5-29 para os catalisadores de Pd alumina da Estratégia 1, por adsorção ao equilíbrio. Na identificação do espectro da alumina destacam-se as duas bandas largas, a primeira entre 400 e 650 cm^{-1} correspondendo aos alumínio em coordenação octaédrica da alumina e, entre 700 e 850 cm^{-1} , os alumínio tetracoordenados, ambos típicos de uma γ -alumina^{38, 39, 40}. As bandas em 1692 cm^{-1} e 3458 cm^{-1} correspondem aos modos de vibração de deformação angular e axial, respectivamente, das hidroxilas terminais ligadas ao alumínio. Nos catalisadores de Pd com e sem líquido iônico observam-se também as bandas entre 2800 e 3000 cm^{-1} típicas de $\nu_{\text{C-H}}$ do grupamento alquila, proveniente, por exemplo, da presença de traços de solvente. Salienta-se que, em todos os preparos, o suporte sem líquido iônico é submetido ao mesmo procedimento para servir como referência. Assim, a presença de grupamentos orgânicos no catalisador de Pd/alumina sem líquido iônico é esperada.

Na região de 400 a 1750 cm^{-1} da Figura 5-30 observa-se que, nos três catalisadores não reduzidos, aparecem bandas em 1263 e 1535 cm^{-1} , portanto, seriam provenientes do $[\text{Pd}(\text{acac})_2]$ ou do solvente CH_2Cl_2 . A primeira poderia ser atribuída aos modos de vibração $\nu_{\text{C-O}}$, as bandas de deformação axial do solvente aparecem discretas em 540 a 785 cm^{-1} se sobrepondo as bandas dos modos de vibração AlO_4 e AlO_6 . Estas bandas desaparecem nos catalisadores reduzidos. Nos dois catalisadores contendo líquido iônico de NTf2, são evidentes as bandas em destaque em 1061 e 1465 cm^{-1} da parte catiônica e 1141, 1198 e 1351 cm^{-1} da parte aniônica do líquido iônico conforme descrição na Tabela 5-6. Nos três catalisadores reduzidos estas bandas estão ausentes ou muito diminuídas.

Estas mesmas observações valem para os catalisadores de Pd/alumina contendo o líquido iônico com ânion BF_4 (Figura 5-31) e ânion PF_6 (Figura 5-32). Nestas figuras, apresentam-se de modo mais intenso as bandas referentes ao cátion em 1173, 1460 e 1570 cm^{-1} e em 1084 cm^{-1} (BF_4) e 556 cm^{-1} (PF_6) da parte aniônica. E mais uma vez, nos espectros de infravermelho destes catalisadores, após a redução no TPR de H_2 , as bandas relativas aos líquidos iônicos desapareceram.

Os espectros após a redução são indicativos de que o líquido iônico seria totalmente removido ou permaneceria em quantidades muito pequenas, abaixo do limite de sensibilidade da técnica considerando a forte absorção do suporte.

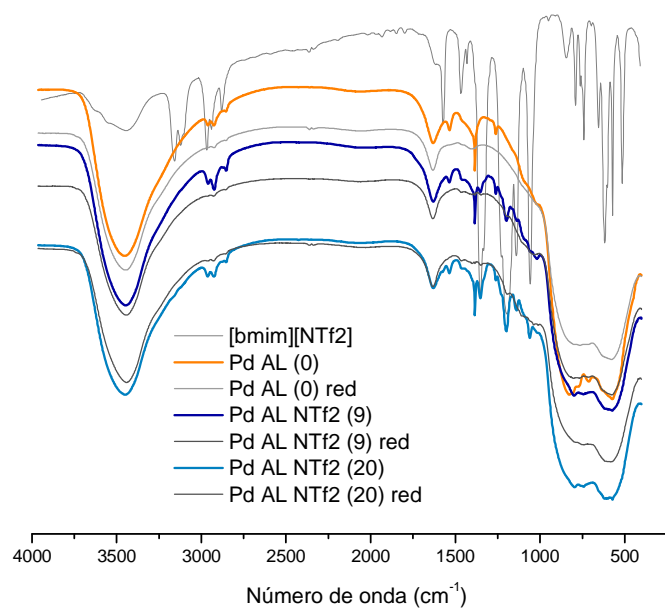


Figura 5-29 Espectro de IV em pastilha de KBr dos catalisadores de Pd/alumina com líquido iônico NTf2 imobilizado segundo a Estratégia1 por adsorção ao equilíbrio.

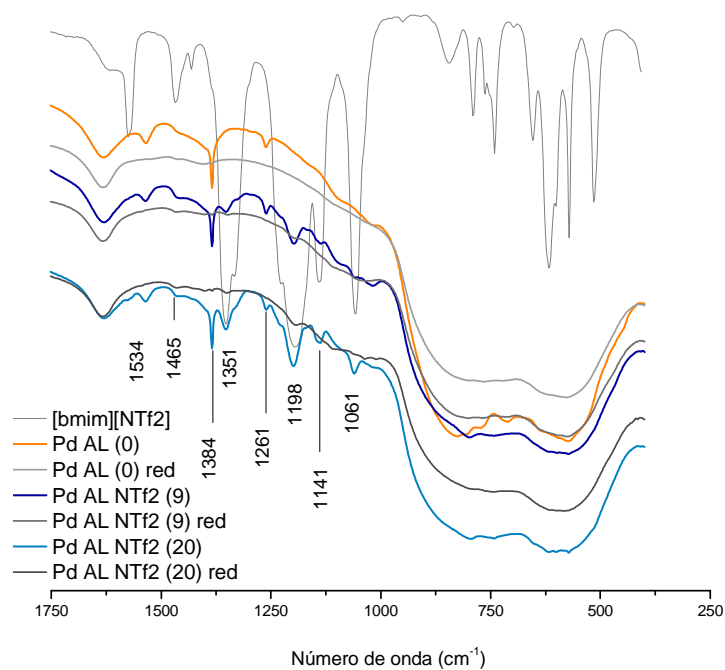


Figura 5-30 Em detalhe a região do espectro de IV entre 250 e 1750 cm^{-1} dos catalisadores da figura anterior.

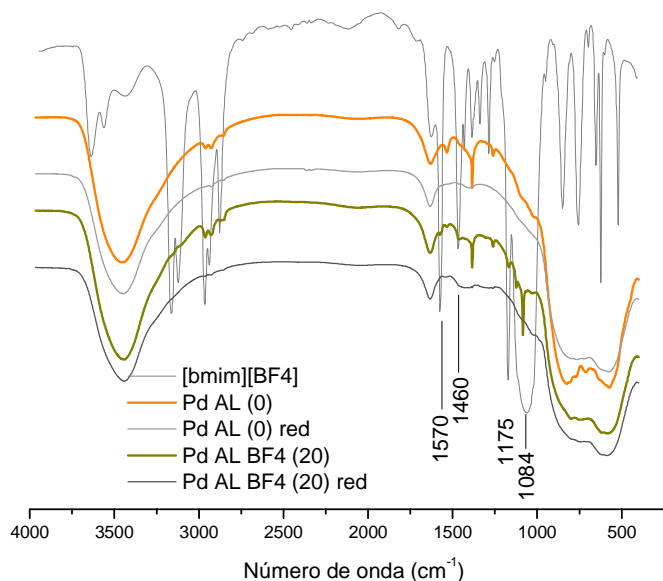


Figura 5-31 Espectro de IV em pastilha de KBr dos catalisadores de Pd/alumina com líquido iônico BF₄ imobilizado, segundo a Estratégia1 por adsorção ao equilíbrio.

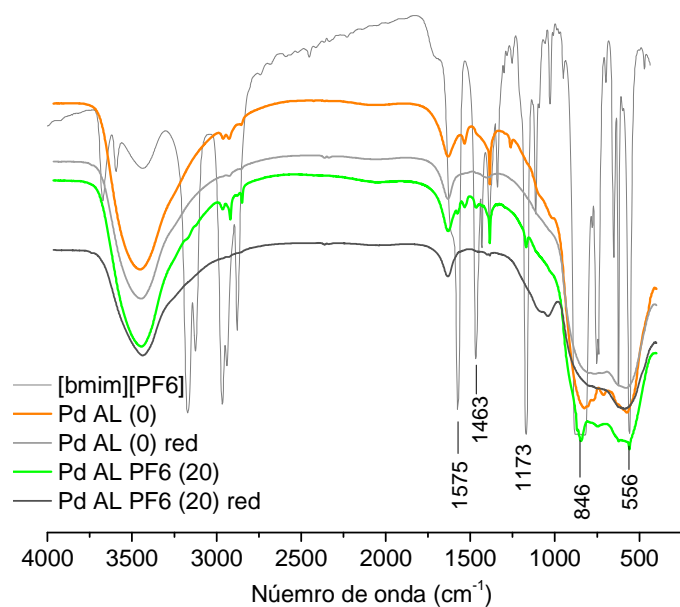


Figura 5-32 Espectro de IV em pastilha de KBr dos catalisadores de Pd/alumina com líquido iônico PF₆ imobilizado segundo a Estratégia1 por adsorção ao equilíbrio.

Nos catalisadores de Pd/sílica-alumina, como já descrito anteriormente no item 5.2.4, destacam-se as bandas referentes aos modos de vibração esquelética do tipo O–Me–O (Me = Si ou Al), em 1065 cm^{-1} e 750 cm^{-1} , em 473 e 615 cm^{-1} as vibrações de Al–OH e em 900 cm^{-1} estaria associada a Si–O³⁸. Nos catalisadores contendo líquido iônico NTf2, obtido pela Estratégia1, por adsorção ao equilíbrio, os espectros de infravermelho antes da redução mostram também, de modo bem definido, as vibrações correspondentes ao cátion em 1061 , 1351 , 1466 e 1573 cm^{-1} e ao ânion NTf2 em 517 , 571 e 736 cm^{-1} $\delta(\text{CF}_3)$ e 1195 cm^{-1} $\nu(\text{CF}_3)$, em 618 cm^{-1} $\delta(\text{SO}_2)$, 794 cm^{-1} $\nu(\text{CS})$, 1134 cm^{-1} $\nu(\text{SO})$ (Figura 5-33). No caso dos catalisadores de Pd/sílica-alumina, contendo líquido iônico com os ânions BF_4 ou PF_6 , embora com a mesma quantidade teórica de líquido iônico, não mostram de modo tão claro as bandas relativas ao cátion e ânion como com o NTf2 (Figura 5-34 e Figura 5-35).

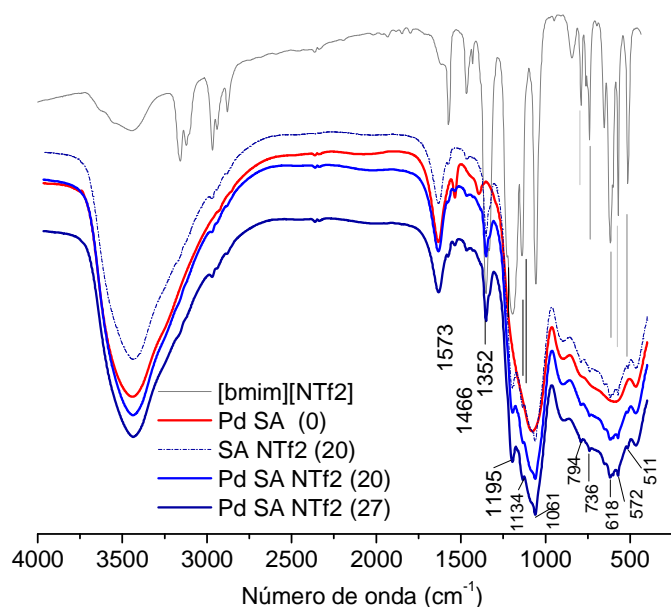


Figura 5-33 Espectro de IV em pastilha de KBr dos catalisadores de Pd/sílica-alumina com líquido iônico NTf2 imobilizado segundo a Estratégia1 por adsorção ao equilíbrio. SA NTf2 (20) sílica-alumina contendo 20% de líquido iônico com NTf2 como referência.

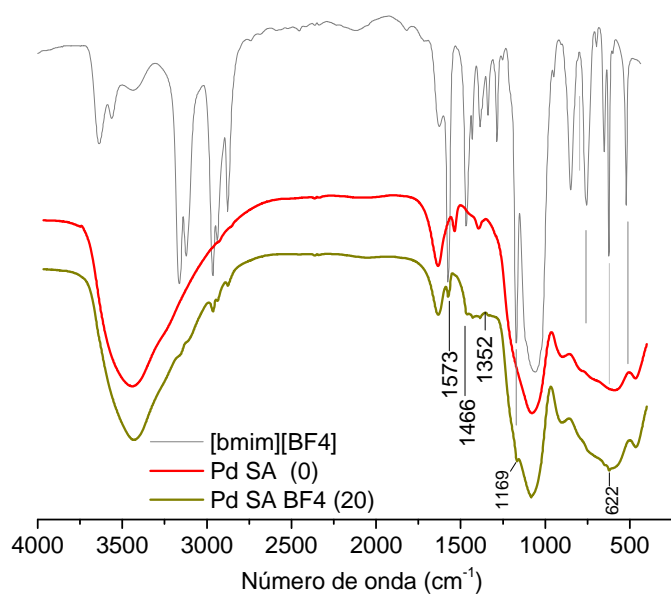


Figura 5-34 Espectro de IV em pastilha de KBr dos catalisadores de Pd/sílica-alumina com líquido iônico BF₄ imobilizado segundo a Estratégia1 por adsorção ao equilíbrio.

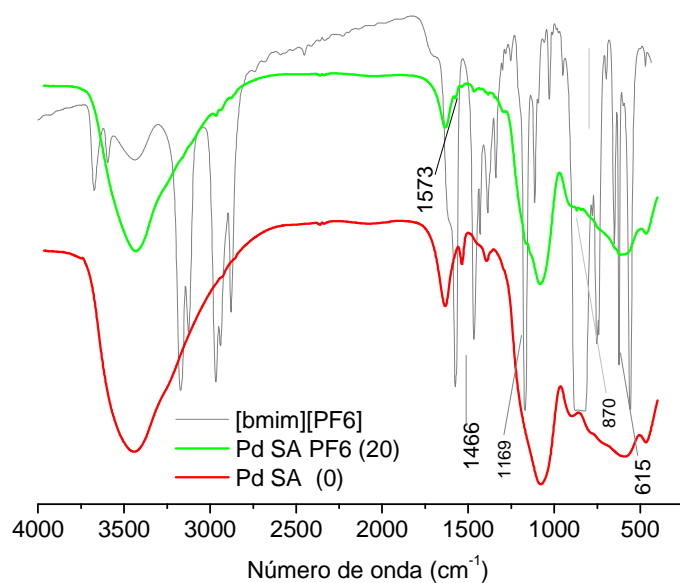


Figura 5-35 Espectro de IV em pastilha de KBr dos catalisadores de Pd/sílica-alumina com líquido iônico PF₆ imobilizado segundo a Estratégia1 por adsorção ao equilíbrio.

Nos catalisadores Estratégia1 obtidos por impregnação ao ponto úmido, tanto no catalisador de Pd quanto no de Pt, o líquido iônico imobilizado foi em todos o NTf2 (20). Nestes observaram-se espectros semelhantes ao já descritos para os catalisadores obtidos por adsorção ao equilíbrio. Importante lembrar que, no grupo anterior obtido por adsorção ao equilíbrio os catalisadores foram secos. Os catalisadores apresentados neste item foram calcinados a 300°C, lavados com álcool e secos a 120°C para remover o álcool. Na Figura 5-36 observam-se as vibrações do cátion e do anion do líquido iônico. No caso do catalisador de Pd/sílica-alumina contendo NTf2 (Figura 5-37) o espectro é muito semelhante ao catalisador de Pd/sílica-alumina de referência e, não se observam as bandas referentes ao líquido iônico, com a mesma clareza, apenas uma pequena banda em 1466 cm^{-1} e a região entre 300 e 700 cm^{-1} ombros mais intensos do que no catalisador de referência sem o líquido iônico. Observa-se, portanto que, estes espectros se assemelham aos catalisadores reduzidos a 300°C do grupo anterior (Figura 5-29), onde as bandas referentes ao líquido iônico se apresentam bem discretas ou inexistentes.

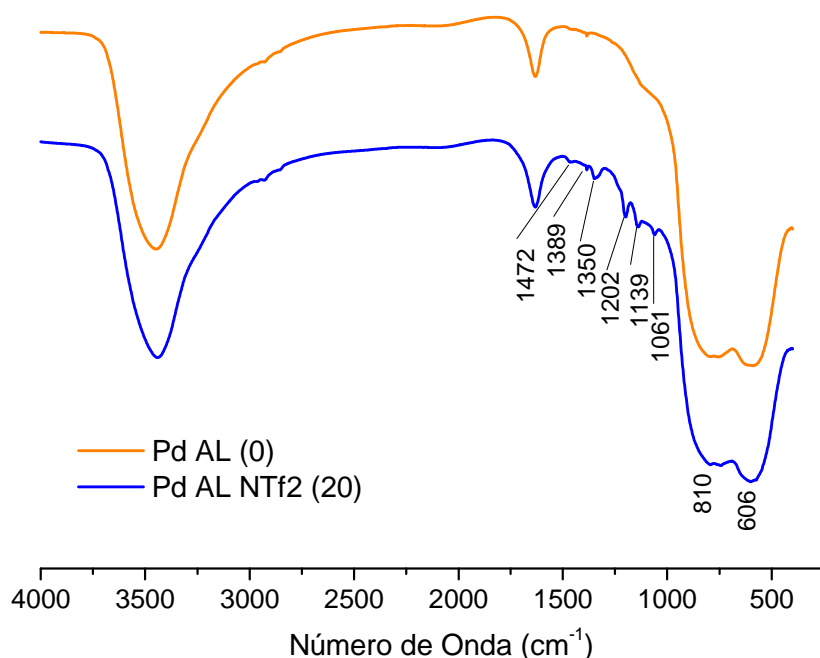


Figura 5-36 Espectro de IV em pastilha de KBr dos catalisadores de Pd/alumina com líquido iônico NTf2 imobilizado, segundo a Estratégia1 por impregnação ao ponto úmido. O espectro laranja é o catalisador de referência obtido nas mesmas condições.

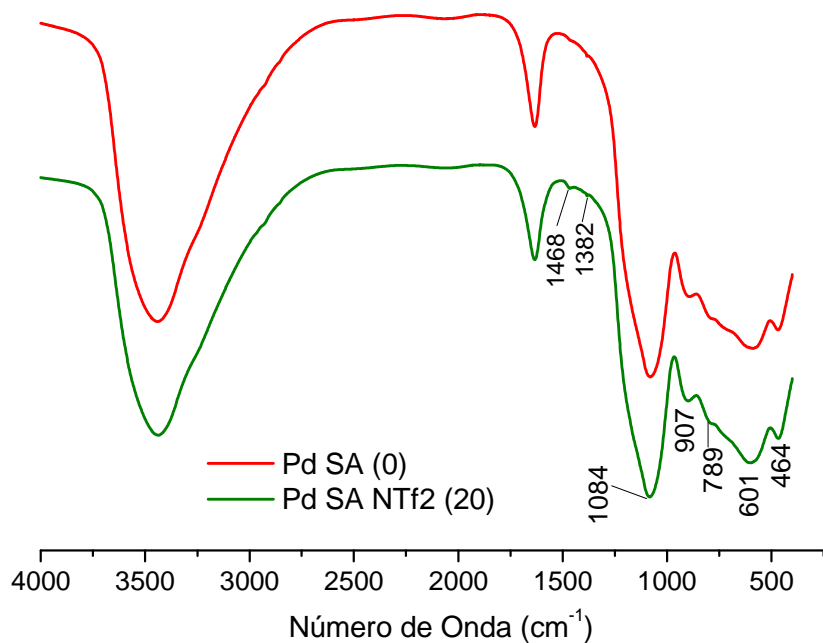


Figura 5-37 Espectro de IV em pastilha de KBr dos catalisadores de Pd/sílica-alumina com líquido iônico NTf2 imobilizado, segundo a Estratégia 1 por impregnação ao ponto úmido. O espectro vermelho é o catalisador de referência obtido nas mesmas condições.

5.3.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Os espectros de difração de raios X dos catalisadores reduzidos, obtidos a partir da imobilização do líquido iônico no equilíbrio, a partir de $\text{Pd}(\text{acac})_2$, são apresentados nas Figura 5-38 e Figura 5-39, para a imobilização em alumina e sílica-alumina respectivamente. Na Figura 5-38 foi adicionada uma ampliação da região entre 36 e 44° , destacando a região associada aos planos 311 e 222 da γ -alumina³², em $36,6$ e $39,5^\circ$. Comparando os difratogramas da Figura 5-38 com os difratogramas do suporte puro na Figura 5-12 percebe-se uma maior definição dos picos da γ -alumina, especialmente em 39 e 44° consistente com o processo de envelhecimento hidrotérmico promovido pela impregnação do $[\text{Pd}(\text{acac})_2]$. No entanto, não há diferenças significativas entre o suporte e as amostras dos catalisadores de Pd. Os planos mais intensos do Pd (0), correspondentes aos planos 111 , 200 e 220 são na mesma região que os da alumina.

No caso das amostras de Pd/sílica-alumina na Figura 5-39, embora os picos de difração correspondentes a alumina sejam menos intensos, o padrão observado foi o mesmo da sílica-alumina contendo líquido iônico imobilizado e do catalisador de Pd/sílica-alumina. A exceção apenas para o catalisador de Pd/sílica-alumina contendo líquido iônico $[\text{bmim}][\text{BF}_4]$ imobilizado, cujo espectro de DRX apresentou picos em $15,6^\circ$, 30° e 52° identificados como sendo os planos 110 , 311 e 440 de hidróxido de alumínio (JCPDS - 01-074-0940), também citado na literatura⁴⁸ em aluminas fluoradas por mistura mecânica com AlF_3 .

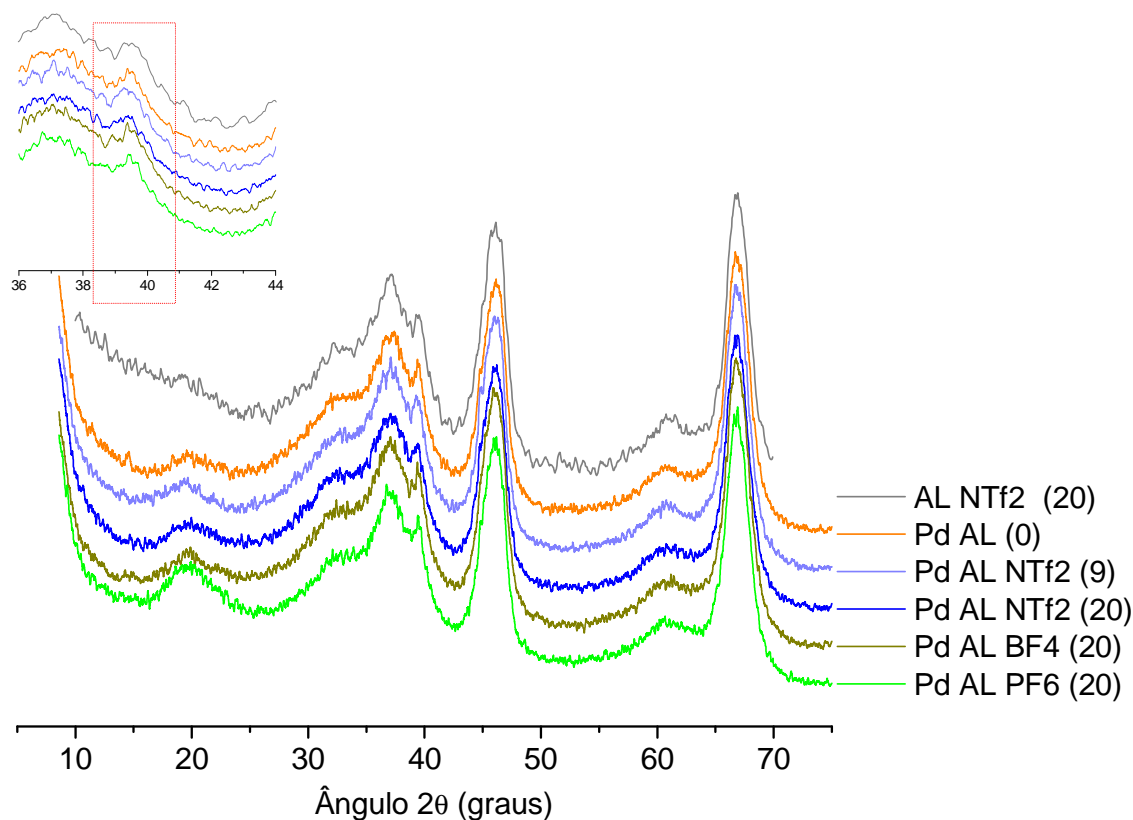


Figura 5-38 DRX dos catalisadores de Pd/alumina reduzidos contendo líquido iônico imobilizado. Catalisadores obtidos a partir de $[\text{Pd}(\text{acac})_2]$. Para comparação foi inserido o difratograma de um dos suportes contendo $[\text{bmim}][\text{NTf}_2]$ imobilizado em alumina.

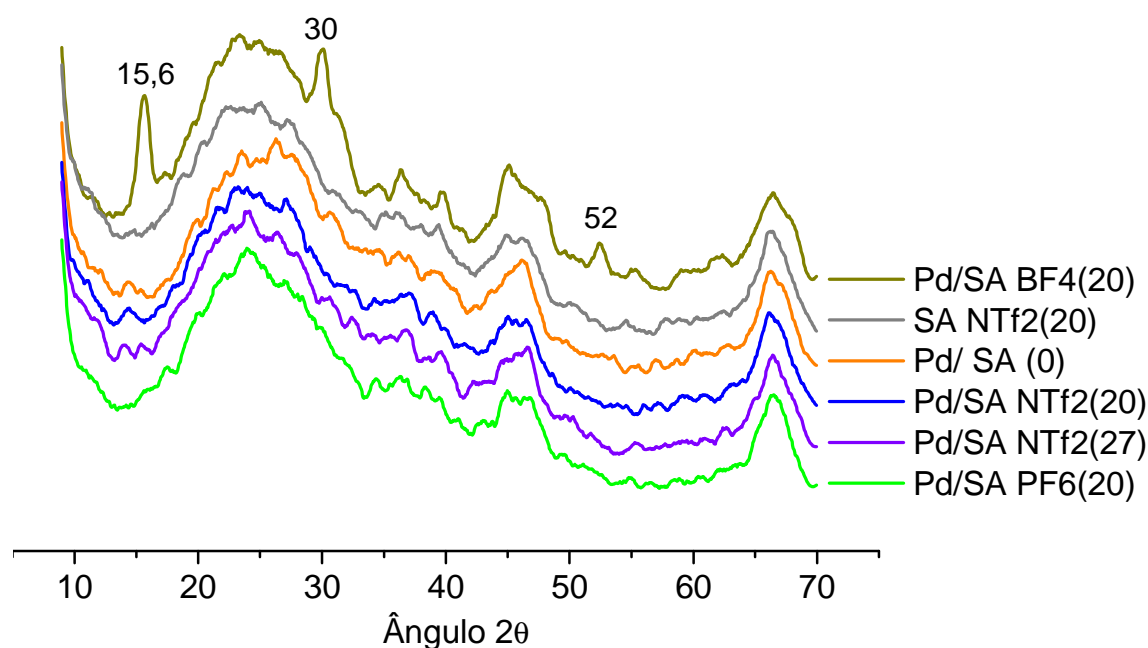


Figura 5-39 DRX dos catalisadores de Pd/sílica-alumina contendo líquido iônico imobilizado. Catalisadores obtidos a partir de $[\text{Pd}(\text{acac})_2]$. Para comparação foi inserido o difratograma de um dos suportes contendo $[\text{bmim}][\text{NTf}_2]$ imobilizado na sílica-alumina.

Em função das dificuldades observadas nos catalisadores de Pd do item anterior, obtidos por adsorção ao equilíbrio, para os catalisadores de Pd e Pt obtidos por impregnação ao ponto úmido foram realizados experimentos na linha XRD1 de alta energia do síncrotron, no comprimento de onda do Cu. O objetivo foi observar se, utilizando a energia do síncrotron, seria possível obter espectros mais definidos, com relação sinal ruído maior e permitindo melhor resolução do sinal nas regiões de Pd e ou Pt que se sobrepõem à alumina. Nos difratogramas obtidos no Síncrotron foi inserido o espectro do suporte obtido no difratômetro do laboratório para comparação. Em função da diferença na intensidade do sinal foi necessário aumentá-lo em 100 vezes permitindo a comparação.

No caso das amostras de Pd/alumina obtidas por impregnação ao ponto úmido (Figura 5-40) observam-se dois sinais pequenos e alargados em ângulo 2θ de 44 e 85°, bastante deslocados do padrão de difração do Pd (0) em 47° ($I/I_r\%$ de 44) e 82,7° ($I/I_r\%$ de 21) na ficha JCPDS do Pd ou do PdO.

Já nas amostras dos catalisadores de Pd/sílica-alumina obtido por impregnação ao ponto úmido (Figura 5-41) não há evidências da presença de Pd ou PdO, nestas amostras obtidas a partir de PdCl₂.

Para os catalisadores de Pt também foi possível realizar medidas na linha de raios X do síncrotron e comparar aos resultados obtidos em laboratório para estes mesmos sólidos (Figura 5-42 e Figura 5-43). Observa-se que o objetivo de melhorar a relação sinal/ruído foi eficiente, porém, na metodologia adotada não se observaram diferenças na resolução dos picos. No caso dos catalisadores de Pt/alumina (Figura 5-42) e Pt/sílica-alumina (Figura 5-43) contendo líquido iônico imobilizado os resultados foram muito semelhantes aos de Pd/alumina e portanto, não há distinção dos picos entre suporte e catalisador que evidenciem a presença de partículas de Pd ou Pt. Os picos de difração tanto do Pd quanto da Pt podem não ter sido visíveis em função do baixo teor selecionado para o estudo (1%) e ou indicar partículas bem dispersas.

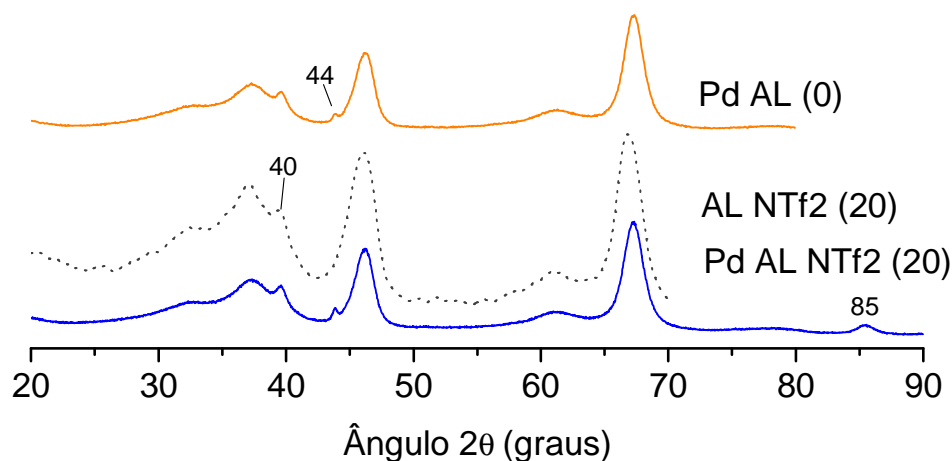


Figura 5-40 DRX dos catalisadores de Pd/ alumina contendo líquido iônico NTf2 imobilizado. Catalisadores obtidos a partir de PdCl₂. Estes difratogramas foram obtidos na linha XRD1 do LNLS. Para comparação foi inserido o difratograma do suporte obtido no Philips (xPert) com o sinal aumentado em 100x.

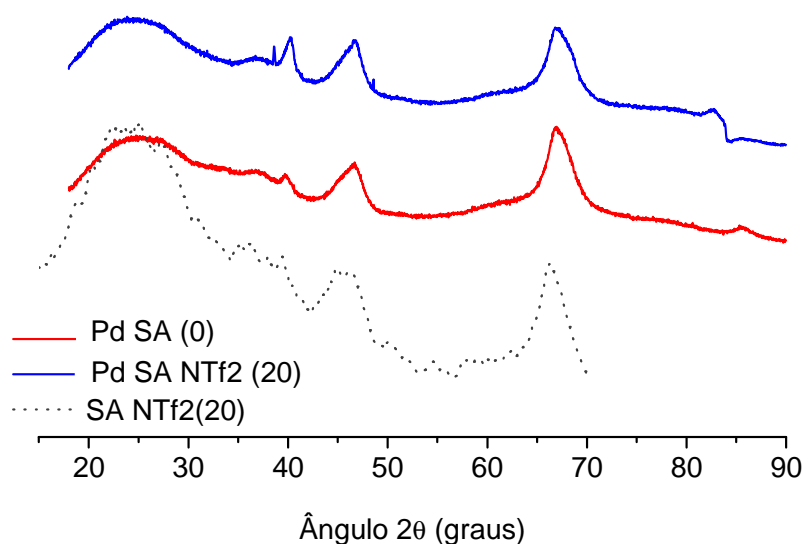


Figura 5-41 DRX dos catalisadores de Pd/ sílica-alumina contendo líquido iônico NTf2 imobilizado. Catalisadores obtidos a partir de PdCl₂. Estes difratogramas foram obtidos na linha XRD1 do LNLS. Para comparação foi inserido o difratograma do suporte obtido no Philips (xPert) com o sinal aumentado em 100x.

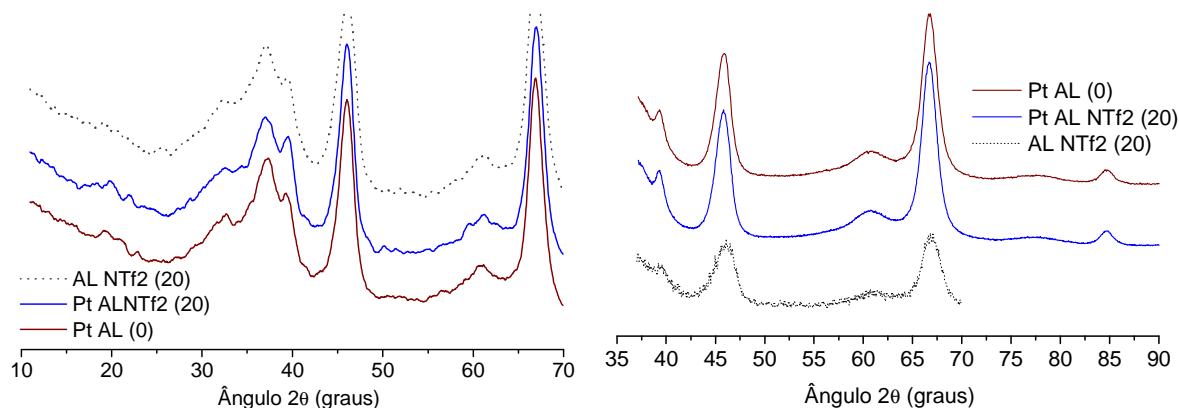


Figura 5-42 DRX dos catalisadores de Pt/ alumina contendo líquido iônico NTf2 imobilizado. Catalisadores obtidos a partir de $H_2(PtCl_6).6H_2O$. Os difratogramas da esquerda foram obtidos no Philips (xPert) enquanto o difratogramas da direita foram obtidos na linha XRD1 do LNLS. Para comparação foi inserido o difratograma do suporte obtidos no Philips (xPert) em ambos.

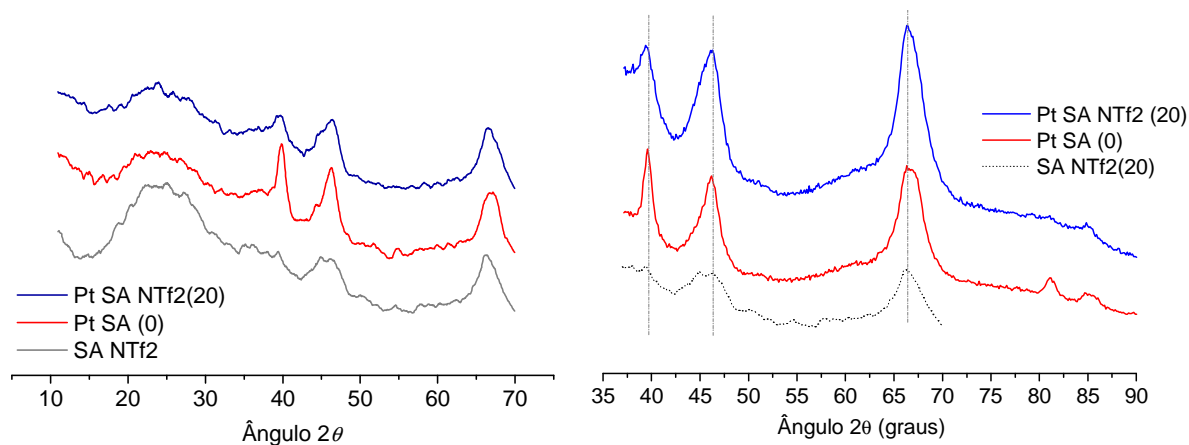


Figura 5-43 DRX dos catalisadores de Pt/ sílica-alumina contendo líquido iônico NTf2 imobilizado. Catalisadores obtidos a partir de $H_2(PtCl_6).6H_2O$. Os difratogramas da esquerda foram obtidos no Philips (xPert) enquanto o difratogramas da direita foram obtidos na linha XRD1 do LNLS. Para comparação foi inserido o difratograma do suporte obtidos no Philips (xPert) em ambos.

5.3.5 RMN DO ESTADO SÓLIDO

Os resultados de RMN no estado sólido do líquido iônico imobilizado foram avaliados apenas para os suportes. Uma amostra teste contendo líquido iônico e $[\text{Pd}(\text{acac})_2]$ foi avaliada e verificado que os deslocamentos referentes ao anion e ao cátion não eram deslocados pela presença deste. Além disso, assim como para os resultados de DRX, os teores de precursor utilizados para obtenção de 1% de metal estão no limite de detecção para a técnica.

Os resultados de RMN de ^{13}C CP/MAS dos líquidos iônicos imobilizados em alumina e sílica-alumina são apresentados na Figura 5-44. Observam-se todos os sinais dos ^{13}C correspondentes aos deslocamentos químicos do cátion. Os picos são mais largos, em função da menor mobilidade do líquido iônico no sólido. Os deslocamentos referentes aos carbonos 4 e 5 do anel imidazólio (ver identificação em 5.1.1) com uma diferença de deslocamento químico inferior a 1 ppm aparecem como um único pico com deslocamento químico em 123 ppm. Este padrão de deslocamento é observado em ambos os suportes para os três líquidos iônicos avaliados (para simplificação apenas o espectro referente a um dos líquidos iônicos foi apresentado).

O líquido iônico $[\text{bmim}][\text{NTf}_2]$ é o único que apresenta sinal de carbono na fração aniônica (CF_3) e estes picos, menos intensos no próprio líquido iônico, desaparecem quando este é imobilizado, tanto na alumina quanto na sílica-alumina, tornando o espectro de RMN ^{13}C semelhante ao dos outros dois líquidos iônicos quando imobilizados.

O espectro de ^{13}C do $[\text{bmim}][\text{NTf}_2]$ imobilizado na alumina apresenta ainda um pico extra em 165 ppm ainda sem atribuição. A substituição do próton em C2 por uma metila promove o aparecimento deste carbono do anel para frequências mais altas, deslocando a posição deste carbono em mais de 10 ppm⁴⁹. O aparecimento de tais espécies parece meio incerto, pois é possível que a calcinação dos catalisadores a 300°C tenha promovido a fragmentação do anel imidazólio com liberação da metila, como será comentado no item TPR de H_2 (item 5.3.9.4).

Os espectros de RMN de ^{13}C foram adquiridos em uma condição qualitativa, portanto não se aplicam diretamente cálculos de integração das áreas dos picos.

O mesmo padrão de observação foi seguido para o ^{19}F e, também para este núcleo, observou-se um alargamento dos picos do líquido iônico imobilizado nos suportes, indicando a perda de mobilidade. Mas, além da perda de mobilidade, o pequeno deslocamento para campo alto como

pode ser visto na Figura 5-45 para o NTf₂ indica a interação da espécie com o suporte. Diferentemente do sinal do ¹³C do cátion, o RMN de ¹⁹F evidenciou a interação com os sítios da superfície dos suportes, provavelmente, com os sítios ácidos, como evidenciado pelo trabalho de van Wüllen e Köster¹². Os autores observaram mudanças nos espectros de RMN de ¹⁹F em alumina modificada impregnada com LiNTf₂. O teor de flúor, contudo, é baixo para observar estas mudanças nos espectros de ²⁷Al ou ²⁹Si⁵⁰. Os deslocamentos observados para os três líquidos iônicos encontram-se na Tabela 5-18.

Na Figura 5-46 o espectro de RMN de ¹⁹F para o líquido iônico contendo BF₄ suportado na alumina também apresenta alargamento e ainda o surgimento de um pico extra com deslocamento em 74 ppm. Quando este líquido iônico foi imobilizado na sílica-alumina observou-se o quase desaparecimento do pico em 6 ppm, que se confunde com o ruído de fundo e o surgimento de sinais em 74 e 76 ppm, indicando a formação de um outro composto na superfície da sílica-alumina.

Na Figura 5-47 para o líquido iônico com PF₆ imobilizados na alumina e sílica-alumina, respectivamente, observa-se que o alargamento do sinal de ¹⁹F é maior para a amostra de sílica-alumina, quando comparado à amostra de alumina.

Embora os deslocamentos químicos para RMN ¹⁹F dos líquidos iônicos contendo ânions BF₄ e PF₆ imobilizados em alumina ou sílica-alumina sejam próximos os espectros se apresentaram menos definidos. Enquanto o líquido iônico imobilizado na alumina apresentou picos intensos e alargados, para os ânions BF₄ e PF₆ imobilizados, na sílica-alumina, em teor semelhante, apresentaram um espectro mais pobre com relação sinal/ruído elevada. A amostra de sílica-alumina contendo líquido iônico com BF₄ imobilizado apresentou deslocamento para campo baixo, estes valores foram confirmados com amostras provenientes de lotes diferentes, indicando que no caso deste líquido iônico houve uma interação diferente com o suporte. Estes resultados estão em concordância com os resultados de DRX que indicam a formação de espécies de fluoreto de alumina na superfície do óxido.

Os espectros de RMN de ³¹P MAS de alumina e sílica-alumina contendo líquido iônico imobilizado com ânion PF₆ foram comparados, quanto ao deslocamento químico, com os espectros de ³¹P do líquido iônico puro utilizando a mesma referência para os espectros obtidos no estado sólido e líquido Figura 5-48 e Tabela 5-19. Ambos os espectros de ³¹P do líquido iônico imobilizado em alumina e sílica-alumina apresentaram sete sinais (hepteto) como esperado com o pico central a 144,3 ppm (no estado sólido) e em 142,0 ppm no estado líquido.

Todavia, foram observados outros sinais largos a -8 ppm (alumina) e de -12,5 a -23,8 ppm (sílica-alumina) nas regiões características de fosfatos e oligômeros de fosfatos (polifosfatos). Este resultado sugere que, a menos que haja uma impureza de fósforo nos suportes de origem, pode ter ocorrido uma interação da parte aniônica do líquido iônico com os suportes 1 e 3, o que poderia causar uma variação no deslocamento químico do PF₆. Para confirmar este resultado, foram realizados experimentos de RMN de ³¹P dos suportes sólidos puros e não foram observados sinais atribuídos a impurezas do suporte e tampouco à interferência da sonda de RMN. A presença de fosfatos pode ser devida a degradação parcial do líquido iônico sobre a superfície dos sólidos.

Os resultados obtidos para os núcleos de ¹⁹F e ³¹P evidenciaram a perda de mobilidade do líquido iônico na superfície dos óxidos e, em maior ou menor extensão degradação dos mesmos.

Tabela 5-18 Deslocamentos químicos em ppm referentes ao núcleo de ¹⁹F dos líquidos iônicos imobilizados em alumina e sílica-alumina.

Suporte	LI	δ (ppm)		Tipo de sinal	
		Imobilizado (Estado sólido)	Líquido iônico puro (Estado líquido)	Estado Sólido	Estado Líquido
Alumina	BF4 (20)	-148,7, -80,9 ^a	6,2	simpleto	simpleto
	NTF2 (20)	75	76,7	simpleto	simpleto
	PF6 (25)	85,7 e 83,7	85,2 e 83,3	dupleto	dupleto
Sílica-alumina	BF4 (20)	74,4 e 76,2 ^b	6,2	dupleto	simpleto
	NTF2 (20)	74,8	76,7	simpleto	simpleto
	PF6 (25)	81,9 e 84,5	83,3 e 85,2	dupleto	dupleto

^a o pico com deslocamento em 74 ppm bem pouco intenso;

^b este deslocamento foi confirmado em mais de uma análise;

Tabela 5-19 Deslocamentos de RMN ³¹P do [bmim][PF₆] imobilizado em alumina e sílica-alumina.

Suporte	Amostras LI	δ (ppm)	
		³¹ P (Estado sólido)	³¹ P (Líquido iônico puro)
Alumina	PF ₆ (20)	-143,0 e -8,0	-142,0
Sílica-alumina	PF ₆ (20)	-143,0, -12,5 a -23,8	-142,0

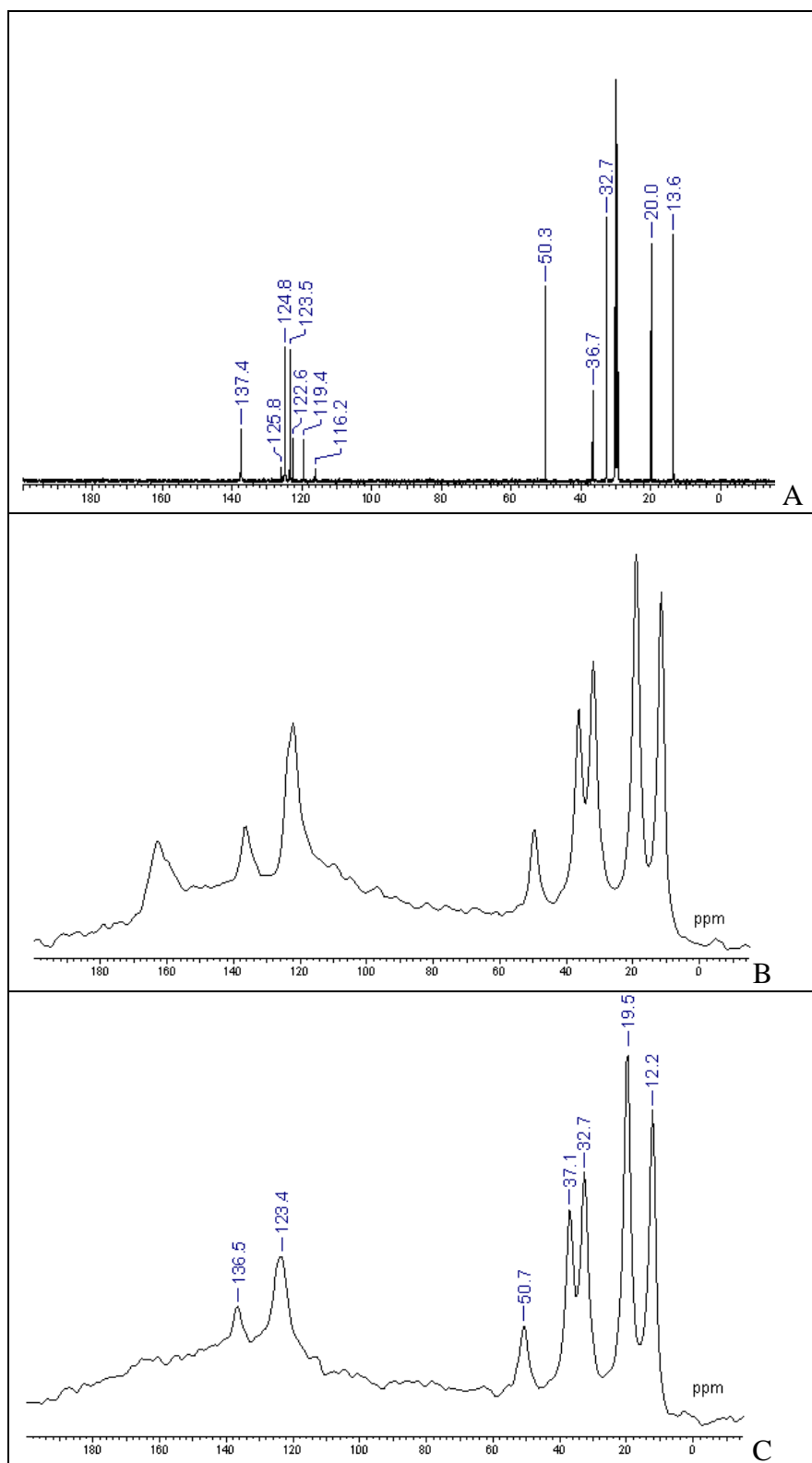


Figura 5-44 RMN ^{13}C CP/MAS do [bmim][NTf₂] (A), imobilizado em alumina (B) e em sílica-alumina (C).

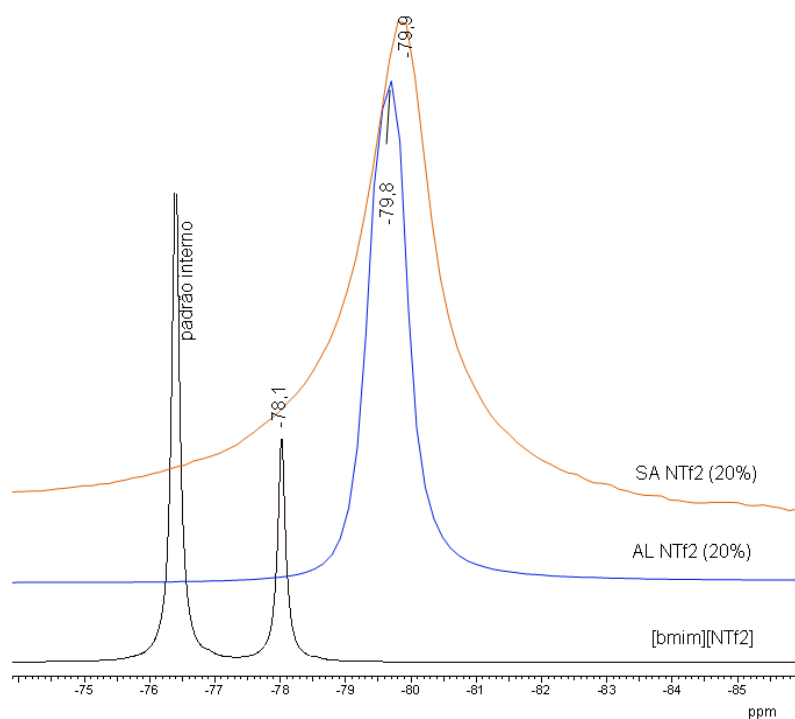


Figura 5-45 Espectro de RMN de ^{19}F do líquido iônico $[\text{bmim}][\text{NTf}_2]$ com padrão interno de CF_3COOD (-76,5 ppm), e do líquido iônico imobilizado por impregnação ao ponto úmido em alumina (AL) e sílica-alumina (SA).

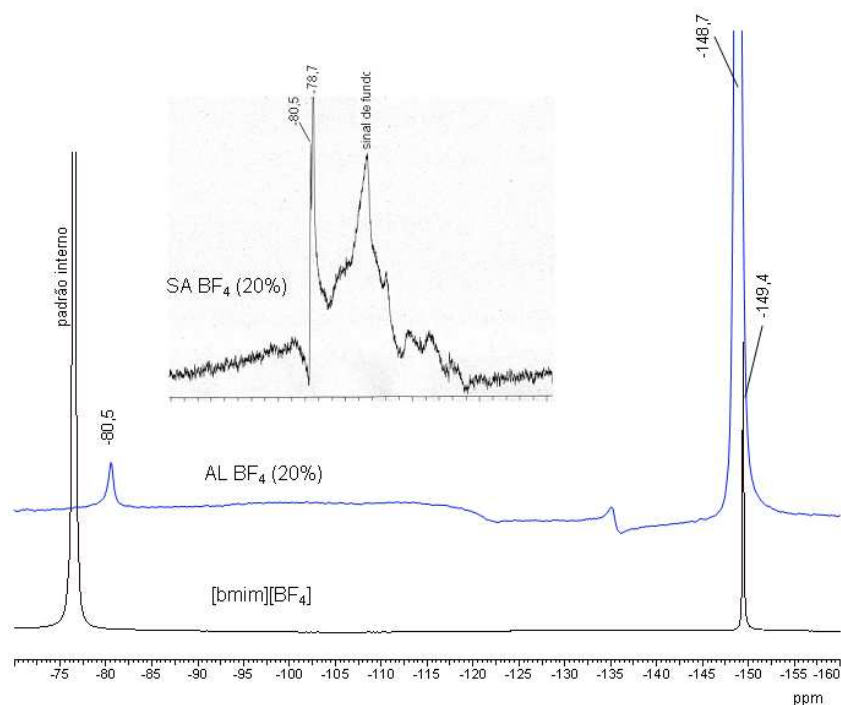


Figura 5-46 Espectro de RMN de ^{19}F do líquido iônico $[\text{bmim}][\text{BF}_4]$ puro com padrão interno de CF_3COOD (-76,5 ppm) e imobilizado em alumina (AL), inserido espectro deste líquido iônico imobilizado em sílica-alumina evidenciando o desaparecimento do pico característico do ânion em 6 ppm.

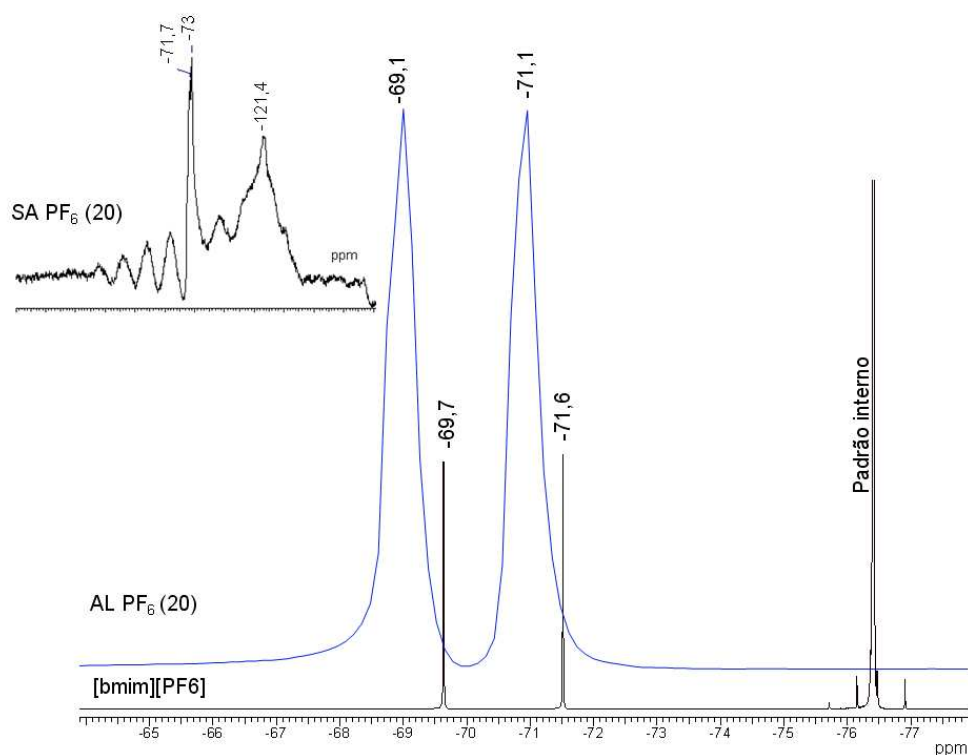


Figura 5-47 RMN de ^{19}F do líquido iônico $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$ com CF_3COOD como referência e do líquido iônico imobilizado por impregnação ao ponto úmido em alumina (AL) e sílica-alumina (SA), inserido o espectro original da SA PF₆ (20) destacando a baixa intensidade do sinal.

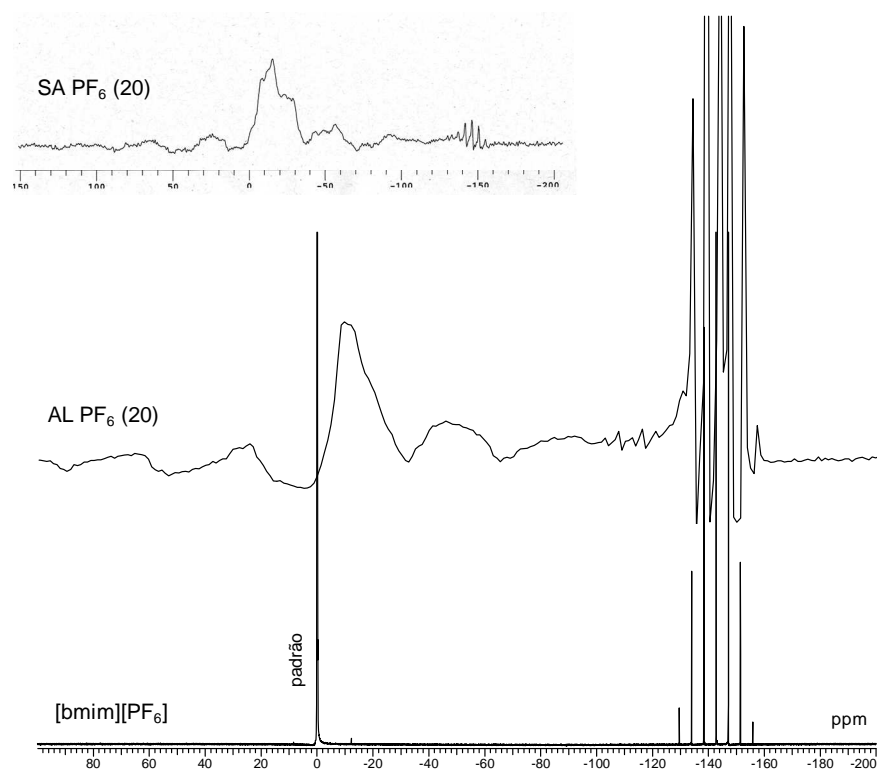


Figura 5-48 RMN de ^{31}P do líquido iônico $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$ com padrão interno de H_3PO_4 em 0 ppm e $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$ (20%) imobilizado em alumina, inserido o espectro da sílica-alumina com 20% de $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$.

5.3.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Para os catalisadores de Pd/alumina obtidos por adsorção ao equilíbrio, foram realizadas medidas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), com o objetivo de observar a influência da presença de líquido iônico na superfície da alumina. Nas microscopias das Figura 5-49 a Figura 5-53 dos catalisadores de Pd variando a concentração do líquido iônico (Figura 5-50 catalisador com 9% de NTf₂ e na Figura 5-51 catalisador com 20% de NTf₂) e variando o ânion do líquido iônico (NTf₂, BF₄ ou PF₆), não se observaram diferenças significativas na textura ou rugosidade da superfície dos agregados. Em todas as amostras foram observáveis agregados tendendo a esféricos.

Na Figura 5-53 foi possível capturar a imagem de um agregado mostrando canais com aberturas na região de macroporosidade entre 300 e 600 nm. Esta região só poderia ser medida por porosimetria de Hg, que não foi levantada neste trabalho. Por se tratar de apenas uma das imagens, não é possível afirmar que a observação seja decorrente da presença de líquido iônico neste catalisador.

Medidas de EDS tomadas para o Pd indicam que a distribuição do metal ficou razoavelmente homogênea em quase todos os catalisadores. Apenas a amostra com 9% de líquido iônico com NTf₂ apresentou resultados bem menores para duas das regiões (Tabela 5-20).

Tabela 5-20 Teor de Pd para os catalisadores de Pd/alumina medidos por EDS.

Catalisador	Teor de Pd (%m)			Valor Médio
	Região 1	Região 2	Região 3	
Pd AL (0)	1,03	1,08	-	0,91
Pd AL NTf ₂ (9)	0,57	0,68	1,08	0,78
Pd AL NTf ₂ (20)	0,89	1,14	0,83	0,95
Pd AL BF ₄ (20)	0,97	0,74	-	0,86
Pd AL PF ₆ (20)	0,97	0,96	-	0,97

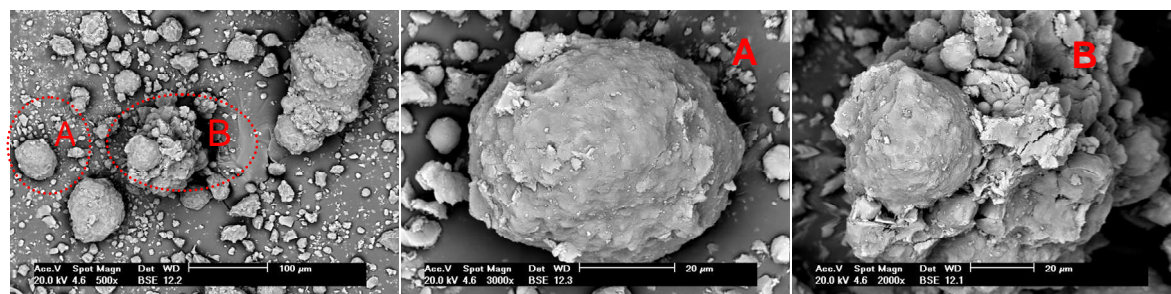


Figura 5-49 MEV do catalisador Pd/alumina Pd AL (0) por adsorção ao equilíbrio.

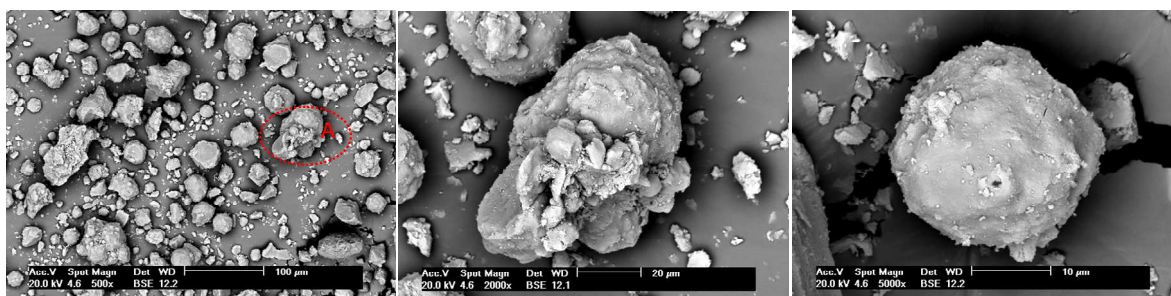


Figura 5-50 MEV do catalisador Pd/alumina Pd AL NTf2(9) por adsorção ao equilíbrio.

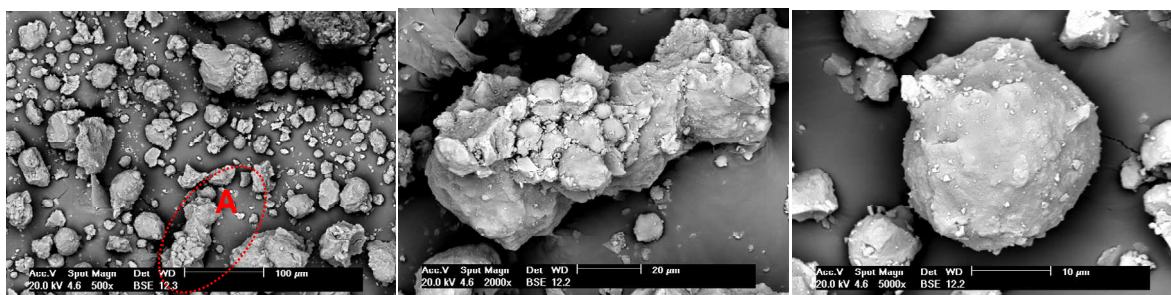


Figura 5-51 MEV do catalisador Pd/alumina Pd AL NTf2(20) por adsorção ao equilíbrio.

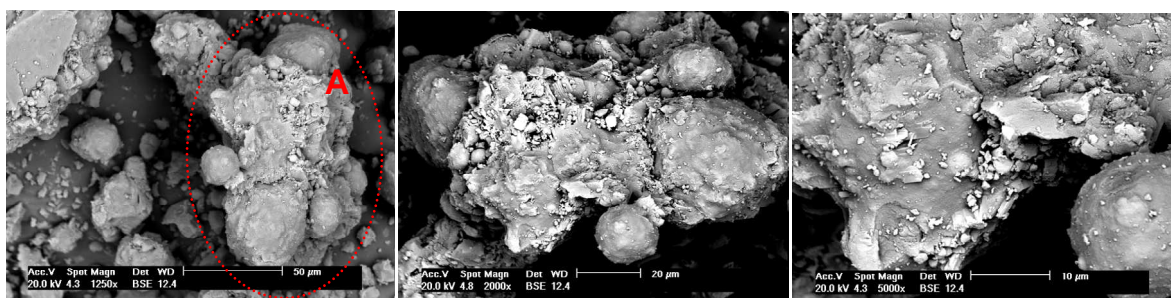


Figura 5-52 MEV do catalisador Pd/alumina Pd AL PF₆(20) por adsorção ao equilíbrio.

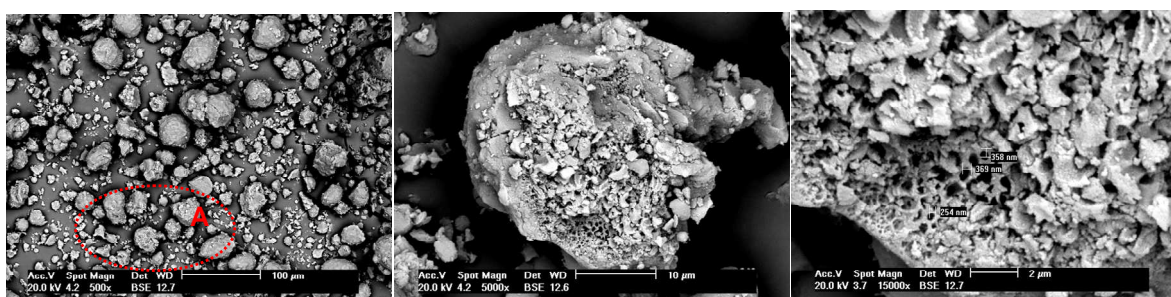


Figura 5-53 MEV do catalisador Pd/alumina Pd AL BF₄(20) por adsorção ao equilíbrio.

5.3.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO

Neste mesmo conjunto de amostras, também foram realizadas medidas de microscopia eletrônica de transmissão (MET) no microscópio de 200 kV. Neste grupo os catalisadores contendo líquido iônico com ânion NTF2, ainda não reduzidos, foram analisados para observar possíveis diferenças atribuíveis à presença de líquido iônico, uma vez que, estes catalisadores não foram calcinados e os resultados de caracterização confirmaram a presença de líquido iônico no catalisador. Nas Figura 5-54 a Figura 5-56 observam-se os cristallitos de alumina em formato de agulhas longas com 13 a 70 nm de comprimento e 2 a 7 nm de espessura em média. Assim como nos resultados de MEV, não se observaram diferenças significativas entre os catalisadores de Pd com e sem líquido iônico. A resolução das imagens e a qualidade da amostra não permitiram levantar a distribuição do formato e tamanho das nanopartículas de Pd. Na resolução alcançada com a instrumentação disponível foi possível observar que as nanopartículas aparecem decorando os cristallitos de alumina, como pode ser observado na Figura 5-57.

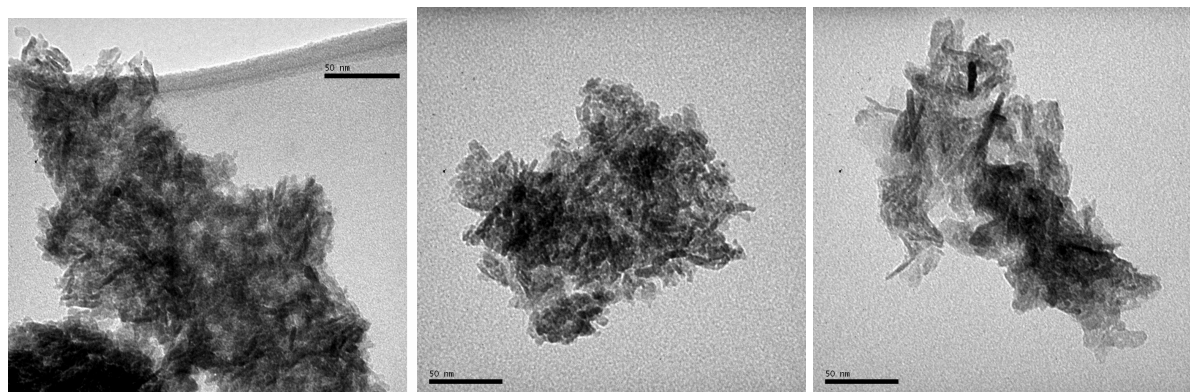


Figura 5-54 MET de 200 kV do catalisador Pd AL(0) obtido por adsorção ao equilíbrio a partir de $[\text{Pd}(\text{acac})_2]$.

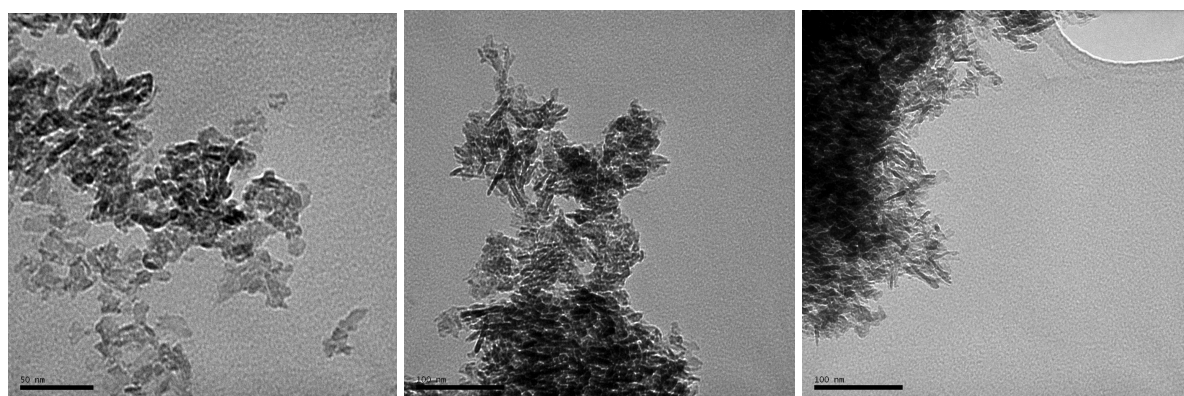


Figura 5-55 MET de 200 kV do catalisador Pd AL NTF2(9) obtido por adsorção ao equilíbrio a partir de $[\text{Pd}(\text{acac})_2]$.

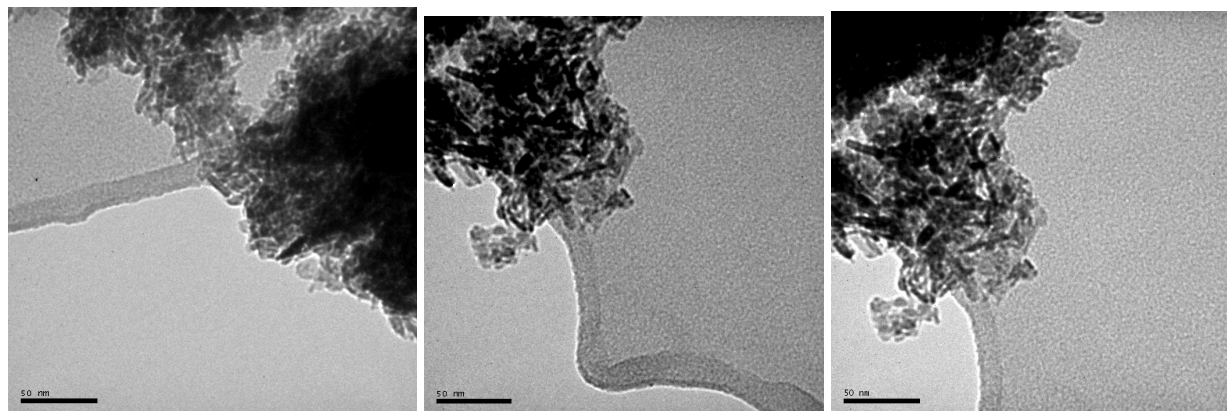


Figura 5-56 MET de 200 kV do catalisador Pd AL NTf2(20) obtido por adsorção ao equilíbrio a partir de $[\text{Pd}(\text{acac})_2]$.

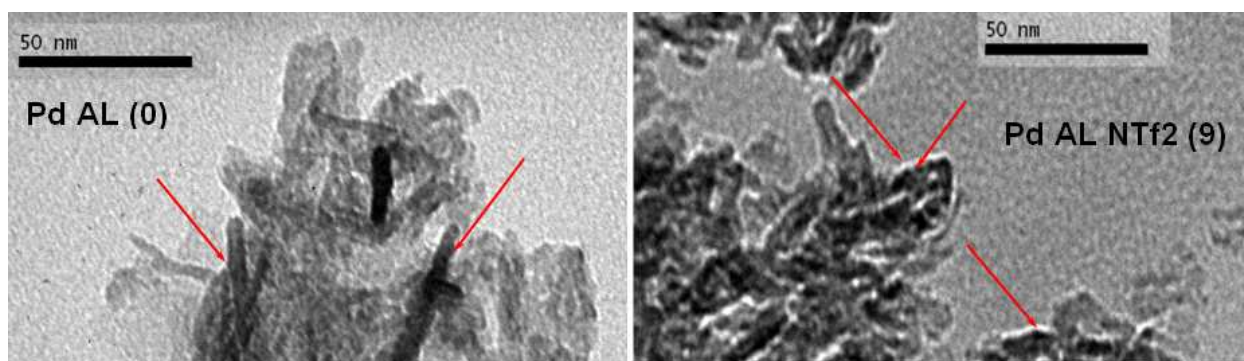


Figura 5-57 Detalhe extraído das Figura 5-54 e Figura 5-55 mostrando a presença de nanopartículas de Pd depositadas sobre os cristalitos de alumina.

As microscopias de transmissão dos catalisadores de Pd e Pt obtidos na Estratégia 1 por impregnação ao ponto úmido foram obtidos no microscópio de 400 kV, o que permitiu obter algumas imagens em alta resolução. As microscopias se referem às amostras de catalisador reduzidas durante as medidas de TPR de H_2 . Para cada amostra, foi obtido um mínimo de dez imagens. Os histogramas são o resultado das medidas em pelo menos quatro regiões diferentes em cada amostra. Observou-se que, tanto as nanopartículas de Pd (Figura 5-58 a Figura 5-61), quanto as de Pt (Figura 5-62 a Figura 5-65), apresentaram contornos esféricos ou quase esféricos. A presença de líquido iônico imobilizado ou a mudança do suporte de alumina para sílica-alumina não alterou o formato das nanopartículas. Assim, como já havia sido observada nas microscopias de Pd-alumina anteriores, obtidas a partir de $[\text{Pd}(\text{acac})_2]$, as nanopartículas aparecem decorando o contorno dos cristalitos de alumina. Mesmo no microscópio de 400 kV, o efeito da matriz, no caso a alumina ou sílica-alumina, é muito intenso. Como resultado, foi muito difícil medir com precisão partículas muito pequenas.

Tomando os histogramas aos pares, segundo o metal e o suporte, observa-se que a introdução do líquido iônico imobilizado no catalisador de Pd/alumina não alterou significativamente a distribuição de tamanho de nanopartículas e tem-se uma curva normal semelhante para ambos os catalisadores (Figura 5-58 e Figura 5-59). Já nos catalisadores de Pd/sílica-alumina, o comportamento foi bem diferente. O catalisador de Pd/sílica-alumina sem líquido iônico imobilizado apresentou partículas muito pequenas e não foram observadas partículas de tamanho superior a 10 nm. Enquanto isso, o mesmo catalisador contendo líquido iônico imobilizado apresentou várias regiões contendo partículas muito grandes (Figura 5-61).

Nos catalisadores de Pt da Estratégia 1, por impregnação ao ponto úmido, as nanopartículas observadas tenderam a ser as menores. Para os catalisadores de Pt suportados em alumina a introdução do líquido iônico parece ter modificado o meio ambiente das nanopartículas produzindo partículas ligeiramente maiores que no catalisador sem líquido iônico. No catalisador de Pt/sílica-alumina assim como já havia sido observado com o catalisador de Pd suportado na sílica-alumina, em várias imagens foi difícil definir claramente e medir as nanopartículas (ver a micrografia superior na Figura 5-64). O seu par, o catalisador de Pt contendo líquido iônico imobilizado, mostrou distribuição bastante semelhante.

Na Tabela 5-21 são apresentados as estatísticas das nanopartículas de Pd e Pt medidos. Nas duas últimas colunas os valores de assimetria da distribuição e curtosis oferecem uma medida da assimetria nas distribuições de tamanho de nanopartículas dos catalisadores. Observa-se que as distribuições correspondentes aos catalisadores de Pd/sílica-alumina apresentam os maiores valores de assimetria refletindo a heterogeneidade na distribuição de tamanho de partículas destes dois catalisadores.

Tabela 5-21 Estatísticas das nanopartículas de Pd e Pt obtidas na Estratégia 1 por impregnação ao ponto úmido.

Catalisador	NP contadas	Média (nm)	Mediana (nm)	Desvio s	Erro	Mín. (nm)	Máx. (nm)	γ_1	γ_2
Pd AL(0)	47	5,5	5,6	2,3	0,3	1,8	11,0	0,360	-0,360
Pd AL NTf2 (20)	44	5,4	5,1	2,2	0,3	1,1	10,9	0,486	0,304
Pd SA (0)	40	3,6	3,1	2,9	0,5	0,6	19,4	4,412	24,069
Pd SA NTf2 (20)	84	12,9	10,8	9,1	1,0	2,8	45,4	1,520	2,390
Pt AL (0)	104	3,9	3,2	1,8	0,2	1,0	9,7	0,892	0,178
Pt AL NTf2 (20)	60	4,8	4,9	1,4	0,2	1,3	8,8	0,119	0,696
Pt SA (0)	44	4,5	3,8	1,8	0,3	2,2	9,8	1,074	0,757
Pt SA NTf2 (20)	59	4,4	3,8	2,0	0,3	1,7	10,6	1,535	1,850

Desvio padrão (s), erro padrão, $\gamma_1 = skewness$ ou assimetria da distribuição e $\gamma_2 = kurtosis$ ou curtose achatamento da distribuição conforme Origin;

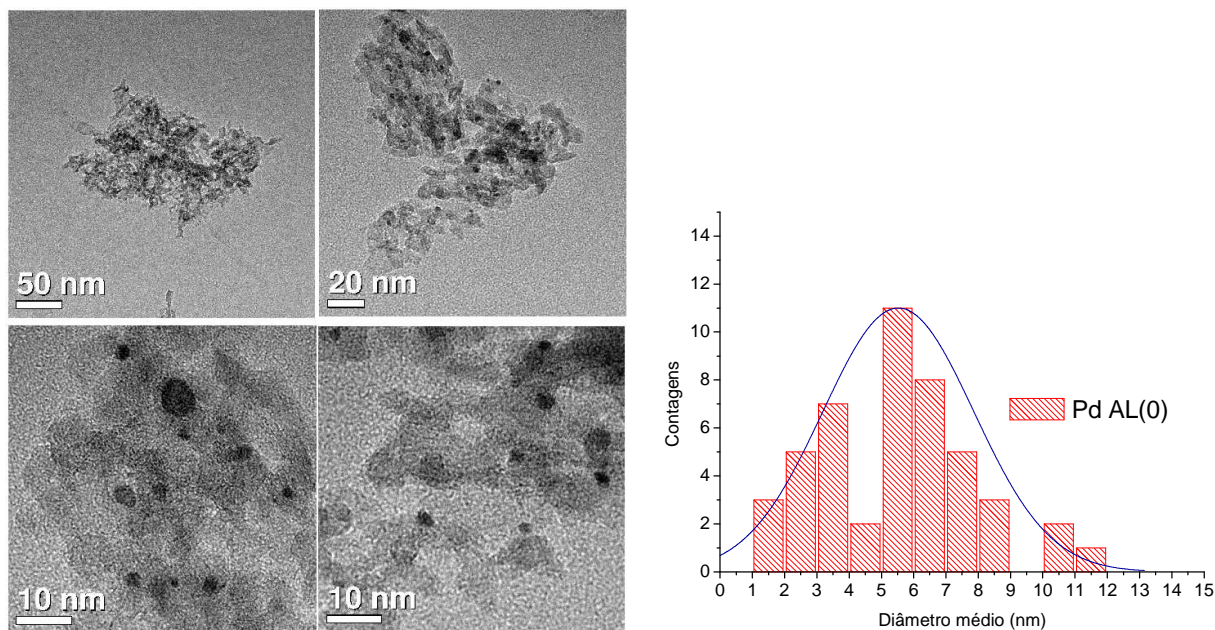


Figura 5-58 Coletânea de imagens de MET do catalisador de Pd/alumina obtido a partir do PdCl_2 por impregnação ao ponto úmido e histograma das nanopartículas medidas.

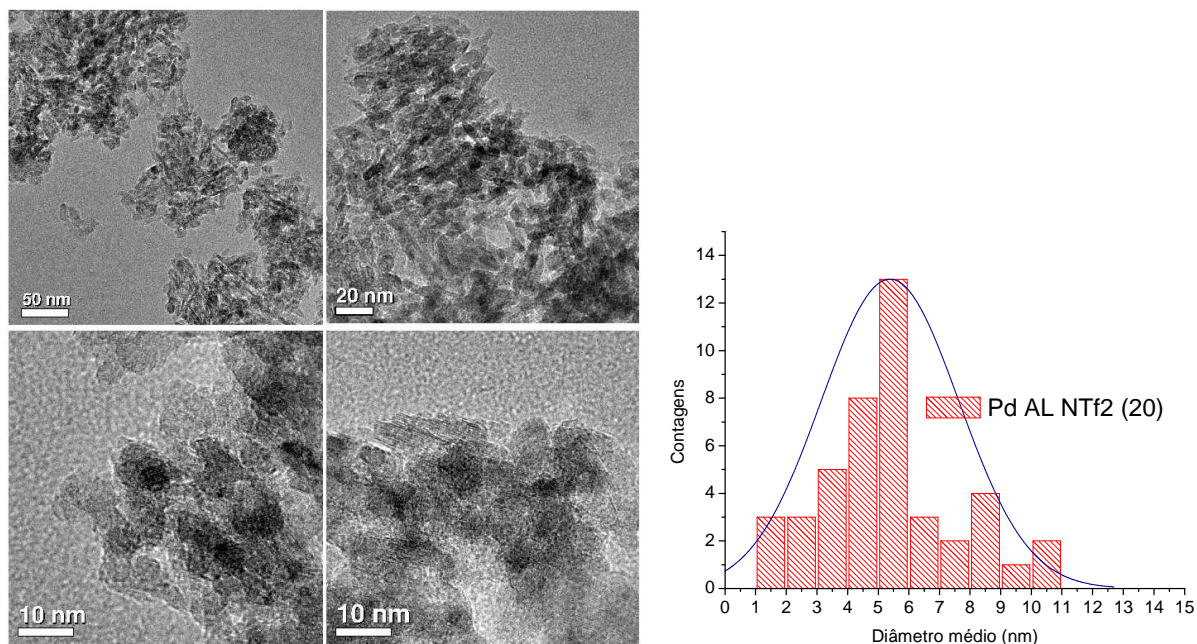


Figura 5-59 Coletânea de imagens de MET do catalisador de Pd/alumina contendo líquido iônico imobilizado, obtido a partir do PdCl_2 por impregnação ao ponto úmido e histograma das nanopartículas medidas.

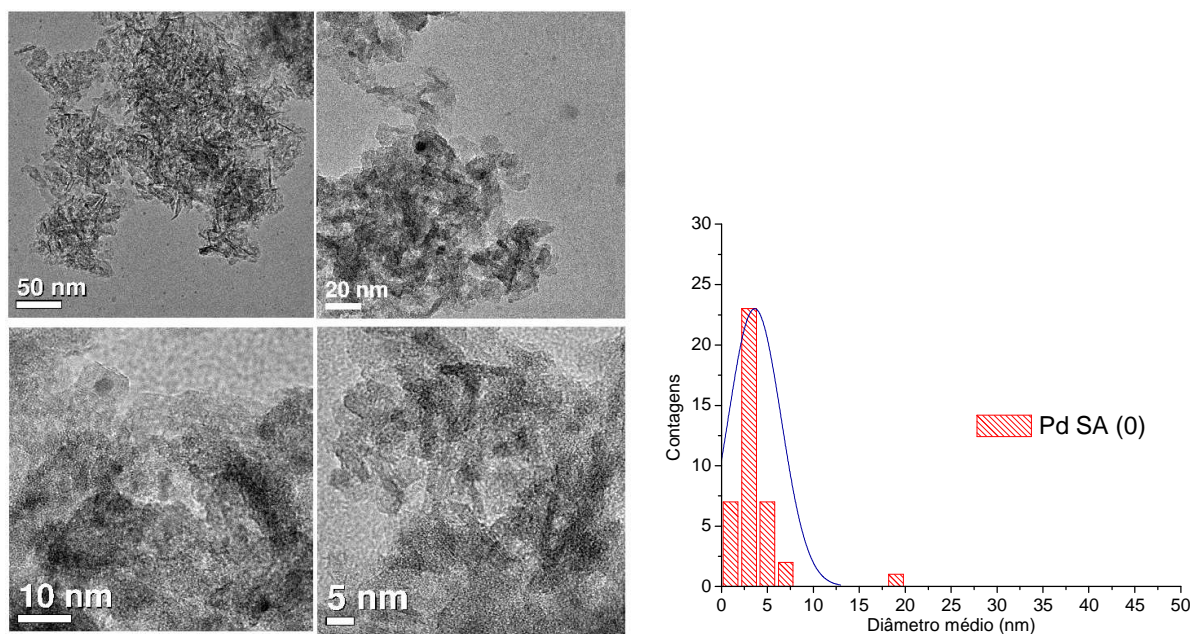


Figura 5-60 Coletânea de imagens de MET do catalisador de Pd/sílica-alumina, obtido a partir do PdCl₂ por impregnação ao ponto úmido e histograma das nanopartículas medidas.

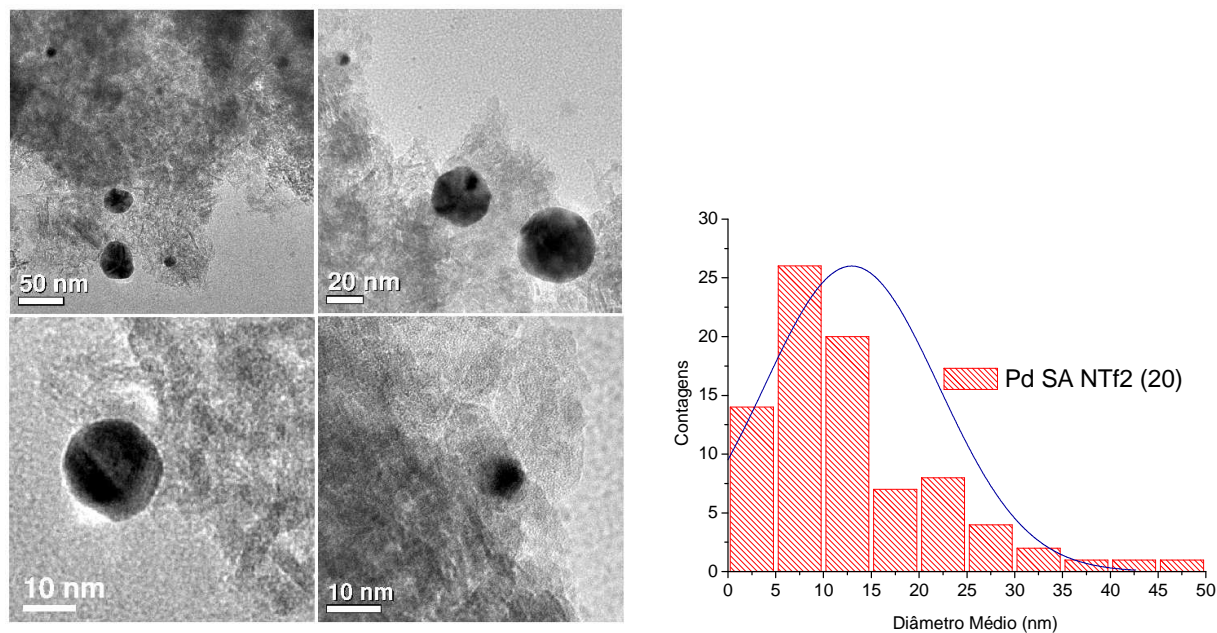


Figura 5-61 Coletânea de imagens de MET do catalisador de Pd/sílica-alumina contendo líquido iônico imobilizado, obtido a partir do PdCl₂ por impregnação ao ponto úmido e histograma das nanopartículas medidas.

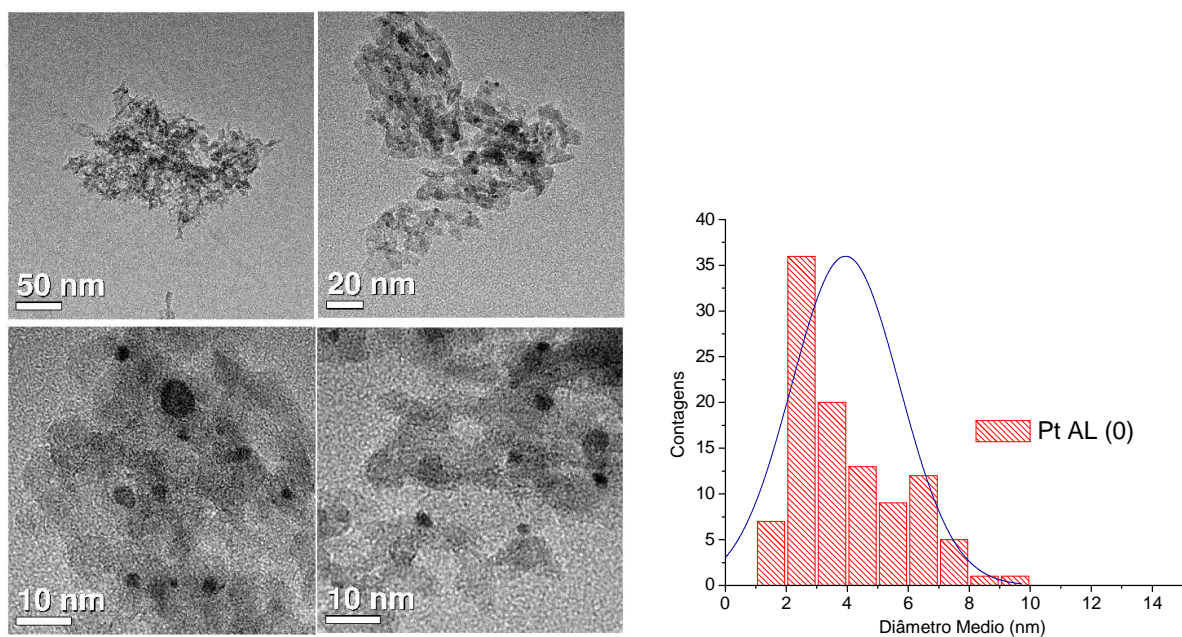


Figura 5-62 Coletânea de imagens de MET do catalisador de Pt/alumina, obtido a partir do $H_2(PtCl_6).6H_2O$ por impregnação ao ponto úmido e histograma das nanopartículas medidas.

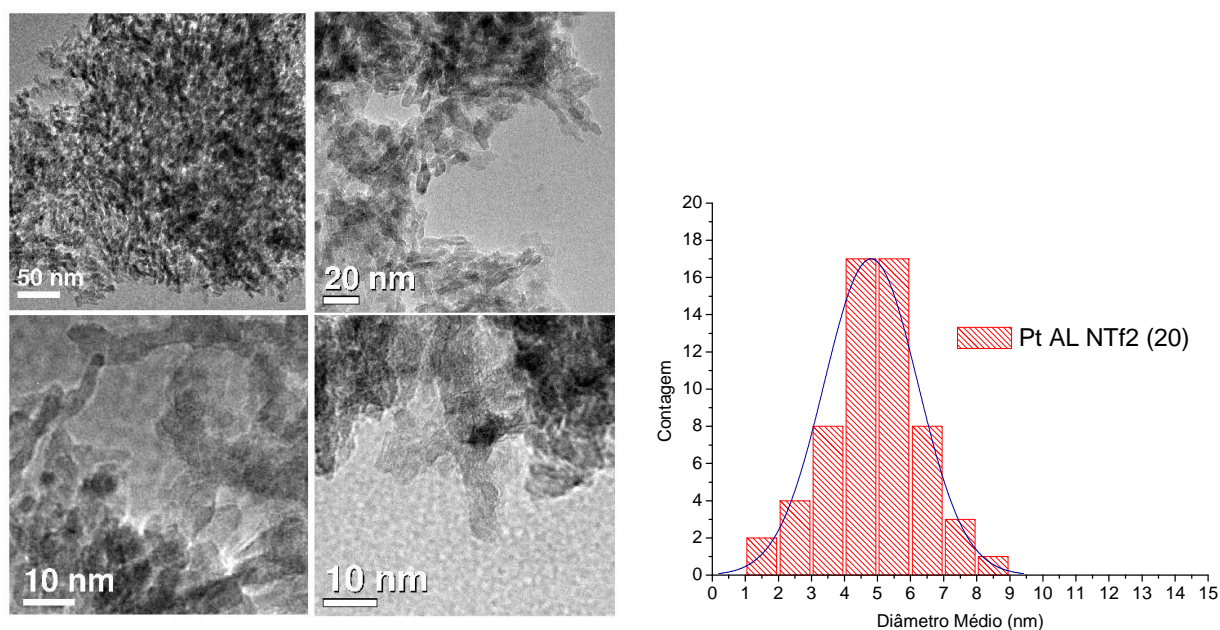


Figura 5-63 Coletânea de imagens de MET do catalisador de Pt/alumina, obtido a partir do $H_2(PtCl_6).6H_2O$, contendo líquido iônico imobilizado por impregnação ao ponto úmido e histograma das nanopartículas medidas.

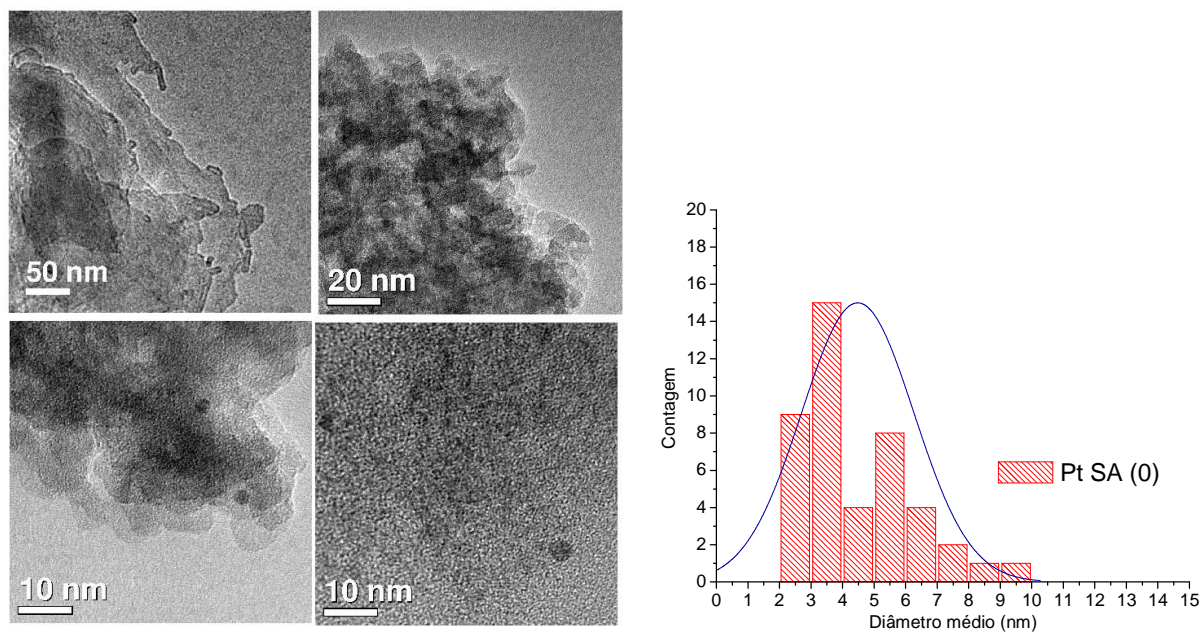


Figura 5-64 Coletânea de imagens de MET do catalisador de Pt/sílica-alumina, obtido a partir do $H_2(PtCl_6).6H_2O$ por impregnação ao ponto úmido e histograma das nanopartículas medidas.

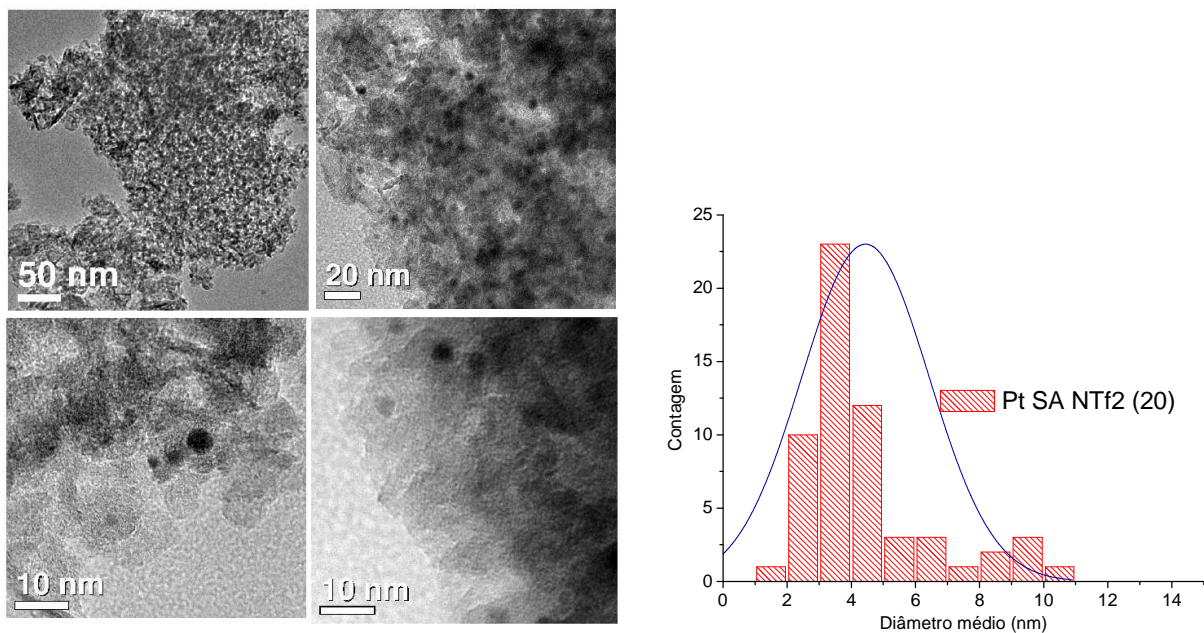


Figura 5-65 Coletânea de imagens de MET do catalisador de Pt/sílica-alumina, obtido a partir do $H_2(PtCl_6).6H_2O$ com líquido iônico imobilizado, por impregnação ao ponto úmido e histograma das nanopartículas medidas.

5.3.8 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELETRONS DE RAIOS X (XPS)

Os espectros de XPS foram adquiridos apenas para os catalisadores de Pt contendo líquido iônico immobilizado, tanto na alumina quanto na sílica-alumina. Com o objetivo de verificar a sensibilidade na manipulação dos catalisadores de Pt reduzidos, foram analisados dois conjuntos de amostras de catalisador. O primeiro corresponde aos catalisadores reduzidos no TPR de H_2 e manipulados em condições ambientes, enquanto as amostras do segundo grupo foram reduzidas e transferidas em atmosfera inerte para frasco com solvente, onde permanecia até a hora da análise de XPS. A análise dos espectros dos dois conjuntos não evidenciou nenhuma diferença significativa nos espectros, isto é, as amostras obtidas no TPR não apresentaram sinais de oxidação da superfície. Os resultados apresentados e discutidos correspondem ao segundo conjunto de amostras reduzidas e mantidas em solvente.

Na Figura 5-66 os espectros mostram todas as linhas observadas para os catalisadores de Pt. A primeira observação é que o sinal do F $1s$ entre 685 a 695 eV, proveniente do ânion do líquido iônico, está presente, mas os sinais relativos ao N $1s$ em cerca de 400 eV e do S $2p$ entre 168 a 172 eV estão ausentes.

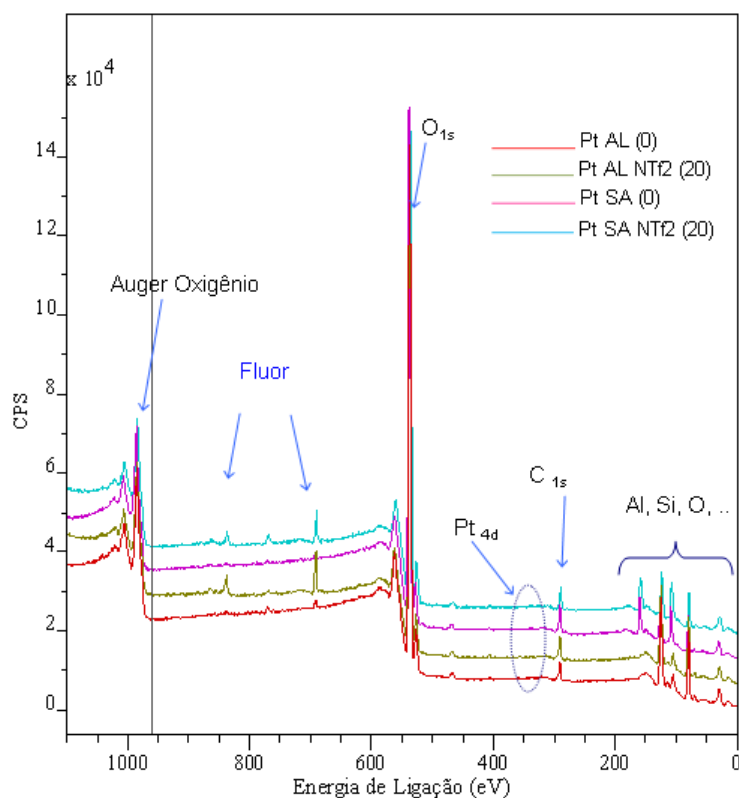


Figura 5-66 Espectro completo com os principais picos identificados.

A Figura 5-67 mostra os espectros nas regiões da Pt e do Al para os catalisadores de Pt/alumina (vermelho) e Pt/alumina contendo líquido iônico imobilizado (verde). O sinal mais intenso da Pt corresponde ao duplete da linha 4f em 70,8 e 74,1 eV^{51, 52}. Esta linha sofre sobreposição do sinal do Al2p e, portanto, os catalisadores suportados devem ser observados na região da Pt4d. Embora o sinal seja muito mais fraco nesta região⁵³, tem-se o pico da Pt4d_{3/2} em 331 eV e 4d_{5/2} em 315 eV. A coleta de sinal na região da Pt foi maximizada para 8 horas de aquisição, no entanto, a baixa concentração não permitiu a obtenção de espectros com qualidade para se realizar a quantificação deste elemento, o que indica que a platina está em concentrações abaixo de ~1% na superfície, que é um teor menor do que o limite de confiabilidade da técnica. Quanto ao perfil das curvas, algumas diferenças qualitativas podem ser observadas na região da Pt. A amostra B, que possui líquido iônico, possui os picos mais alargados, o que pode indicar interação da platina com o líquido iônico. A baixa qualidade do sinal não permite afirmar que este seja devido apenas a Pt reduzida em 315 eV e que não haja contribuições relativas a espécies oxidadas que seriam atribuídas a região em 317 eV. O pico entre 305-310 eV, visível em todos os quatro catalisadores não pode ser identificado até o momento.

Na região do alumínio, não foram observadas diferenças entre as amostras, o que pode ser uma indicação de que o líquido iônico altera somente o ambiente ao redor da platina. Na região de 30 eV, que corresponde ao pico do O2s, observa-se um pequeno ombro na amostra que contém o líquido iônico, mas esta alteração não se reflete no pico mais intenso, o O1s, dificultando a sua interpretação.

A Figura 5-68 mostra os espectros dos catalisadores de Pt suportados em sílica-alumina e (vermelho) e sílica-alumina contendo líquido iônico imobilizado (verde) nas regiões da Pt, Si e Al. A quantificação da platina nestas amostras também não foi possível. Qualitativamente observam-se diferenças entre as amostras C e D devido à presença do líquido iônico. Essas diferenças não são refletidas nas regiões do Si ou do Al entre 70 e 170 eV, indicando novamente a possibilidade de interferência do líquido iônico somente no ambiente da platina.

Na região de 30 eV, que corresponde ao pico do O2s, observa-se novamente o ombro na amostra que contém o líquido iônico, e novamente esta alteração não se reflete no pico mais intenso, o O1s, dificultando a sua interpretação.

Na Figura 5-69 destaque-se a região de energia do flúor (1s) evidenciando contaminação da superfície dos catalisadores de Pt/alumina e Pt/sílica-alumina durante o pré-tratamento das amostras na câmara de alto vácuo do equipamento. Interessante destacar que o F se faz presente em todas as amostras, mesmo nos catalisadores Pt/alumina e Pt/sílica-alumina sem líquido

iônico. Embora em pequenas quantidades, indica que, na condição de alto vácuo da câmara do XPS, parte do líquido iônico migrou para a superfície das outras duas amostras. Em compensação não foi observado sinal relativo à presença de Cl $2p_{3/2}$ derivado do precursor⁵² na região em 198 eV, indicando que a lavagem foi eficiente na remoção deste.

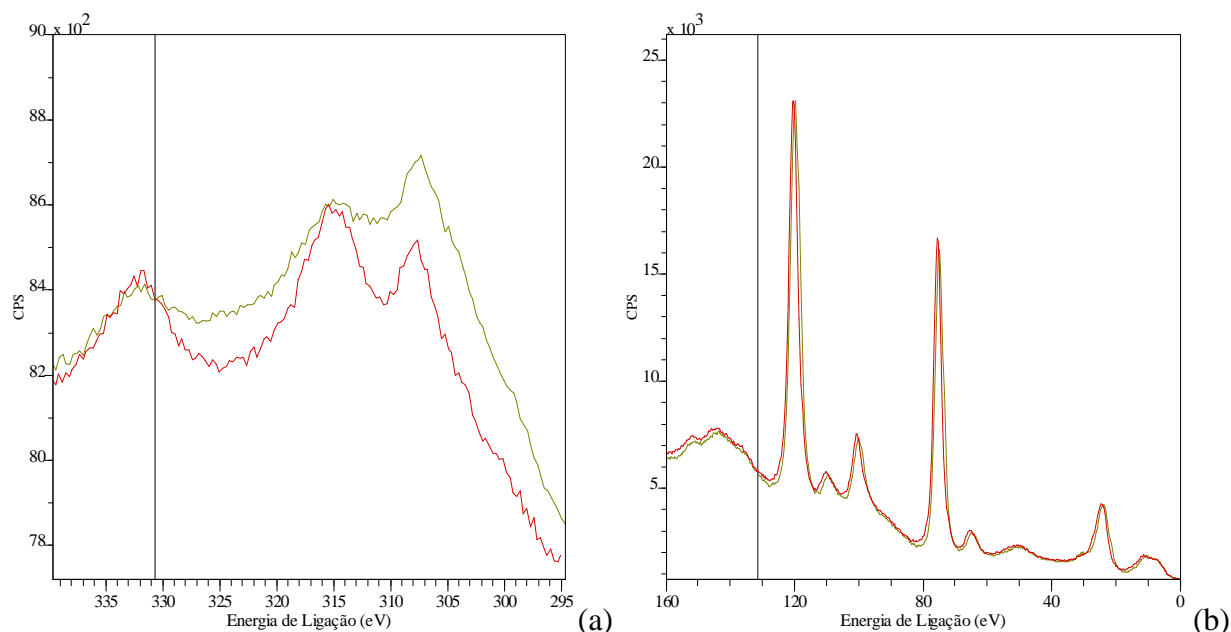


Figura 5-67 Espectros de XPS, região Pt4d (a) e Al2s e Al2p (b); Pt AL (0) – vermelho, Pt AL NTF2 (20) – verde.

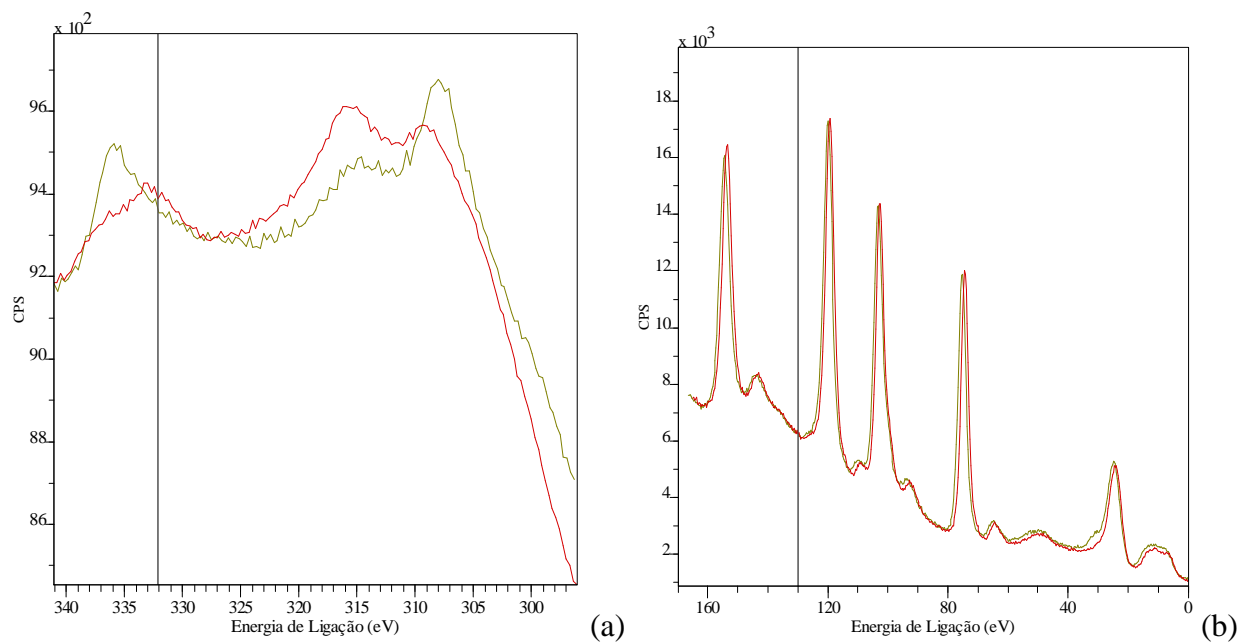


Figura 5-68 Espectros de XPS, região Pt4d (a) e Al2s e 2p e Si 2s e 2p (b); Pt SA (0) – vermelho, Pt SA NTF2 (20) – verde.

Na figura (b) a região de C_{1s} dos catalisadores de Pt, mostrando picos mais intensos para os catalisadores de Pt sem líquido iônico, oposto do que seria esperado e aparentemente estas curvas se referem a um mesmo tipo de carbono, quando seria esperado uma contribuição dos carbonos do cátion imidazólio no pico em 285 eV além de um segundo pico de carbono relativo ao CF_3 do ânion NTf2 em 293 eV^{54,55}, mas este não é visível. Estes resultados indicam que ou o líquido iônico está em concentração inferior a 1% ou predominantemente não está presente nas camadas mais externas onde seria possível observá-lo por XPS. A mesma observação vale para a região do nitrogênio entre 395 e 405 eV onde pode ser visto apenas um sinal fraco, com relação sinal ruído elevada e para o enxofre do ânion entre 165 e 180 eV (Figura 5-70). Vale lembrar que, a fim de melhorar a contagem relativa a Pt, as amostras foram mantidas na câmara de alto vácuo durante longos períodos (8h), o que pode ter promovido a destilação⁵⁶⁻⁵⁸ do líquido iônico presente na superfície. Ainda assim, estes resultados estão em correspondência a observações experimentais⁵⁹ de XPS de NPs de Ir onde foi possível observar resíduos de flúor proveniente do líquido iônico decorando as NPs.

Estes resultados se assemelham aos observados por Sobota e Schmid *et al.*⁶⁰ analisando catalisador de Pd/alumina contendo líquido iônico imobilizado. Os autores observaram *in situ* a diminuição dos picos de carbono referente ao CF_3 e ao anel imidazólio, assim como os picos de nitrogênio, enxofre e flúor quando aqueceram a amostra em temperatura de 100 e 200°C, no interior da câmara de XPS. Assim, concluíram que, com o aumento de temperatura e na presença de vácuo, há dessorção e decomposição de parte do líquido iônico, especialmente o cátion e fragmentos do ânion permanecem adsorvidos em sítios do suporte de alumina e ao redor das partículas de Pd^{60,61}.

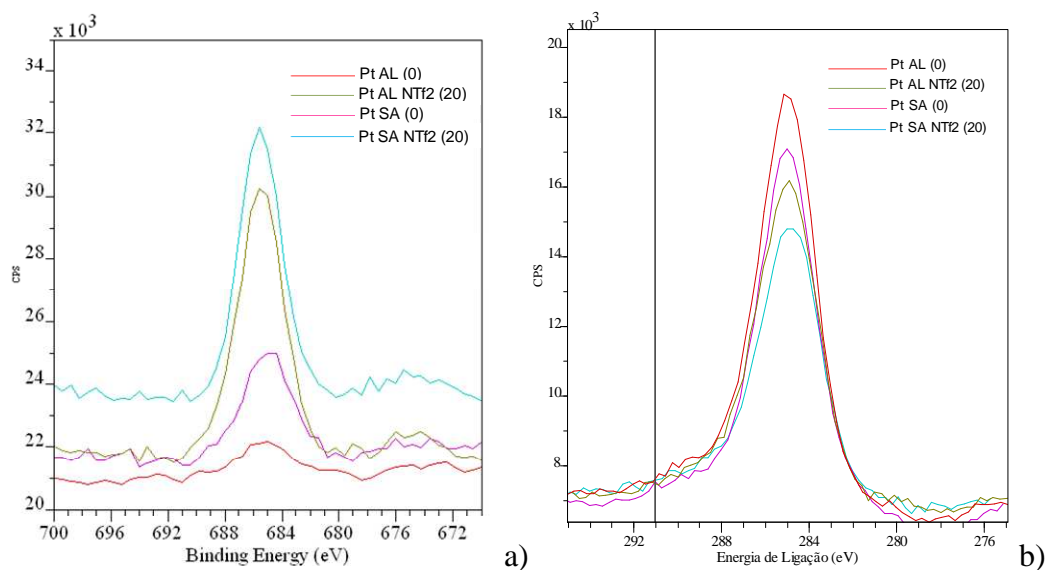


Figura 5-69 Espectros de XPS da região do F_{1s} de todos os catalisadores de Pt (a) evidenciando a contaminação da superfície dos catalisadores de Pt/alumina e Pt/sílica-alumina. Na figura b a região de C_{1s} .

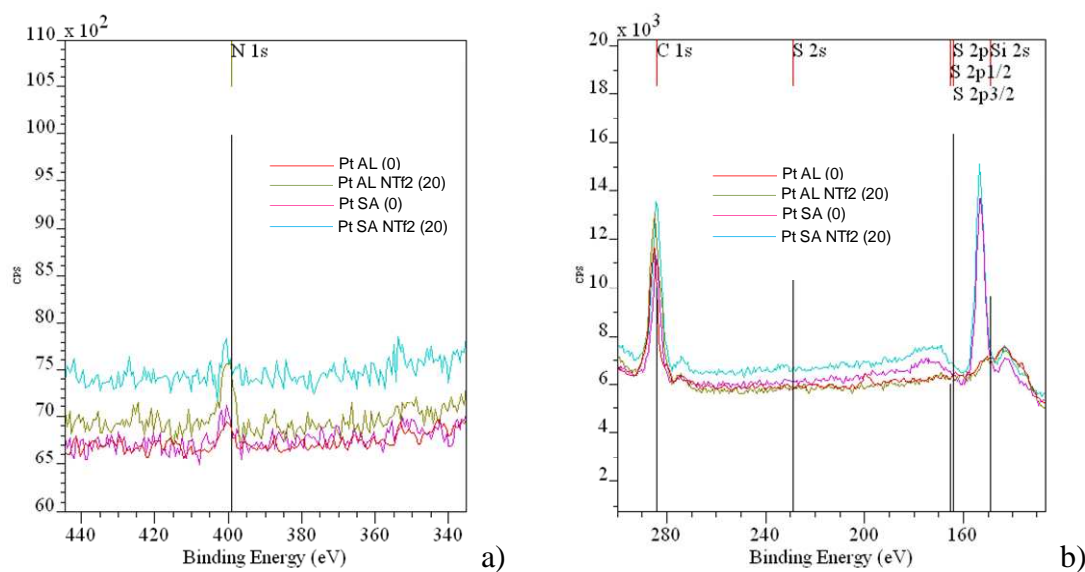


Figura 5-70 Espectros de XPS da região do N_{1s} de todos os catalisadores de Pt (a) evidenciando a contaminação da superfície dos catalisadores de Pt/alumina e Pt/sílica-alumina. Em b) região do S_{2p} e S_{2s} entre 160 e 240 eV para todos os catalisadores de Pt.

5.3.9 TPR de H₂

Para facilitar a avaliação dos resultados de TPR dos catalisadores de Pd/alumina da estratégia 1, eles foram apresentados em duas figuras. Na Figura 5-71 pode ser observado o perfil do catalisador de Pd/alumina sem líquido iônico e dos catalisadores contendo 9% e 20% teóricos do líquido iônico com NTf₂. Observa-se que a amostra contendo menos líquido iônico apresenta perfil semelhante ao da amostra sem líquido iônico, com um máximo de redução em 193 °C e um ombro em torno de 225°C. Já o catalisador com os 20% teóricos apresenta uma moda larga com máximos em torno de 223 °C e 238 °C.

Na Figura 5-72 comparam-se os perfis de redução destes catalisadores com outros à base de [bmim] e diferentes ânions. Como pode ser observado, há diferenças significativas nos perfis de redução conforme o ânion utilizado no LI. O catalisador contendo o precursor de Pd imobilizado em [bmim][PF₆] apresenta três picos de redução, sendo um a temperatura mais baixa em 143 °C, e mais dois picos em 243 e 282 °C, enquanto o catalisador de Pd em [BF₄] apresenta um pico largo em 263 com ombro em 274 °C (Figura 5-72).

Os perfis de redução de H₂ dos catalisadores de Pd da Estratégia 1, suportados em sílica-alumina com e sem líquido iônico são apresentados na Figura 5-73. O catalisador de Pd/sílica-alumina mostra um perfil de redução largo, sem definição clara de picos, começando na temperatura de 75°C até 250 °C, com máximo aparente em 189°C. O catalisador de Pd no líquido iônico com o ânion NTf₂, com 20%, apresenta um perfil idêntico àquele observado no suporte de sílica-alumina, mas sem Pd (SA NTf₂(20) na Figura 5-73). O catalisador contendo 27% de NTf₂ apresenta um pico com máximo em 219°C, volta a linha base e novamente aumenta, mostrando comportamento semelhante as duas amostras contendo 20% de líquido iônico. O catalisador contendo BF₄ apresenta um pico largo iniciando em 200°C com máximo em 278°C. Por último, o catalisador de Pd contendo PF₆ apresenta um pico iniciando em 175°C, com máximo em 259 e ombro em 274 °C. Em várias amostras é nítido que a redução continua para temperaturas superiores a 300 °C, embora se tenha este limite de forma a minimizar uma possível redução do líquido iônico.

Ordenando estes máximos em função do líquido iônico (Tabela 5-22) imobilizado, observa-se que, independente do teor de NTf₂ nos suportes e mesmo independente do suporte, alumina ou sílica-alumina, o catalisador de Pd contendo NTF₂ imobilizado apresentou as menores temperaturas de redução. Já entre o BF₄ ou PF₆ imobilizado as diferenças são menores, mas

ambos apresentam picos de redução a temperaturas mais elevadas, sendo que o catalisador de Pd contendo BF_4 imobilizado apresentou os máximos a temperaturas mais elevadas, tanto naqueles suportados em alumina quanto na sílica-alumina.

Lembrando que os catalisadores de Pd suportados em alumina e sílica-alumina contendo líquido iônico imobilizado foram secos, parte do consumo de H_2 seria devido à redução de material orgânico remanescente derivado do acetilacetonato do precursor.

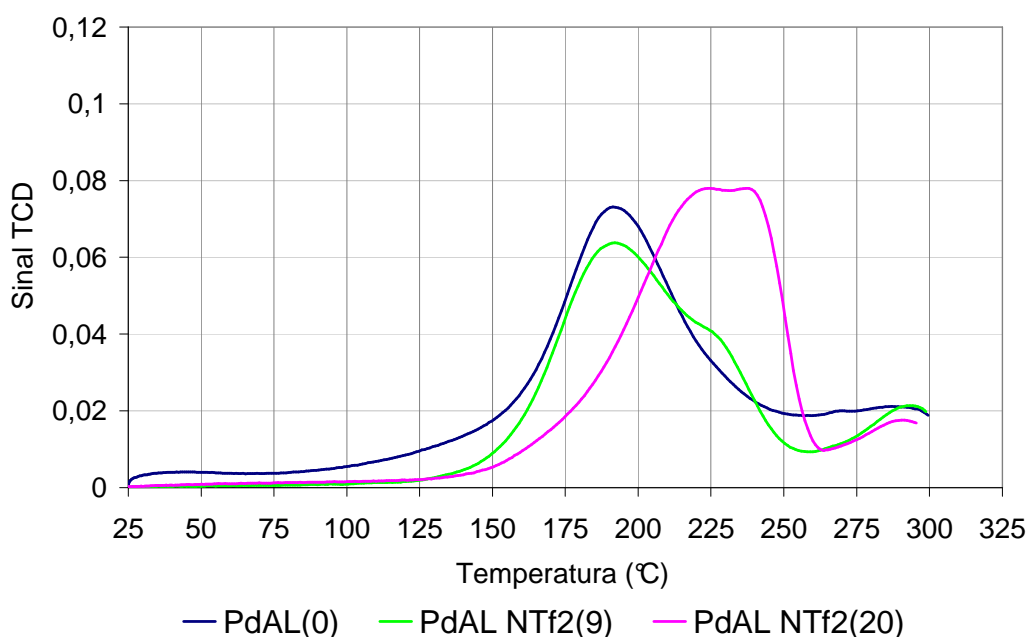


Figura 5-71 Perfis de redução TPR de H_2 para os catalisadores de Pd/alumina com líquido iônico contendo ânion NTf_2 , preparados por adsorção ao equilíbrio, em duas concentrações diferentes em relação ao suporte.

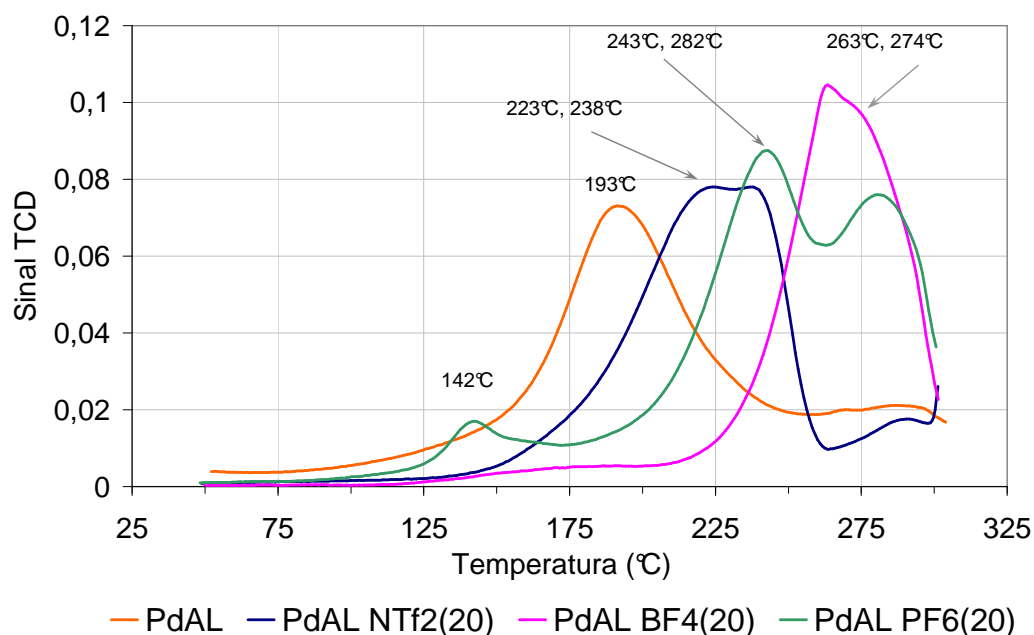


Figura 5-72 Perfis de redução TPR de H_2 para os catalisadores de Pd/alumina com líquido iônico, preparados por adsorção ao equilíbrio, com líquido iônico variando o ânion.

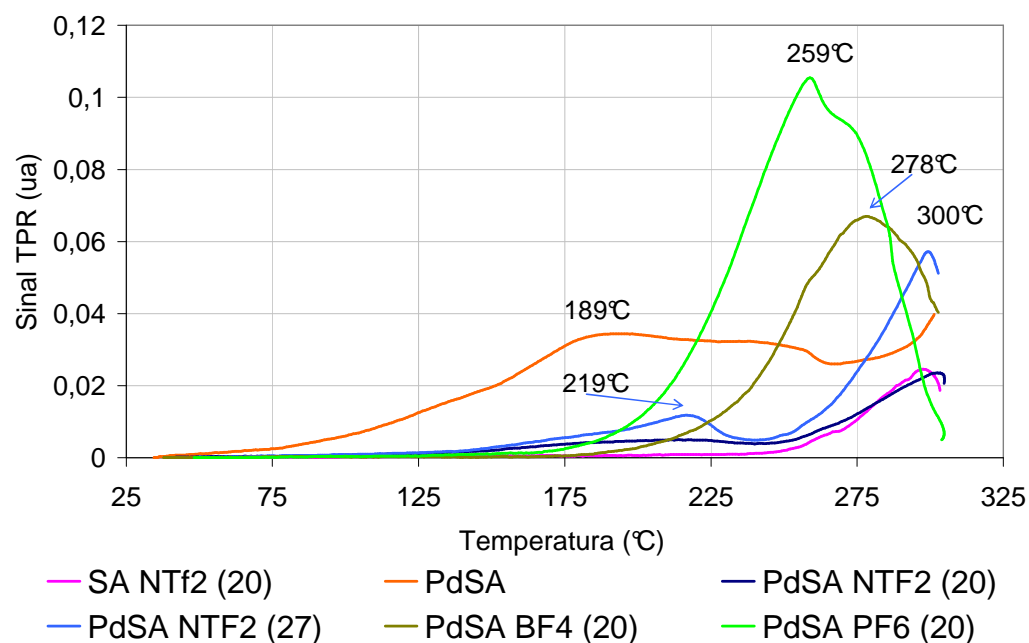


Figura 5-73 Perfis de redução TPR para os catalisadores de Pd/sílica-alumina com diferentes líquidos iônicos, preparados por adsorção ao equilíbrio. O teor de líquido iônico foi de 20% massa em relação ao suporte, a exceção do Pd/sílica-alumina NTf2 que foi avaliado em duas concentrações. A curva de redução do suporte impregnado com 20% de [bmin][NTF2] é apresentada como referência.

Tabela 5-22 Máximos de redução e consumo de H₂ dos catalisadores da Estratégia 1, imobilização por adsorção ao equilíbrio.

Nome	Temp. (°C)					
	1	2	3	4	5	6
Pd AL (0)	-	192	-	-	-	-
Pd AL NTf2 (9)	-	193	227	-	-	-
Pd AL NTf2 (20)	-	-	222	240	-	-
Pd AL BF4 (20)	-	-	-	-	263	274
Pd AL PF6 (20)	142	-	-	243	-	282
SA NTF2 (20)	-	-	-	-	-	-
Pd SA (0)	-	189	-	ombro	-	-
Pd SA NTF2 (20)	-	-	211	-	-	-
Pd SA NTF2 (27)	-	-	219	-	-	-
Pd SA BF4 (20)	-	-	-	-	-	278
Pd SA PF6 (20)	-	-	-	-	259	275

Nos catalisadores de Pd e Pt obtidos por impregnação ao ponto úmido, a partir de precursores contendo cloreto, os perfis observados foram diferentes do grupo anterior, lembrando que, neste grupo, o líquido iônico imobilizado estudado foi apenas aquele contendo o ânion NTf₂. Os catalisadores após a calcinação a 300°C foram lavados com álcool e secos novamente. Nos catalisadores de Pd/ alumina e Pd/ sílica-alumina, o pico a 109°C e 98°C, na alumina e na sílica-alumina, respectivamente, correspondem a espécies de Pd em forte interação com o suporte. Enquanto isso, nos catalisadores contendo líquido iônico imobilizado, observa-se o aparecimento de um pico negativo em 80°C no Pd/alumina e 75°C no catalisador suportado em sílica-alumina. Este pico está associado à presença de Pd (0) que reage em condições brandas com o H₂ no início da análise de TPR, ainda à temperatura ambiente, formando β-PdH₂, que se decompõe e dessorve H₂ a temperaturas entre 50 e 90°C. Em seguida, observa-se um pico largo com aparente máximo em torno de 225°C (Figura 5-74).

Para os catalisadores de Pt, apenas o catalisador de referência de Pt/alumina apresenta um pico com máximo em 180°C, atribuído a redução da Pt⁺⁴ (Figura 5-75). Também nestes dois grupos de catalisadores a relação H/Me ficou acima do valor estequiométrico.

Como observações comuns aos quatro grupos, vemos que os catalisadores de Pd e Pt suportados em sílica-alumina reduzem em temperaturas ligeiramente menores que os seus homólogos suportados em alumina (Tabela 5-23). Em quase todas as amostras a linha de base não volta ao ponto de origem indicando a possível redução de outras espécies em temperaturas superiores a 300°C.

Tabela 5-23 Máximos de redução dos catalisadores da Estratégia 1, imobilização por impregnação ao ponto úmido.

Nome	Temp. (°C)		
	1	2	3
Pd AL (0)	-	109	-
PdCl ₂	Pd AL NTf2 (20)	82 *	ombro largo
	Pd SA (0)	-	97
	Pd SA NTF2 (20)	78 *	213
H ₂ (PtCl ₆).6H ₂ O	Pt AL (0)	-	180
	Pt AL NTf2 (20)	-	-
	Pt SA (0)	-	ombro
	Pt SA NTF2 (20)	-	-

* picos negativos

Sabe-se que os máximos de temperatura de redução dos metais variam com as espécies formadas, com o tamanho dos cristalitos e com a maior ou menor interação com o suporte. Especialmente no caso do Pd, já foi observada a redução do PdO em condições subambientais, não utilizadas nestes experimentos. No caso dos catalisadores obtidos por adsorção ao equilíbrio, a não calcinação a 300°C preservou espécies carbonáceas que podem estar reduzindo em regiões próximas ou mesmo coincidentes às temperaturas de redução do Pd.

Em sucessivos experimentos de TPR de H₂ com um catalisador de 5% de Pd, suportado em carvão ativo, Nag⁶² observou que quando o catalisador era reduzido apenas até 100°C, apresentava picos positivos a 45 e 72°C resultantes da redução de PdO formado durante estocagem e manipulação das amostras. Sucessivos ciclos de TPR em temperaturas crescentes exibiam apenas um único pico negativo entre 50 e 75°C, cujo máximo de temperatura correlacionou com o tamanho dos cristalitos de Pd e de maneira inversa com a dispersão do metal na superfície do carbono. Estes picos negativos estão associados à dessorção de H₂ da

decomposição de β -PdH_x formado nos minutos iniciais do TPR ainda à temperatura ambiente. De fato Nag⁶² verificou a formação desta espécie a temperaturas próximas de 10°C e pressão parcial de H₂ de 10 kPa. Em outro trabalho, nanopartículas de Pd depositadas em carvão/alumina mostraram picos negativos em 94°C, e picos positivos em 210°C, atribuídos à redução do PdO ou a efeito de derramamento sobre o suporte⁶³. Outros autores observaram apenas um pico positivo a temperatura ambiente associado a redução do PdO⁶⁴.

Para Sales *et al.*⁶⁵ o máximo destes picos e seu alargamento (positivos e negativos), variavam em função da acidez do suporte e, segundo os autores, partículas menores em forte interação com o suporte reduziram em temperaturas mais elevadas. De modo semelhante, Song *et al.*⁶⁶ também observaram o deslocamento do máximo do pico negativo para temperaturas mais altas em função do aumento da acidez da zeólita, e o pico em torno de 150 °C, inversamente, deslocando-se de temperaturas mais altas para as mais baixas com o aumento da acidez. Depositadas em hidrotalcita, apresentaram diferentes perfis de redução com máximos que variaram de 152 a 202°C, nestes não foram observados picos de redução negativos relativos à decomposição de hidretos⁶⁷.

A comparação direta entre estes máximos deve ser feita com alguma cautela, pois ela é dependente das condições do experimento. Enquanto alguns autores realizam experimentos em concentrações entre 5%^{66, 68, 69} a 10%^{62, 70, 71} de H₂/Ar, outros defendem que a fim de obter uma melhor sensibilidade o ideal seria concentrações muito baixas^{53, 65, 72-74} de 0,1% a ≈2% de H₂/Ar e elevadas vazões.

Já com relação à presença de líquido iônico imobilizado na alumina e sílica-alumina, não foram encontrados na literatura trabalhos explorando os resultados de TPR, para explicar dispersão ou interação com o suporte de líquido iônico imobilizado em materiais mesoporosos, contendo metal nobre. Embora vários artigos mencionem que catalisadores de metal nobre suportados contendo líquido iônico imobilizado apresentam atividade hidrogenante superior, esta ferramenta é pouco utilizada para este fim.

A primeira questão seria que o anel imidazólio do cátion do líquido iônico poderia reagir na presença de H₂, consumindo H₂ e gerando picos na região em estudo. O perfil de redução do suporte na Figura 5-73 indica que isto não acontece ou acontece em temperaturas mais elevadas. Mas, a fim de melhor elucidar a questão foram acompanhados alguns dos sinais de fragmentos de massa, do detector acoplado ao TPR de H₂.

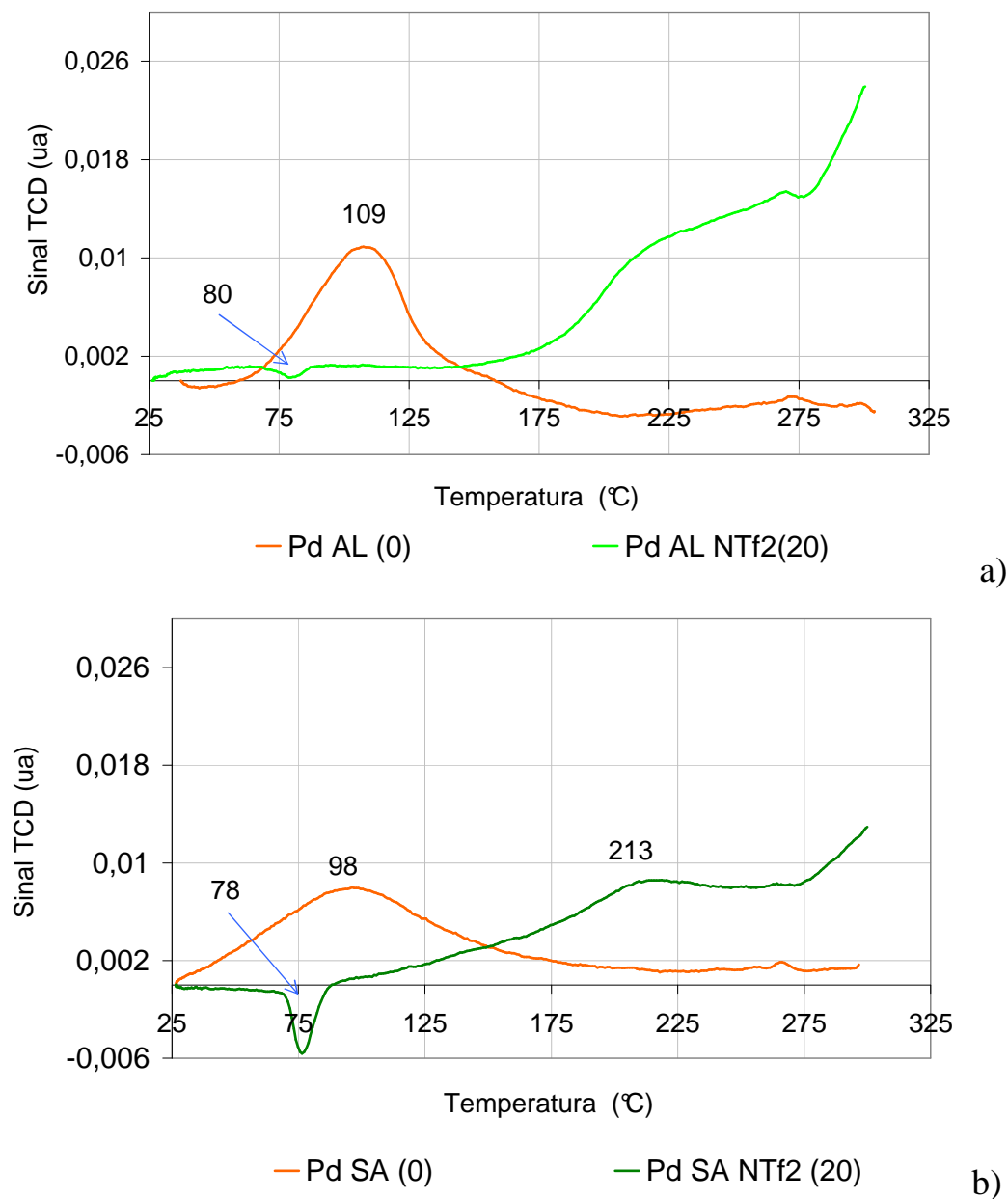


Figura 5-74 Perfis de redução TPR para os catalisadores de Pd/alumina Pd/AL NTf2 (a) e Pd/sílica-alumina e Pd/AL NTf2 em (b) preparados por impregnação ao ponto úmido.

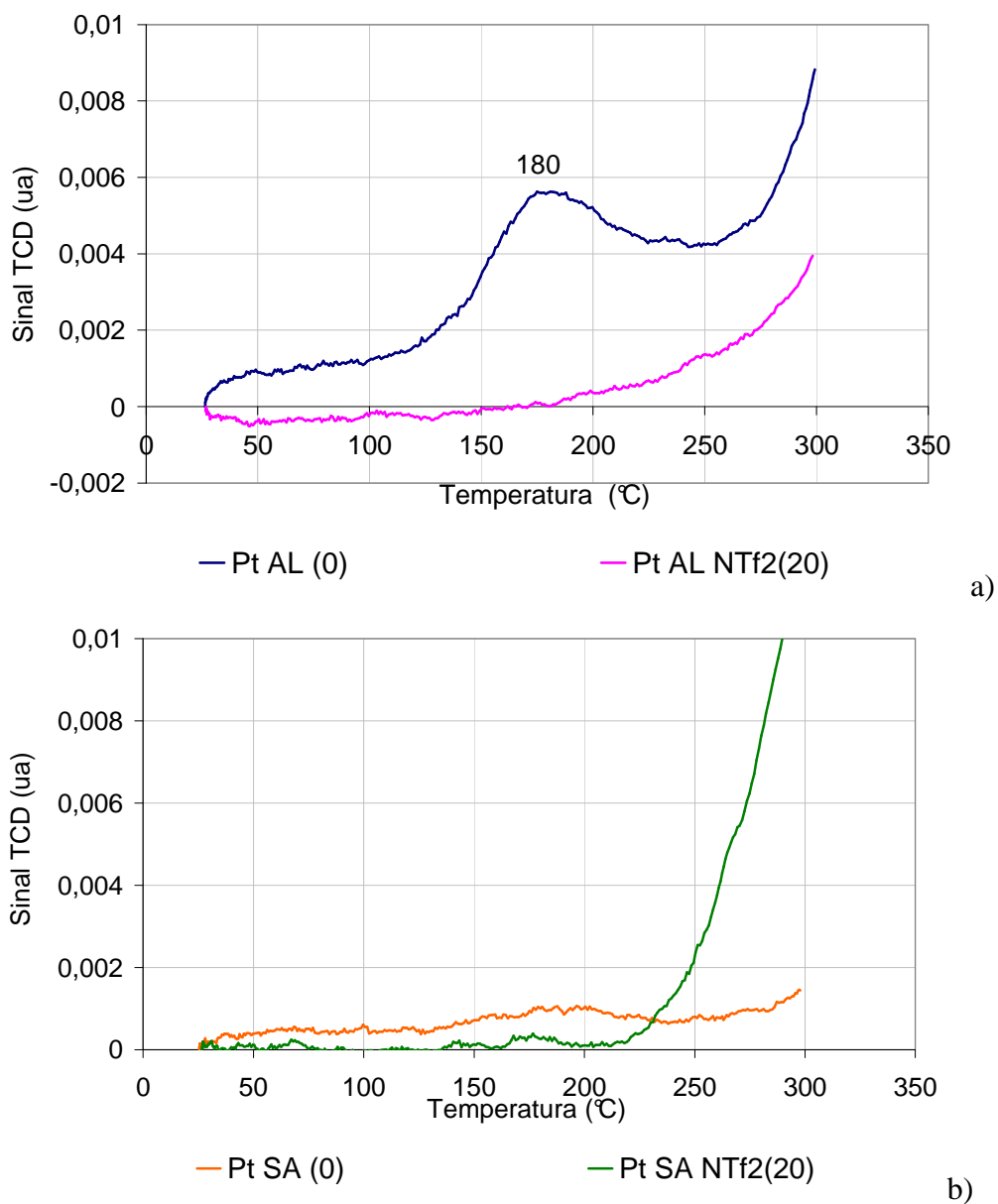


Figura 5-75 Perfis de redução TPR para os catalisadores de Pt/alumina e Pt/AL NTf2 (a) e Pt/sílica-alumina e Pt/SA NTf2 em (b) preparados por impregnação ao ponto úmido.

5.3.9.4 Resultados de Espectrometria de Massas do TPR de H₂

Os máximos de redução elevados e os valores de consumo acima do esperado levantam a hipótese de que o sinal do TPR, derivado do sinal do detector de condutividade térmica (TCD), possa estar mostrando sinal relativo à eluição de outras espécies não envolvidas diretamente na redução do Pd, mas também decorrentes, por exemplo, da decomposição parcial do líquido iônico presente na superfície em reação com o H₂. Para tentar elucidar esta questão, foi avaliado o sinal relativo aos fragmentos obtidos no detector de massas acoplado ao TPR. Importante destacar que esta análise não foi exaustiva e que, ao tempo das análises havia pouco conhecimento de quais fragmentos deveriam ser acompanhados e se haveria fragmentos, já que os líquidos iônicos tem baixa pressão de vapor. Além disso, fragmentos relativos a simples presença dos cátions e ânions dos líquidos iônicos utilizados⁷⁵ estão além da capacidade do detector utilizado.

Na literatura não há muitas referências do uso de análises de espectrometria de massas em líquido iônico utilizando condições semelhantes aos detectores utilizados (TCD e EM). Só recentemente, foi encontrada a referência a espectro de massas com fonte de 70 eV no *National Institute of Advanced Industrial Science and Technology* (AIST)¹, mantido pelo governo japonês. Assim mesmo, estes espectros de massas se referem à amostra de líquido iônico puro, tomado em condições normais. Nos espectros do líquido iônico [bmim][NTf₂] e [hmim][PF₆], extraídos da página do AIST, é possível notar que os sinais correspondentes ao íon molecular do líquido iônico, em 419 e 312, respectivamente, são inexistentes. Em ambos, os espectros os sinais de massa correspondem a fragmentos do cátion do líquido iônico. Para o líquido iônico [bmim][NTf₂], destacam-se basicamente dois sinais, o íon de massa 139, correspondente ao [bmim]⁺ e o 83, correspondendo ao fragmento do metil-imidazólio. Já para o [hmim][PF₆], o íon mais intenso corresponde ao etil-imidazólio em 96 além do 82, e 83 do metil-imidazólio. Em ambos os espectros, há contribuição do íon em 68, correspondendo ao imidazol, 54 fragmento correspondente à abertura do anel imidazol (C₂H₂N₂), 29 fragmento do (C₂H₅+), e 15 do CH₃.

Os resultados do AIST estão em razoável concordância com o trabalho de Thynell e Chowdhury²⁰ e Ohtani *et al.*⁷⁶ analisando diferentes líquidos iônicos com o uso de pirólise acoplada a FTIR e EM. A técnica permite analisar e comparar compostos que entram em

¹ AIST: em <http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs> acessado em junho de 2010.

ebulição em temperaturas elevadas sem se decompor, graças ao aquecimento rápido da amostra, da ordem de milisegundos, para alcançar temperaturas de até 400°C. O detector de massas foi um detector de tempo de voo (ToF), diferente do quadrupolo utilizado neste trabalho, mas em ambos a fonte de íon opera a 70 eV e os espectros de massa são comparáveis.

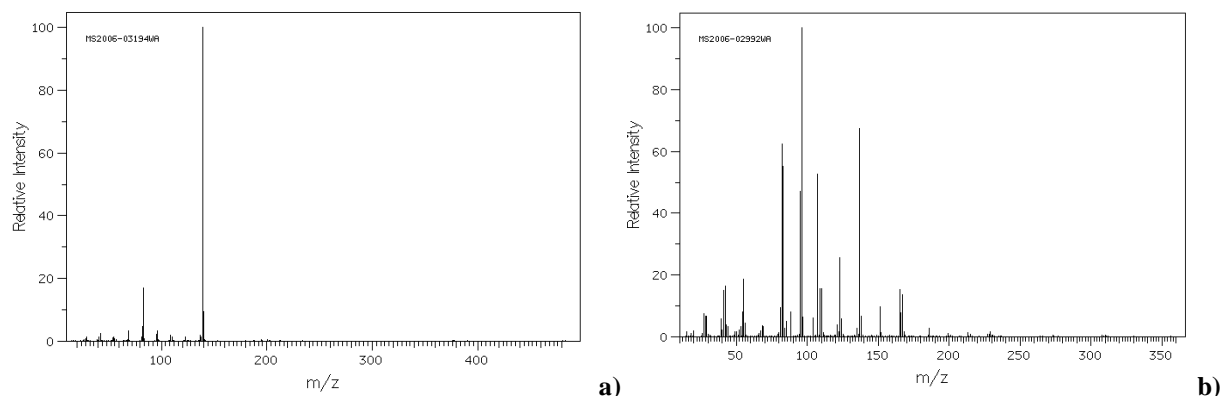


Figura 5-76 Espectros de massa extraídos do AIST para o [bmim][NTf₂] (a) e [hmim][PF₆] (b).

A seguir são apresentados os gráficos com a evolução dos sinais para alguns fragmentos típicos coletados durante as análises de TPR de H₂. Embora a magnitude dos sinais seja pequena, observa-se que as inflexões do detector de condutividade térmica correspondem de fato ao consumo de H₂ pelas amostras de catalisadores de Pd (Figura 5-77 comparada com as Figura 5-72 e Figura 5-73). Nos catalisadores de Pd/sílica-alumina Figura 5-77 b) embora as inflexões observadas estejam menos intensas elas seguem a mesma evolução observada no TPR. A evolução do consumo de H₂ é acompanhada da liberação de pequenas quantidades de CH₄ (Figura 5-77 c e d) e sinal de massa 16 (figura não apresentada), água (Figura 5-78) e CO₂ (Figura 5-79) proveniente do acetilacetato. É importante salientar que os perfis de formação de água (Figura 5-77) apresentam máximos em temperaturas diferentes dos perfis de consumo de H₂ (Figura 5-76), para ambos os suportes e independente do LI utilizado, o que é uma evidência de que o consumo de hidrogênio não está relacionado propriamente à redução de um óxido.

Os sinais de massa em 28, 44, 54 (Figura 5-80) e 64 (Figura 5-81) para temperaturas acima de 250°C trazem evidências de fragmentos do líquido iônico, principalmente para o [bmim][NTf₂]. De modo consistente, o sinal das amostras com maior teor de NTf₂ é maior. O sinal em 64 corresponderia ao íon molecular do SO₂, e foi observado apenas nos catalisadores de Pd/sílica-alumina. Este tipo de fragmentação já havia sido observado em espectrometria de massas com fonte de alta energia laser, por exemplo, em análise do líquido iônico puro, por Tolstogouzov *et al.*⁷⁷.

A leitura destes espectros para os catalisadores de Pd e Pt obtidos por impregnação ao ponto úmido, a partir de sais de cloretos, mostra alguns perfis bem diferentes deste primeiro grupo. Começando pelo sinal de massa 2, correspondente ao H_2 , os espectros da Figura 5-82 não trazem qualquer indício de consumo de H_2 para estes catalisadores, indicando por estes resultados que, provavelmente, Pt e Pd já se encontravam na forma reduzida. Esta observação é suportada pelos espectros da mesma figura em c) e d) para o sinal de massa 15, correspondendo à metila CH_3 ou NH , e onde é possível observar a evolução do sinal positivo em todos os catalisadores, coerente com traços de metanol no interior dos poros do catalisador remanescentes da secagem dos catalisadores.

Os sinais do catalisador de Pd/alumina deste grupo estão ligeiramente acima dos restantes e dão a idéia da liberação de pequena quantidade de algum resíduo a baixas temperaturas.

Os sinais dos íons de massa em 28, 44 e 58 (Figura 5-82 a Figura 5-84) apontam a liberação de pequenas quantidades de líquido iônico, nos catalisadores de Pd e Pt contendo NTf2 imobilizado, embora o catalisador de Pt/alumina apresente evolução do sinal em 44 que poderia ser atribuída a CO_2 .

O sinal de massa 64 (Figura 5-85) fica praticamente constante em todos os catalisadores e apenas, no catalisador de Pt/alumina contendo NTf2 imobilizado, apresenta evolução significativa acima de $250^\circ C$.

Em conclusão, os resultados dos íons observados durante as análises de TPR de H_2 até $300^\circ C$ indicam que os catalisadores de Pd e Pt obtidos pela Estratégia 1 por impregnação ao ponto úmido já se encontravam no estado reduzido antes da análise. Pequenas quantidades de metano e CO_2 , possivelmente atmosférico, foram observadas e nas amostras contendo líquido iônico foi possível observar a presença de fragmentos de líquido iônico em curvas de evolução começando em $250^\circ C$.

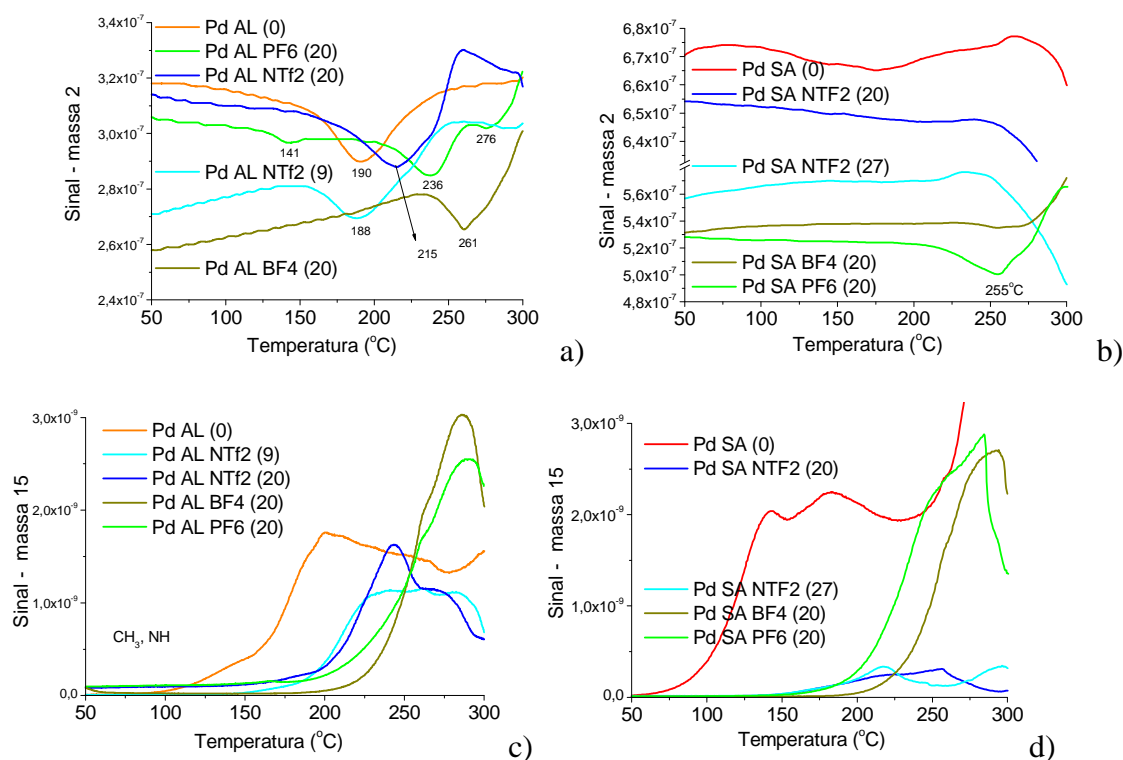


Figura 5-77 Gráficos do sinal de massa 2 correspondendo ao H_2 e massa 15 com atribuição para o CH_3 ou NH dos catalisadores de Pd/alumina (a) e (c) e Pd/sílica-alumina (b) e (d) obtidos por adsorção ao equilíbrio.

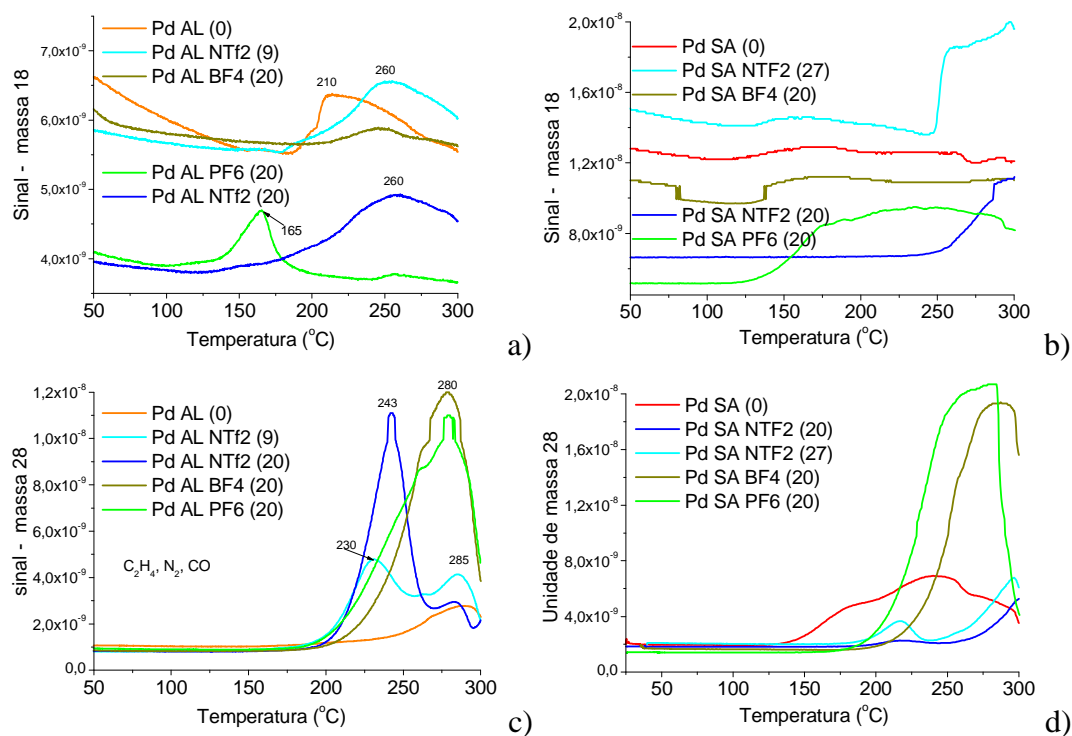


Figura 5-78 Gráficos do sinal de massa 18 correspondendo ao sinal de H_2O ou NH_4 e massa 28 com atribuição para o C_2H_4 , N_2 ou CO dos catalisadores de Pd/alumina (a) e (c) e Pd/sílica-alumina (b) e (d) obtidos por adsorção ao equilíbrio.

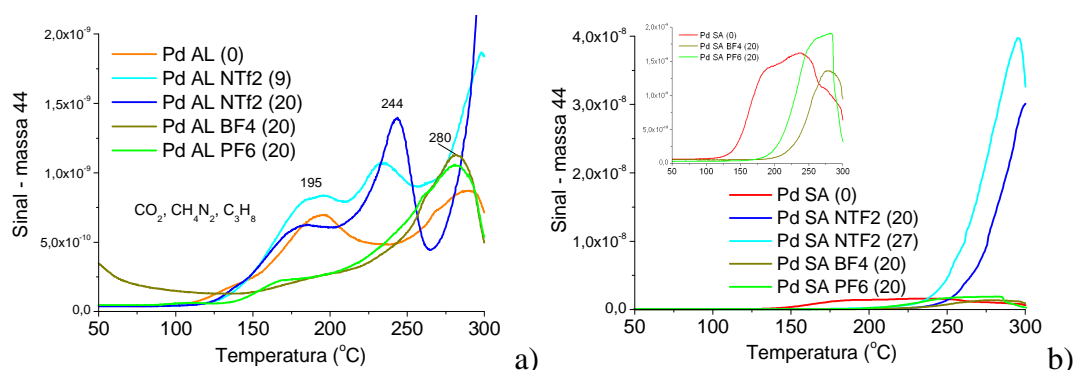


Figura 5-79 Gráficos do sinal de massa 44 correspondendo ao sinal de CO_2 , CH_4N_2 , ou C_3H_8 dos catalisadores de Pd/alumina (a) e Pd/sílica-alumina (b) obtidos por adsorção ao equilíbrio.

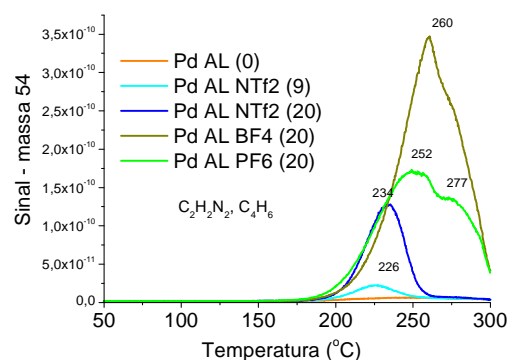


Figura 5-80 Gráfico do sinal de massa 54 com atribuição para o $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_2$, C_4H_6 dos catalisadores de Pd/alumina obtidos por adsorção ao equilíbrio, não disponível para os catalisadores de Pd/sílica/alumina.

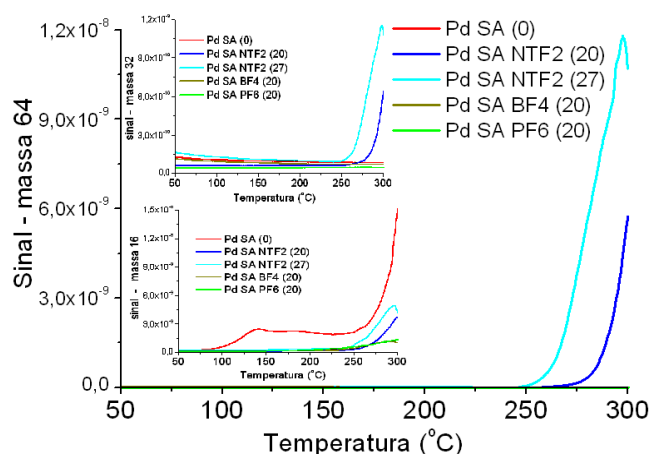


Figura 5-81 Gráfico do sinal de massa 64 com atribuição para o $\text{C}_4\text{H}_2\text{N}$, C_5H_4 , CH_4O_3 ou SO_2 , dos catalisadores de Pd/sílica-alumina obtidos por adsorção ao equilíbrio, não observado nos catalisadores de Pd/alumina.

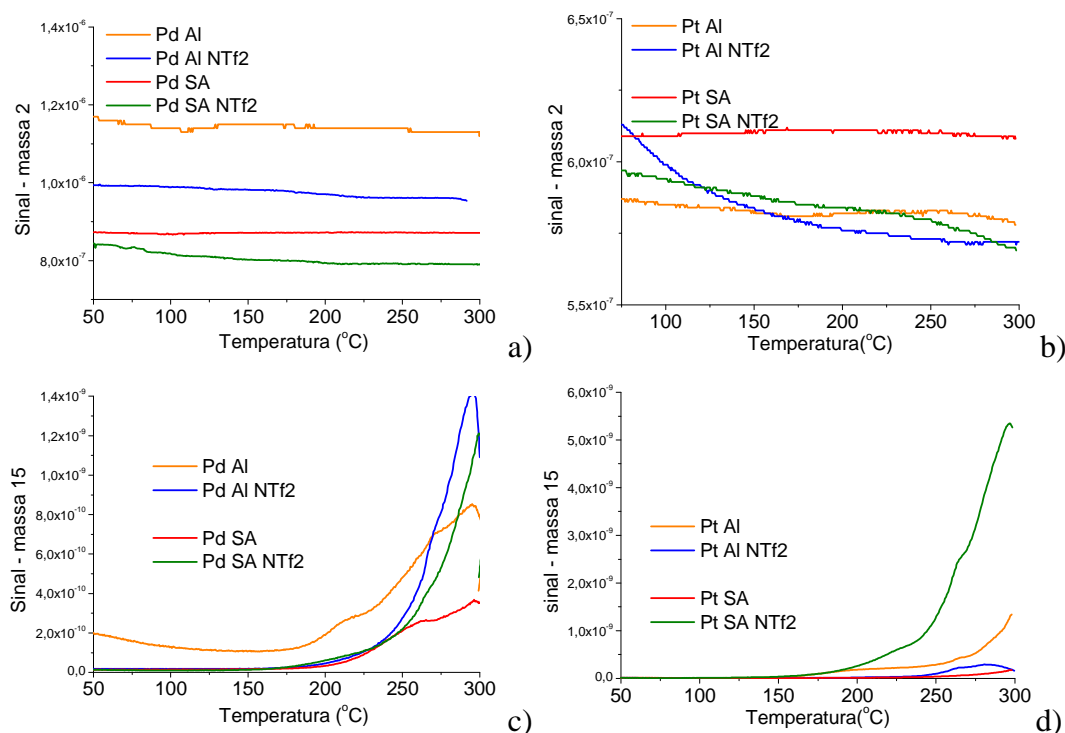


Figura 5-82 Gráficos do sinal de massa 2 correspondendo ao H_2 e massa 15 com atribuição para o CH_3 ou NH dos catalisadores de Pd suportados em alumina e sílica-alumina (a) e (c) e Pt suportados em alumina e sílica-alumina (b) e (d) obtidos por impregnação ao ponto úmido.

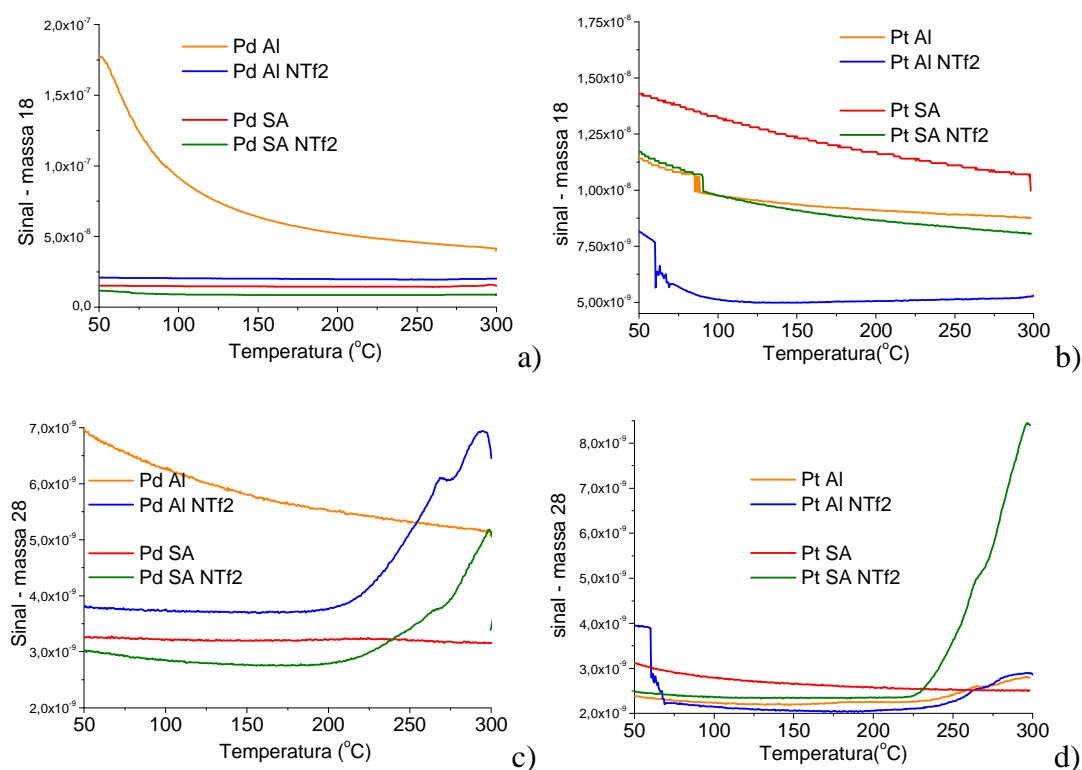


Figura 5-83 Gráficos do sinal de massa 18 correspondendo ao sinal de H_2O ou NH_4 e massa 28 com atribuição para o C_2H_4 , N_2 ou CO dos catalisadores de Pd suportados em alumina e sílica-alumina (a) e (c) e Pt suportados em alumina e sílica-alumina (b) e (d) obtidos por impregnação ao ponto úmido, contendo líquido iônico com NTf2 imobilizado.

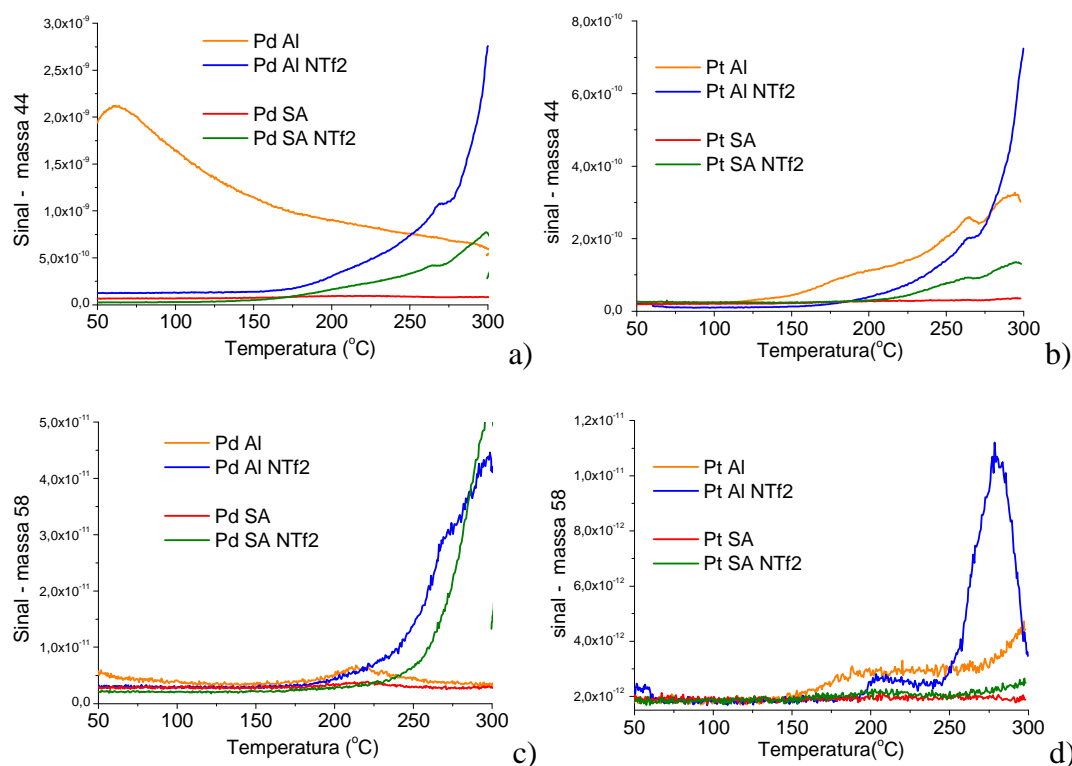


Figura 5-84 Gráficos do sinal de massa 44 possível CO_2 , CH_4N_2 , ou C_3H_8 e sinal de massa 58 com atribuição para $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_2$, $\text{C}_3\text{H}_8\text{N}$ e C_4H_{10} dos catalisadores de Pd suportados em alumina e sílica-alumina (a) e (c) e Pt suportados em alumina e sílica-alumina (b) e (d) obtidos por impregnação ao ponto úmido, contendo líquido iônico com NTf2 imobilizado.

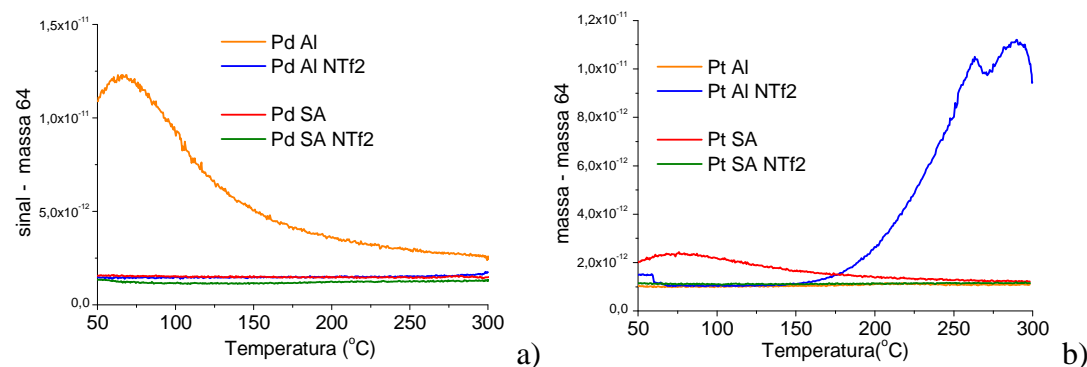


Figura 5-85 Gráficos do sinal de massa 64 possível SO_2 , $\text{C}_4\text{H}_2\text{N}$, ou C_5H_4 dos catalisadores de Pd suportados em alumina e sílica-alumina (a) e (c) e Pt suportados em alumina e sílica-alumina (b) e (d) obtidos por impregnação ao ponto úmido, contendo líquido iônico com NTf2 imobilizado.

5.3.10 QUIMISSORÇÃO DE CO

Os resultados de quimissorção de CO e, alternativamente, de H₂, dependendo do metal, permitem estimar a dispersão e área metálica^{69, 78, 79}. Na Figura 5-86, observa-se que apenas o catalisador de Pd/alumina sem líquido iônico apresentou resultados razoáveis e semelhantes àqueles observados na literatura. O catalisador de Pd/alumina com 9%, teórico, de líquido iônico apresentou as isotermas de adsorção total e fissorção praticamente idênticas. Os resultados parecem indicar que, nas condições do teste, o CO não consegue se difundir através do líquido iônico e se adsorver sobre o sítio metálico. Alternativamente, pode-se pensar que o LI ou seus fragmentos, após a redução, interagem fortemente com a partícula metálica, impedindo a adsorção de CO. Os valores medidos de dispersão para os catalisadores contendo líquido iônico (Tabela 5-24) foram muito baixos e corresponderiam a uma fração de Pd eventualmente dispersa sobre a alumina, ou correspondente a fração de CO que conseguiu permear pela camada de líquido iônico circundante das partículas de Pd reduzido. Os resultados de quimissorção de H₂ apresentaram resultados semelhantes ao de CO e por esta razão não foram apresentados, até uma explicação mais satisfatória ser alcançada.

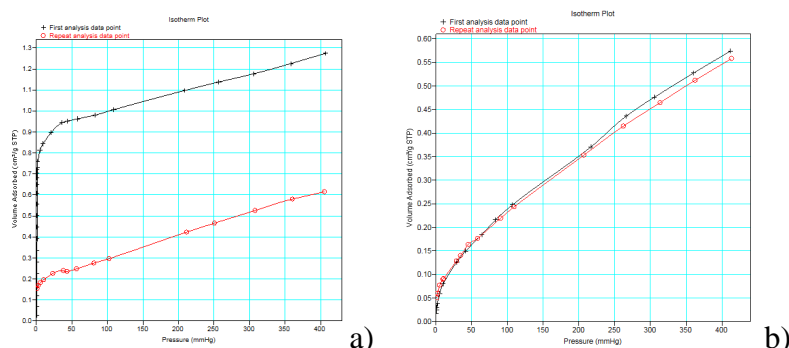


Figura 5-86 Isotermas de quimissorção de CO em catalisadores de Pd/alumina (a) e catalisador de Pd/alumina contendo 9% teórico de [bmim][NTf₂] (b), obtidos por adsorção ao equilíbrio.

Tabela 5-24 Área e dispersão metálica por quimissorção de CO em catalisadores Pd/alumina Estratégia 1, por adsorção ao equilíbrio.

Nome	Dispersão metálica (%)	Área metálica (m ² /g amostra)	Área metálica (m ² /g metal)
Pd AL (0)	32,7	1,45	145
Pd AL NTf ₂ (9)	1,1	0,05	5
Pd AL NTf ₂ (20)	2,5	0,11	11
Pd AL BF ₄ (20)	1,2	0,05	5
Pd AL PF ₆ (20)	3,9	0,17	17

5.4 LÍQUIDO IÔNICO IMOBILIZADO SEGUNDO ESTRATÉGIA2 COM Rh

Nesta estratégia a imobilização acontece pela ancoragem do cátion na superfície da alumina, por meio do grupamento $-\text{SiO}-$ e posteriormente a troca do ânion cloreto pelo ânion NTf2. Um esquema simplificado foi extraído do capítulo 4 (Figura 5-87). Para evitar problemas na interpretação da nomenclatura das amostras deste item, estas foram numeradas em função da estratégia e em seguida o item apresentará a qual cátion e ânion corresponde.

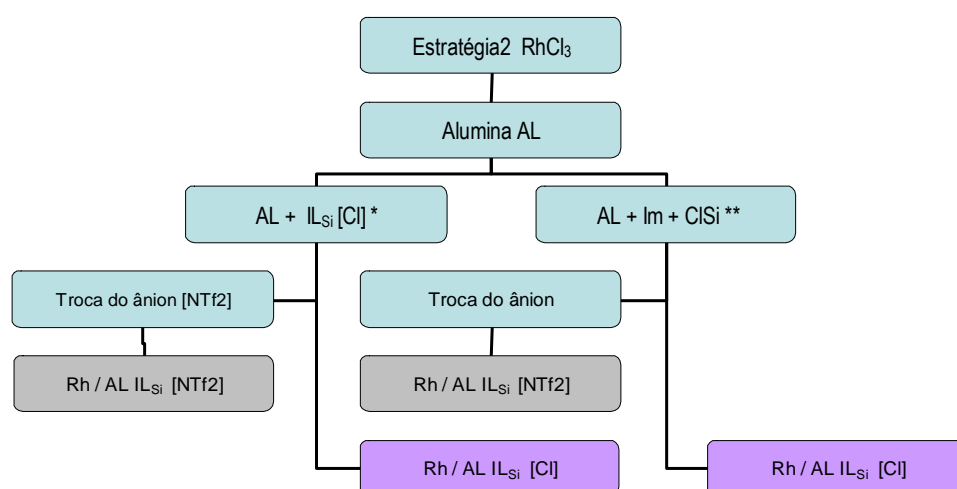


Figura 5-87 Esquema simplificado da obtenção de catalisadores de Rh suportados em alumina com líquido iônico ancorado pelo cátion. * cloreto de 1-alquil-3-(trimetóxisililpropil)imidazólio, ** 3-cloropropil-trimetóxisilano + 1-metilimidazol.

5.4.1 ANÁLISE TÉRMICA e CHN

Em função de problemas no equipamento de análise térmica, apenas o TG de duas das amostras será apresentado. Os termogramas típicos de duas amostras de líquido iônico ancorado em alumina são apresentados na Figura 5-88. Observam-se basicamente as mesmas regiões já destacadas anteriormente no item 5.3.1. O máximo da inflexão na alumina contendo líquido iônico silanizado de íon cloreto (Tabela 5-25) acontece em 295°C , enquanto que, para o anion NTf2, este máximo foi observado em 365°C . Estas diferenças já haviam sido apontadas por outros autores para os líquidos iônicos puros, onde aqueles contendo o ânion cloreto mostravam menor estabilidade térmica⁸⁰. Nestas amostras, a segunda perda poderia ser atribuída à decomposição completa da parte catiônica do líquido iônico ancorada pelos grupamentos $\text{SiO}-$ na superfície da alumina. Entretanto, não se encontrou correlação entre a perda de massa no TGA e a fração mássica do cátion e ânion no líquido iônico.

Tabela 5-25 Perda de massa observada nos eventos das análises de TG-DTA das amostras da Estratégia2.

Nome	Temp. Máx (°C)	Variação de massa %				% IL imobilizado
		1 Amb. -150°C	2 150 - 350°C	3 350 - 700°C	4 700 - 1000°C	
AL-[mp _{Si} im][Cl] (20)	295	6,7	4,1	6,1	1,2	10,2
AL-[mp _{Si} imO][NTf ₂] (50)	367	4,2	14,7	3,3	2,4	18,0

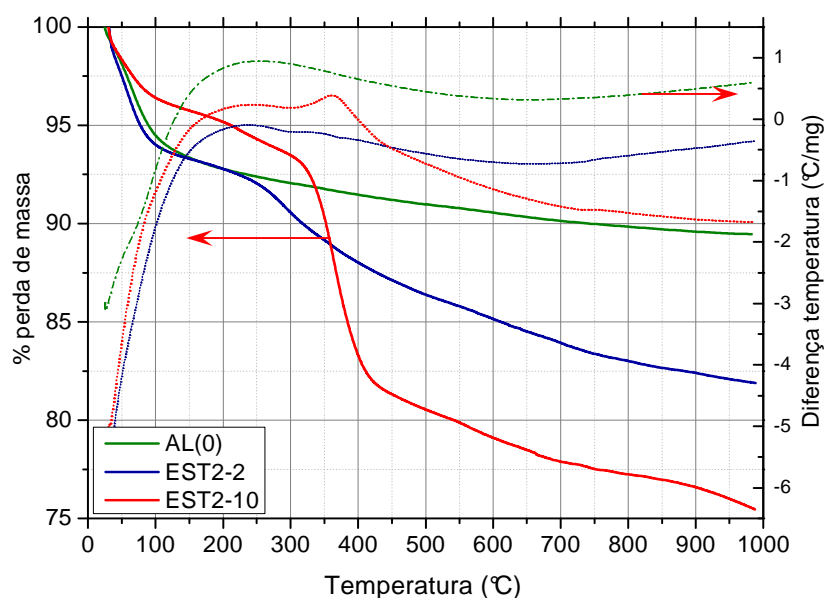


Figura 5-88 Termograma em atmosfera de N₂ da γ -alumina contendo líquido iônico ancorado [mp_{Si}im][Cl] (20% teórico) e [mp_{Si}imO][NTf₂] (50% teórico). Para facilitar a comparação o TG da alumina (AL(0)) foi reintroduzido nesta figura.

Na Tabela 5-26 são apresentados os resultados de CHN obtidos em todas as amostras de alumina contendo líquido iônico silanizado. O processo de ancoragem na superfície da alumina pressupõe a perda de metilas dos grupamentos – Si(OCH₃)₃ e fixação da parte catiônica do líquido iônico. Assim, a fim de se estimar o percentual de líquido iônico ancorado, foi calculada a contribuição percentual de carbonos e nitrogênios com a perda de uma, duas ou três metilas. O percentual de líquido iônico realmente ancorado corresponderia à menor diferença entre os percentuais de carbono e nitrogênio. Estas diferenças ficaram em torno de 0,1 a 0,5% e somente

no caso da amostra EST2-4 esta diferença foi superior a 2% nas três possibilidades indicando reação incompleta com excesso do 3-cloropropil-trimetóxisilano que teria ficado nos poros da alumina. Os valores percentuais de líquido iônico imobilizado corresponderiam à ancoragem com perda de duas metilas nas aluminas EST2-1, 2, 6 e 9 e a perda de três metilas nas aluminas funcionalizadas EST2-10, 11 e 14.

Os resultados de teor de líquido iônico ancorado por TG nas amostras EST2-2 e EST2-10 (10,8 e 18% Tabela 5-25) estão próximos dos valores obtidos por CHN para estas mesmas amostras (12 e 18% Tabela 5-26). Baseado nestes resultados o percentual máximo de líquido iônico ancorado na alumina ficou entre 12 e 18% massa, independente da forma de silanização, adição do líquido iônico contendo grupamento Si – OMe, ou síntese *in situ* do líquido iônico na superfície da alumina.

Tabela 5-26 Resultados de CHN para as amostras de IL imobilizado segundo a Estratégia2, pela silanização do cátion na superfície de γ -alumina.

Nome	Descrição	% IL ^a	% C	% H	% N	%IL ancorado ^b	Metilas trocadas ^b
EST2-1	AL [mp _{Si} im][Cl]	10	3,0	1,2	0,9	8,0	2Me
EST2-2	AL [mp _{Si} im][Cl]	20	4,6	1,5	1,4	12,0	2Me
EST2-4	AL [mim]+ClPrSiOMe	20	3,6	0,9	0,7	6,0 ^c	
EST2-6	AL [mp _{Si} im][Cl] ^b	20	5,7	1,5	1,7	15,0	2Me
EST2-9	AL [mim]+ClPrSiOMe	50	4,9	1,4	1,5	13,0	2Me
EST2-10	AL [mp _{Si} im][NTf2]	50	4,1	1,0	1,6	18,0	3Me
EST2-11	AL [bp _{Si} im][Cl]	20	5,4	1,5	1,3	12,5	3Me
EST2-14	AL [bp _{Si} im][NTf2]	20	3,5	0,9	1,0	12,6	3Me

^a Teor de IL teórico adicionado na etapa de preparo

^b Teor de IL ancorado experimentalmente, considerando a ancoragem do Si na superfície da alumina com conseqüente perda de 1 metila, 2 metilas ou as 3 metilas. O teor de IL foi obtido pela menor diferença entre o teor (%) de C e N observados por CHN;

^c Teor de líquido iônico baseado apenas no percentual de N e de 9% se considerar o % de C.

5.4.2 ANÁLISE TEXTURAL

Os resultados de análise textural (Tabela 5-27) das aluminas funcionalizadas com líquido iônico apontam perda de área com a funcionalização, diminuição do volume de poros promovido pelo estreitamento dos poros mais largos, como evidenciado na distribuição de poros da Figura 5-89. No gráfico da Figura 5-90, observa-se que há uma correlação razoável entre os valores de líquido iônico ancorados por CHN e a área específica das amostras. O decréscimo de área é

superior ao esperado pela variação de massa de suporte na amostra indicando uma provável obstrução parcial de poros.

Tabela 5-27 Caracterização textural do IL immobilizado segundo a Estratégia2, pela silanização do cátion na superfície de γ -alumina.

Nome	Descrição ^a	Teor de IL _{Teor} (%)	Teor de IL _{CHN} ancorado	Área (m ² /g)	Vol. poros (cm ³ /g)	Diâmetro (nm)
AL (0)	AL (0)	0	0	261	0,48	7
EST2-1	AL [mp _{Si} im][Cl]	10	8,0	246	0,39	6
EST2-2	AL [mp _{Si} im][Cl]	20	12,0	210	0,35	7
EST2-4	AL [mim]+ClPrSiOMe	20	6,0 ^c	245	0,37	6
EST2-6	AL [mp _{Si} im][Cl]	20	15,0	191	0,32	7
EST2-9	AL [mim]+ClPrSiOMe	50	13,0	216	0,34	6
EST2-10	AL [mp _{Si} im] [NTf2]	50	18,0	168	0,30	7
EST2-11	AL [bp _{Si} im][Cl]	20	12,5	202	0,34	7
EST2-14	AL [bp _{Si} im][NTf2]	20	12,6	207	0,34	6

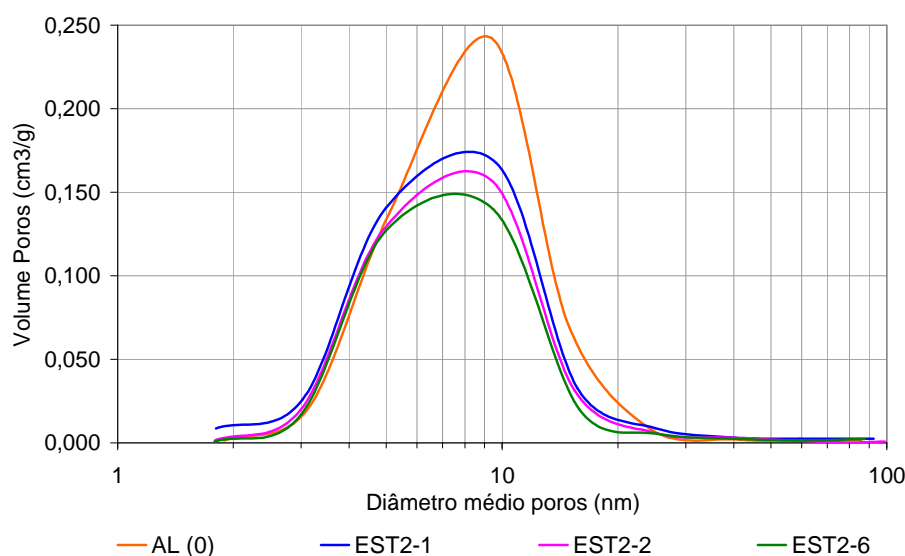


Figura 5-89 Distribuição de volume de poros das aluminas contendo líquido iônico ancorado conforme a Estratégia 2, contendo 10%, 20% e 20% de IL teórico, respectivamente. As amostras EST2-2 e EST2-6 seriam essencialmente iguais variando apenas o solvente utilizado durante a imobilização do IL.

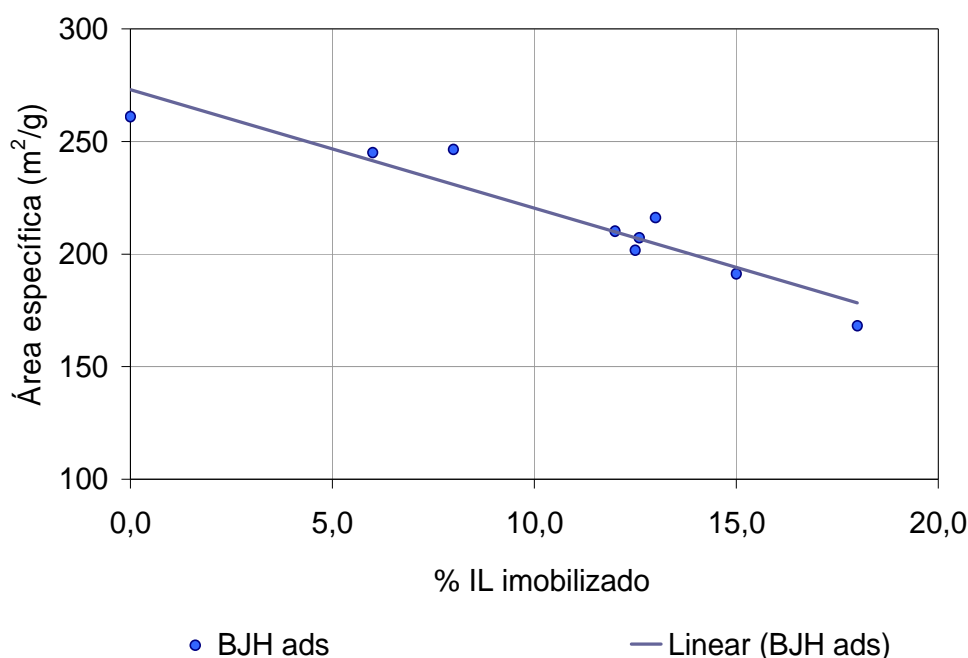


Figura 5-90 Teor de IL imobilizado final conforme resultados de CHN e correlação com os valores de área específica dos suportes, R^2 da reta igual a 0,904.

5.4.3 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO

Os espectros de infravermelho em pastilha de KBr dos suportes para a Estratégia 2 encontram-se na Figura 5-91 e detalhe na Figura 5-92, para a região entre 500 a 2000 cm^{-1} . Como já foi explorado nos itens 5.1.4 para o líquido iônico puro e no item 5.2.4 para o líquido iônico imobilizado por adsorção ao equilíbrio, observam-se claramente as bandas relativas ao suporte de alumina. A intensa banda de $\nu_{\text{O-H}}$ em torno de 3500 cm^{-1} encobre parcialmente as bandas relativas ao cátion imidazólio, mais especificamente as bandas de $\nu_{\text{C-H}}$ aromático em torno de 3151 e 3124 cm^{-1} e as de $\nu_{\text{C-H}}$ alifático do grupamento sililado em 2966 e 2885 cm^{-1} . Embora pouco intensas, em todas as amostras estão presentes picos em 1564 cm^{-1} e 1469 cm^{-1} , relativas a $\nu_{\text{C-N}}$ do anel imidazólio e $\nu_{\text{C-C}}$ do grupamento alquil, além da banda em 1635 cm^{-1} referentes à $\delta_{\text{O-H}}$ da água. Nas amostras onde o ânion Cl^- foi trocado pelo ânion NTf_2^- , observam-se as bandas em 1350 e 1203 cm^{-1} referentes, respectivamente, às vibrações $\nu_{\text{C-F}}$ e $\nu_{\text{S=O}}$ do novo ânion. Assim, nas quantidades adicionadas e em função do suporte, não foi possível diferenciar os espectros obtidos por simples impregnação do líquido iônico dos obtidos nesta estratégia por silanização do suporte. As novas bandas relativas à presença das ligações Si-O-Al são muito fracas ou encobertas pelas bandas do ânion no caso das aluminas onde o ânion foi trocado por NTf_2^- .

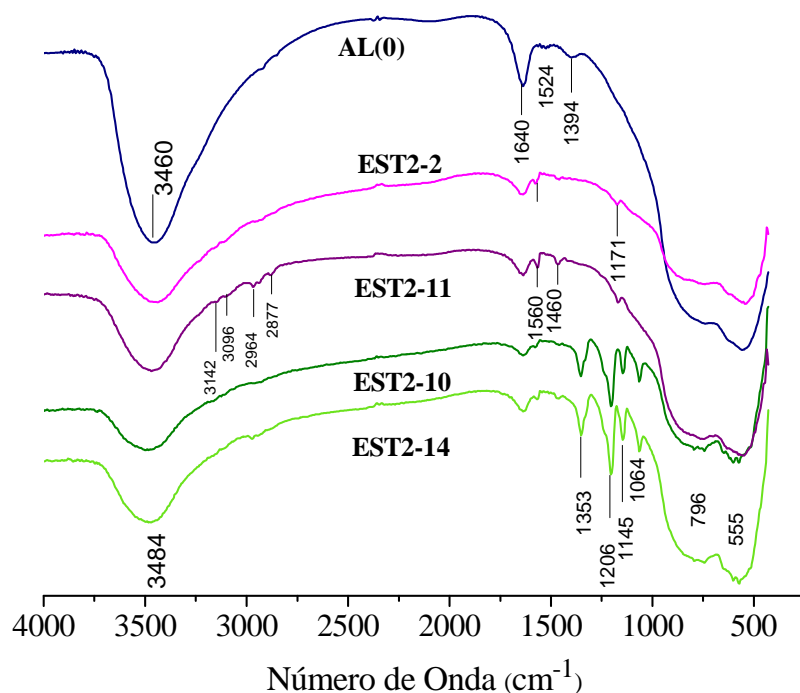


Figura 5-91 Espectros de infravermelho (Transmitância) do líquido iônico imobilizado conforme Estratégia2 em pastilha de KBr. AL(0) para alumina pura, EST2-2 para [mp_{Si}][Cl], EST2-11 para [bp_{Si}][Cl], EST2-10 para [mp_{Si}][NTf₂] e EST2-14 para [bp_{Si}][NTf₂], respectivamente.

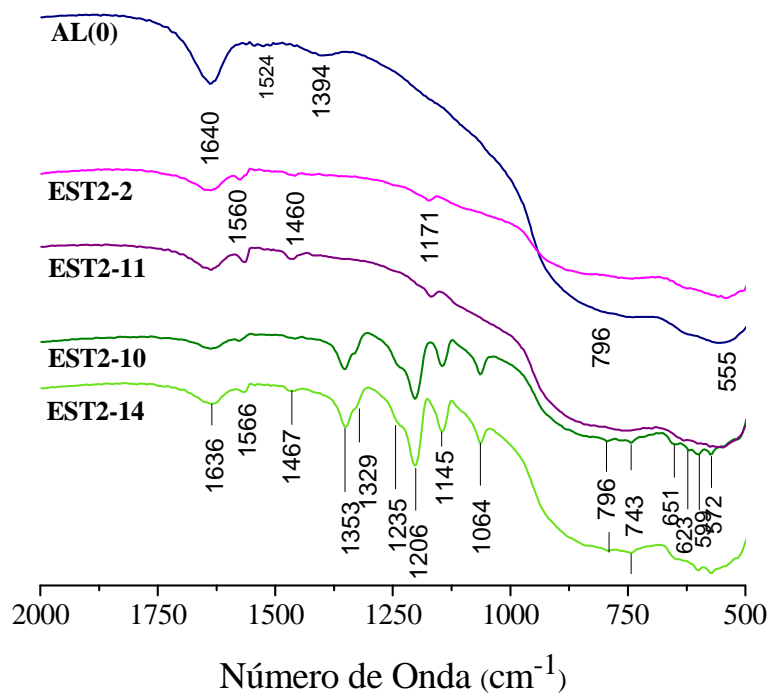


Figura 5-92 Espectros de infravermelho (Transmitância) do líquido iônico imobilizado conforme Estratégia2 em pastilha de KBr. Detalhe da figura anterior mostrando em mais detalhe a região entre 500 e 2000 cm^{-1} , destacando-se as bandas correspondentes aos ânions.

5.4.4 TPR de H₂

Embora as amostras neste item não contenham a fase metálica com Rh, o TPR dos suportes contendo líquido iônico ancorado fornece informações importantes quanto à estabilidade térmica e química em atmosfera redutora de H₂. Os perfis de redução encontram-se na Figura 5-93 para os suportes contendo ânion cloreto (EST2-2) e ânion NTf₂ (EST2-10). Na letra **a**) desta figura, o perfil até 300°C permite a comparação com os catalisadores de Pd e Pt da Estratégia 1 (Figura 5-74 e Figura 5-75). As figuras são bastante semelhantes e na figura **b**) até 800°C observam-se máximos próximos aos esperados para o líquido iônico puro observados nos TGs em atmosfera de N₂. O perfil destas duas amostras indica que, em atmosfera redutora, a decomposição do líquido iônico não seria promovida pela reação do H₂ com o líquido iônico ancorado uma vez que estes máximos são próximos aos observados por TG. O pico a 695°C apenas na amostra contendo ânion cloreto pode ser resultado da decomposição de espécies halogenadas na superfície da alumina.

5.4.4.5 Resultados de Espectrometria de massas do TPR de H₂

A observação dos resultados do detetor de massas acoplado ao TPR indicam que, para o sinal de massa 15, relativo ao metano (CH₃) ou NH, o sinal de massa 28 (C₂H₄, N₂, CO) e o íon de massa 44 (C₂H₄, CH₄N₂, CO₂) foram observados apenas no líquido iônico contendo anion cloreto e poderiam corresponder à perda da metila, etila e propila do anel imidazólio. Estes fragmentos não foram observados no líquido iônico ancorado contendo como ânion o NTf₂. Em compensação, o sinal para o fragmento de massa 64 evidencia a possível perda de SO₂, uma vez que foi observado apenas no líquido iônico contendo NTf₂.

Estes resultados são indicativos de que a Estratégia de ancoragem do líquido iônico propiciou o aumento da estabilidade química, embora seja ainda possível observar a decomposição do ânion.

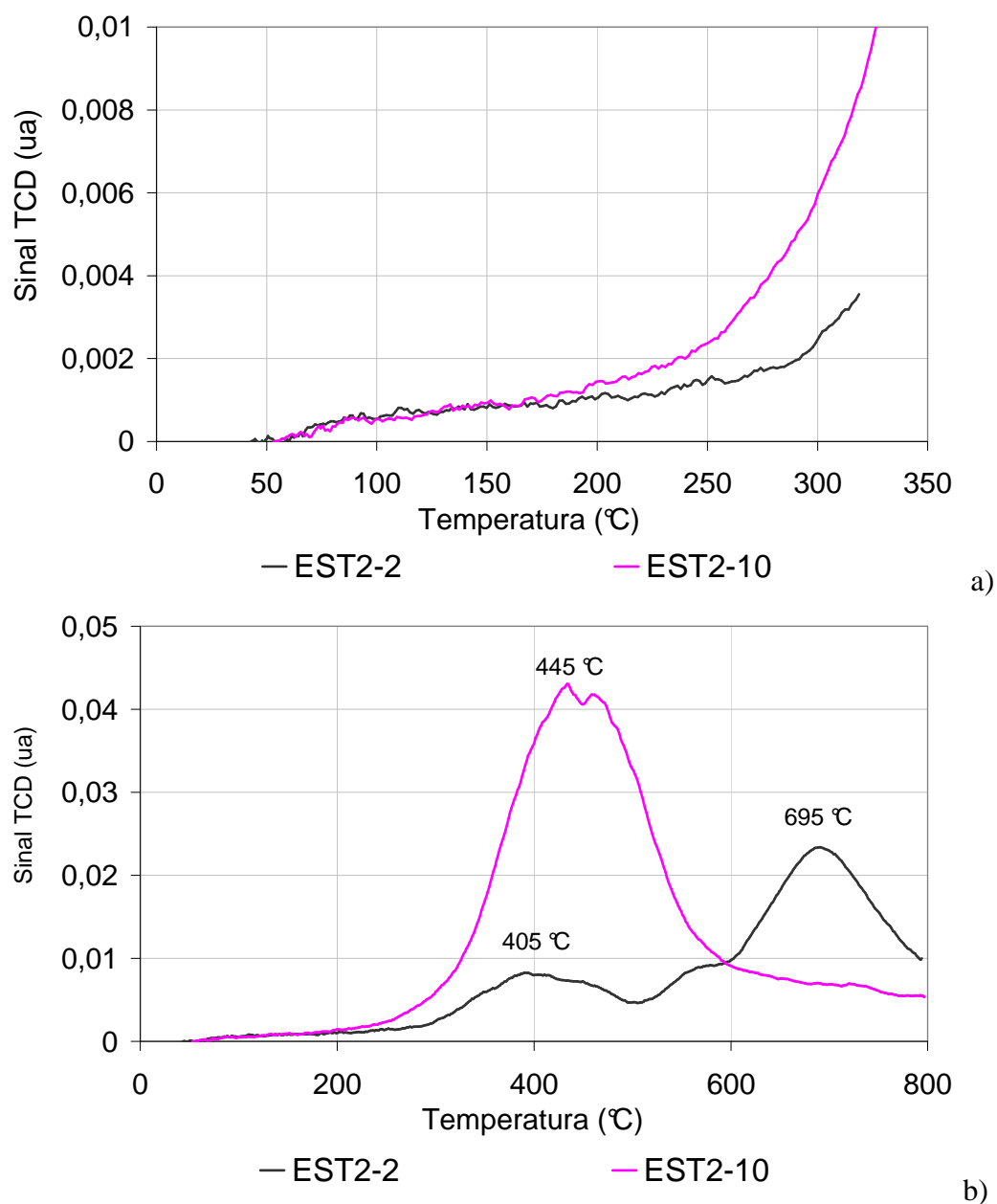


Figura 5-93 Perfis de redução de TPR dos suportes de alumina contendo líquido iônico imobilizado por ancoragem conforme a estratégia 2. a) perfis até 300°C dos suportes EST2-2 ([mp_{si}im][Cl]) e EST2-10 ([mp_{si}im][NTf₂]); b) perfis até 800°C.

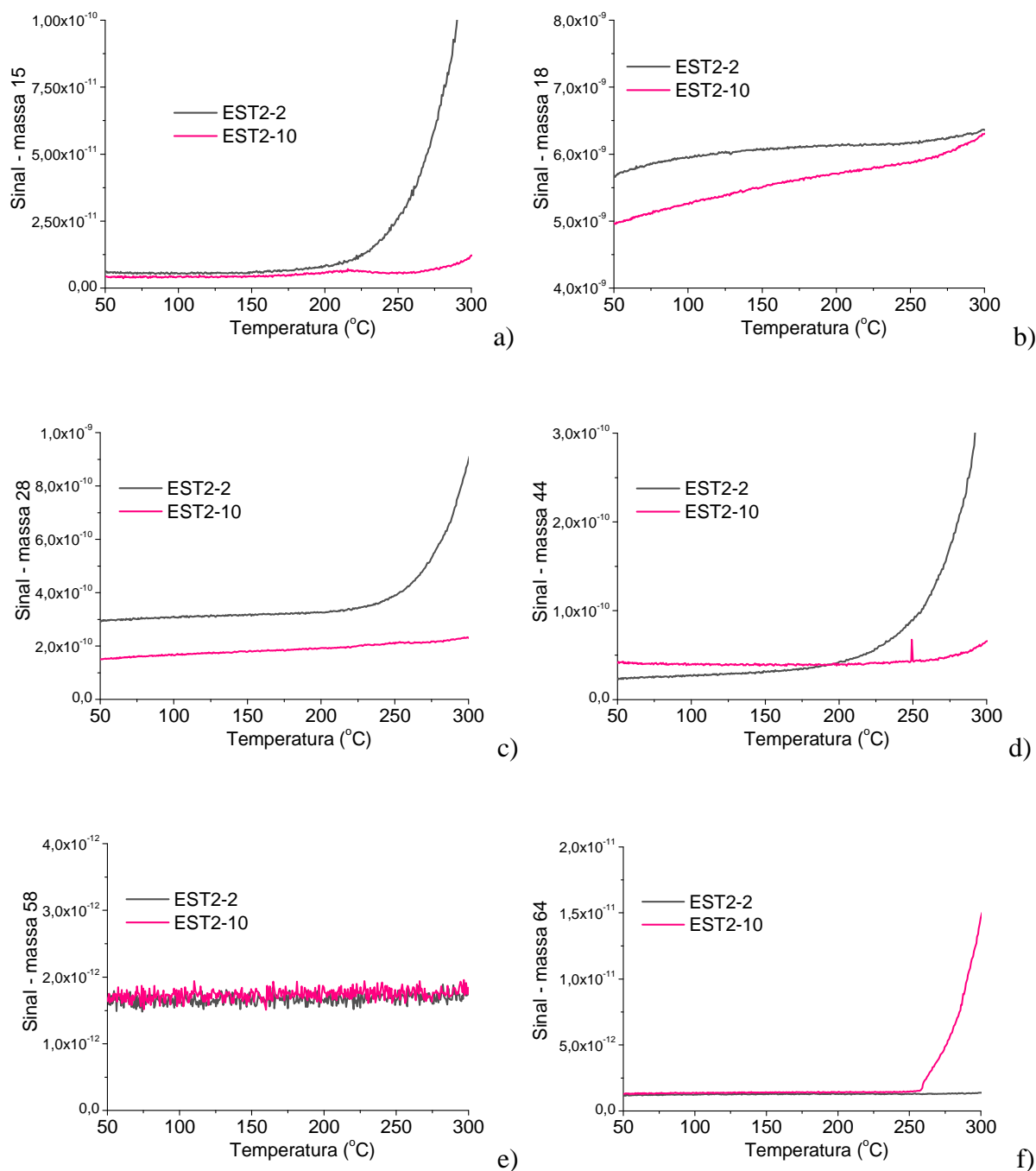


Figura 5-94 Gráficos do sinal de massa 15 (a), 18 (b), 28 (c), 44(d), 58 (e) e 64 (f) obtidos durante a redução dos suportes EST2-2 ([mp_{S_i}im][Cl]) e EST2-10 ([mp_{S_i}im][NTf₂]); obtidos por ancoragem do líquido iônico na alumina.

5.4.5 RMN

A caracterização por RMN no estado sólido do líquido iônico ancorado na alumina foi realizada de modo qualitativo na amostra EST2-2, para os núcleos de ^{13}C e ^{29}Si . Os espectros de ^{13}C na Figura 5-95 mostram os deslocamentos sofridos pelos carbonos antes e após a imobilização na alumina. As atribuições dos deslocamentos já foram apresentadas no item 5.1.1. Embora não tenham sido destacados anteriormente, são observados picos menores com deslocamento químico em 6,8; 7; 48,6 e 49,7 ppm provenientes dos reagentes precursores do líquido iônico sililado. Na Figura 5-95 e na Tabela 5-28, várias informações certificam o sucesso da ancoragem do líquido iônico na alumina. Nota-se que o carbono (CH_2) do grupo propil ligado ao silício desloca-se para campo baixo de 5,5 para 11,7 ppm. Nos demais carbonos, os deslocamentos mantiveram-se próximos aos valores do líquido iônico livre. Em função da ancoragem, os picos são mais largos do que no líquido iônico imobilizado na Estratégia 1 e, por conta deste efeito, os carbonos 6 (N-CH_2), 9 ($-\text{OCH}_3$) e, também, 5 (N-CH) e 4 (HC-N) do anel imidazólio aparecem como um único pico. A diferença de largura a meia altura dos picos é outra evidência (Tabela 5-29). A largura do pico da metila do grupamento propila é mais de sete vezes mais larga do que seu homólogo não silanizado quando imobilizado na superfície da alumina (Tabela 5-29).

Em experimentos futuros de RMN ^{13}C utilizando metodologia para quantificar o conteúdo de carbono, poderá ser possível a decomposição do pico em 52,2 ppm e estabelecer por RMN quantas metilas foram trocadas com a superfície do suporte. Os resultados obtidos estão em concordância com os resultados observados por Brenna *et al.*⁸¹, que propõem metodologia para analisar sólidos suspensos em um solvente, em sonda especial, permitindo melhorar significativamente a resolução dos picos de substâncias imobilizadas em sólidos, distinguindo ainda imobilizados de ancorados.

Os espectros de RMN ^{29}Si do líquido iônico e do líquido iônico ancorado na alumina encontram-se na Figura 5-96. Dos deslocamentos observados (Tabela 5-30), aquele em -42,6 ppm foi atribuído, por simulação², ao líquido iônico enquanto o segundo, em -50,9 ppm, deve ser proveniente de alguma contaminação residual, embora a simulação do espectro de Si tenha atribuído o mesmo deslocamento ao cloreto de trimetóxi-propilsilano e ao líquido iônico. Este pico está certamente associado aos picos extras observados no espectro do ^{13}C . O deslocamento

² ACD/NMR Processor e outros proprietários da Bruker.

da linha de base entre -90 e -120 ppm é provocado por interferência do material da sonda. No líquido iônico ancorado há dois picos largos com deslocamentos em -48,4 e -56,8 ppm, provenientes da interação na superfície da alumina. Estes deslocamentos já foram atribuídos anteriormente^{82, 83} como sendo proveniente do Si ancorado ao sólido por meio de uma metila ($T1 = -48,4$ ppm) e duas metilas ($T2 = -56,8$ ppm), embora outros autores^{84, 85} atribuam o primeiro a um dos grupos metila não ancorado. O sinal $T3$ em -68 ppm, correspondendo à ancoragem do Si através da remoção das três metilas na superfície da alumina, está ausente. A relação sinal/ruído é bastante baixa para esta amostra em função da pequena quantidade de Si na amostra, que seria de $\approx 1,3\%$, considerando o teor de líquido iônico ancorado. Por esta razão, a decomposição para separação e quantificação dos sinais não é possível. Assim também, fica comprometido avaliar a contribuição do resíduo de cloreto trimetóxi-propilsilano no sinal com deslocamento em -56,8 ppm.

Tabela 5-28 Deslocamentos químicos em ppm para o RMN ^{13}C , líquido iônico ancorado conforme Estratégia2.

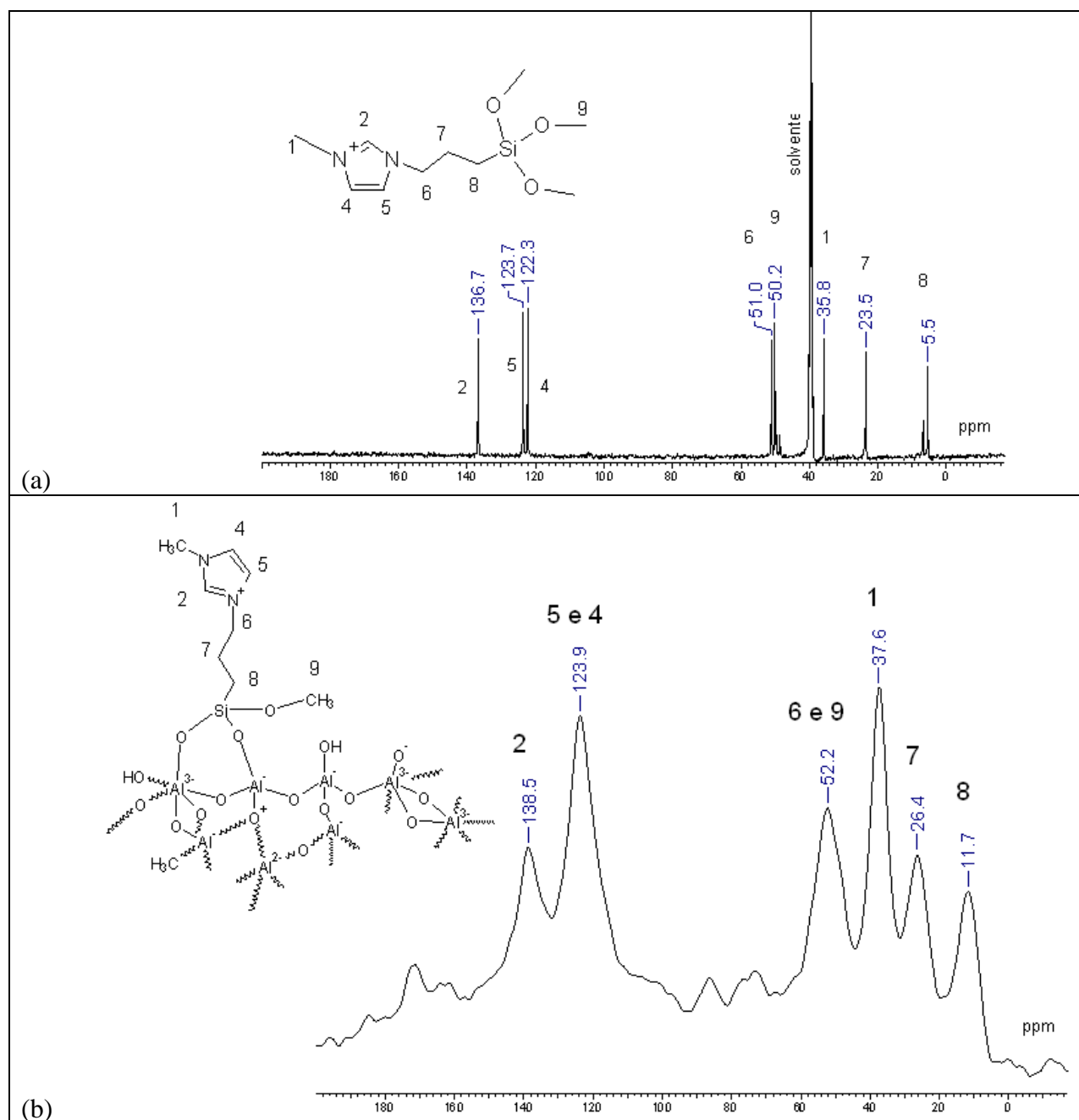
Tipo de carbono da estrutura	IL puro	IL imobilizado
	RMN de líquido	RMN de sólido
	δ (ppm)	δ (ppm)
O-CH3 (9)	51	52,2
Si-CH2 (8) (propila)	5,5	11,7
CH2-CH2 (7) (propila)	23,5	26,4
N-CH2(6) (propila)	50,2	52,2
N-CH3 (1)	35,8	37,6
CH (2) (Anel Imi)	136,7	138,5
CHs (5 e 4) (Anel Imi)	123,4 e 122,3	123,9*

Tabela 5-29 Largura a meia altura do pico de carbono da cadeia alquílica para o núcleo de ^{13}C .

Líquido iônico imobilizado	Largura a $\frac{1}{2}$ altura (Hz)
[bmim][BF ₄] (20)	Sinal carbono 8 – 271,5
[bmim][NTF ₂] (20)	Sinal carbono 8 – 229,6
[bmim][PF ₆] (25)	Sinal carbono 8 – 245,2
[mp _{Si} im][Cl]	Sinal carbono 3 - 1965,6

Tabela 5-30 Deslocamentos químicos em ppm para o RMN ^{29}Si , IL ancorado conforme Estratégia2

Amostra	Estado líquido δ (ppm)	Estado sólido δ (ppm)
EST2-2	-42,6	-48,4 e -56,8

**Figura 5-95** RMN de ^{13}C do estado líquido do cátion 1-metil-3-(trimetóxisililpropil)imidazólio (a) e RMN de ^{13}C MAS do líquido iônico imobilizado na alumina (b) para a Estratégia2. Em detalhe a estrutura dos compostos com a numeração dos carbonos.

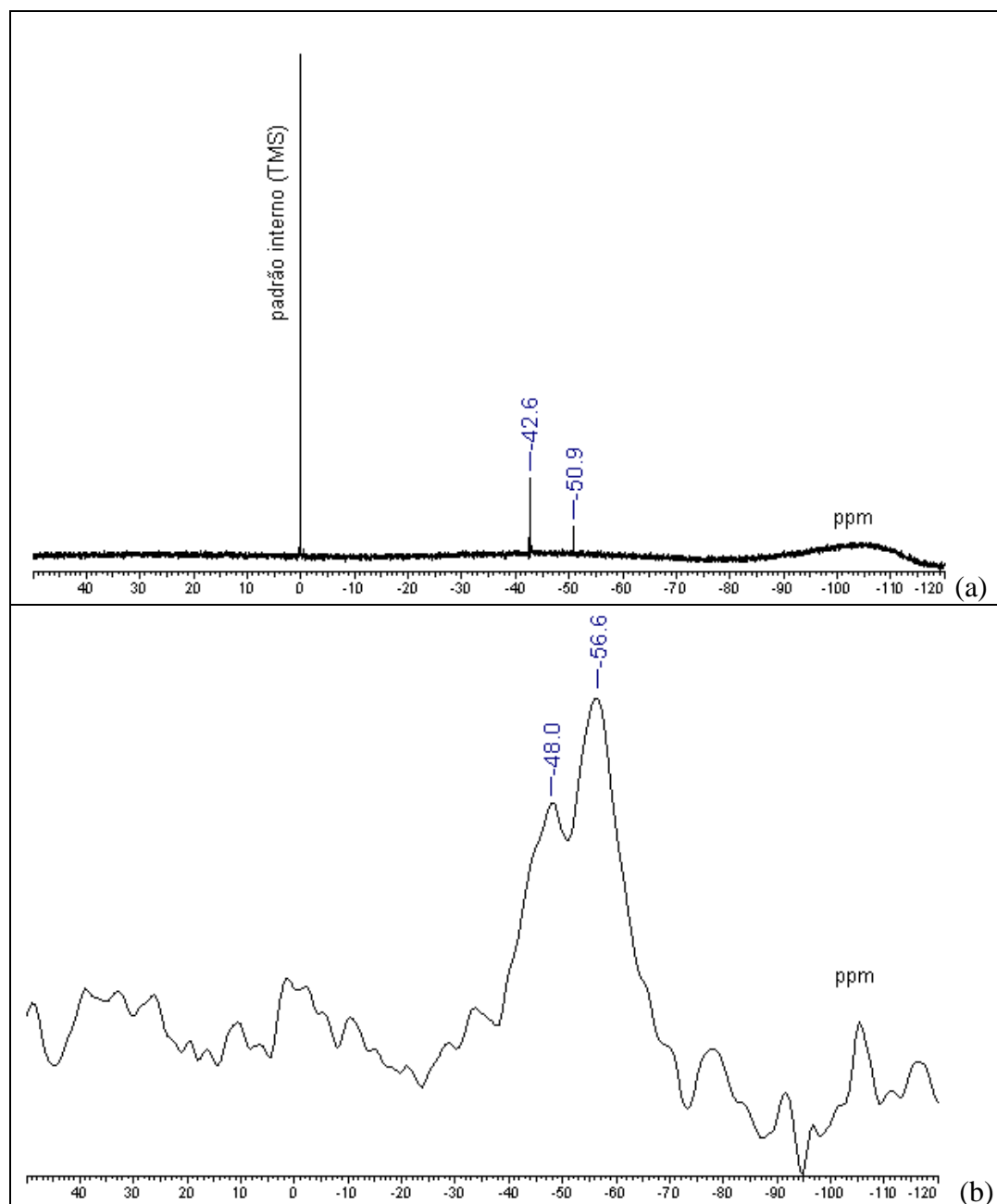


Figura 5-96 RMN de ^{29}Si do estado líquido do cátion 1-*metil*-3-(trimetóxisililpropil)imidazólio (a) e RMN de ^{29}Si MAS do líquido iônico imobilizado na alumina (b) para a Estratégia2.

5.5 LÍQUIDO IÔNICO IMOBILIZADO SEGUNDO ESTRATÉGIA3 COM Pd

Neste item serão apresentados os resultados com os catalisadores de Pd-alumina obtidos pela rota sol-gel onde líquido iônico e $[\text{Pd}(\text{acac})_2]$ foram adicionados em diferentes etapas. A fim de facilitar a leitura está sendo reproduzida a tabela de preparo apresentada no capítulo 4 (Tabela 5-31) e um fluxograma com os materiais obtidos. Nos catalisadores deste grupo a quantidade final teórica de Pd foi sempre de 1 % massa. Basicamente os catalisadores de Pd deste item se dividem em dois conjuntos: no primeiro, os suportes sintetizados por sol-gel com e sem líquido iônico, apenas o $[\text{bmim}][\text{NTf}_2]$ foi avaliado, foram adicionados por impregnação ao ponto úmido. No segundo grupo o precursor de Pd foi dissolvido no líquido iônico e adicionado durante a etapa de síntese da alumina de sol-gel.

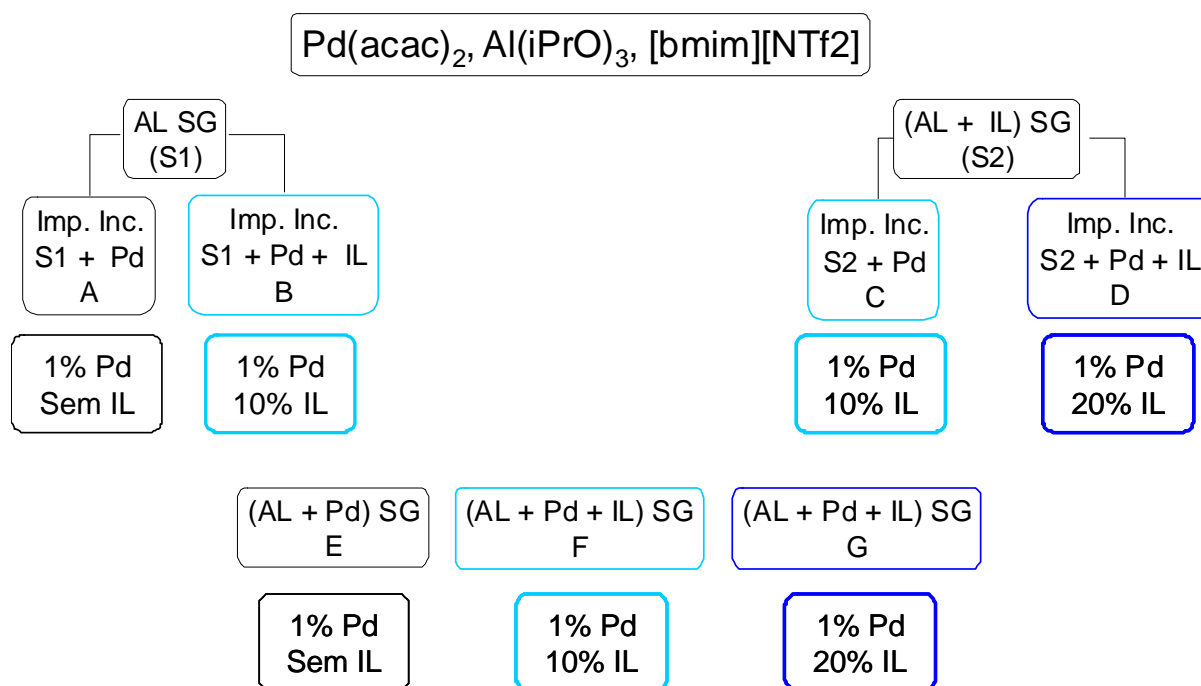


Figura 5-97 Esquema de obtenção dos catalisadores de Pd na Estratégia3.

Tabela 5-31 Descrição do modo de incorporação do líquido iônico e do [Pd(acac)₂] durante o preparo, para 1% Pd teórico.

Nome	% IL	IL ^a	Pd	Descrição
S1	0			ALSG - Suporte alumina de sol-gel
S2	10			ALSG NTf2 (10) Suporte alumina de sol-gel com 10% NTf2
A	0	-	IMP	Pd S1
B	10	IMP	IMP	Pd NTf2(10) + S1
C	10	SG	IMP	Pd S2
D	20	SG + IMP	IMP	Pd NTf2(10) + S2
E	0	-	SG	SG Pd AL
F	10	SG	SG	SG Pd AL NTf2(10)
G	20	SG	SG	SG Pd AL NTf2(20)

% IL = % massa de [bmim][NTf2];

IMP = adicionado durante a etapa de sol-gel;

SG = adicionado por impregnação ao ponto úmido ao suporte previamente calcinado a 300°C;

5.5.1 ANÁLISE TÉRMICA e CHN

A análise dos termogramas dos catalisadores neste item é diferente do que foi apresentado até agora. Como já foi mencionado no item 5.2.1 a definição e intensidade dos eventos térmicos que caracterizam a mudança de fase são proporcionais à cristalinidade da amostra. Como será apresentado no item 5.5.4, os sólidos obtidos nesta estratégia são de baixa cristalinidade. Assim, nos termogramas da Figura 5-98 e Figura 5-99 os picos exotérmicos, correspondentes a decomposição do líquido iônico, e os endotérmicos, relativos a mudanças de fase, são pouco intensos e foram assinalados com uma linha pontilhada vermelha para facilitar a interpretação. Os catalisadores de Pd-alumina nesta Estratégia foram calcinados a 300°C para evitar a remoção ou alteração significativa da estrutura do líquido iônico e, a rigor, o suporte é uma boehmita de baixa cristalinidade, ou oxi-hidróxido de alumínio, como será apresentado nos próximos itens. Por simplicidade, na apresentação dos resultados os sólidos serão chamados de alumina.

O primeiro evento na Figura 5-98 e Figura 5-99 se refere à remoção de água e álcool livre não condensado da estrutura do gel. Observam-se picos pequenos, fracamente exotérmicos e, outros picos endotérmicos a 550 °C e em temperatura mais elevada. Na Tabela 5-32 observa-se que, na alumina de sol-gel (S1) e nos catalisadores de Pd-alumina sem líquido iônico (A e E), o pico com máximo em 450°C corresponde à mudança de fase para γ -alumina, com uma perda de

massa de 8,7% no suporte e de 7,2% nos catalisadores de Pd. Já no suporte S2, contendo 10% de líquido iônico e nos catalisadores contendo 10% (B, C e F) e 20% (D e G) de líquido iônico, o pico endotérmico se desloca para temperatura mais elevada, acima de 550°C, consistente com os resultados já observados para a boehmita comercial de média cristalinidade (ver item 5.2.1). A estimativa da percentagem de líquido iônico imobilizado nestes catalisadores foi realizada considerando apenas a perda de massa do pico em torno de 350°C. Curiosamente, os dois catalisadores de Pd contendo 10% de líquido iônico imobilizado apresentaram picos de perda de massa de 7,1 e 8,9% e nos catalisadores de Pd-alumina contendo 20% de líquido iônico este pico representou apenas uma perda de 4,2% massa.

Os resultados de CHN obtidos (Tabela 5-33) foram diferentes dos valores teóricos esperados. Em função destes catalisadores não terem sido calcinados a temperaturas elevadas a contribuição do carbono poderia gerar valores falso-positivos. Ainda assim, o que se observa nos resultados de carbono e nitrogênio valores muito baixos e semelhantes entre as amostras de catalisador sem líquido iônico (A e E) e com líquido iônico (B, C, D, F e G), sendo que o suporte S1 apresentou o maior valor de nitrogênio, atribuível a presença de NO_3^- do ácido. Enquanto isso, os resultados de enxofre que deveriam apresentar valores teóricos de 1,5% e 3%, para 10 e 20% de líquido iônico, respectivamente, apresentaram em alguns casos valores acima do esperado. Estes resultados indicariam que a parte catiônica do líquido iônico foi de alguma forma degradada.

Os valores de percentagem de metal nobre (Pd) obtida por EAA (Tabela 5-34) semelhantes para os catalisadores do grupo um onde o $[\text{Pd}(\text{acac})_2]$ foi inserido por impregnação ao ponto úmido, ficando em média em 0,7% de Pd. Já para o segundo grupo onde $[\text{Pd}(\text{acac})_2]$ e líquido iônico foram adicionados na etapa de gelificação temos o catalisador sem líquido iônico com 1% de metal e os outros dois catalisadores (F e G) com valores próximos a 0,5%.

Tabela 5-32 Perdas de massa e máximos de temperatura obtidos por TG-DTA para os catalisadores de Pd-alumina de sol-gel contendo líquido iônico NTf₂.

Nome	Teor de IL	% massa TG-DTA					Teor % IL imobilizado
	(% m) *	<150°C	150 - 350°C	350 - 450°C	450 - 700°C	700 - 1000°C	
S1	0	12,3	-	8,7	-	-	-
S2	10	28,1	8,8	-	1,8	1,5	8,8
A	0	22,2	-	7,3	-	-	-
B	10	15,7	8,9	-	3,9	1,4	8,9
C	10	21,7	7,1	-	3,0	-	7,1
D	20	20,8	4,2	-	6,7	1,1	4,2
E	0	26,1	-	7,2	-	-	-
F	10	27,2	8,9	-	3,0	1,2	8,9
G	20	24,4	4,2	-	5,5	1,1	4,2

*teor de líquido iônico [bmim][NTf₂] (%) teórico;

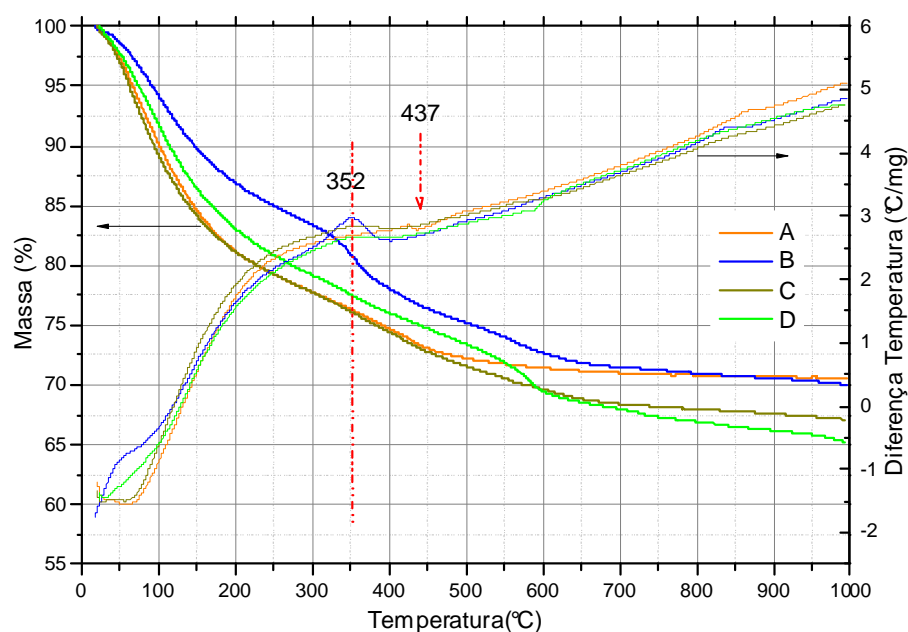


Figura 5-98 Termograma em atmosfera de N₂ dos catalisadores de [Pd(acac)₂] adicionado por impregnação ao ponto úmido na alumina de sol-gel A e na alumina de sol-gel contendo 10% NTf₂ (B e C) e 20% NTf₂ (D).

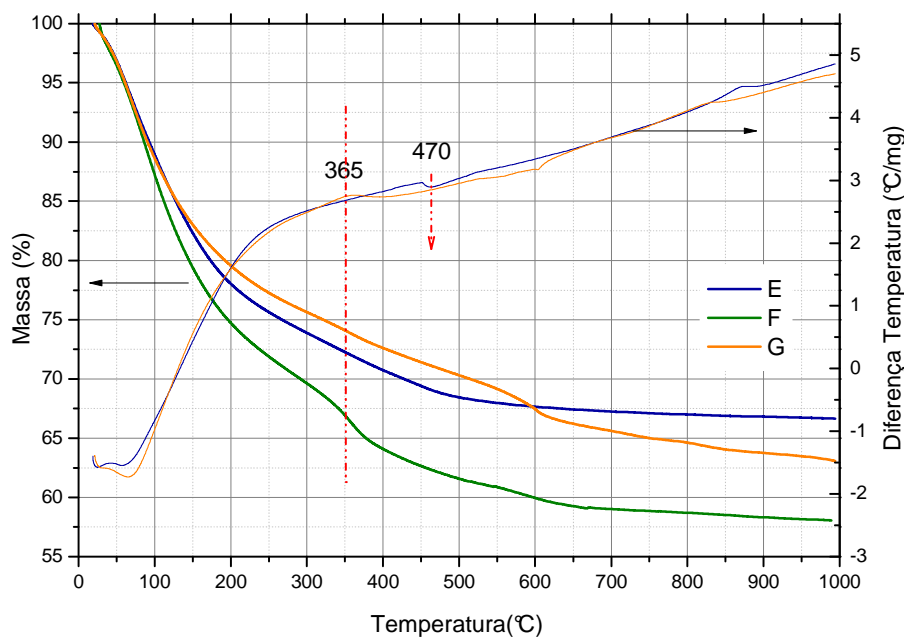


Figura 5-99 Termograma em atmosfera de N_2 dos catalisadores de $[Pd(acac)_2]$ adicionados durante a obtenção de alumina de sol-gel sem líquido iônico (E), com 10% NTf2 (F) e com 20% NTf2 (G), também durante a síntese do gel.

Tabela 5-33 Resultados de CHN dos catalisadores de Pd-alumina de sol-gel.

	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)
S1	0,3	2,8	1	0,02
A	0,6	2,7	0,3	0,02
B	1,3	2,5	0,3	2,6
C	0,6	2,8	0,3	0,6
D	0,6	2,6	0,3	1,7
E	0,7	2,8	0,3	0,02
F	1,4	3,0	0,5	2,2
G	0,6	2,8	0,3	3,2

Tabela 5-34 Resultados de EAS para os catalisadores de Pd-alumina de sol-gel.

Nome		% Me
S1	AL SG	< 0,005
A	Pd S1	0,71
B	Pd NTf2(10) + S1	0,78
C	Pd S2	0,72
D	Pd NTf2(10) + S2	0,72
E	SG Pd AL	1,00
F	SG Pd AL NTf2(10)	0,54
G	SG Pd AL NTf2(20)	0,44

5.5.2 ANÁLISE TEXTURAL

Os resultados da análise textural das amostras obtidas por sol-gel é apresentada na Tabela 5-35. Observa-se que S1 possui elevada área específica e volume de poros consistente com resultados obtidos anteriormente. Nos catalisadores gerados a partir deste suporte ocorre acentuada perda de área acompanhada também por perda de volume de poros. A área original de $657 \text{ m}^2/\text{g}$ caiu em média para $250 \text{ m}^2/\text{g}$. Para o suporte S2 com $470 \text{ m}^2/\text{g}$ os catalisadores de Pd obtidos ficaram com uma área média de $225 \text{ m}^2/\text{g}$, também com perda de volume.

Enquanto isso, nos catalisadores do segundo grupo se observa um aumento de área entre o catalisador sem e com a adição de 10% de líquido iônico e 20% de líquido iônico, respectivamente. Este fenômeno já foi observado por outros autores^{86, 87} e seria indicativo do líquido iônico funcionando como agente indutor de estrutura. O novo rearranjo espacial estaria acontecendo a partir das nanopartículas de Pd recobertas com o líquido iônico.

A observação das isotermas (Figura 5-100a) indica que se trata de um fenômeno topotático, uma vez que o tipo de isoterma (IV) e a histerese do ramo da dessorção, do tipo H1 + H3, são preservados, diminuindo apenas em volume total de poros. Esta observação é válida também para os catalisadores de Pd obtidos a partir de S2 (Figura 5-101a) e para os catalisadores de Pd do segundo grupo (Figura 5-102a). O formato das isotermas de adsorção e dessorção obtidos indicam, contudo que, a textura dos catalisadores foi definida a partir da seleção do precursor de alumínio, da quantidade de água, álcool e das condições de pH, temperatura e agitação do reator durante a etapa de condensação do gel. A adição de líquido iônico ou do precursor de Pd aparentemente não perturbou o arranjo final da estrutura calcinada a 300°C .

Com relação ao tamanho e volume de poros a amostra original de alumina de sol-gel S1 apresenta uma moda larga com poros entre 2 e 10 nm, se desloca para poros entre 4 e 8 nm em uma moda mais estreita (Figura 5-100b). Para os catalisadores C e D o preenchimento dos poros e a perda de volume em consequência da impregnação com $[\text{Pd}(\text{acac})_2]$ é ainda mais evidente (Figura 5-101b).

No segundo grupo de catalisadores (E, F e G) onde precursor de Pd e o líquido iônico foram introduzidos durante a etapa de formação do gel observa-se uma moda com máximo entre 4 e 6 nm e nos catalisadores contendo líquido iônico um volume de poros superior ao catalisador de referência E (Figura 5-102b). O aumento de área estaria proporcional as diferenças em conteúdo

de líquido iônico imobilizado observadas por TG. Contrariamente aos valores teóricos, o catalisador F teria mais líquido iônico do que G e, nesta mesma direção, observa-se que o catalisador F tem maior área e volume de poros que G. Estes resultados estão em consonância com os resultados de Néouze *et al.*⁸⁶ na obtenção de ionogéis de sílica contendo [bmim][NTf2] imobilizado. Para os autores o aumento de volume de poros se deve a interações de repulsão entre o líquido e as paredes dos poros da rede sólida formada.

Tabela 5-35 Propriedades texturais de catalisadores de Pd/alumina de sol-gel.

Catalisador (%)	Pd ^a (%m)	LI ^b (%m)	Área ^c (m ² /g)	Vol. poros (cm ³ /g)	Diâmetro (nm)
S1	-	-	657	0,77	5
S2	-	10	470	0,72	6
A	1	-	285	0,40	6
B	1	10	222	0,35	6
C	1	10	283	0,47	7
D	1	20	163	0,31	7
E	1	-	360	0,63	7
F	1	10	546	0,80	6
G	1	20	463	0,79	7

^a % massa teórica de Pd(0) nos catalisadores;

^b % massa de líquido iônico teórico, [bmim][NTf2];

^c área específica, volume de poros e diâmetro médio de poros obtidos por método BJH na adsorção;

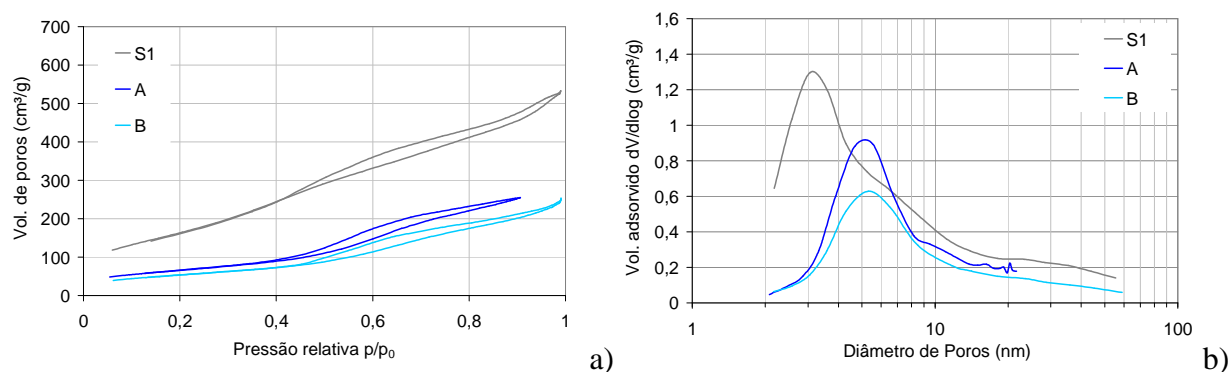


Figura 5-100 Isothermas de adsorção-dessorção de N₂ (a) e perfil de distribuição de poros (b) dos catalisadores de Pd obtidos por impregnação ao ponto úmido na alumina de sol-gel S1. A curva azul escuro o catalisador Pd-alumina (A) e azul claro Pd-alumina com 10% de líquido iônico do anion NTf₂ (B).

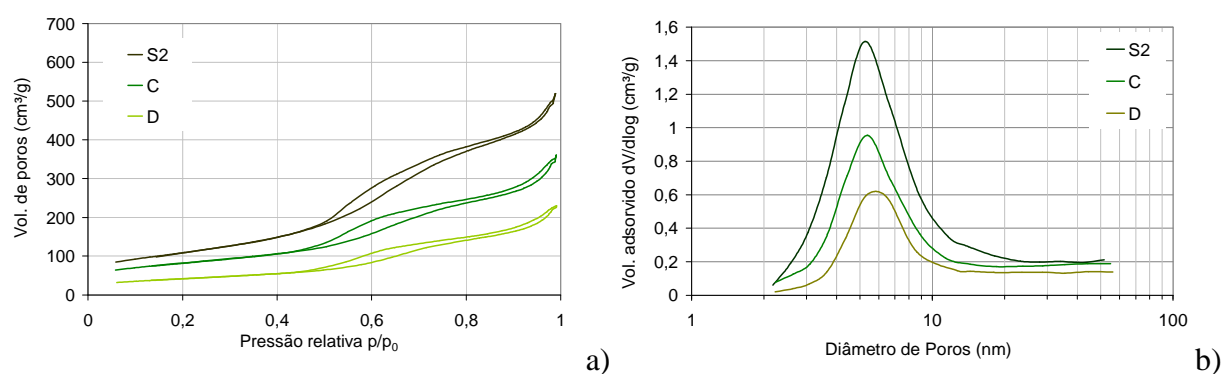


Figura 5-101 Isothermas de adsorção-dessorção de N₂ (a) e perfil de distribuição de poros (b) dos catalisadores de Pd obtidos por impregnação ao ponto úmido na alumina de sol-gel S2 contendo 10% de NTf₂ (verde escuro). A curva verde claro o catalisador Pd-alumina com 10% de líquido iônico e lima catalisador de Pd-alumina com mais 10% de líquido iônico do anion NTf₂ adicionado.

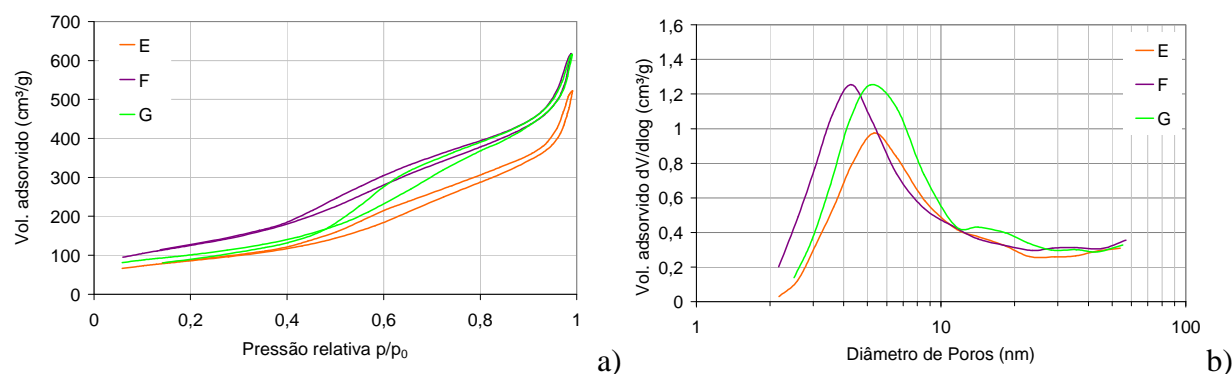


Figura 5-102 Isothermas de adsorção-dessorção de N₂ (a) e perfil de distribuição de poros (b) dos catalisadores de Pd obtidos por sol-gel, onde líquido iônico e [Pd(acac)₂] foram adicionados na etapa de gelificação. A curva laranja o catalisador de Pd-alumina (E), curva violeta o catalisador Pd-alumina com 10% de líquido iônico (F) e a curva verde claro o catalisador de Pd-alumina 20% de líquido iônico (G).

5.5.3 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO

Os espectros de infravermelho em pastilhas de KBr dos catalisadores de Pd-alumina de sol-gel obtidos por impregnação ao ponto úmido do $[\text{Pd}(\text{acac})_2]$ ou durante a etapa de condensação do gel são muito semelhantes. As Figura 5-103 e Figura 5-104 mantêm o mesmo padrão de espectro, os espectros apresentam perfil diferente e não característico de boehmita ou γ -alumina⁸⁸. A intensa banda com máximo em 600 cm^{-1} corresponde às vibrações da rede dos alumínio em coordenação octaédrica e os ombros em 870 cm^{-1} aos alumínio em coordenação tetraédrica. Em todas as amostras estão presentes picos em 1640 cm^{-1} , 1530 cm^{-1} referentes à $\delta_{\text{O-H}}$ da água, em 1380 cm^{-1} a intensa banda se refere a resíduo de nitrato proveniente do HNO_3 utilizado como catalisador do processo de hidrólise do gel.

A presença do líquido iônico é evidente, em especial nos catalisadores contendo 10% de NTf2 (B, C e F) onde as bandas de vibração das ligações do ânion em 1352 e 1140 cm^{-1} referentes à vibração $\nu_{\text{C-F}}$ e 1202 e 1063 cm^{-1} referentes à vibração $\nu_{\text{S=O}}$ se mostram bem visíveis. Nos catalisadores contendo 20% de líquido iônico estas mesmas bandas se apresentam na forma de uma banda larga e menos definida em ambos os conjuntos. As bandas referentes a parte catiônica do líquido iônico se faz presente em bandas pequenas entre 1200 e 1600 cm^{-1} , por exemplo em 1468 cm^{-1} .

As bandas de $\nu_{\text{C-H}}$ aromático do anel imidazólio em torno de 3151 e 3124 cm^{-1} e as de $\nu_{\text{C-H}}$ alifático em 2966 e 2885 cm^{-1} estão ausentes ou estão muito diminuídas. A intensa banda de $\nu_{\text{O-H}}$ com máximo em 3500 cm^{-1} estaria encobrindo parcialmente as bandas de $\nu_{\text{C-H}}$ citadas anteriormente.

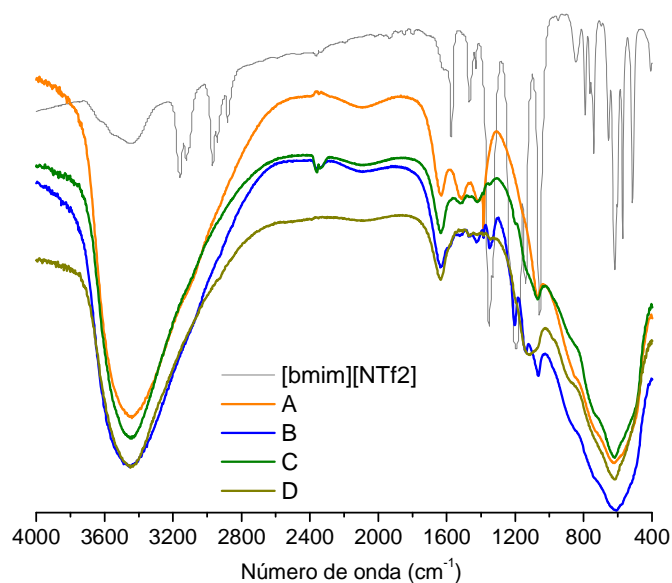


Figura 5-103 Espectros de infravermelho em pastilha de KBr dos catalisadores de Pd-alumina de sol-gel sem líquido iônico (A), contendo 10% de [bmim][NTf2] (B e C) e 20% de [bmim][NTf2] (D). Para comparação o espectro vibracional do líquido iônico puro [bmim][NTf2] aparece como linha cinza.

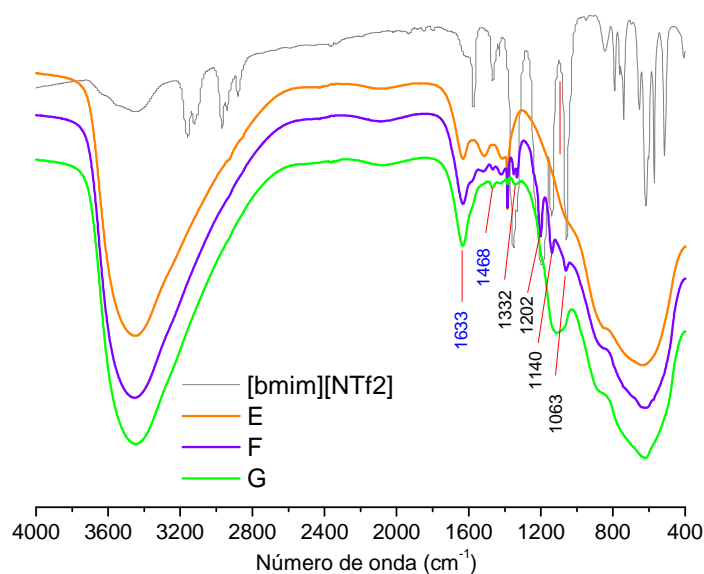


Figura 5-104 Espectros de infravermelho em pastilha de KBr dos catalisadores de Pd-alumina de sol-gel sem líquido iônico (E), contendo 10% de [bmim][NTf2] (F) e 20% de [bmim][NTf2] (G) adicionados durante a etapa de condensação do sol-gel. Para comparação o espectro vibracional do líquido iônico puro [bmim][NTf2] aparece como linha cinza.

5.5.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Os espectros de DRX dos catalisadores de Pd-alumina de sol-gel foram obtidos na linha XRD do LNLS, os espectros obtidos no DRX do CENPES não apresentaram picos de difração extras além daqueles correspondentes a uma alumina amorfa com pequena contribuição dos picos de boehmita. Na Figura 5-105 aos espectros levantados no Síncrotron na linha de XRD foi anexado o espectro de uma boehmita. É possível observar que os principais picos dos catalisadores de Pd sem líquido iônico (A) e com 10% de líquido iônico (B e C) e 20% de líquido iônico (D) adicionados por impregnação ao ponto úmido, correspondem aos planos principais da alumina. A mesma observação é válida para os catalisadores da Figura 5-106.

Além dos picos da boehmita emerge um pico largo em 34° e picos finos e intensos em 2θ de $30, 39^\circ$ no caso da Figura 5-105. O pico em 2θ de 34° pode ser atribuído à presença de PdO tetragonal (JCPDS No. 75-584), com os planos predominantes (hkl) em 002 para $33, 6^\circ$ e 101 em 2θ de 34° . O plano 110 não aparece em nenhuma das amostras com exceção do catalisador B onde se observa um pico fino em deslocado para 44° , o plano 112 em $54,9^\circ$ poderia estar mascarado sob um dos planos de difração da alumina, mas os planos 103 e 211 em $60,3$ e $71,7^\circ$ também estão presentes na forma de picos largos.

A aplicação da equação de Scherrer $L = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}$, onde L é o diâmetro médio das partículas, k é fator de ajuste para formato das nanopartículas (0,89 para esferas), λ é o comprimento de onda da radiação CuK_α (0,1542 nm), β é a largura a meia altura em radianos do pico de difração e θ é o ângulo de Bragg, ao pico em 2θ igual a 34° se obtém partículas de 28 nm.

Já para os catalisadores de sol-gel do segundo grupo (Figura 5-106) onde $[\text{Pd}(\text{acac})_2]$ foi adicionado durante a etapa de obtenção do gel, em especial para o catalisador E e, também, com líquido iônico no caso dos catalisadores F e G, se observam picos finos correspondentes ao Pd reduzido em 2θ de $40^\circ, 47^\circ, 68,6^\circ, 82,7^\circ$ e $87,3^\circ$. Aplicando para o pico em 2θ igual a 40° para o catalisador E se obtém partículas de 30 nm.

Estas medidas podem sofrer uma distorção considerável em função do baixo teor de fase metálica aliada a presença de planos de difração relativos ao suporte na mesma região de interesse. Além disso, a equação de Scherrer apresenta limitações, pois não prevê a contribuição de diferentes tamanhos de NPs e defeitos cristalinos⁸⁹.

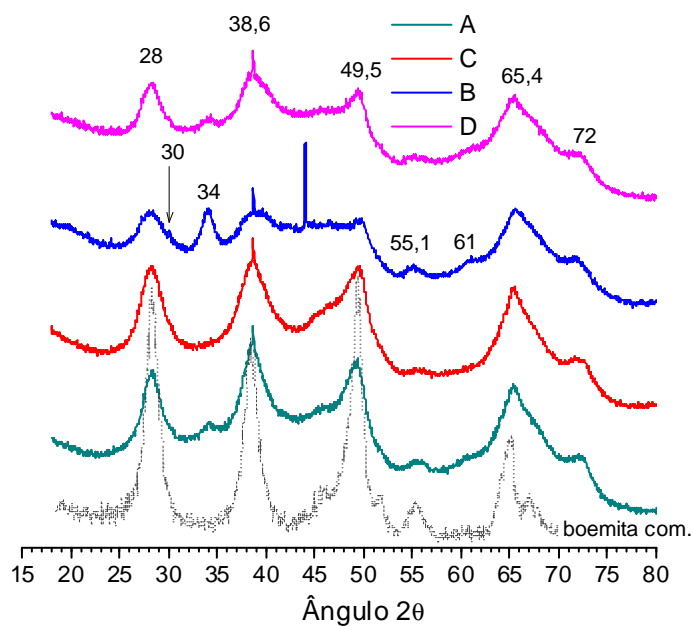


Figura 5-105 Difratomogramas dos catalisadores de Pd-alumina sem líquido iônico (A) e contendo 10% de líquido iônico (B e C) e 20% de líquido iônico (D) adicionados por impregnação ao ponto úmido. Para comparação foi introduzido o DRX de boemita comercial calcinado a 300°C.

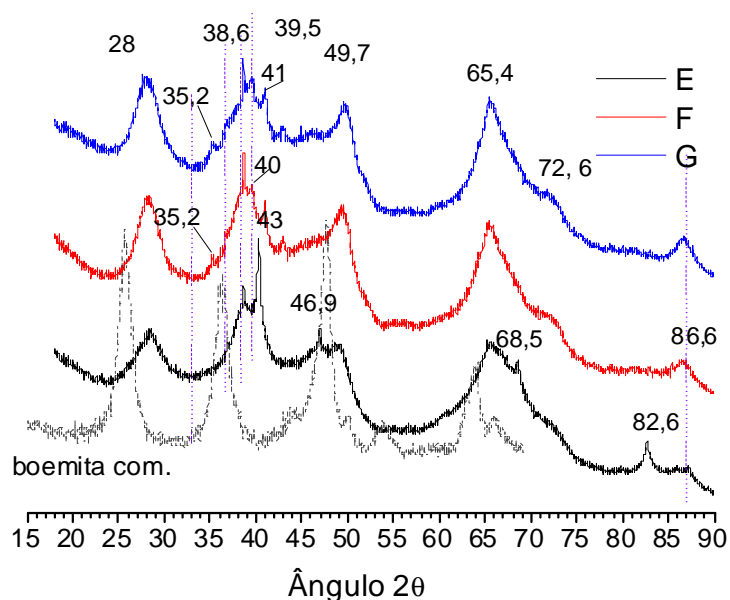


Figura 5-106 Difratomogramas dos catalisadores de Pd-alumina sem líquido iônico (E) e contendo 10% de líquido iônico (F) e 20% de líquido iônico (G). Para comparação foi introduzido o DRX de boemita comercial calcinado a 300°C.

5.5.5 RMN

Os espectros de RMN de ^{13}C CP/MAS dos catalisadores F e G apresentaram um sinal muito fraco de carbono. Diferente dos resultados apresentados em 5.3.5 e 5.4.4, onde claramente podem ser observados os deslocamentos químicos dos carbonos do cátion do líquido iônico, nas amostras dos catalisadores F e G de Pd-alumina de sol-gel, contendo 10 e 20 % de líquido iônico vê-se apenas os deslocamentos químicos dos picos correspondentes aos carbonos alifáticos 7 e 8 do grupamento butila do cátion (21,8 e 30,1 ppm) e um pico largo e pequeno entre 125 e 130 ppm correspondente a região dos carbonos 4 e 5 do anel imidazólio. Observam-se ainda outros dois picos em 163 ppm e 179 ppm que estão sendo ainda investigados. O primeiro em 163 ppm já havia sido observado nas amostras de [bmim][NTf₂] imobilizadas em alumina e inicialmente atribuído a banda lateral. Contudo, este pico não foi observado na imobilização do líquido iônico em sílica-alumina. Os deslocamentos relativos a espécies de acetilacetato, que por ventura pudessem estar presentes após a calcinação a 300°C, apresentariam deslocamentos em 101 e 189 ppm (vide Tabela 5-3).

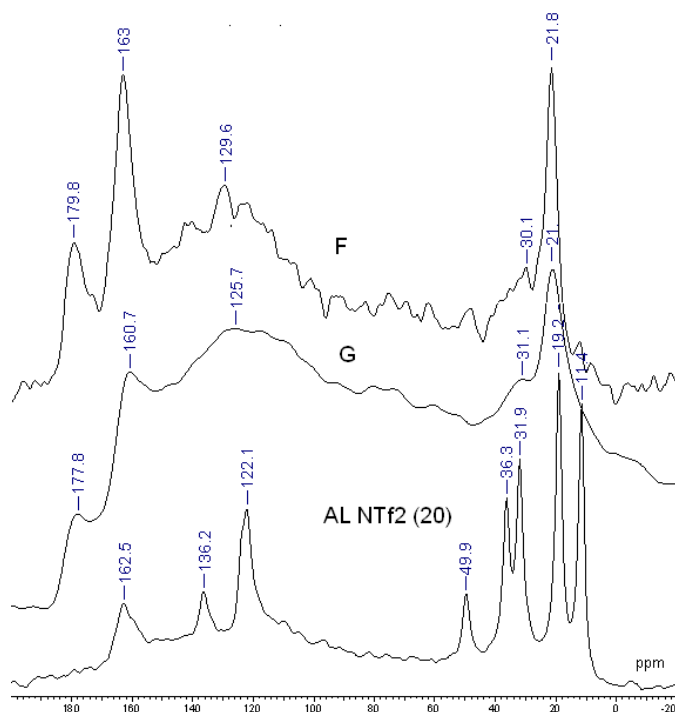


Figura 5-107 Espectros de RMN de CP/MAS de ^{13}C dos catalisadores de Pd-alumina de sol-gel F e G contendo 10 e 20% de líquido iônico [bmim][NTf₂]. Para comparação é reapresentado o espectro da amostra de alumina comercial contendo 20% de NTf₂ imobilizado por impregnação ao ponto úmido.

Os resultados de RMN ^{19}F apresentaram um simpleto mais largo (Figura 5-108), como já havia sido verificado com a alumina comercial, e deslocado 3 ppm para campo alto em relação ao valor original de ^{19}F do anion NTf₂ (Tabela 5-36).

Tabela 5-36 Deslocamentos em ppm referentes ao núcleo de ^{19}F do líquido iônico NTf₂ imobilizado em alumina de sol-gel.

Suporte	LI	δ (ppm)	δ (ppm)	Tipo de sinal	
		(Estado sólido)	Líquido iônico puro (Estado líquido)	Estado Sólido	Estado Líquido
Alumina	NTf ₂ (20)	-79,8	-76,5	simpleto	simpleto
Alumina SG (G)	NTf ₂ (20)	-81,4	-76,5	simpleto	simpleto

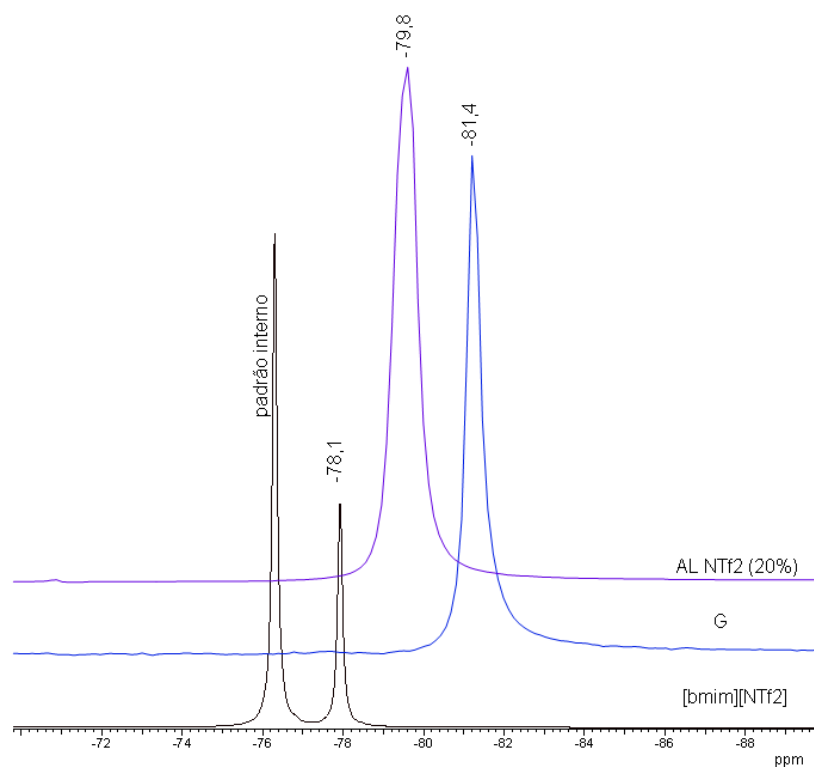


Figura 5-108 RMN de ^{19}F do catalisador de Pd-alumina G contendo 20% de líquido iônico imobilizado durante a formação do gel de alumina. Em -76,5 ppm o padrão interno de CF_3COOD . Para comparação foi reintroduzido o espectro da alumina comercial contendo 20% de IL imobilizado (da Figura 5-45).

Nos espectros de RMN MAS ^{27}Al na Figura 5-109 podem ser vistos três picos. O primeiro pico mais intenso corresponde aos alumínio em coordenação octaédrica (AlO_6^-), com

deslocamento químico entre -25 e 20 ppm, apresentando máximo em 6,5 ppm. Um segundo pico de alumínios intermediários atribuído aos alumínios pentacoordenados entre 20 e 50 ppm e o último pico associado aos alumínios tetracoordenados (AlO_4^-) entre 50 e 70 ppm. Entre os catalisadores F e G não foram observadas diferenças significativas entre as espécies de alumínio e a coordenação. Em análises preliminares de RMN de ^{27}Al a alumina boehmita contendo diferentes quantidades de líquido iônico [bmim][NTf2] imobilizado, apenas os picos octaédricos foram observados. Na amostra de γ -alumina comercial contendo 9% de líquido iônico imobilizado (Figura 5-109) observam-se os picos em coordenação octaédrica (AlO_6^-), correspondendo a 70% das espécies de alumínio e o restante como alumínios tetracoordenados (AlO_4^-). Portanto, a presença de líquido iônico na síntese da alumina promoveu a distorção do retículo cristalino da boehmita e o surgimento de espécies penta e tetracoordenadas de alumínio em menor intensidade.

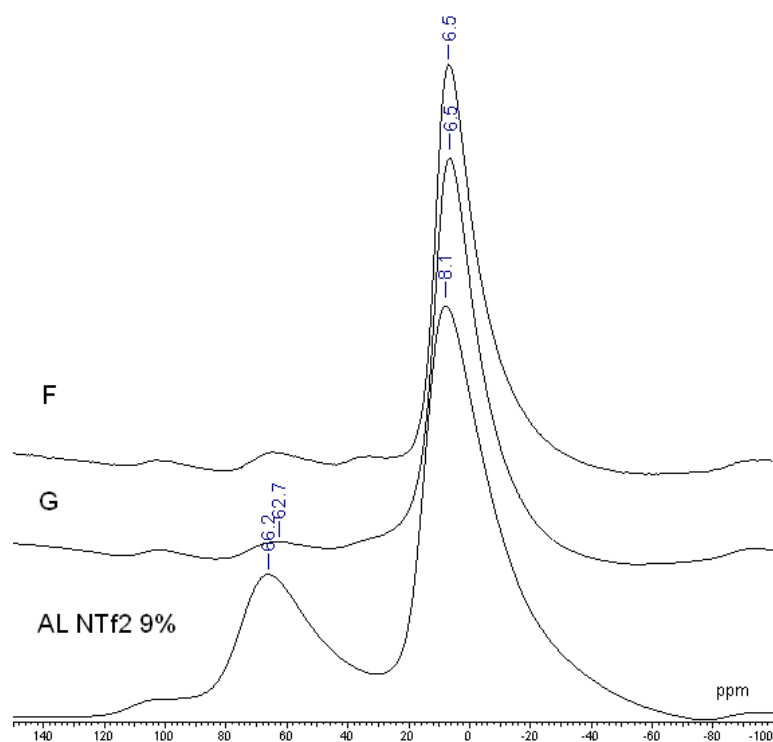


Figura 5-109 RMN MAS ^{27}Al dos catalisadores de Pd-alumina de sol-gel contendo 10% teórico de líquido iônico (F) e 20% de líquido iônico (G) [bmim][NTf2], respectivamente. Para comparação espectro de RMN MAS ^{27}Al do líquido iônico imobilizado por impregnação ao ponto úmido em alumina.

5.5.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO

As microscopias de transmissão dos catalisadores de Pd, obtidos na Estratégia 3 por impregnação na alumina de sol-gel ou adição durante a síntese da alumina de sol-gel, foram obtidos no microscópio do LNLS. As microscopias se referem às amostras de catalisador reduzidas durante as medidas de TPR de H₂. Assim como já apresentado no item 5.3.7, para cada amostra foi obtido um mínimo de dez imagens. Os histogramas são o resultado das medidas em pelo menos quatro regiões diferentes em cada amostra. Também como apresentado no item 5.3.7 observou-se que as nanopartículas de Pd apresentaram contornos esféricos (da Figura 5-110 a Figura 5-116). A presença de líquido iônico imobilizado na superfície ou no interior da alumina de sol-gel não alterou o formato preferencial das nanopartículas. Nas figuras também é possível observar que a alumina obtida apresenta uma fração de partículas de alumina em formato de agulha de modo semelhante à alumina comercial, embora na maior parte das amostras a alumina de sol-gel se apresente sem contornos definidos dos cristalitos. Esta observação é coerente com os resultados de DRX (5.5.4) onde se observou um padrão de boehmita de baixa cristalinidade.

Avaliando mais detidamente as estatísticas obtidas a partir da distribuição de tamanho de partículas (Tabela 5-37), vê-se que, nos catalisadores de Pd onde o [Pd(acac)₂] foi introduzido durante a etapa de síntese da alumina de sol-gel, tenderam a produzir nanopartículas de Pd(0) maiores, expressas pelos valores da média e mediana.

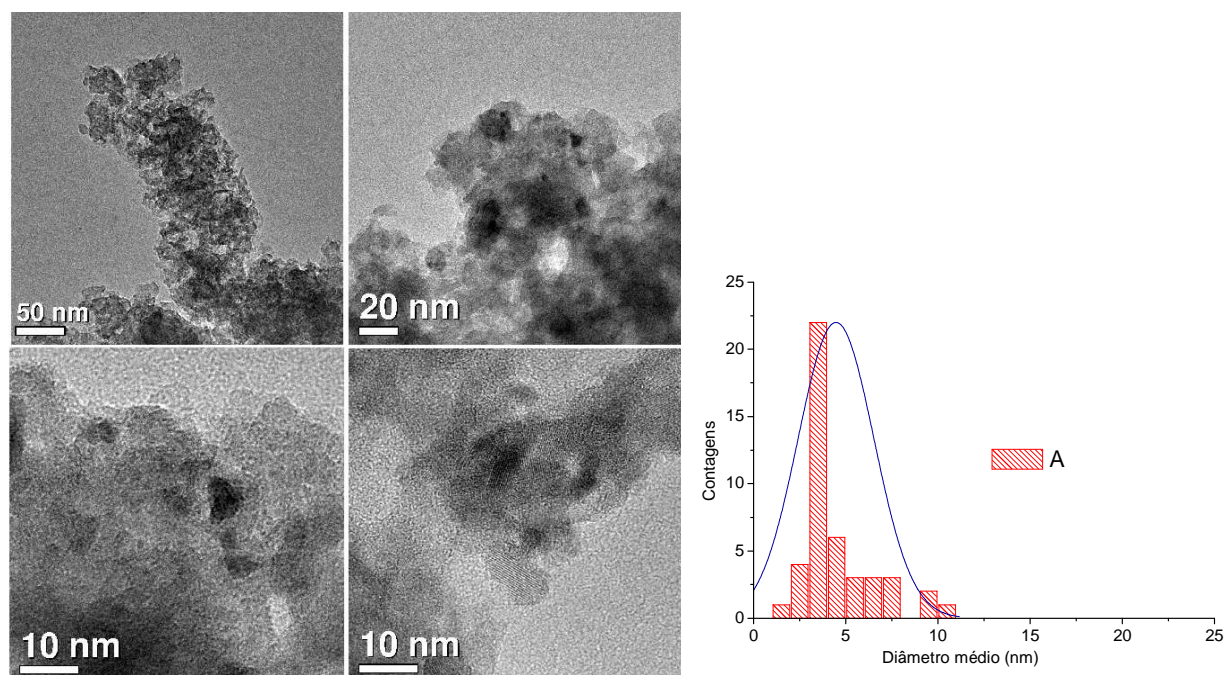
Embora as diferenças sejam pequenas pode-se observar uma tendência à formação de partículas de tamanhos maiores com a inserção de líquido iônico na formulação. A tendência independe do método, assim o tamanho cresce A<B~C<D e E<F<G, lembrando que nos catalisadores B, C e F foi adicionado 10% de líquido iônico e em D e G 20% de líquido iônico na formulação do catalisador.

Com as imagens adquiridas e utilizadas nas medidas não foi possível coletar um número elevado de contagens. Talvez, por esta razão a média do tamanho de nanopartículas por MET seja tão diferente do tamanho obtido por DRX. Contudo, as médias obtidas indicam partículas maiores para os catalisadores E, F e G em acordo com os espectros de DRX onde são visíveis todos os sinais relativos aos planos do Pd reduzido.

Tabela 5-37 Estatísticas das nanopartículas de Pd obtidas na Estratégia 3 nos catalisadores obtidos por sol-gel.

Catalisador	NP contadas	Média (nm)	Mediana (nm)	Desvio σ	Erro	Mín. (nm)	Máx. (nm)	γ_1	γ_2
A	45	4,5	3,7	2,1	0,3	1,7	10,2	1,407	1,540
B	42	5,3	5,5	2,3	0,4	1,8	9,6	0,042	-1,147
C	40	5,1	4,0	4,0	0,6	1,0	14,6	1,011	-0,216
D	77	7,0	7,1	1,8	0,2	3,3	11,9	-0,171	-0,030
E	57	6,4	6,5	1,6	0,2	3,5	10,9	0,702	0,484
F	42	7,6	6,6	4,5	0,7	1,8	22,6	1,441	2,372
G	50	7,9	7,8	3,7	0,5	1,7	15,9	0,242	-0,851

Em negrito os catalisadores de Pd/alumina sem líquido iônico. Desvio padrão (s), erro padrão, $\gamma_1 = skewness$ ou assimetria da distribuição e $\gamma_2 = kurtosis$ ou curtose achatamento da distribuição conforme Origin;

**Figura 5-110** Coletânea de imagens de MET do catalisador de Pd/alumina de sol-gel obtido a partir do $[Pd(acac)_2]$ por impregnação ao ponto úmido e histograma das nanopartículas medidas.

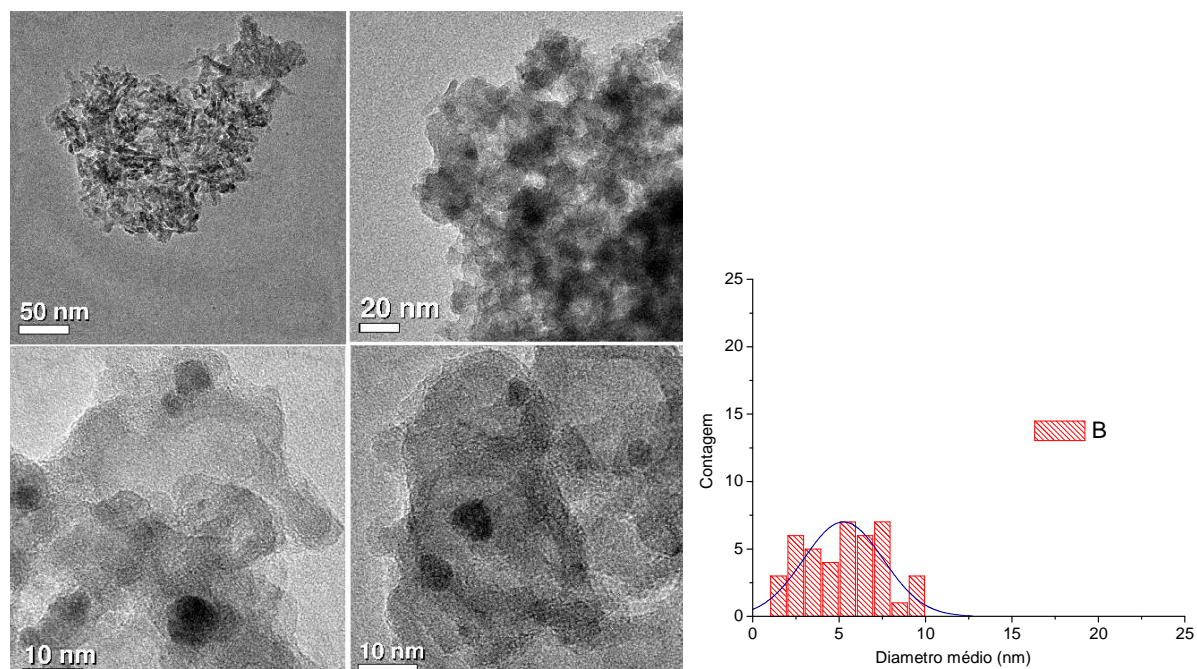


Figura 5-111 Coletânea de imagens de MET do catalisador de Pd/alumina de sol-gel contendo 10% de líquido iônico (NTf₂) adicionado com o [Pd(acac)₂] por impregnação ao ponto úmido ao suporte S1 e histograma das nanopartículas medidas.

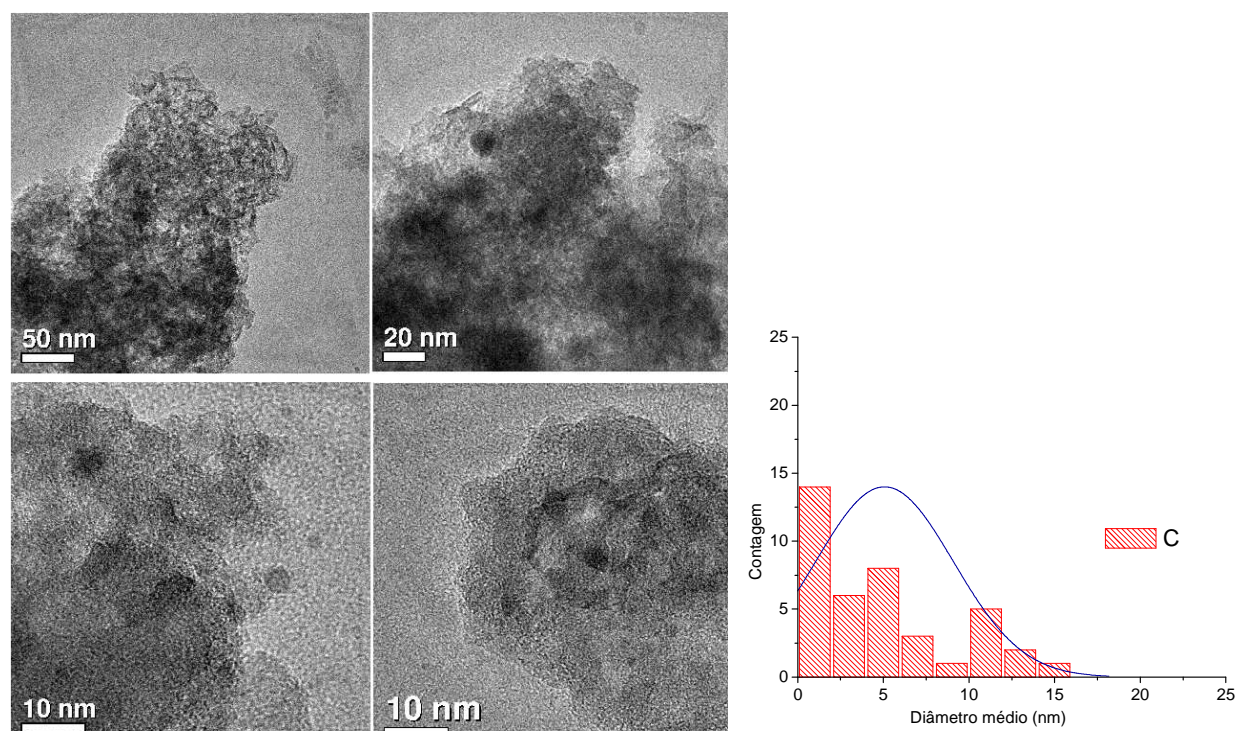


Figura 5-112 Coletânea de imagens de MET do catalisador de Pd/alumina de sol-gel contendo líquido iônico (NTf₂) e o [Pd(acac)₂] adicionado por impregnação ao ponto úmido ao suporte S2 e histograma das nanopartículas medidas.

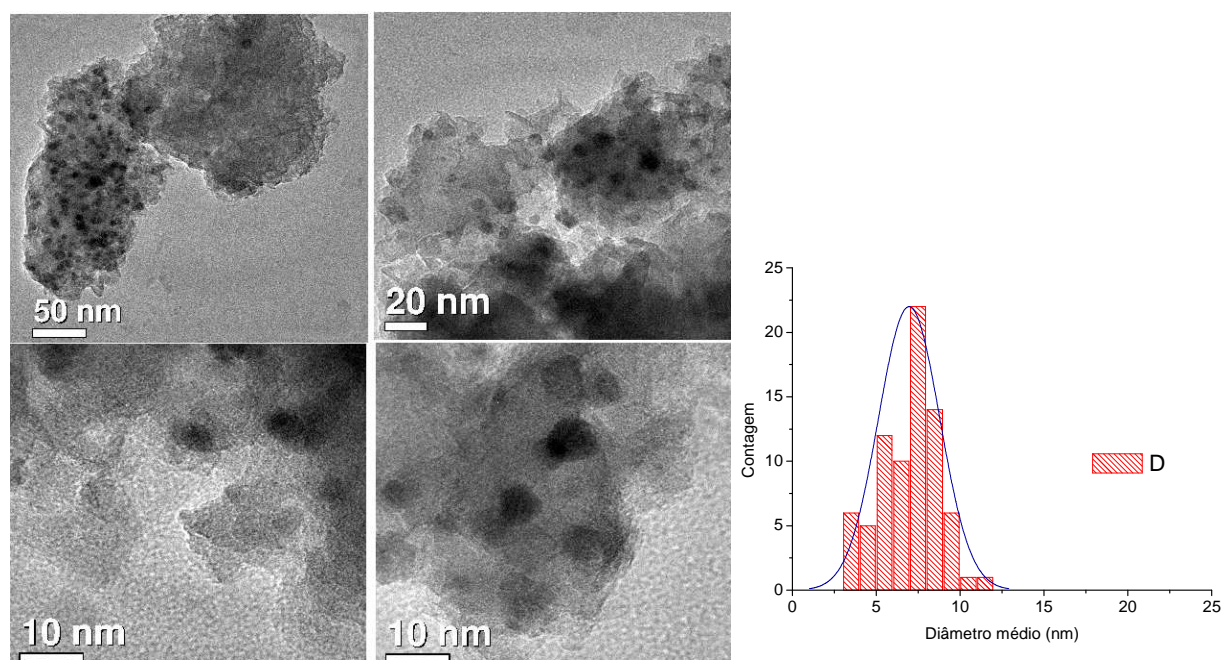


Figura 5-113 Coletânea de imagens de MET do catalisador de Pd/alumina de sol-gel contendo líquido iônico (20% de NTF2) e o $[\text{Pd}(\text{acac})_2]$ adicionado por impregnação ao ponto úmido ao suporte S2 e histograma das nanopartículas medidas.

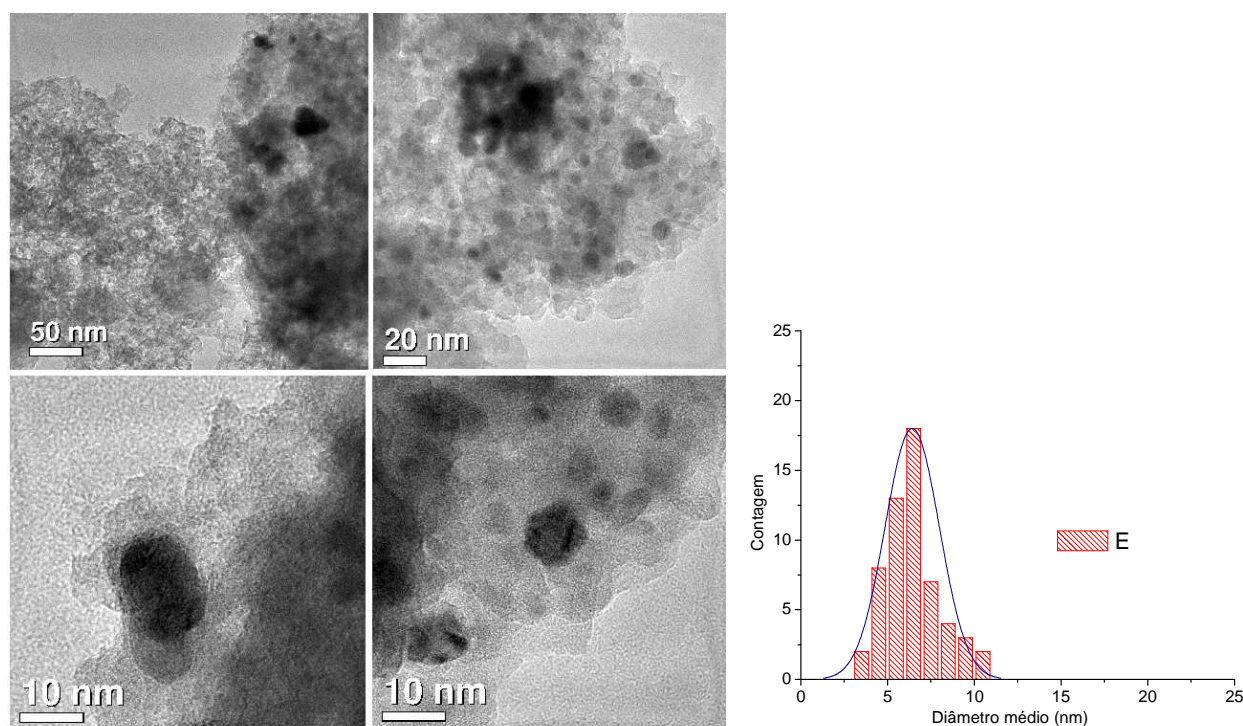


Figura 5-114 Coletânea de imagens de MET do catalisador de Pd-alumina de sol-gel onde o $[\text{Pd}(\text{acac})_2]$ foi adicionado durante a síntese da alumina de sol-gel e histograma das nanopartículas medidas.

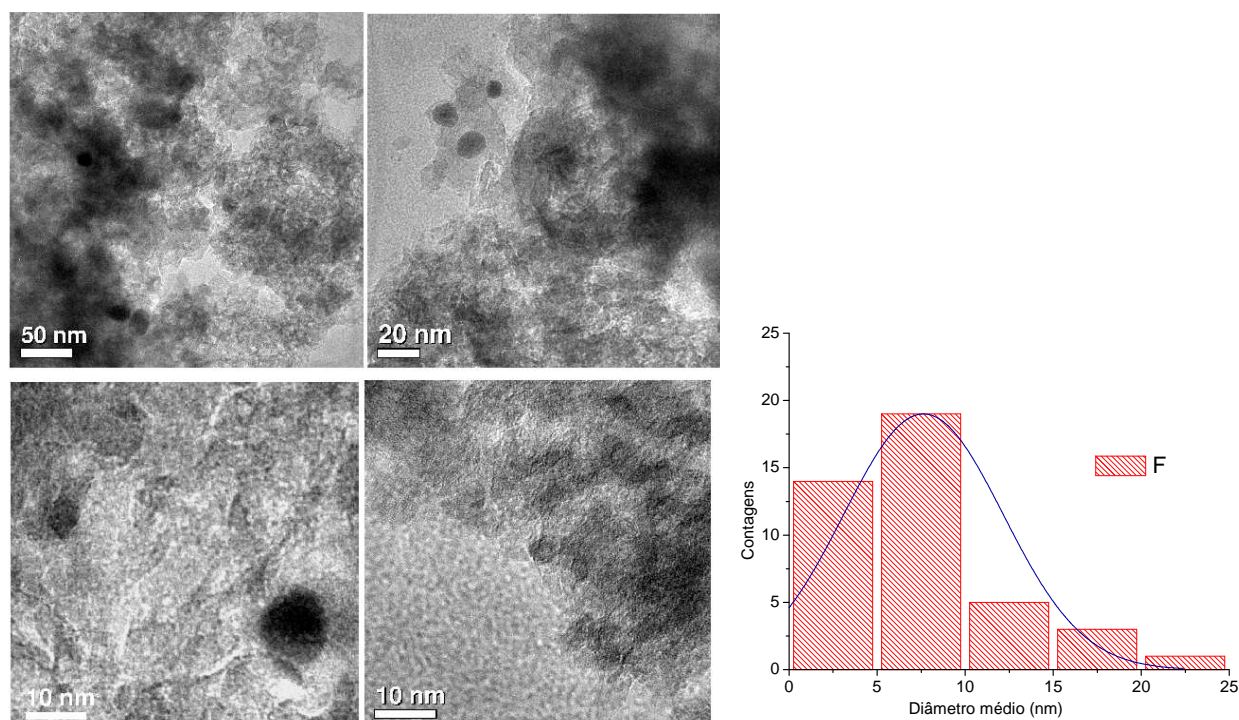


Figura 5-115 Coletânea de imagens de MET do catalisador de Pd-alumina de sol-gel onde o $[\text{Pd}(\text{acac})_2]$ e líquido iônico (10% NTf2) foram adicionados durante a síntese da alumina de sol-gel e histograma das nanopartículas medidas.

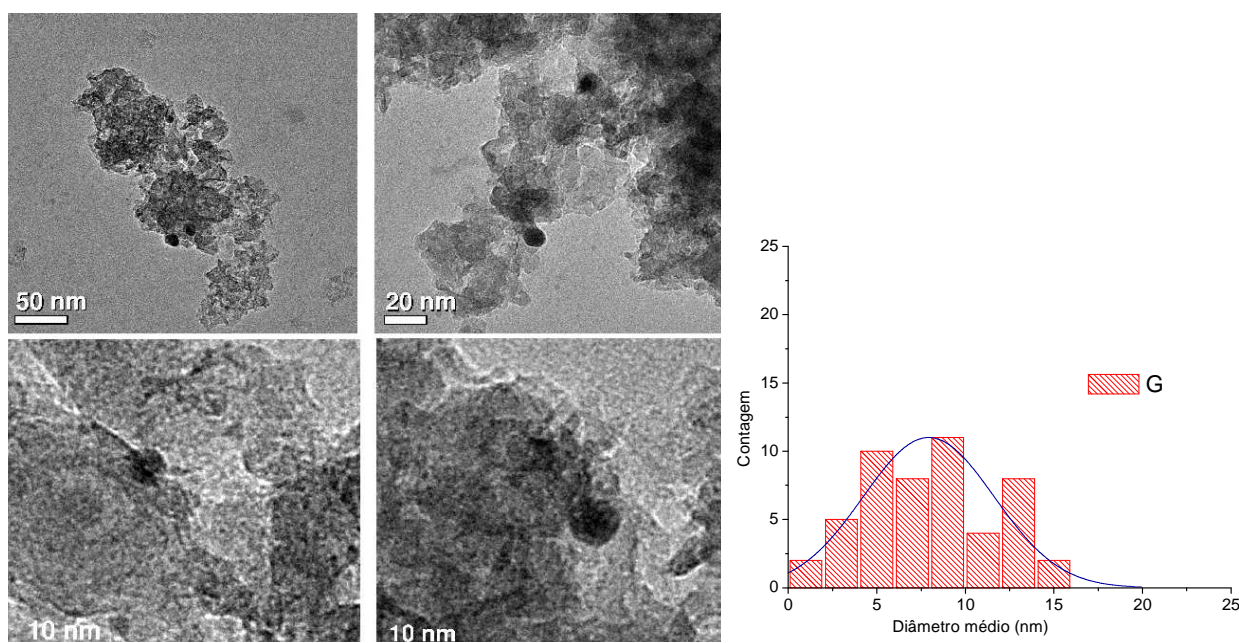


Figura 5-116 Coletânea de imagens de MET do catalisador de Pd-alumina de sol-gel onde o $[\text{Pd}(\text{acac})_2]$ e líquido iônico (20% NTf2) foram adicionados durante a síntese da alumina de sol-gel e histograma das nanopartículas medidas.

5.5.7 TPR de H₂

A redução dos catalisadores de Pd-alumina de sol-gel apresentaram perfil semelhante ao observado em 5.3.9, para os catalisadores de Pd e Pt suportados em alumina comercial contendo líquido iônico imobilizado. Nos perfis da Figura 5-117 tem-se para o catalisador de Pd-alumina (A) um pico invertido com máximo em 81°C e um segundo pico com máximo em 198°C. O primeiro pico como já foi apresentado refere-se à dessorção de H₂, decorrente da formação de β-PdH logo nos primeiros estágios de admissão de H₂ no sistema, ainda a temperatura ambiente. O segundo pico seria decorrente da interação das nanopartículas de Pd com o suporte, como comentado no item anterior. O seu par, o catalisador B, de Pd impregnado em S1 contendo 10% de [bmim][NTf₂] imobilizado, mostra o pico negativo e um perfil alargado, sem picos claramente definidos que começa em 100°C e se estende até 300°C (Figura 5-117).

No catalisador C, proveniente da impregnação de [Pd(acac)₂] em S2 não se observa o pico negativo. Observam-se dois picos de redução, um ombro com máximo próximo a 200°C e um segundo a 290°C. O catalisador D corresponde ao catalisador de Pd suportado no ionogel contendo 20% de líquido iônico imobilizado. Neste catalisador observou-se apenas o pico negativo em torno de 70°C, o mais intenso dos quatro catalisadores e, depois, como no catalisador B, com 10% de líquido iônico imobilizado, um consumo de H₂ sem picos definidos, porém mais achatado.

No segundo grupo, os perfis de TPR nos catalisadores de Pd/alumina também apresentaram picos negativos, Figura 5-118, com a intensidade e o máximo de temperatura aumentando com a quantidade de líquido iônico no ionogel. O catalisador de Pd-alumina sem líquido iônico (E) apresentou além do pico negativo um pico largo com máximo em 260°C e um ombro em 195°C. No catalisador F contendo 10% de líquido iônico o perfil de redução se assemelha ao do catalisador E, mas apresenta um único máximo em 250°C, enquanto para a amostra contendo 20% de líquido iônico o perfil é muito semelhante ao da amostra D (Figura 5-117), também com 20% de líquido iônico. Tem-se o pico negativo e logo uma moda larga e achatada, sem picos definidos que se estende até 300°C. Na Figura 5-118 foi ainda acrescentado o TPR do suporte S1, sem líquido iônico, onde podemos observar consumo de H₂ começando em 220°C e se estendendo para um máximo aparente em 300°C. No item 5.3.9 (Figura 5-73) já havia sido apresentado o perfil de consumo de H₂ de líquido iônico imobilizado em sílica-alumina e pode-

se observar que, à semelhança do suporte S1 um consumo de H_2 acontece em temperaturas elevadas.

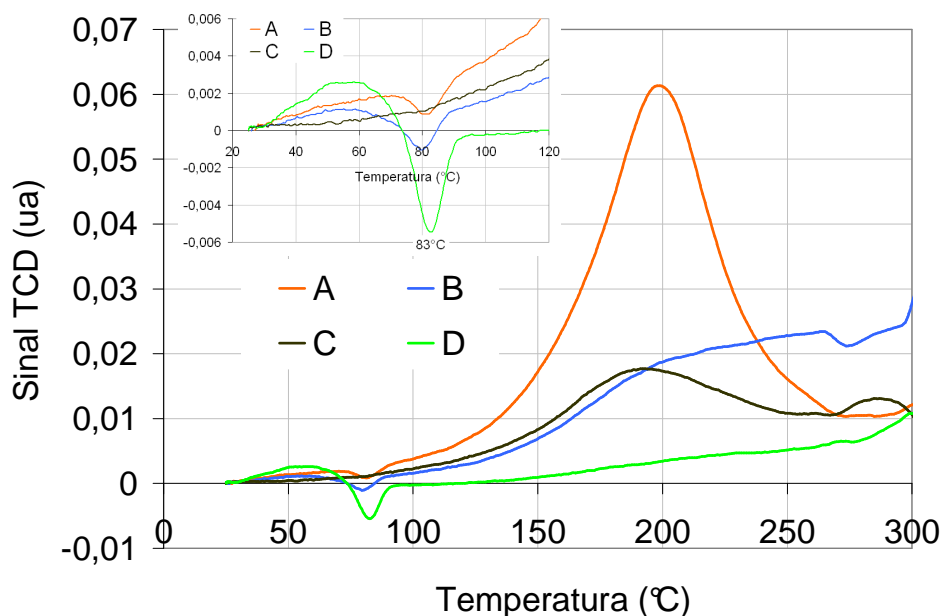


Figura 5-117 Perfil de redução TPR dos catalisadores de Pd-alumina de sol-gel (Estratégia 3) onde o $[Pd(acac)_2]$ foi incorporado por impregnação ao ponto úmido dos suportes S1 e S2.

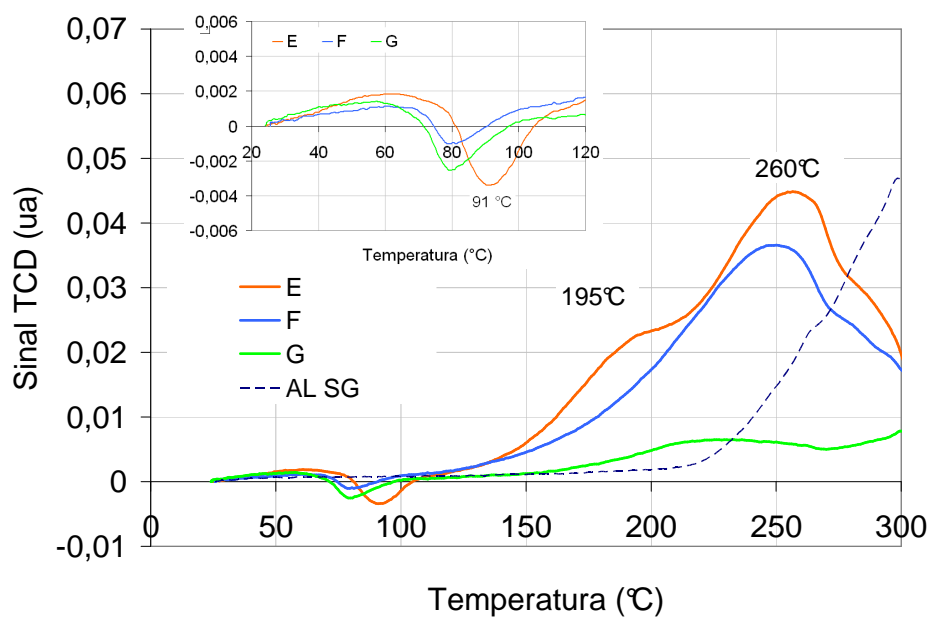


Figura 5-118 Perfil de redução TPR de H_2 dos catalisadores de Pd-alumina obtidos por sol-gel (Estratégia 3) sem líquido iônico (E), com 10% de líquido iônico (F) e 20% de líquido iônico (G). A curva pontilhada corresponde ao TPR da alumina S1.

Tabela 5-38 Máximos de temperatura de TPR de H₂ dos catalisadores da estratégia 3, Pd-alumina de sol-gel sem e com líquido iônico.

Catalisador	LI (%) NTf2	T1 (°C)	T2 (°C)	T3 (°C)
S1	0	-	-	>300
A	0	81	200	-
B	10	80	nd	-
C	10	-	191	-
D	20	83	nd	-
E	0	91	195	260
F	10	79	-	250
G	20	80	nd	-

nd = não definido, apresenta uma curva de consumo contínuo entre 150 e 300°C.

5.5.7.6 EM do TPR de H₂

O acompanhamento do sinal do detector de massas (EM) para este grupo de catalisadores é apresentado nas Figura 5-119 e Figura 5-120, correspondendo aos sinais dos fragmentos iônicos de massa 2, 15, 18, 28, 44, 58 e 64. As atribuições para estes fragmentos já foram apresentadas no item 5.3.9.4. O sinal relativo ao H₂ apenas as amostras de catalisador A, C, F e G apresentam um sinal de consumo de H₂ em 200°C coerente com os resultados do TCD do TPR de H₂. No caso do catalisador D é possível observar o pico de dessorção de H₂ em torno de 75°C, e tanto neste catalisador quanto no G contendo 20% teórico de líquido iônico não é observável nenhum consumo de H₂ na região de temperatura avaliada. Para o fragmento de massa 15, atribuído a CH₃ ou NH nos catalisadores A e E, ambos sem líquido iônico, observa-se exatamente o mesmo perfil, com um pico que se inicia em 150°C e deve atingir máximo em temperatura acima de 300°C. Assim, a formação destes gases podem ser atribuídas à hidrogenação de acetil acetato (ou de resíduos da decomposição deste durante a calcinação do catalisador após a impregnação do metal). Nos catalisadores B e C com 10% de líquido iônico imobilizado, observam-se máximos em 200°C e uma segunda evolução acima de 250°C. No restante dos catalisadores indicativo da liberação de metano de forma mais significativa acima de 250°C. Portanto, nos catalisadores B, C, D, F e G, contendo líquido iônico, estes máximos para o fragmento de massa 15 pode ser CH₃ ou NH. Para o sinal de massa 18, assim como já observado nos outros catalisadores do item 5.3.9.4, não há liberação significativa de água nesta região, o que pode ser uma indicação de que a maioria do metal já se encontra reduzida durante o TPR. O sinal de massa 28, com atribuições para CO, N₂, CH₂N e C₂H₄ indica fragmentação da estrutura do

líquido iônico, uma vez que apenas os catalisadores contendo líquido iônico imobilizado apresentaram sinal significativo. Portanto, provavelmente o sinal de massa 28 corresponde a CH_2N ou C_2H_4 .

O sinal de massa 44 associado a CO_2 , CH_4N_2 , $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_2$, C_3H_8 apresenta o sinal mais intenso para os catalisadores A e E, sem líquido iônico, com máximo acontecendo em temperatura menor no primeiro grupo de catalisadores. Pode-se observar também que a alumina S1 também apresenta máximo na mesma região, o que torna indicativo de que o primeiro máximo em todos os catalisadores poderá estar associado à presença de CO_2 na estrutura dos catalisadores que foram calcinados até 300°C . Mas apenas nos catalisadores de Pd contendo líquido iônico este sinal volta a aumentar acima de 250°C indicativo de fragmento de líquido iônico CH_4N_2 , $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_2$ ou C_3H_8 .

O fragmento de massa 58 apresenta uma relação sinal-ruído elevada e apenas o catalisador E apresenta um sinal considerável. O catalisador F também, mas note-se que a escala está aumentada em 100x na Figura 5-120. A atribuição de massa para este fragmento pode ser proveniente de CNO_2 , $\text{CH}_2\text{N}_2\text{O}$, $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}$, $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_2$. Se fosse, por exemplo, resíduo de NO_3^- proveniente da etapa de preparo o sinal em 16 (figura não apresentada) relativo ao oxigênio também deveria apresentar um perfil semelhante e isto não é observado. O sinal em massa 16 é semelhante para as quatro amostras. Portanto, parece mais viável tratar-se de fragmento cetônico da acetilacetona, que apresenta este fragmento decorrente da clivagem da ligação C-C $\alpha\beta$ a carbonila⁹⁰.

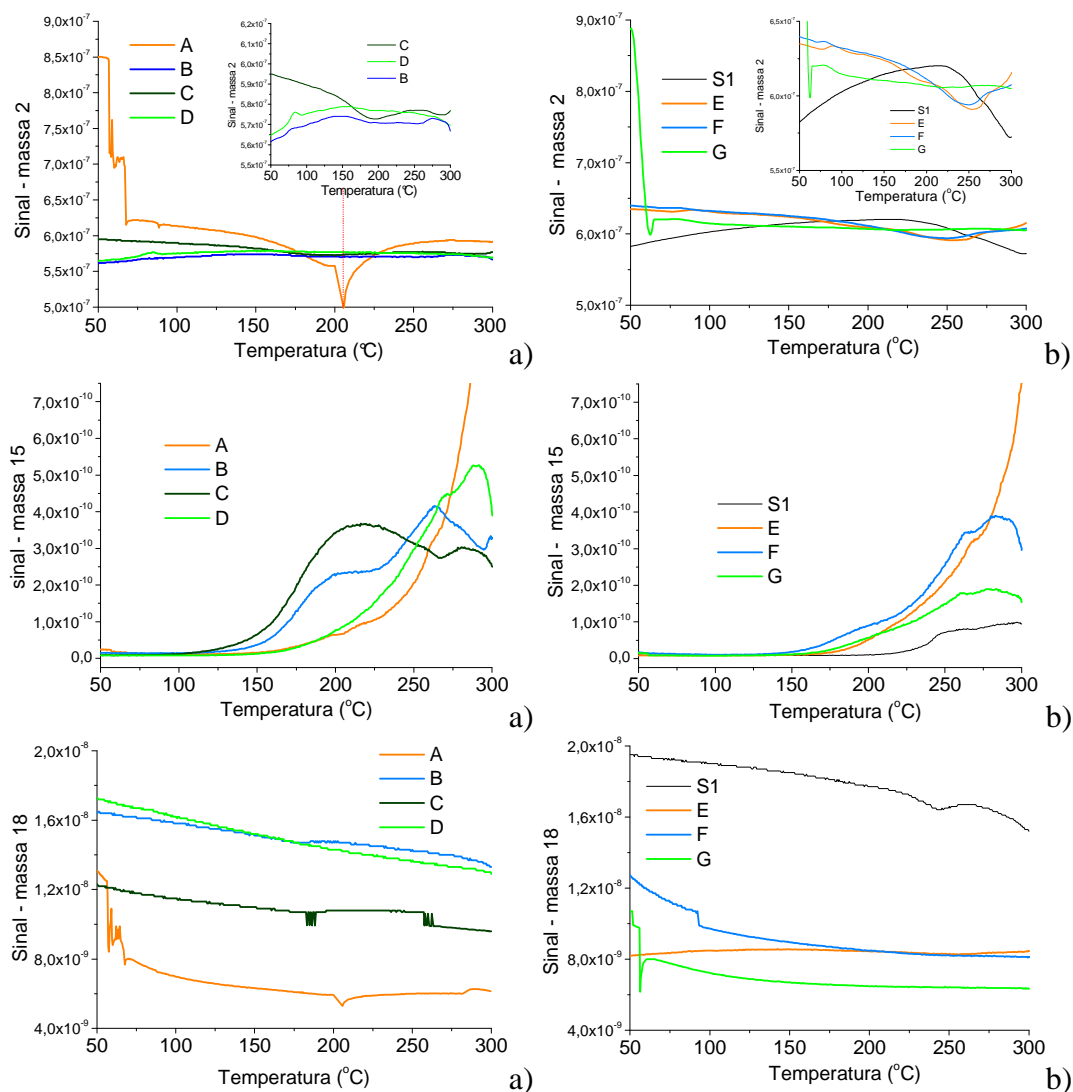


Figura 5-119 Sinal do EM para massa igual a 2, 15 e 18 observado durante a evolução do TPR de H_2 dos catalisadores de Pd-alumina de sol-gel (Estratégia 3) onde o $[Pd(acac)_2]$ foi incorporado por impregnação ao ponto úmido dos suportes S1 e S2 (a) e onde o $[Pd(acac)_2]$ foi incorporado com o líquido iônico durante a obtenção do sol-gel (b).

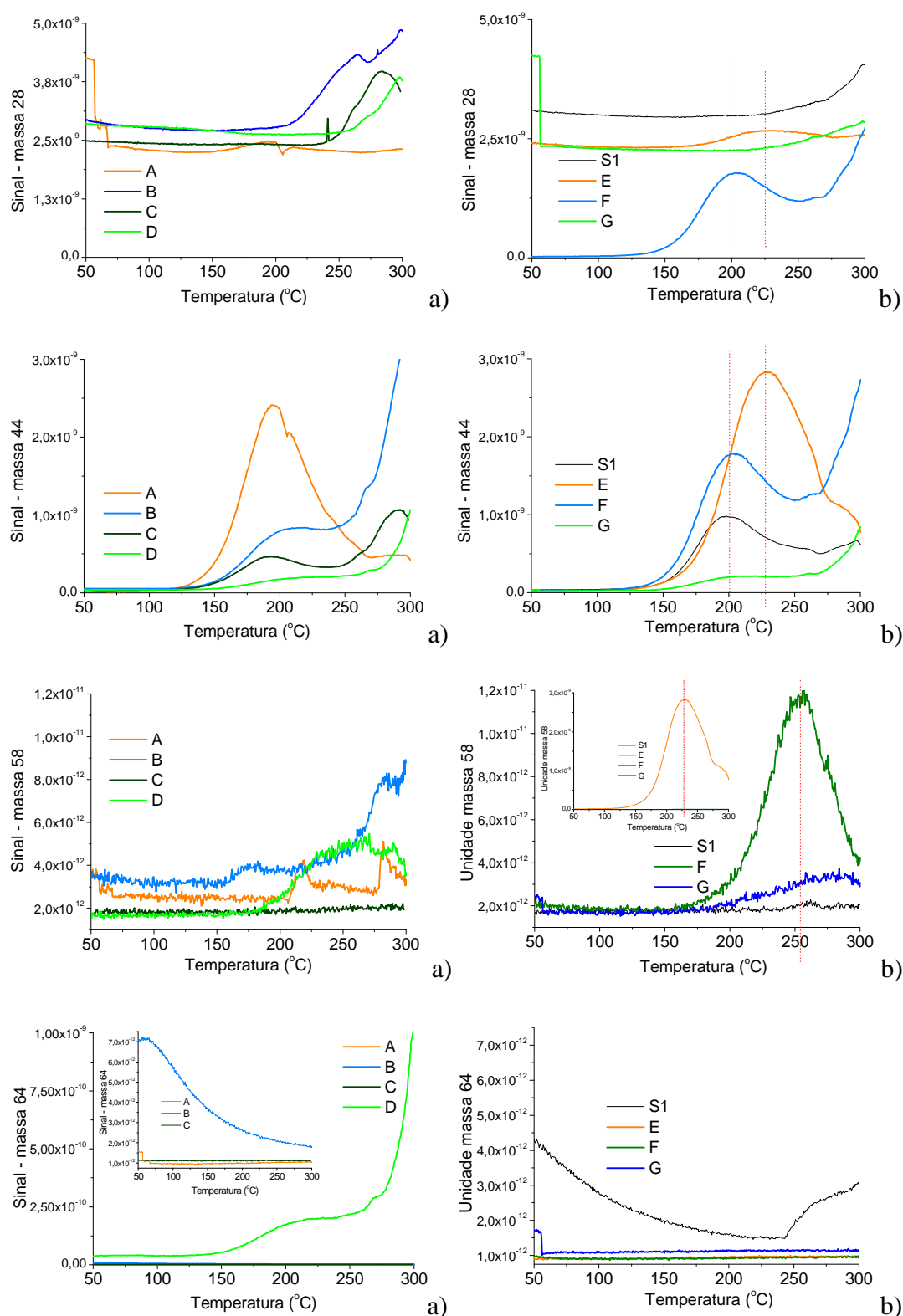


Figura 5-120 Sinal do EM para massa igual a 28, 44, 58 e 64 observado durante a evolução do TPR de H_2 dos catalisadores de Pd-alumina de sol-gel (Estratégia 3) onde o $[Pd(acac)_2]$ foi incorporado por impregnação ao ponto úmido dos suportes S1 e S2 (a) e onde o $[Pd(acac)_2]$ foi incorporado com o líquido iônico durante a obtenção do sol-gel (b).

5.6 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

O objetivo desta etapa foi o de caracterizar adequadamente tanto as propriedades do líquido iônico suportado em alumina e sílica-alumina, bem como as propriedades das nanopartículas de metal nobre dispersas nestes mesmos suportes, em presença ou não de líquido iônico. A introdução de líquido iônico no suporte causa algumas modificações texturais, esperadas pela presença destes compostos no interior dos poros do suporte, mas também gera um meio diferente para difusão dos reagentes e produtos quando comparado com um catalisador convencional.

Em função de efeitos positivos ao se conduzir reações químicas sobre nanopartículas dispersas em líquido iônico, seria de interesse avaliar o efeito ocasionado pela ancoragem destes líquidos iônicos em suportes clássicos como os utilizados neste trabalho. Uma das dificuldades inerentes do presente trabalho foi a escassez de referências na literatura neste assunto, de forma que julgou-se necessário comparar diferentes rotas de imobilização de líquido iônico.

Dada a natureza do líquido iônico, ou seja, a presença de um cátion orgânico e de um ânion inorgânico, ambos altamente polarizados, pode-se esperar diferentes tipos de interação destes componentes com a superfície da alumina e sílica-alumina, desde interações fracas até reações superficiais com as hidroxilas, grupos silanóis ou cátions superficiais (Si^{+4} ou Al^{+3}).

No que se segue, busca-se comparar os resultados obtidos com as diversas metodologias de imobilização, de forma a um melhor entendimento deste processo.

5.6.1 INTERAÇÃO LÍQUIDO IÔNICO E SUPORTE

Os resultados de análise térmica indicam claramente, independentemente do método de imobilização, que a introdução de líquido iônico em um suporte leva a um abaixamento da sua temperatura de degradação térmica, em pelo menos 100 °C. Assim, enquanto a temperatura de decomposição para o [bmim][NTf₂] é da ordem de 474 °C, ao se depositá-lo sobre alumina esta cai para cerca de 370 °C. Este efeito, também observado em outros trabalhos^{91, 92}, pode ser atribuído a interações entre o líquido iônico e a superfície do suporte, alterando a distribuição de cargas do líquido iônico original. Por exemplo, em Gomez *et al.*⁴⁷ a temperatura de decomposição do líquido iônico contendo PF₆ imobilizado na alumina foi superior aos valores obtidos neste trabalho, provavelmente, utilizaram uma γ -alumina neutra, diferente da γ -alumina utilizada neste trabalho. Note-se que este efeito foi observado, tanto para o líquido iônico

imobilizado sozinho no suporte, como para os sólidos contendo líquido iônico imobilizado e nanopartículas.

Os resultados da espectroscopia de infravermelho dos catalisadores contendo líquido iônico imobilizado mostram claramente as bandas características do cátion e do ânion constituintes, indicando que, de certa forma, a estrutura estaria preservada. No entanto, a precisão da medida desta análise, utilizando-se pastilhas de KBr, não permite inferir sobre possíveis deslocamentos de bandas oriundas da interação entre o líquido iônico e o suporte. A evidência mais clara vem dos resultados de RMN. No caso do RMN de ^{13}C , não se observaram variações dos principais deslocamentos químicos, indicando que a estrutura do cátion estaria, em princípio, preservada. No entanto, observa-se claramente um alargamento destas bandas, o que pode ser atribuído a um menor grau de liberdade do líquido no interior dos poros dos sólidos, compatível com a existência de alguma interação com o suporte. Este alargamento foi mais intenso no sólido onde o líquido iônico foi ancorado através de reação de silanização com o suporte.

Os espectros de RMN de ^{19}F , presente no ânion dos três líquidos iônicos avaliados indicam, por sua vez, variações importantes tanto no deslocamento químico como no alargamento das bandas. Por exemplo, para os líquidos iônicos com ânions menos coordenantes como o BF_4 e o PF_6 os deslocamentos do ^{19}F foram de aproximadamente 0,5 ppm para frequências mais altas enquanto o líquido iônico contendo ânion NTf_2 o deslocamento químico foi de aproximadamente 1,5 ppm para frequências mais baixas. Além disso, no caso dos líquidos iônicos com os ânions BF_4 e o PF_6 imobilizados na sílica-alumina, observou-se forte degradação do líquido iônico. Este resultado particularmente, converge com a presença de bandas de difração de raios X, como no caso do líquido iônico $[\text{bmim}][\text{BF}_4]$ com sílica-alumina, associadas ao hidroxifluoreto de alumínio. Outros autores⁴⁷ observaram a presença de $[\text{bim}][\text{F}]$ (fluoreto de butil-imidazol e $[\text{bim}][\text{PF}_6]$ por RMN de ^{19}F resultante da decomposição parcial do líquido iônico na superfície de sílica e alumina.

No caso do RMN de ^{31}P , como comentado na Tabela 5-19, há evidências da presença de picos associados a fosfatos, além daqueles associados ao PF_6 , após a impregnação do líquido iônico nos suportes, indicando que, ao menos em parte, o líquido iônico se degradou na interação com a alumina e de maneira mais intensa com a sílica-alumina. Sendo assim, o RMN de ^{19}F e ^{31}P se constituem na melhor ferramenta para investigar a interação do líquido iônico com o suporte.

Nos sólidos sililados, a interação do líquido iônico com o suporte foi buscada através da reação entre os grupos hidroxilas do suporte e os grupos metoxi-Si do líquido iônico empregado.

E as diferenças de largura a meia altura nos espectros de RMN ^{13}C são evidências desta interação, junto com os resultados de RMN de ^{29}Si .

Comparando-se agora os diferentes métodos de imobilização de líquido iônico, verifica-se que há diferenças significativas no tocante ao teor final de líquido iônico retido no suporte. Na impregnação ao ponto úmido, os teores finais de LI obtidos são muito próximos aos teóricos, embora seja possível que nem todo o LI esteja interagindo com o suporte, pois em sólidos em que foi necessário lavá-lo para remoção de cloreto (oriundo do sal precursor do metal), houve sensível queda no teor final de LI imobilizado. Na metodologia de impregnação por equilíbrio, em todos os casos o teor de LI final ficou abaixo do teórico. Por exemplo, em alumina, a quantidade de [bmim][NTf₂] incorporada foi somente de 5 e 8 %m para valores teóricos, respectivamente, de 9 e 20%. Assim, pode-se concluir que existe um equilíbrio entre a concentração de líquido iônico em solução e o teor depositado na superfície do sólido. Ainda, os valores de líquido iônico imobilizado obtido por CHN e por TG guardam correlação razoável como pode ser observado na Figura 5-121. Esta interação é de natureza relativamente fraca, nas condições de impregnação, pois como visto anteriormente, a lavagem com um solvente mais polar remove parcialmente o líquido iônico presente.

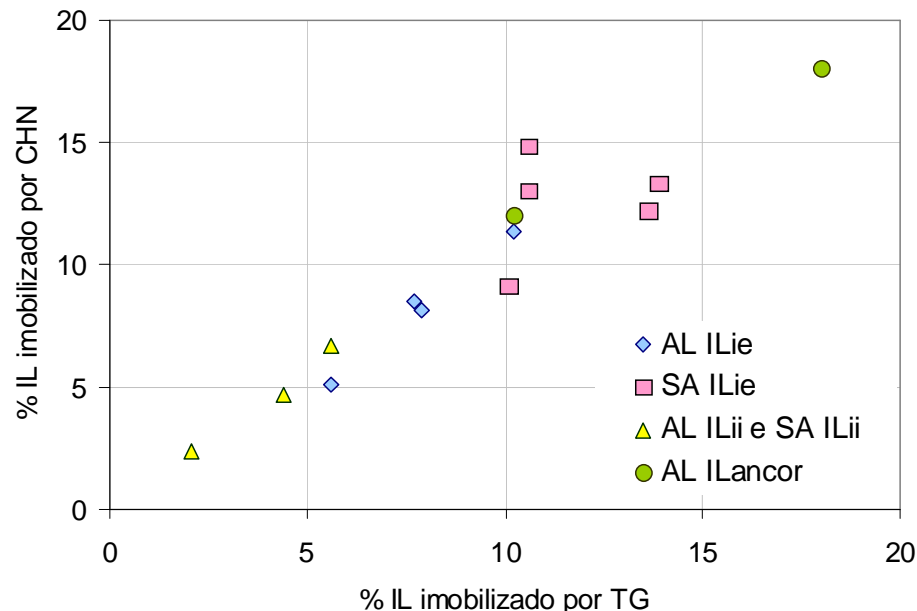


Figura 5-121 Relação entre os valores de líquido iônico imobilizado medido por análise térmica (TG) e CHN nos catalisadores da Estratégia 1, adsorção no equilíbrio (ie) e impregnação ao ponto úmido ou incipiente (ii).

O teor de líquido iônico obtido por ancoragem via os grupos metoxi-Si depende, em parte, da concentração de hidroxilas superficiais nos suportes e, em todos os casos, teores de líquido

iônico imobilizado abaixo do teórico foram obtidos. Cabe ressaltar que a metátese do ânion (Cl^- para NTf_2) do líquido iônico, já imobilizado no suporte, foi eficiente e não houve perda do líquido iônico neste processo.

A incorporação de líquido iônico durante a etapa de síntese do suporte de alumina levou a uma fixação próxima do valor teórico, ao menos nas concentrações menores (10%). Contudo, atribui-se à utilização de ácido nítrico, como catalisador do processo de condensação na etapa de sol-gel, a degeneração do líquido iônico, especialmente do cátion, evidenciado pela ausência do sinal dos carbonos aromáticos no RMN de ^{13}C e nos resultados de TG e CHN.

5.6.2 PROPRIEDADES TEXTURAIIS DOS CATALISADORES COM LI

As medidas de área específica dos catalisadores contendo líquido iônico apresentaram alguns resultados de área superiores aos valores do catalisador sem líquido iônico como, por exemplo, para os sólidos contendo NTf_2 (Tabela 5-15); porém não há uma tendência clara. Apenas no caso das amostras de sol-gel onde líquido iônico e $[\text{Pd}(\text{acac})_2]$ foram introduzidos durante a síntese da alumina foi observado um aumento significativo da área e volume de poros.

Por outro lado, as isotermas de N_2 e a distribuição de diâmetro de poros não evidenciaram alterações significativas decorrentes do arranjo 3D do líquido iônico. Mesmo para o líquido iônico ancorado ou imobilizado nos poros da alumina de sol-gel o que se viu foram variações no volume de poros apenas. Os formatos das isotermas de todos os sólidos obtidos por sol-gel foram essencialmente iguais. Assim, embora o LI esteja preenchendo em grande parte o volume de poros do suporte (teores de até 15% m), este não sofreu alterações, seja por um possível ataque do LI (por exemplo, a formação de hidroxifluoreto de alumínio) ou por alteração do arranjo dos cristalitos de alumina, que levassem a modificações texturais importantes. Há que se ressaltar que a presença de LI nos poros não impediu o acesso da molécula de N_2 ou modificou sua interação com o suporte, nos ensaios de quimissorção à baixa temperatura, como reflete a constância dos valores de área corrigida obtidos para os diferentes catalisadores.

5.6.3 ESTABILIDADE DO LÍQUIDO IÔNICO NO SUPORTE

Trabalhos recentes^{91,93} têm questionado a estabilidade dos líquidos iônicos, especialmente no que concerne a operações envolvendo alto vácuo e longos tempos em temperaturas superiores a 250°C . Quando imobilizados, embora a interação com o suporte se constitua por ligações fracas do tipo van der Waals (exceto na metodologia onde o líquido iônico foi ancorado), observou-se a

destruição de cátion e/ou ânion, dando lugar a geração de fragmentos que permanecem em interação com o suporte e/ou com as nanopartículas. Na ausência de uma interação mais forte com o suporte, o que se observou foi uma importante lixiviação do líquido iônico (como nos sólidos lavados com etanol para remoção de cloretos) e das nanopartículas imobilizadas, como já mencionado em artigos⁹⁴.

Outro aspecto importante foi a hidrólise do ânion BF_4 sobre a sílica-alumina e, em menor extensão, sobre a alumina, que pode ter sido promovida por água adsorvida no suporte¹⁰ ou eventualmente pelas próprias hidroxilas superficiais do mesmo, uma vez que não foi utilizada água durante a obtenção do catalisador. Este efeito foi menos sentido para os sólidos contendo $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$, embora trabalhos na literatura apontem para a perda de estabilidade, mesmo na presença deste ânion hidrofóbico⁴⁷.

A ancoragem do líquido iônico através da imobilização do cátion via grupamentos Si-OMe foi efetiva, tanto na síntese via ancoragem direta quanto do 1-Me-3-(trimetoxisilil-propil)imidazólio, quanto na reação do cloropropil-trimetóxisilano com o 1Me-imidazol na superfície da alumina. Mas, novamente, a resposta térmica do líquido iônico ancorado não foi superior ao seu semelhante apenas imobilizado no interior dos poros dos sólidos. A diferença mais significativa entre os sólidos da estratégia 1 e 2 pode ser observada com os resultados de espectrometria de massas acoplado ao TPR de H_2 . No caso dos catalisadores da Estratégia 1, imobilizados por impregnação do líquido iônico nos sólidos, observou-se a presença de fragmentos do sal, provenientes principalmente do cátion, começando em temperaturas de 250°C , bem abaixo da temperatura estabelecida como de início da decomposição em 300°C . Há que se considerar que os ensaios de TG-DTA foram realizados em atmosfera inerte, ao passo que os ensaios de TPR foram realizados em presença de hidrogênio, o que pode eventualmente levar a uma maior reatividade do líquido iônico. Nos sólidos preparados pela Estratégia 2, os espectros de massa mostraram o aparecimento de fragmentos do ânion acima de 250°C , enquanto o cátion permaneceu estável até temperaturas acima de 300°C .

Na Estratégia 1 e 3, os resultados de infravermelho e TPR de H_2 dos catalisadores reduzidos indicam que o líquido iônico estaria sendo degradado durante o processo de redução. No caso dos catalisadores de Pt, esta evidência é reforçada com os resultados de XPS. Após longos períodos submetidos a alto vácuo, nos catalisadores de Pt contendo líquido iônico imobilizado, os sinais correspondentes aos elementos do cátion e do ânion estavam ausentes, embora fosse observável diferenças no ambiente químico da Pt entre os catalisadores obtidos com e sem líquido iônico.

Assim, de uma maneira geral, é possível dizer que, nos catalisadores contendo líquido iônico, este se degrada, ao menos parcialmente, já em temperaturas acima de 250 °C, valor inferior ao escolhido para a ativação dos mesmos no teste catalítico em fase gasosa (ver Cap. 6). Quando a redução se realiza a baixa temperatura (< 100 °C), não há evidências de degradação do líquido iônico.

5.6.4 NANOPARTÍCULAS

A interação nanopartícula – líquido iônico imobilizado foi acompanhada por TPR de H₂. Na Estratégia 1, tanto os catalisadores suportados em alumina, quanto os suportados em sílica-alumina, apresentaram perfis de consumo de H₂ em temperaturas superiores aos seus homólogos sem líquido iônico. Uma vez que as quantidades de [Pd(acac)₂] e líquido iônico foram semelhantes, as mudanças de perfis e os máximos de temperatura observados refletem a interação das NPs com o suporte. Especialmente os catalisadores contendo o ânion BF₄ e PF₆ apresentaram as maiores temperaturas de redução. A interação com o acac na presença destes líquidos iônicos retardou a redução das nanopartículas de Pd e este fenômeno pode-se refletir na atividade final destes catalisadores. Os resultados de quimissorção de CO apontam para uma baixa dispersão das NPs deste grupo com valores inferiores a 5% para os catalisadores contendo líquido iônico contra 30% para o catalisador Pd AL de referência.

Ainda na Estratégia 1, nos catalisadores de Pd obtidos a partir do sal de cloreto as curvas e consumo de H₂ do TPR mostraram picos negativos para os catalisadores de Pd contendo líquido iônico imobilizado. Alguns autores^{65, 66} observaram o deslocamento do máximo de temperatura do pico negativo em função da acidez do suporte. No caso para zeólitas, com o aumento da acidez este pico acontecia em temperaturas mais elevadas. Nos resultados da Tabela 5-39 não se observou o mesmo efeito. Por outro lado, a intensidade do pico negativo estaria ligada ao tamanho das NPs e na Figura 5-73 observa-se que o Pd SA NTf2 apresenta um pico negativo intenso e, consonante, um tamanho médio de partículas de 13 nm. O segundo máximo do TPR de H₂ atribuído a interação das NPs com o suporte indica que nos catalisadores de Pd e Pt suportados em sílica-alumina, esta interação é menor, menor temperatura do segundo máximo no TPR. Nos sólidos contendo líquido iônico, este máximo é suprimido indicando que há uma diminuição da interação do suporte com as nanopartículas.

Nos catalisadores de Pd obtidos na Estratégia 3 por sol-gel, a partir de [Pd(acac)₂] observou-se a presença dos picos negativos em quase toda a série. Para os catalisadores onde o [Pd(acac)₂]

foi adicionado por impregnação ao ponto úmido (A, B, C e D) o tamanho médio das NPs foi bastante semelhante, e próximo a dos catalisadores de Pd AL do item anterior (Tabela 5-39) com exceção do catalisador D que apresentou tamanho médio de 7 nm e o pico de TPR mais intenso da série. O segundo pico associado à interação com o suporte aparece em temperatura bem superior, em média a 200°C para os catalisadores de Pd AL sem líquido iônico. Esta diferença estaria associada à fase cristalina do suporte, uma vez que a boehmita apresenta uma superfície mais hidroxilada do que a γ -alumina calcinada 500°C. Os três catalisadores onde $[\text{Pd}(\text{acac})_2]$ foi adicionado durante a síntese (E, F e G) apresentam picos negativos e tamanho de NPs maiores, provavelmente como consequência do processo de cristalização durante síntese- sol-gel.

Tabela 5-39 Comparação entre os resultados de tamanho de NPs e TPR de H_2 para a Estratégia 1.

Estratégia1 (ii) ^a	Tamanho Médio ^b NPs (nm)	Temp. (°C) ^c		
		1	2	3
Pd AL (0)	5,5	-	109	-
Pd AL NTf2 (20)	5,4	82 ^d		ombro
Pd SA (0)	3,6	-	97	-
Pd SA NTf2 (20)	12,9	78 ^{d,e}		213

^a catalisadores obtidos de PdCl_2 por impregnação ao ponto úmido (ii);

^b tamanho médio de NPs obtido por MET;

^c resultados de TPR de H_2 ;

^d picos negativos;

^e pico negativo intenso, comparado com o catalisador suportado em alumina, ver Figura 5-73;

Tabela 5-40 Comparação entre os resultados de tamanho de NPs e TPR de H_2 para a Estratégia 3.

Estratégia3 ^a	Tamanho Médio ^b NPs (nm)	Temp. (°C) ^c		
		1 ^d	2	3
A	4,5	81	200	-
B	5,3	80	nd	-
C	5,1	-	191	-
D	7,0	83 ^e	nd	-
E	6,4	91	195	260
F	7,6	79	-	250
G	7,9	80	nd	-

^a catalisadores obtidos de $[\text{Pd}(\text{acac})_2]$ por impregnação ao ponto úmido (ii);

^b tamanho médio de NPs obtido por MET;

^c resultados de TPR de H_2 ;

^d picos negativos;

^e pico negativo intenso, comparado com os catalisadores A, B e C, ver Figura 5-114;

nd = não definido, apresenta uma curva de consumo contínuo entre 150 e 300°C.

5.7 CONCLUSÕES PARCIAIS

Foram obtidos catalisadores em líquido iônico imobilizado por técnicas diferentes. E entre as características obtidas destacam-se:

- A quantidade imobilizada depende da estratégia escolhida e do suporte, na estratégia 1 por adsorção ao equilíbrio as quantidades máximas de líquido iônico efetivamente imobilizadas ficaram em torno de 8 a 10% para a alumina e 10 a 13% para a sílica-alumina; na estratégia 2 por ancoragem o teor máximo alcançado foi de 18% de líquido iônico na alumina; na estratégia 3 por sol-gel foi de 8% na alumina.
- A lavagem com solvente polar removeu grande parte do líquido iônico dos poros do suporte, mas teores de 2,5 a 6% ainda são observáveis nos suportes, como evidenciado por TG e XPS.
- A estabilidade térmica dos líquidos iônicos é fortemente afetada pela imobilização no suporte e a temperatura de início de decomposição do líquido iônico pode ser diminuída em 100°C dependendo do ânion do sal e do suporte.
- A imobilização do líquido iônico por ancoragem da fração catiônica não aumentou a estabilidade térmica do líquido iônico ancorado em alumina como observado por TG;
- Em atmosfera redutora e temperaturas elevadas, o líquido iônico pode iniciar a degradação a temperatura de 230-250°C.
- A presença de HNO₃ na síntese de alumina contendo líquido iônico imobilizado promoveu a degeneração de parte da estrutura do líquido iônico, explicando os baixos teores de líquido iônico observados no material final.
- As técnicas de caracterização que se utilizam de alto vácuo não podem ser aplicadas diretamente, pois foi evidenciada a lenta destilação de parte do líquido iônico como já referenciado na literatura.
- Embora não totalmente explorada, a imobilização de líquido iônico contendo ânion BF₄ conduziu à formação de suportes contendo espécies fluoreto, à temperatura ambiente decorrentes da decomposição do ânion, como evidenciado por DRX e RMN ¹⁹F. Este efeito foi observado em menor extensão para os catalisadores contendo líquido iônico com ânion PF₆ e observado apenas por RMN de ¹⁹F para o líquido iônico imobilizado em sílica-alumina indicando que houve reação com o suporte.
- Os resultados de RMN no estado sólido indicam que os líquidos iônicos imobilizados pela Estratégia 1 se comportam como “quase líquidos” iônicos isolados evidenciado pelos resultados de RMN ¹³C. Os resultados de RMN ¹³C dos suportes contendo líquido

iônico ancorado obtido na Estratégia 2 apontam para a forte imobilização dos mesmos no suporte. Na Estratégia 3, evidenciaram a decomposição do cátion do líquido iônico.

- Utilizando apenas IV em pastilha de KBr é difícil identificar inequivocamente qual líquido iônico foi imobilizado. Usualmente apenas as bandas de vibração do ânion e do suporte dominam o espectro.
- Os resultados de DRX dos catalisadores da Estratégia 1 apresentaram apenas o perfil de difração relativo aos suportes, não havendo evidências de picos relativos às NPs de Pd e ou Pt na superfície dos suportes. Nos catalisadores da Estratégia 3, os difratogramas dos catalisadores de Pd indicam a presença de PdO e Pd (0) com partículas de 28 e 30 nm, respectivamente.
- Os valores médios de NPs de Pd e Pt obtidas por MET, para os catalisadores obtidos da Estratégia 1, por impregnação ao ponto úmido, mostram partículas com tamanhos semelhantes independente da presença de líquido iônico imobilizado. Apenas para a amostra de Pd suportado em sílica-alumina contendo NTf₂ foi observada uma distribuição com NPs de tamanho médio superior, da ordem de 13±1 nm, os outros catalisadores ficando em media com valores de 4,5 a 5,4 ±0,3nm.
- A obtenção das NPs no seio da alumina obtida por sol-gel conduziu a formação de NPs maiores.
- Os catalisadores de Pd obtidos pelas estratégias 1 e 3 apresentaram resultados de caracterização por TPR significativamente diferentes, o que dá indícios de que a forma de imobilização do líquido iônico exerce forte influência no modo de interação dos precursores de Pd (0) com o suporte.
- O líquido iônico selecionado para a imobilização exerce influencia nas propriedades do catalisador final evidenciado por TPR, RMN de ¹⁹F e ³¹P, DRX e XPS. Nos catalisadores de Pd suportados em alumina e sílica-alumina, a imobilização de líquido iônico contendo os anions BF₄ e PF₆ indicam forte interação das NPs com o suporte.

5.8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Cassol, C. C.; Ebeling, G.; Ferrera, B.; Dupont, J., *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 243.
2. Yasaka, Y.; Wakai, C.; Matubayasi, N.; Nakahara, M., *Anal. Chem.* **2009**, *81*, 400.
3. Bankmann, D.; Giernoth, R., *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **2007**, *51*, 63.
4. Ananikov, V. P., *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 418.
5. Lin, S. T.; Ding, M. F.; Chang, C. W.; Lue, S. S., *Tetrahedron* **2004**, *60*, 9441.
6. Dupont, J.; Suarez, P. A. Z.; Souza, R. F. d.; Burrow, R. A.; Kintzinger, J. P., *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 2377.
7. Noack, K.; Schulz, P. S.; Paape, N.; Kiefer, J.; Wasserscheid, P.; Leipertz, A., *PCCP* **2010**, *12*, 14153.
8. Childress, S. R. The synthesis and spectroscopic characterization of bis(acetylacetonato) palladium (II) phosphine complexes. Texas Tech University, 1989.
9. Gathergood, N.; Garcia, M. T.; Scammells, P. J., *Green Chem.* **2004**, *6*, 166.
10. Freire, M. G.; Neves, C. M. S. S.; Marrucho, I. M.; Coutinho, J. A. P.; Fernandes, A. M., *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 3744.
11. Xu, W.; Wang, L.-M.; Nieman, R. A.; Angell, C. A., *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 11749.
12. van Wüllen, L.; Köster, T. K. J., *Solid State Ionics* **2009**, *180*, 141.
13. Su, B. M.; Zhang, S.; Zhang, Z. C., *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 19510.
14. Jin, H.; O'Hare, B.; Dong, J.; Arzhantsev, S.; Baker, G. A.; Wishart, J. F.; Benesi, A. J.; Maroncelli, M., *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 81.
15. Fox, D. M.; Gilman, J. W.; De Long, H. C.; Trulove, P. C., *J. Chem. Thermodyn.* **2005**, *37*, 900.
16. Tokuda, H.; Hayamizu, K.; Ishii, K.; Susan, M. A. B. H.; Watanabe, M., *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 16593.
17. Ngo, H. L.; LeCompte, K.; Hargens, L.; McEwen, A. B., *Thermochim. Acta* **2000**, 357-358, 97.
18. Valkenburg, M. E. V.; Vaughn, R. L.; Williams, M.; Wilkes, J. S., *Thermochim. Acta* **2005**, *425*, 181.

19. Ohtani, H.; Ishimura, S.; Kumai, M., *Anal. Sci.* **2008**, *24*, 1335.
20. Chowdhury, A.; Thynell, S. T., *Thermochim. Acta* **2006**, *443*, 159.
21. Rey, I.; Johansson, P.; Lindgren, J.; Lassègues, J. C.; Grondin, J.; Servant, L., *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 3249.
22. Talaty, E. R.; Raja, S.; Storhaug, V. J.; Dolle, A.; Carper, W. R., *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 13177.
23. Heimer, N. E.; Del Sesto, R. E.; Meng, Z.; Wilkes, J. S.; Carper, W. R., *J. Mol. Liq.* **2006**, *124*, 84.
24. Dhumal, N. R., *Chem. Phys.* **2007**, *342*, 245.
25. Höfft, O.; Bahr, S.; Kempter, V., *Langmuir* **2008**, *24*, 11562.
26. Buffeteau, T.; Grondin, J.; Danten, Y.; Lassegues, J.-C., *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 7587.
27. Herstedt, M.; Smirnov, M.; Johansson, P.; Chami, M.; Grondin, J.; Servant, L.; Lassègues, J. C., *J. Raman. Spectrosc.* **2005**, *36*, 762.
28. Lassègues, J.-C.; Grondin, J.; Cavagnat, D.; Johansson, P., *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 6419.
29. Chang, H.-C.; Jiang, J.-C.; Liou, Y.-C.; Hung, C.-H.; Lai, T.-Y.; Lin, S. H., *Anal. Sci.* **2008**, *24*, 1305.
30. Danten, Y.; Cabaço, M. I.; Besnard, M., *J. Mol. Liq.* **2010**, *153*, 57.
31. Diblitz, K.; Feldbaum, T.; Ludemann, T., *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1998**, *113*, 599.
32. Santos, P. S.; Santos, H. S.; Toledo, S. P., *Mater. Res.* **2000**, *3*, 104.
33. Tettenhorst, R.; Hofmann, D. A., *Clays Clay Miner.* **1980**, *28*, 373.
34. Paglia, G. Determination of the structure of γ -alumina using empirical and first principle calculations combined with supporting experiments. Curtin University of Technology, Australia, 2004.
35. Thomas, J. M.; Thomas, W. J., The significance of pore structure and surface area in heterogeneous catalysis. In *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH, Ed. Weinheim, 1997; pp 257.

36. Rouquerol, F.; Rouquerol, J.; Sing, K., Adsorption by Metal Oxides. In *Adsorption by Powders and Porous Solids*, Academic Press: London, 1999; pp 287.
37. Digne, M.; Revel, R.; Boualleg, M.; Chiche, D.; Rebours, B.; Moreaud, M.; Celse, B.; Chanéac, C.; Jolivet, J. P., *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2010**, Volume 175, 127.
38. Trombetta, M.; Busca, G.; Willey, R. J., *J. Colloid Interface Sci.* **1997**, 190, 416.
39. Colomban, P., *Journal of Materials Science* **1989**, 24, 3002.
40. Music, S.; Dragcevic, Đ.; Popovic, S., *Mater. Lett.* **1999**, 40, 269.
41. Ferraz, S. G. d. A. A influência da acidez do suporte de catalisadores Ni-Mo sobre a atividade da reação de hidrogenação de aromáticos e abertura de ciclo naftênico. Mestrado, UERJ, Rio de Janeiro, 2007.
42. Nassreddine, S.; Casu, S.; Zotin, J. L.; Geantet, C.; Piccolo, L., *Catalysis Science & Technology* **2011**, 1, 408.
43. Rajagopal, S.; Marzari, J. A.; Miranda, R., *J. Catal.* **1995**, 151, 192.
44. Yurdakoç, M.; Akçay, M.; Tonbul, Y.; Yurdakoç, K., *Turkish Journal of Chemistry* **1999**, 23, 319.
45. Martín-Luengo, M. A.; Yates, M.; Domingo, M. J. M.; Casal, B.; Iglesias, M.; Esteban, M.; Ruiz-Hitzky, E., *Appl. Catal., B* **2008**, 81, 218.
46. Gambatesa, A. Nuovi catalizzatori per l'idrogenazione, l'idrogenolisi/ring-opening di composti aromatici policiclici. Università di Bologna, Bologna, 2009.
47. Rodriguez-Perez, L.; Coppel, Y.; Favier, I.; Teuma, E.; Serp, P.; Gomez, M., *Dalton Trans.* **2010**, 39, 7565.
48. Scholz, G.; Brehme, S.; Balski, M.; König, R.; Kemnitz, E., *Solid State Sciences* **2010**, 12, 1500.
49. Hayamizu, K.; Tsuzuki, S.; Seki, S., *J. Phys. Chem. A* **2008**, 112, 12027.
50. Fischer, L.; Harle, V.; Kasztelan, S.; d'Espinose de la Caillerie, J. B., *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **2000**, 16, 85.
51. Bernardi, F.; Alves, M. C. M.; Traverse, A.; Silva, D. O.; Scheeren, C. W.; Dupont, J.; Morais, J., *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 3909.

52. Karhu, H.; Kalantar, A.; Väyrynen, I. J.; Salmi, T.; Murzin, D. Y., *Appl. Catal., A* **2003**, 247, 283.
53. Ivanova, A. S.; Slavinskaya, E. M.; Gulyaev, R. V.; Zaikovskii, V. I.; Stonkus, O. A.; Danilova, I. G.; Plyasova, L. M.; Polukhina, I. A.; Boronin, A. I., *Applied Catalysis B: Environmental* **2010**, 97, 57.
54. Venkatesan, R.; Pechtl, M. H. G.; Scholten, J. D.; Pezzi, R. P.; Machado, G.; Dupont, J., *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 3030.
55. Shigeyasu, M.; Murayama, H.; Tanaka, H., *Chem. Phys. Lett.* **2008**, 463, 373.
56. Earle, M. J.; Esperanca, J. M. S. S.; Gilea, M. A.; Canongia Lopes, J. N.; Rebelo, L. P. N.; Magee, J. W.; Seddon, K. R.; Widegren, J. A., *Nature* **2006**, 439, 831.
57. Taylor, A. W.; Lovelock, K. R. J.; Deyko, A.; Licence, P.; Jones, R. G., *PCCP* **2010**, 12, 1772.
58. Widegren, J. A.; Wang, Y.-M.; Henderson, W. A.; Magee, J. W., *J. Phys. Chem. B* **2007**, 111, 8959.
59. Fonseca, G. S.; Machado, G.; Teixeira, S. R.; Fecher, G. H.; Morais, J.; Alves, M. C. M.; Dupont, J., *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, 301, 193.
60. Sobota, M.; Schmid, M.; Happel, M.; Amende, M.; Maier, F.; Steinrueck, H.-P.; Paape, N.; Wasserscheid, P.; Laurin, M.; Gottfried, J. M.; Libuda, J., *PCCP* **2010**, 12, 10610.
61. Sobota, M.; Nikiforidis, I.; Hieringer, W.; Paape, N.; Happel, M.; Steinrück, H.-P.; Görling, A.; Wasserscheid, P.; Laurin, M.; Libuda, J., *Langmuir* **2010**, 26, 7199.
62. Nag, N. K., *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 5945.
63. Chandra Shekar, S.; Krishna Murthy, J.; Kanta Rao, P.; Rama Rao, K. S., *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, 191, 45.
64. Navarro, R. M.; Pawelec, B.; Trejo, J. M.; Mariscal, R.; Fierro, J. L. G., *J. Catal.* **2000**, 189, 184.
65. Sales, E. A.; Jove, J.; de Jesus Mendes, M.; Bozon-Verduraz, F., *J. Catal.* **2000**, 195, 88.
66. Zheng, J.; Guo, M.; Song, C., *Fuel Process. Technol.* **2008**, 89, 467.
67. Sangeetha, P.; Seetharamulu, P.; Shanthi, K.; Narayanan, S.; Rao, K. S. R., *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, 273, 244.

-
68. Tonetto, G. M.; Damiani, D. E., *Int. J. Chem. Reactor Eng.* **2004**, 2, 18.
 69. Pellegrini, R.; Leofanti, G.; Agostini, G.; Bertinetti, L.; Bertarione, S.; Groppo, E.; Zecchina, A.; Lamberti, C., *J. Catal.* **2009**, 267, 40.
 70. Nag, N. K., *Catal. Lett.* **1994**, 24, 37.
 71. Núñez, S.; Escobar, J.; Vázquez, A.; Reyes, J. A. d. l.; Hernández-Barrera, M., *Mater. Chem. Phys.* **2011**, 126, 237.
 72. de Resende, N. S.; Eon, J.-G.; Schmal, M., *J. Catal.* **1999**, 183, 6.
 73. Gaspar, A. B.; dos Santos, G. R.; de Souza Costa, R.; da Silva, M. A. P., *Catalysis Today* **2008**, 133-135, 400.
 74. Gaspar, A. B.; dos Santos, G. R.; de Souza Costa, R.; da Silva, M. A. P., *Catal. Today* **2008**, 133-135, 400.
 75. Neto, B. A. D.; Santos, L. S.; Nachtigall, F. M.; Eberlin, M. N.; Dupont, J., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 7251.
 76. Ohtani H; Ishimura S; M., K., *Anal Sci.* **2008**, 24, 1335.
 77. Tolstogousov, A.; Bardi, U.; Nishikawa, O.; Taniguchi, M., *Int. J. Mass spectrom.* **2009**, 281, 37.
 78. Agostini, G.; Pellegrini, R.; Leofanti, G.; Bertinetti, L.; Bertarione, S.; Groppo, E.; Zecchina, A.; Lamberti, C., *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 10485.
 79. Hirsimäki, M.; Junell, P.; Valden, M.; Eichler, A., *Chem. Phys. Lett.* **2003**, 370, 247.
 80. Awad, W. H.; Gilman, J. W.; Nyden, M.; Harris Jr, R. H.; Sutto, T. E.; Callahan, J.; Trulove, P. C.; DeLong, H. C.; Fox, D. M., *Thermochim. Acta* **2004**, 409, 3.
 81. Brenna, S.; Posset, T.; Furrer, J.; Blümel, J., *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 2880.
 82. Valkenberg, M. H.; deCastro, C.; Hölderich, W. F., *Top. Catal.* **2001**, 14, 139.
 83. Wang, Q.; Baker, G. A.; Baker, S. N.; Colón, L. A., *Analyst* **2006**, 131, 1000.
 84. Sahoo, S.; Kumar, P.; Lefebvre, F.; Halligudi, S. B., *Appl. Catal., A* **2009**, 354, 17.
 85. Yamaguchi, K.; Yoshida, C.; Uchida, S.; Mizuno, N., *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 127, 530.
 86. Néouze, M.-A.; Bideau, J. L.; Gaveau, P.; Bellayer, S.; Vioux, A., *Chem. Mater.* **2006**, 18, 3931.

-
87. Litschauer, M.; Peterlik, H.; Néouze, M.-A., *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 6547.
 88. Rinaldi, R.; Schuchardt, U., *J. Catal.* **2005**, *236*, 335.
 89. Dupont, J.; Scholten, J. D., *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1780.
 90. Silverstein, R. M.; Webster, F. X.; Kiemle, D. J., *Spectrometric identification of organic compounds*. 7a. ed.; John Wiley: 2005.
 91. Kosmulski, M.; Gustafsson, J.; Rosenholm, J. B., *Thermochim. Acta* **2004**, *412*, 47.
 92. Lemus, J.; Palomar, J.; Gilarranz, M. A.; Rodriguez, J. J., *Adsorption* **2011**, *17*, 561.
 93. Blake, D. M.; Moens, L.; Rudnicki, D.; Pilath, H., *Journal of Solar Energy Engineering, Transactions of the ASME* **2006**, *128*, 54.
 94. Rodriguez-Perez, L.; Teuma, E.; Gomez, M.; Serp, P., *Chem. Commun.* **2008**, 4201.

ATIVIDADE CATALÍTICA

6 ATIVIDADE CATALÍTICA

Neste item serão apresentados os resultados de atividade catalítica obtidos para duas moléculas modelo diferentes conforme descrito no Capítulo 4. O objetivo foi verificar se por medidas de atividade catalítica seria possível discriminar entre os diferentes catalisadores contendo líquido iônico imobilizado e auferir as vantagens da estabilização das nanopartículas com estes quando dispersas no seio de materiais mesoporosos.

Além disso, seria interessante verificar se os testes de hidrogenação de alcenos e aromáticos em fase líquida, sob condições brandas de temperatura e pressão, seriam representativos em uma pré-seleção de catalisadores de metal nobre contendo líquido iônico imobilizado conforme as Estratégias apresentadas nos capítulos anteriores.

Segundo os resultados de caracterização dos catalisadores apresentados no Capítulo 5, não foi possível a quantificação de sítios ativos das nanopartículas, que seriam disponíveis para as reações de hidrogenação. Por esta razão, seria inapropriado fazer referência ao TOF (*turnover frequency ou turnover number*) destes catalisadores. Os valores de atividade serão apresentados em função da taxa inicial da reação, considerando uma cinética de primeira ordem para as reações de hidrogenação.

6.1 HIDROGENAÇÃO EM FASE LÍQUIDA

A atividade dos catalisadores neste item se refere à hidrogenação do 1-hexeno em fase líquida, a 70°C e 0,4 MPa de pressão em atmosfera de hidrogênio. A escolha das condições operacionais foi baseada em trabalhos anteriores na hidrogenação de alcenos e aromáticos com nanopartículas de metal nobre¹⁻³ e mais recentemente em catalisador de Rh suportado em sílica contendo líquido iônico imobilizado⁴. A carga da unidade foi composta de 1-hexeno diluído em 2,2,4 trimetil-pentano (ou iso-octano) conforme exemplo na Figura 6-1. Os testes foram conduzidos em reator batelada conforme descrição em 4.7.1.2. Uma vez que as análises de TPR de H₂ e os testes de hidrogenação de tolueno em fase gasosa foram realizados a 300°C, decidiu-se verificar a influência da temperatura de redução na atividade. Para tal foram realizados testes de hidrogenação do 1-hexeno nos catalisadores reduzidos *ex-situ* no TPR de H₂.

Um branco da reação foi realizado sem catalisador no reator e ou apenas com o suporte contendo alumina ou sílica-alumina com líquido iônico imobilizado. Em todos os casos foi observada a isomerização do 1-hexeno para 2 e 3 hexeno, identificados por CG-EM. A distribuição dos produtos da hidrogenação de 1-hexeno em todos os catalisadores apresentou perfil semelhante ao da Figura 6-1, onde, além do n-hexano formado, é possível ver uma pequena fração de produtos de isomerização caracterizados pela presença de 1% de 3-metil-pentano e pequenas quantidades dos isômeros do 1-hexeno.

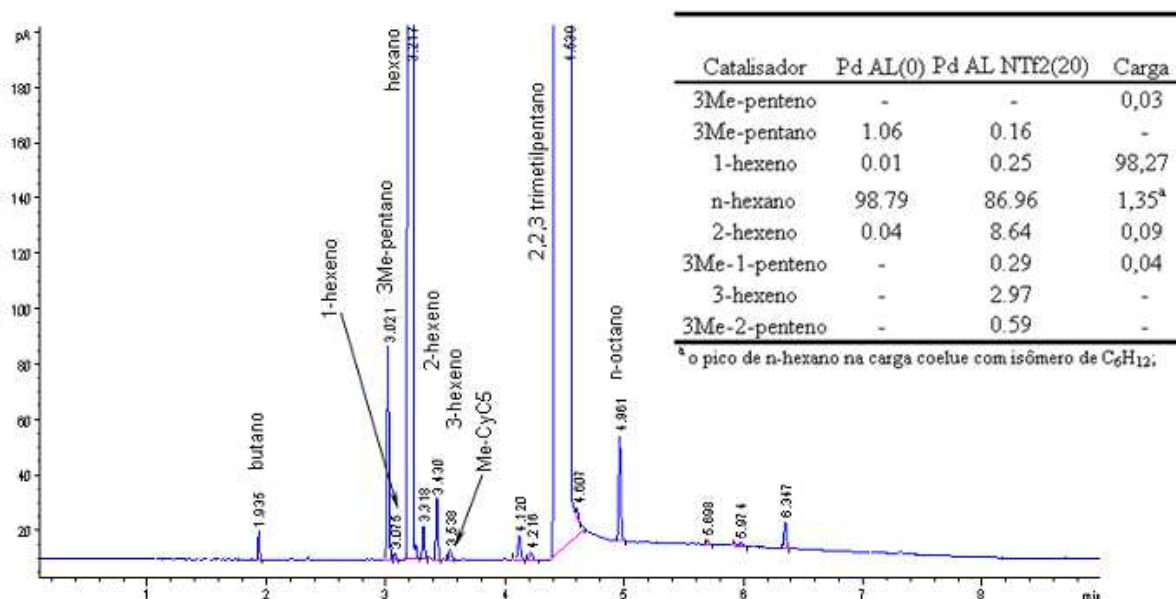


Figura 6-1 Cromatograma típico dos produtos da reação de hidrogenação do 1-hexeno carga, diluído em iso-octano (2,2,4 trimetilpentano).

6.1.1 CATALISADORES de Pd e Pt ESTRATÉGIA1

Na Figura 6-2 são apresentados alguns exemplos das curvas de conversão do 1-hexeno em catalisadores da Estratégia1, por impregnação no equilíbrio com bis(acetilacetato) paládio II. Comparando-se inicialmente os catalisadores que não contém líquido iônico em suas formulações, verifica-se que o suportado em alumina é significativamente mais ativo que o suportado em sílica-alumina, um comportamento contrário ao encontrado na literatura onde se preconiza que a acidez do suporte favorece a atividade de hidrogenação de aromáticos em

catalisadores à base de metal nobre⁵⁻⁹. Por outro lado, quando PdCl₂ é utilizado como precursor para impregnação ao ponto úmido (Tabela 6-2 e Figura 6-3), observa-se uma inversão neste comportamento e o catalisador suportado em sílica-alumina é mais ativo que o de alumina. Com base nos resultados de TPR-EM, há evidências de que a baixa temperatura de redução utilizada nestes testes em fase líquida, embora permita a obtenção de nanopartículas de Pd reduzidas, pois uma fração importante da redução ocorre à temperatura ambiente, não seria suficiente para eliminar os resíduos de acetilacetonato da superfície do catalisador. Este pode ser o motivo do aumento de atividade do catalisador Pd Al(O)₃₀₀, pré-reduzido a 300 °C, que apresentou um significativo aumento de atividade quando comparado com o mesmo catalisador reduzido a 70 °C. Neste grupo, apenas o catalisador de Pd contendo [bmim][PF₆] imobilizado na alumina apresentou aumento da atividade após a redução a 300°C.

Os catalisadores contendo líquido iônico apresentaram, sistematicamente, menores atividades que o catalisador de referência preparado com o mesmo suporte e sem líquido iônico. Isto, junto com o fato de que não é possível estabelecer uma correlação clara entre a natureza do LI e a atividade do catalisador, seria uma evidência de que o líquido iônico presente nos poros do catalisador e/ou interagindo com a superfície das partículas metálicas, dificulta o acesso do reagente aos sítios catalíticos. Em alguns casos, a redução em temperatura mais elevada permite uma melhor atividade do catalisador, provavelmente ocasionada pela degradação de parte do LI e maior exposição das partículas de Pd. Cabe lembrar que, segundo alguns autores, mesmo após a degradação do líquido iônico, seus fragmentos (tanto do cátion como do ânion) podem continuar fortemente ligados à superfície das partículas metálicas¹⁰.

De acordo com os resultados de cromatografia do produto final (obtida após a estabilização do consumo de hidrogênio no reator), a presença de LI pode induzir a formação de isômeros do 1-hexeno que não são posteriormente hidrogenados. Como no caso da atividade, não é possível estabelecer uma correlação entre o tipo de ânion empregado e a seletividade, mas a quantidade de LI presente no sólido parece contribuir para esta reação paralela. A variação na quantidade de líquido iônico de 9 para 20% teórico de NTf₂ não alterou a taxa de reação observadas para estes catalisadores. No caso dos catalisadores suportados em sílica-alumina, o aumento de 20 para 27% de líquido iônico, contendo o ânion NTf₂, mostrou alguma diferença em atividade, contudo a conversão a n-hexano não foi completa.

Os catalisadores de Pt (Figura 6-4 e Tabela 6-3) obtidos por impregnação ao ponto úmido foram muito mais ativos do que os catalisadores de Pd, por este motivo foi utilizado uma razão molar de 1-hexeno/metal maior, a fim de permitir diferenciar os catalisadores. Nas condições

testadas, os catalisadores de Pt suportados em alumina e sílica-alumina apresentaram atividade semelhante, enquanto seus pares contendo líquido iônico imobilizado mostraram aumento de atividade com a mudança para um suporte mais ácido, ainda que, como nos catalisadores de Pd, também, estes tenham apresentado atividade inferior aos catalisadores de Pt sem líquido iônico.

Tabela 6-1 Atividade dos catalisadores de Pd obtidos segundo a Estratégia 1 por adsorção no equilíbrio, sobre alumina e sílica-alumina, contendo líquido iônico imobilizado.

Catalisador	r_{C_6}	Conversão	Rendimento
	($s^{-1} \cdot mol.L^{-1}$)	(%)	(%)
		1-C ₆ ⁼	n-C ₆
Pd AL (0)	0,204	99,9	98,7
Pd AL (0) ₃₀₀	0,373	99,9	98,9
Pd AL NTf ₂ (9)	0,050	100,0	97,1
Pd AL NTf ₂ (20)	0,046	99,4	63,0
Pd AL BF ₄ (20)	0,058	99,1	60,7
Pd AL PF ₆ (20)	0,061	99,5	71,0
Pd AL PF ₆ (20) ₃₀₀	0,102	100,0	98,6
Pd SA (0)	0,119	100,0	98,4
Pd SA BF ₄ (20)	0,051	99,4	60,6
Pd SA PF ₆ (20)	0,037	100,0	98,5
Pd SA PF ₆ (20) ₃₀₀	0,031	99,9	98,3
Pd SA NTf ₂ (20)	0,025	99,8	97,7
Pd SA NTf ₂ (27)	0,047	99,4	60,6

O cátion do líquido iônico foi sempre o bmim, variando apenas o ânion. Nos catalisadores de Pd suportados a presença do líquido iônico é indicada pelo ânion, sendo o valor entre parênteses o teor % em massa relativo ao suporte. O subíndice 300 denota a amostra reduzida a 300°C no TPR de H₂; Reação de hidrogenação do 1-hexeno, a 70°C, 0,4 MPa de pressão de H₂, relação molar [1-C₆] / [Me(0)] ≈ 2900 e CC₆⁼ de 0,6 mol/L.

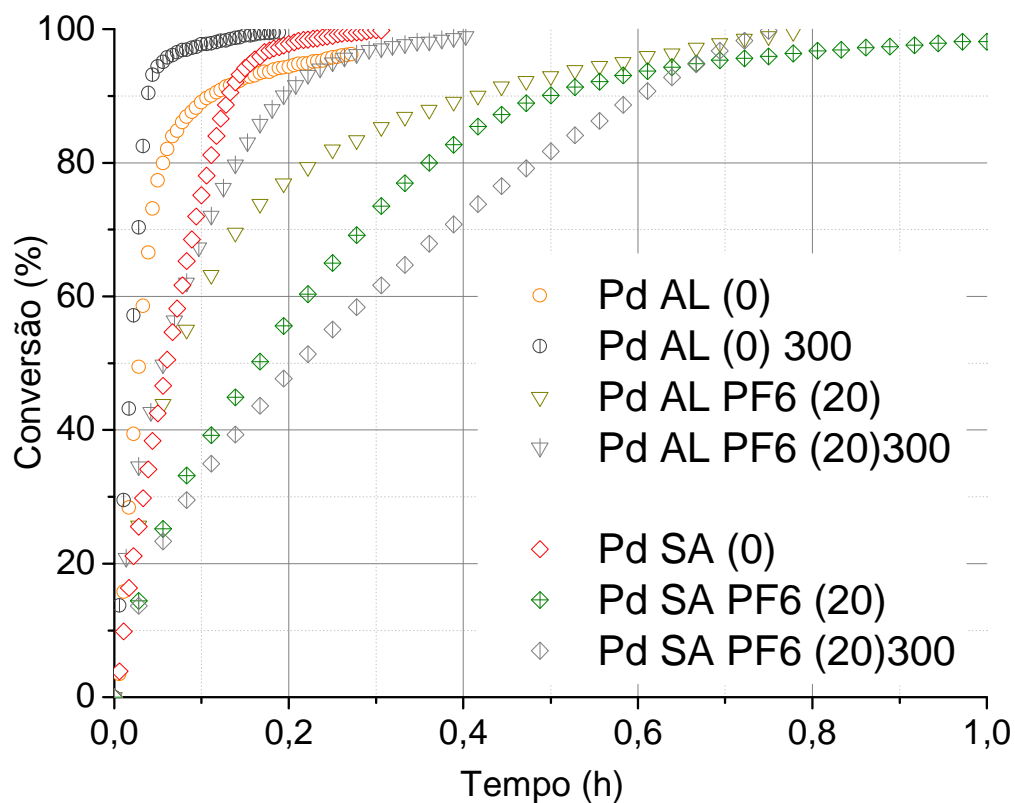


Figura 6-2 Curvas de % de conversão de 1-hexeno dos catalisadores de Pd/alumina e Pd/sílica-alumina contendo líquido iônico imobilizado. Estratégia 1 por adsorção no equilíbrio de Pd(acac)₂. Temperatura dos testes 70°C, pressão de 0,4 MPa, razão molar ([1-hexeno]/[Pd]) de 2900.

Tabela 6-2 Atividade dos catalisadores de Pd obtidos segundo a Estratégia 1 por impregnação ao ponto úmido de PdCl₂, sobre alumina e sílica-alumina, contendo líquido iônico imobilizado.

Catalisador	r_{C_6} (mol.L ⁻¹ s ⁻¹ .)	Conversão	
		1-C ₆ ⁼ (%)	n-C ₆ (%)
Pd AL (0)	0,098	100,0	98,8
Pd AL NTf2 (20)	0,025	99,7	83,4
Pd AL NTf2 (20) _{rep}	0,027	99,7	84,8
Pd SA (0)	0,188	100,0	98,8
Pd SA NTf2 (20)	0,052	100,0	98,7

Reação de hidrogenação do 1-hexeno, a 70°C, 0,4 MPa de pressão de H₂, relação molar [1-C₆]/[Me(0)] ≈ 3100 e C_{C₆} de 0,6 mol/L. O cátion do líquido iônico foi sempre o bmim, variando apenas o ânion. Nos catalisadores de Pd suportados a presença do líquido iônico é indicada pelo ânion, sendo o valor entre parênteses o teor % em massa relativo ao suporte.

O subíndice *rep* significa repetição, duplicata realizada para confirmação dos resultados deste catalisador;

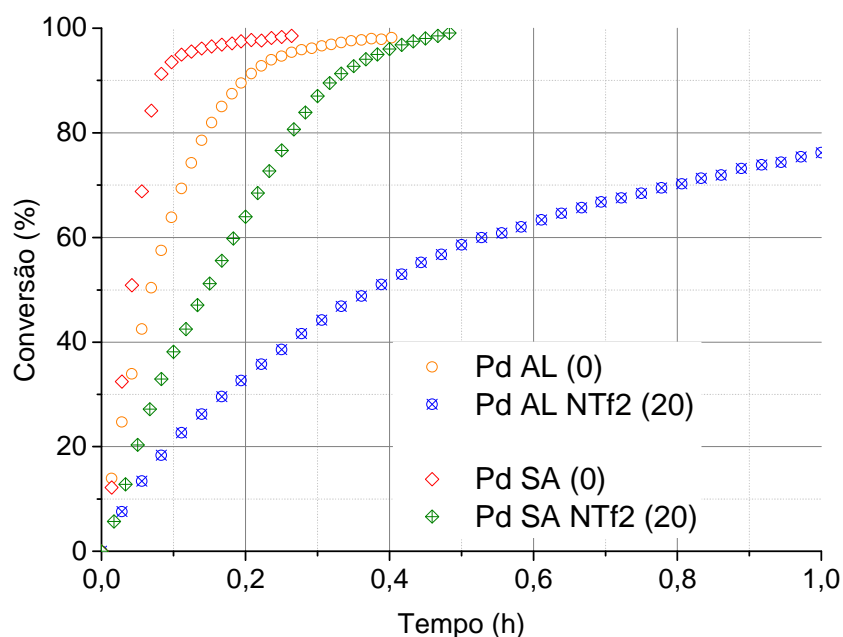


Figura 6-3 Curvas de % de conversão de 1-hexeno dos catalisadores de Pd/alumina e Pd/sílica-alumina contendo líquido iônico imobilizado. Estratégia 1 por impregnação ao ponto úmido de PdCl₂. Temperatura dos testes 70°C, pressão de 0,4 MPa, razão molar ([1-hexeno]/[Pd]) de 3100.

Tabela 6-3 Atividade dos catalisadores de Pt obtidos segundo a Estratégia 1 por impregnação ao ponto úmido de $H_2(PtCl_6).6H_2O$, sobre alumina e sílica-alumina, contendo líquido iônico imobilizado.

Catalisador	r_{C_6} ($s^{-1}.mol.L^{-1}$)	Conversão	
		1-C ₆ ⁼ (%)	n-C ₆ (%)
Pt AL (0)	0,215	99,9	98,7
Pt AL NTf2 (20)	0,061	99,7	84,2
Pt SA (0)	0,194	100,0	97,2
Pt SA NTf2 (20)	0,155	99,9	97,4

Reação de hidrogenação do 1-hexeno, a 70°C, 0,4 MPa de pressão de H_2 , relação molar [1-C6]/[Me(0)] \approx 10.000 e $C_{C_6=}$ de 0,6 mol/L.

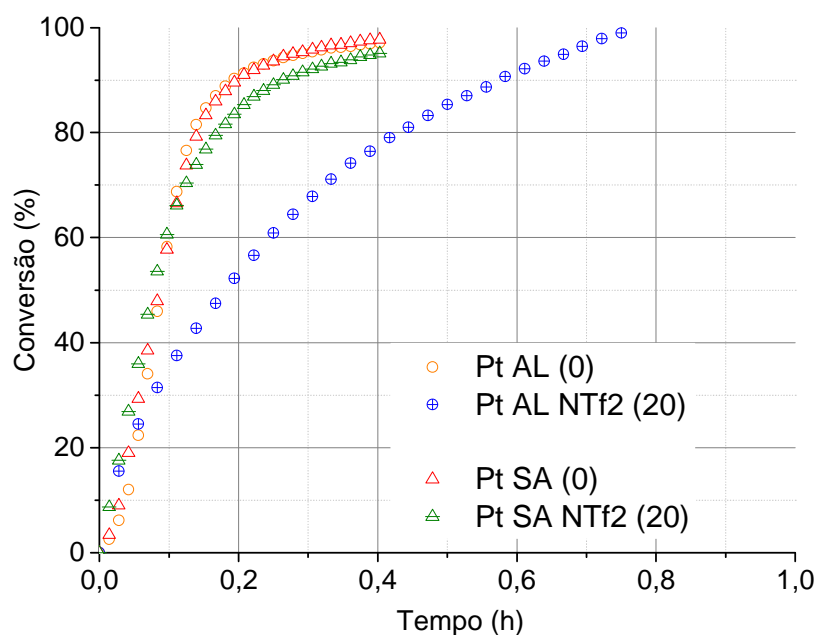


Figura 6-4 Curvas de % de conversão de 1-hexeno dos catalisadores de Pt/alumina e Pt/sílica-alumina contendo líquido iônico imobilizado. Estratégia 1 por impregnação ao ponto úmido de $H_2(PtCl_6).6H_2O$. Temperatura dos testes 70°C, pressão de 0,4 MPa, razão molar ([1-hexeno]/[Pd]) de 10.000.

6.1.2 CATALISADORES de Rh - ESTRATÉGIA2

Neste item, os testes foram focados no Rh (0) obtido pela redução do RhCl_3 na superfície de alumina contendo líquido iônico ancorado conforme item 4.4.5. Neste grupo, foram avaliados quatro catalisadores diferentes, em C1 e C2 o ânion do líquido iônico é o cloreto e em C3 e C4 o ânion do líquido iônico foi trocado para NTf2 (ver descrição em 4.4.3). Nestas duplas o grupamento alquila na posição 1 do anel imidazólio pode ser uma metila (C1 e C3) ou uma butila (C2 e C4).

Assim como os catalisadores de Pt, os catalisadores de Rh apresentaram atividade elevada quando utilizada uma razão molar substrato/metálico de 3000, não permitindo estabelecer diferenças entre as diferentes composições do líquido iônico ancorado.

Utilizando uma razão molar substrato/metálico de 9.500 observa-se que os catalisadores contendo o ânion cloreto apresentaram uma taxa inicial maior que os catalisadores de Rh contendo o ânion NTf2 na hidrogenação de 1-hexeno (Tabela 6-4 e Figura 6-5). Enquanto isso, as taxas relativas aos catalisadores contendo a metila na posição 1 do anel imidazólio foram mais ativas que os catalisadores contendo grupamento butila nesta posição (C2 e C4).

Testes adicionais de hidrogenação de compostos aromáticos neste reator não se mostraram adequados. Como será apresentado a seguir, a hidrogenação de aromáticos como, benzeno e tolueno, nas condições operacionais selecionadas demandam longos tempos. Nestas condições, a agitação do reator com a utilização de barra magnética conduziu a maceração do catalisador pelo excesso de atrito com a superfície de aço do reator. No reator de Fisher-Porter o reator de vidro com o fundo curvo minimiza este efeito.

Tabela 6-4 Atividade dos catalisadores de Rh obtidos segundo a Estratégia 2 com RhCl_3 sobre alumina, contendo líquido iônico imobilizado por ancoragem do cátion.

Nome	Catalisador	r	Conversão	Rendimento
		($\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	(%)	(%)
			1-C ₆	n-C ₆
C1	Rh AL [mp _{Si} im][Cl] (20)	0,488	98,5	95,7
C2	Rh AL [bp _{Si} im][Cl] (20)	0,369	99,8	97,7
C3	Rh AL [mp _{Si} im][NTf2] (50)	0,343	99,9	97,3
C4	Rh AL [bp _{Si} im][NTf2] (20)	0,211	100,0	98,5

Reação de hidrogenação do 1-hexeno, a 70°C, 0,4 MPa de pressão de H₂, relação molar [1-C₆]/[Me(0)] ≈ 9.500e C_{C6=} de 0,6 mol/L.

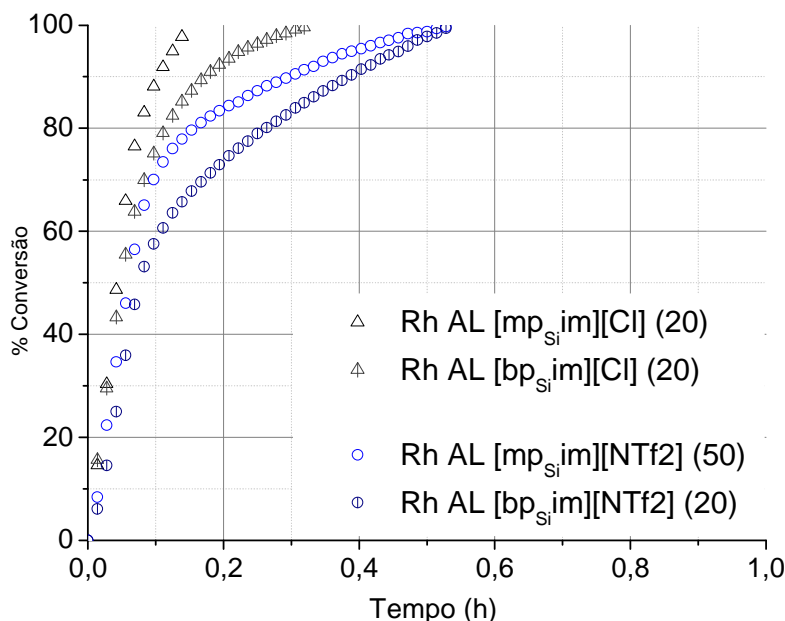


Figura 6-5 Curvas de % de conversão de 1-hexeno dos catalisadores de Rh/alumina contendo líquido iônico ancorado no suporte conforme Estratégia 2, por impregnação ao ponto úmido de RhCl₃. Temperatura dos testes 70°C, pressão de 0,4 MPa, razão molar ([1-hexeno]/[Pd]) de 9.500.

6.1.2.1 REATOR de FISHER-PORTER

O primeiro teste deste item teve como objetivo verificar a atividade de nanopartículas de Rh(0) obtidas no seio de líquido iônico e logo transferidas para o suporte de alumina (ver item 4.4.4). Trabalhos anteriores, que indicavam um bom controle do tamanho das nanopartículas, tornaram a proposta atrativa para a obtenção destas na superfície dos poros do suporte. Contudo, como pode ser visto pelos resultados da Tabela 6-5 os catalisadores apresentaram conversão incompleta quando testados na hidrogenação do benzeno com uma razão molar substrato/Rh de 5.000. Além disso, até no aspecto visual alguns dos catalisadores não apresentavam homogeneidade, mostrando pontos mais claros na superfície do suporte. Por esta razão os catalisadores B2 e B4 foram descartados. Em B2 e B4 o cátion imidazol, ancorado na superfície da alumina, contém grupamento butila no lugar da metila o que pode ter atuado impedindo a dispersão das nanopartículas. Por esta razão, esta rota de imobilização foi descontinuada neste estudo.

Os catalisadores de Rh C1, C2, C3 e C4 já mencionados no item anterior foram testados na reação de hidrogenação do benzeno, para uma razão molar substrato/Rh de 5.000. Observa-se nos resultados da Tabela 6-6 que os catalisadores contendo líquido iônico ancorado apresentaram atividade muito próxima a do catalisador de Rh/alumina sem líquido iônico (C0). Novamente, assim como mostrado nos testes de hidrogenação do 1-hexeno em fase líquida os catalisadores contendo ânion cloreto (C1 e C2) foram mais ativos que seus pares contendo NTf₂ (C3 e C4). A substituição da metila por butila no anel imidazólio promoveu diminuição da atividade inicial observada (Figura 6-6).

Para o catalisador C3 contendo líquido iônico com ânion NTf₂ e metila na posição 1 do anel imidazólio foram conduzidos testes de recarga com reutilização do catalisador e pode-se observar pelos valores na Tabela 6-7 ou no aspecto visual na Figura 6-7 que após a terceira recarga o catalisador perdeu grande parte da sua atividade. Esta perda acentuada pode estar relacionada a fatores mecânicos semelhantes aos descritos para o reator de aço ou ao bloqueio de poros menores com material carbonáceo oriundo dos testes anteriores e não removido completamente durante o pré-tratamento.

Tabela 6-5 Conversão catalítica para os testes de hidrogenação do benzeno a 75°C, 0,4 MPa de pressão de H₂. Nanopartículas de Rh(0) obtidas em líquido iônico e redispersas com líquido iônico sobre a superfície da alumina comercial AL(0).

Catalisador	Líquido iônico	Rh (%)	[B]/[Rh] mol/mol	Conversão (%)	Tempo (h)
	ancorado Radical/ânion				
B1	Metila e Cl ⁻	0,95	1000	100	12,0
B1	Metila e Cl ⁻	0,95	5000	26,4	22,5
B3	Metila e NTf ₂ ⁻	0,95	1000	100	5,5
B3	Metila e NTf ₂ ⁻	0,95	5000	31,5	25,0

Tabela 6-6 Atividade dos catalisadores de Rh obtidos segundo a Estratégia 2 com RhCl₃ sobre alumina, contendo líquido iônico imobilizado por ancoragem do cátion.

Catalisador	[Benzeno]/[Rh] (mol/mol)	$k \cdot 10^5$ (s ⁻¹)	Tempo (h)
C0 Rh/AL (0)	5000	4,23	6,6
C1 Rh/AL [mp _{Si} im][Cl]	5000	4,39	6,3
C2 Rh/AL [bp _{Si} im][Cl]	5000	3,63	7,5
C3 Rh/AL [mp _{Si} im][NTf ₂]	5000	3,13	9,2
C4 Rh/AL [bp _{Si} im][NTf ₂]	5000	3,35	8,4

Reação de hidrogenação do benzeno, a 75°C, 0,4 MPa de pressão de H₂, relação molar [Benzeno]/[Me(0)] = 5.000

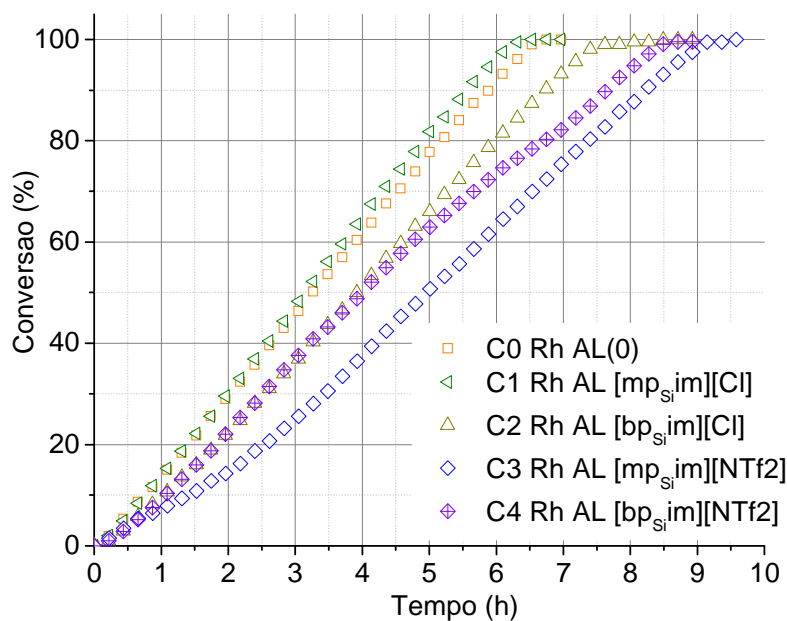


Figura 6-6 Curvas de % de conversão em função do tempo na hidrogenação do benzeno do catalisador de Rh/alumina contendo líquido iônico ancorado, obtido pela redução *in situ* do RhCl₃. Condições reacionais: 75°C, 0,4 MPa de H₂, razão substrato/metal de 5.000 (mol/mol).

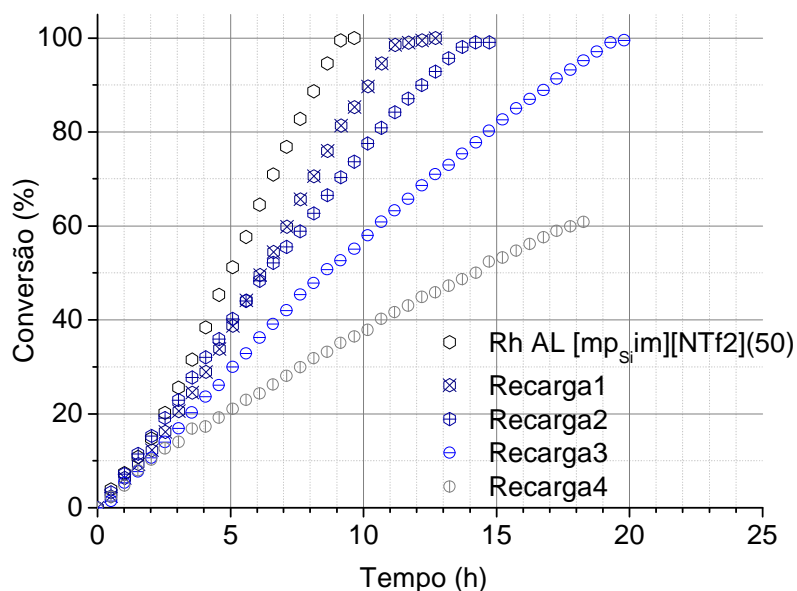


Figura 6-7 Curvas de % de conversão em função do tempo na hidrogenação do benzeno do catalisador de Rh/alumina (C4) contendo líquido iônico ancorado. Condições reacionais: 75°C, 0,4 MPa de H₂, razão substrato/metal de 5000 (mol/mol). Decaimento da atividade do catalisador utilizado sucessivas vezes com nova carga de benzeno.

Tabela 6-7 Atividade das recargas para o catalisador de Rh C3, obtidos segundo a Estratégia 2 com RhCl_3 sobre alumina, contendo líquido iônico imobilizado por ancoragem do cátion.

Catalisador	$k \cdot 10^5$ (s^{-1})	Tempo (h)	Conversão (%)
C3	3,19	9,2	100
Recarga1	2,50	11,4	100
Recarga2	1,97	14,1	100
Recarga3	1,43	19	100
Recarga4	0,90	18,3	60,8

Reação de hidrogenação do benzeno a 75°C, 0,4 MPa de pressão de H_2 , relação molar [Benzeno]/[Me(0)] = 5.000.

6.1.3 CATALISADORES de Pd - ESTRATÉGIA3

Os catalisadores de Pd em alumina de sol-gel apresentaram conversão completa nas reações de hidrogenação de 1-hexeno e de ciclohexeno (> 99,9%). Como pode ser visto na Tabela 6-8, o catalisador A, sem líquido iônico, e os catalisadores C e D, contendo líquido iônico imobilizado, apresentaram atividades semelhantes na reação de hidrogenação do 1-hexeno. Nestes o $\text{Pd}(\text{acac})_2$ foi adicionado por impregnação ao ponto úmido. Os valores de atividade dos catalisadores A e de Pd AL (0) (Tabela 6-1), ambos sem líquido iônico, foram semelhantes, embora em suportes de alumina diferentes.

Nos catalisadores E e G, onde o $\text{Pd}(\text{acac})_2$ foi adicionado durante a obtenção do gel, a atividade inicial foi inferior. É provável que nestes catalisadores uma parte significativa dos sítios ativos estejam cobertos pela alumina do suporte ou ainda oclusa no interior de poros menores. Na Figura 6-8 a curva do catalisador G foi cortada para permitir a comparação do restante dos catalisadores que apresentaram conversão completa em tempos inferiores a uma hora.

Os catalisadores A e D foram ainda testados na reação de hidrogenação do ciclo-hexeno a ciclo-hexano e apresentaram atividades muito próximas, como observado para a hidrogenação do 1-hexeno (Figura 6-9).

Tabela 6-8 Atividade dos catalisadores de Pd obtidos segundo a Estratégia 3 por alumina de sol-gel, contendo líquido iônico imobilizado.

Catalisador	k (mol.L ⁻¹ .s ⁻¹)	k_{rel}
<i>1-hexeno</i>		
A	0,214	1,0
B	0,104	0,5
C	0,207	1,0
D	0,217	1,0
E	0,100	0,5
G	0,019	0,1
<i>Ciclo-hexeno</i>		
A	0,077	1,0
D	0,085	1,1

Reação de hidrogenação do 1-hexeno e ciclo-hexeno, a 70°C, 0,4 MPa de pressão de H₂, relação molar [1-C₆]/[Me(0)] ≈ 3100 e C_{C₆} de 0,6 mol/L.

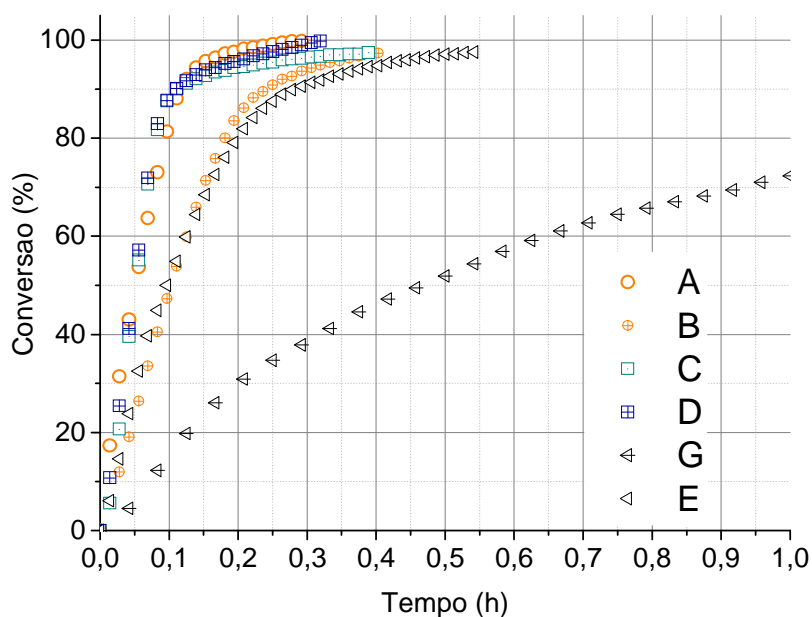


Figura 6-8 Curvas de % de conversão de 1-hexeno dos catalisadores de Pd/alumina de sol-gel contendo líquido iônico imobilizado ([bmim][NTF₂]) conforme Estratégia 3, a partir de Pd(acac)₂ como precursor de Pd. Temperatura dos testes 70°C, pressão de 0,4 MPa, razão molar ([1-hexeno]/[Pd]) de 3100, C_{A0} de 0,63 mol/L.

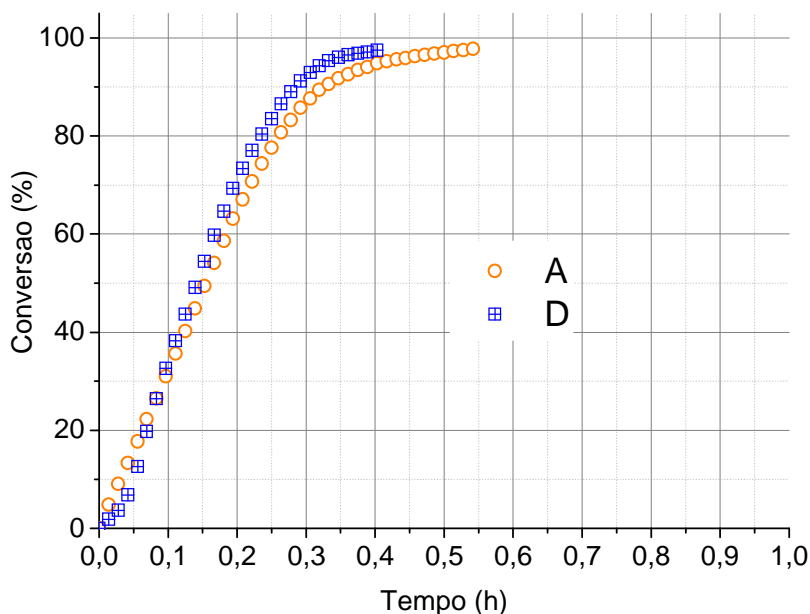


Figura 6-9 Curvas de % de conversão de ciclo-hexeno dos catalisadores de Pd/alumina de sol-gel contendo líquido iônico imobilizado ([bmim][NTF₂]) conforme Estratégia 3, a partir de Pd(acac)₂ como precursor de Pd. Temperatura dos testes 70°C, pressão de 0,4 MPa, razão molar ([1-hexeno]/[Pd]) de 3100, C_{A0} de 0,63 mol/L.

6.2 HIDROGENAÇÃO EM FASE GASOSA

Nas reações de hidrogenação do tolueno em leito fixo para os catalisadores de Pd e Pt suportados foi observada a necessidade de longos períodos de estabilização (3 a 4 dias) para se obter valores estáveis de conversão do tolueno. Na Tabela 6-9 é reapresentado um resumo com as condições operacionais utilizadas nos testes de hidrogenação do tolueno em fase gasosa. Em todos estes testes, o catalisador foi pré-reduzido a 300 °C por 3h, na pressão de 3 MPa.

Em todos os catalisadores testados o produto de hidrogenação para as condições selecionadas foi sempre o metil-cicloexano, não sendo observados produtos de hidrogenação parcial como metil-ciclohexeno, produtos de abertura de anel ou isomerização. A identificação dos componentes de carga e produto foram sempre os mesmos, derivados de subprodutos do solvente n-hexano, que apresenta o 2 e 3-metil-pentano e metil-ciclopentano, e do tolueno que apresenta pequenas quantidades de benzeno, etil-benzeno e xilenos. Os sete principais componentes identificados na carga e no produto totalizam 99,95% do total dos compostos como pode ser observado na Figura 6-10.

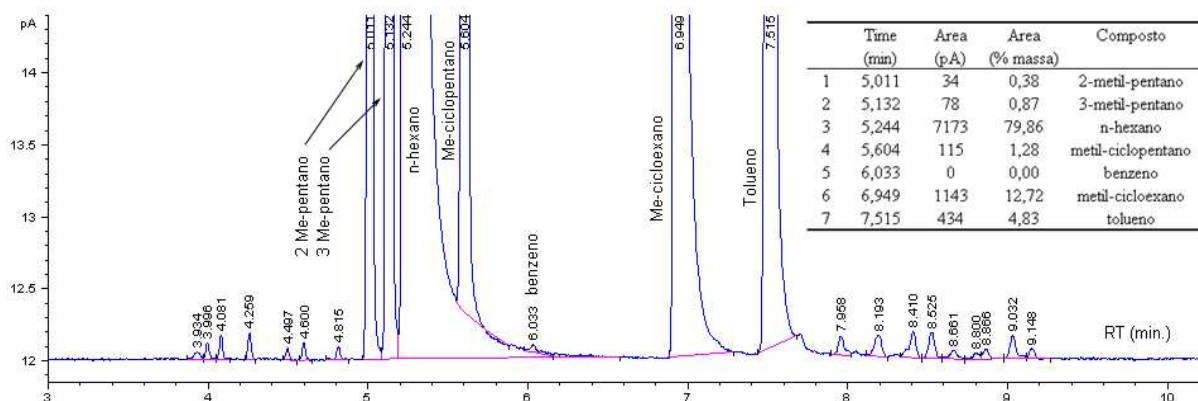


Figura 6-10 Cromatograma típico dos testes de hidrogenação do tolueno em fase gás, produto de reação para o catalisador de Pd AL (0), a temperatura de 230°C, pressão de 3 MPa, F/W_{tolueno} de $1,5 \text{ h}^{-1}$. Os compostos identificados na tabela correspondem a 99,95% da amostra.

Tabela 6-9 Condições operacionais dos testes em fase gasosa.

		Secagem	Redução	Reação
T_{reator}	(°C)	150	300	230
Rampa T	(°C/h)	350	350	
P	(MPa)	1,38	3	3
Q H_2	(mL/h)	3,3	10	10
Q carga	(mL/h)			6,4 – 6,8
Densidade	(g/mL)			0,6865
F/W_{tolueno}	(h^{-1})			1,5 – 1,6
F_{tolueno}	(mol/h)			$7 \cdot 10^{-3}$
Tempo	(h)	0,5	3	
massa catalisador	(g)	0,5		

6.2.1 CATALISADORES de Pd e Pt ESTRATÉGIA I

A fim de facilitar as comparações das atividades dos catalisadores de Pd, uma coluna suplementar foi adicionada apresentando a atividade relativa dos catalisadores em relação à atividade inicial do catalisador de Pd/alumina sem líquido iônico obtido por impregnação ao ponto úmido. Nos catalisadores em que foi possível levantar conversões em várias temperaturas foi calculada a energia de ativação (Figura 6-11), o que permite prever valores de atividade inicial para outras temperaturas.

A atividade dos catalisadores de Pd a 230 °C mostrou influência do método de impregnação e do precursor utilizado (Tabela 6-10). Observando primeiramente os catalisadores de Pd suportados em alumina e sílica-alumina sem líquido iônico fica evidente o efeito do suporte na atividade, como seria esperado. Os dois catalisadores de Pd suportados em sílica-alumina

apresentam atividade superior aos seus homólogos suportados em alumina. Este efeito apontado em trabalhos da literatura é bem conhecido e já foi comentado no Capítulo 2. A maior acidez da sílica-alumina, em particular a presença de sítios ácidos de Bronsted, pode contribuir para a maior atividade de partículas de metais nobres suportados. Contudo, causa alguma estranheza a grande diferença de atividade entre os catalisadores de Pd obtidos a partir de Pd(acac)₂ contra os obtidos a partir de PdCl₂. Infelizmente não há medida do tamanho das nanopartículas do primeiro para comparação.

Inversamente, observa-se que a imobilização de líquido iônico nos catalisadores obtidos a partir de Pd(acac)₂ teve efeito negativo sobre a atividade. E apenas os catalisadores de Pd AL NTf₂ e Pd SA PF₆ apresentaram alguma atividade, embora bem menor que seus pares. Os restantes se mostraram inativos, como foi o caso do catalisador de Pd suportado em sílica-alumina contendo líquido iônico com ânion NTf₂ ou BF₄ imobilizados. E por outro lado, estes resultados foram semelhantes aos resultados de atividade observados em fase líquida para estes catalisadores e sugerem que a presença do líquido iônico promoveu a formação de intermediários não reativos com o Pd(acac)₂ nas reações de hidrogenação. Resultados semelhantes já foram reportados na literatura.

Na atividade dos catalisadores de Pd obtidos por impregnação ao ponto úmido a partir de PdCl₂ observa-se um perfil diferente. O catalisador de Pd suportado em alumina contendo líquido iônico imobilizado (NTf₂) foi três vezes mais ativo do que o catalisador de Pd/alumina. Contudo este efeito não se estendeu para o catalisador suportado em sílica-alumina que apresenta atividade inferior a seu par sem líquido iônico.

Para comparação um catalisador comercial de PtPd suportado em sílica-alumina (BR-242) foi submetido as mesmas condições e apresentou atividade intermediária no conjunto de catalisadores de Pd.

Os catalisadores de Pt apresentaram 100% de conversão nas regiões originalmente selecionadas para os testes com Pd a 230 °C. Foi preciso avaliá-los a temperatura de 110 °C. Nesta temperatura as observações já levantadas para os catalisadores de Pd, são parcialmente válidas. Assim, observa-se que os catalisadores suportados em Pt/sílica-alumina foram mais ativos que seus pares suportados em alumina (Tabela 6-11). Neste conjunto, o catalisador de Pt contendo líquido iônico imobilizado sobre alumina apresentou atividade semelhante ao catalisador sem líquido iônico (Pt AL(0)). Por outro lado, o catalisador contendo líquido iônico imobilizado sobre a sílica-alumina apresentou a maior atividade.

Tabela 6-10 Atividade inicial dos catalisadores de Pd obtidos na Estratégia 1, por impregnação no equilíbrio (ie) e por impregnação ao ponto úmido (ii).

Catalisador	$r \times 10^4$ (mol/g.s)	r_{rel}	E_{ativ} (KJ/mol)
Pd AL (0)ie	33,7	55,9	72,8
Pd AL NTf2 (20)ie	5,3	8,8	60,1
Pd SA (0)ie	50,9	84,4	89,8
Pd SA NTf2 (20)ie	0,1	0,1	125,5
Pd SA PF6 (20)ie	7,0	11,7	58,7
Pd SA BF4 (20)ie	0,03	0,05	119,2
Pd AL (0)ii	0,6	1,0	125,5
Pd AL NTf2 (20)ii	2,0	3,3	119,2
Pd SA (0)ii	12,3	20,4	66,9
Pd SA NTf2 (20)ii	7,9	13,2	38,6
BR242 ^a	1,4	2,3	

Temp. 230°C, P 3MPa, F/W_{tolueno} 1,5

A catalisador comercial de PtPd suportado em sílica-alumina (0,5%Pt/0,3%Pd)

r_{rel} atividade inicial relativa ao catalisador de Pd AL (0)ii.

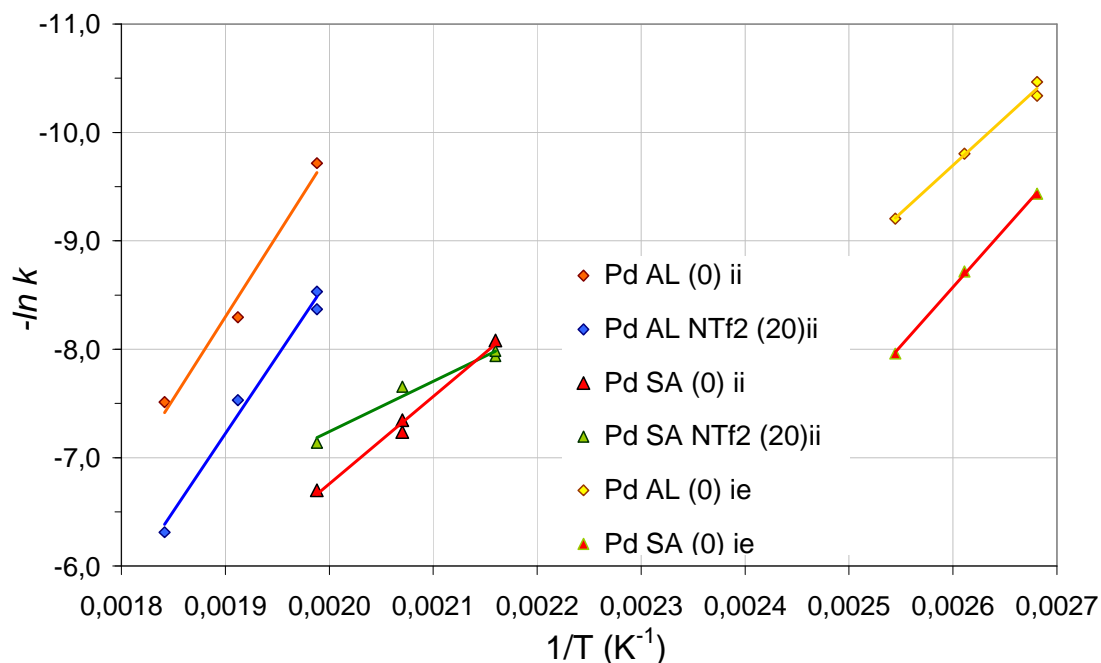


Figura 6-11 Gráficos de Arrhenius para os catalisadores de Pd obtidos segundo a Estratégia 1, impregnados em alumina (AL) e sílica-alumina (SA), por impregnação no equilíbrio (ie) ou por impregnação ao ponto úmido (ii). Reação de hidrogenação do tolueno em fase gasosa, reator de leito fixo, F/W_{tolueno} 1,5 h⁻¹ e pressão 3 MPa.

Tabela 6-11 Atividade inicial dos catalisadores de Pt obtidos segundo a Estratégia 1, por impregnação ao ponto úmido.

Catalisador	$r \times 10^4$ (mol/g.s)	r_{rel}	E_{ativ} (KJ/mol)
Pt AL (0)	0,97	1,0	104,4
Pt AL NTf2 (20)	0,69	0,7	75,1
Pt SA (0)	5,36	5,4	85,7
Pt SA NTf2 (20)	36,9	36,9	181,7

Temp. 110°C, P 3MPa, F/W_{tolueno} 1,5 r_{rel} atividade inicial relativa ao catalisador de Pt AL (0).

6.2.2 CATALISADORES de Pd ESTRATÉGIA 3

As taxas iniciais dos catalisadores de Pd obtidos na Estratégia 3 com alumina de sol-gel, por impregnação ao ponto úmido do Pd(acac)₂ apresentaram valores de atividade catalítica compatíveis com os observados para os catalisadores da Estratégia 1, obtidos por impregnação ao ponto úmido (Tabela 6-10 e Tabela 6-12). Observa-se que o catalisador C obtido a partir do suporte S2 contendo 10% de líquido iônico imobilizado durante o sol-gel apresentou a mesma atividade inicial do catalisador de Pd/alumina de sol-gel. Ao passo que, os catalisadores B e D obtidos por impregnação ao ponto úmido de Pd(acac)₂ com 10% de líquido iônico mostraram atividades muito semelhantes. Portanto, diferente do que havia sido observado nas reações em fase líquida onde os catalisadores pareciam todos muito semelhantes, na hidrogenação do tolueno em fase gasosa, os catalisadores em que o líquido iônico foi adicionado ao Pd(acac)₂ e adicionados por impregnação ao ponto úmido foram duas vezes e meia mais ativos.

Tabela 6-12 Atividade inicial dos catalisadores de Pd obtidos pela Estratégia 3.

Catalisador	$r \times 10^4$ (mol/g.s)	r_{rel}
A	0,59	1,0
B	1,54	2,6
C	0,59	1,0
D	1,60	2,7

Temp. =230°C, 0,3 MPa, F/W_{tolueno}=1,5h⁻¹;

6.3 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

6.3.1 HIDROGENAÇÃO do 1-HEXENO em FASE LÍQUIDA

Os testes de avaliação catalítica em fase líquida foram adequados para uma pré-seleção dos catalisadores. Os resultados indicando valores de atividade muito baixa se repetiram nos testes de avaliação em fase gasosa. Contudo, os resultados observados nos testes em fase líquida para os catalisadores reduzidos *ex situ* a 300°C indicaram que a redução *in situ* a baixa temperatura (70°C) pode não ser completa para a redução de catalisadores suportados em sólidos porosos, diferentemente dos testes de redução de nanopartículas não suportadas. Isto pode explicar algumas das diferenças observadas para os catalisadores mais ativos contendo líquido iônico imobilizado. Outros autores já haviam apontado este efeito¹¹, observando catalisadores de Pd obtidos a partir de Pd(acac)₂, em carbono ativado contendo líquido iônico imobilizado. Os resultados de XPS evidenciaram a presença de nanopartículas de Pd⁺ no catalisador reduzido em condições brandas.

Há outros fatores a considerar, em condições semelhantes a solubilidade do H₂ no [bmim][BF₄] é várias vezes superior a solubilidade em [bmim][PF₆]¹², contudo as medidas de atividade catalítica dos catalisadores de Pd não mostraram diferença. Mas a solubilidade do H₂ no líquido iônico em função da temperatura¹³⁻¹⁶ poderia explicar em parte as diferenças de resultados observados nos testes de hidrogenação do 1-hexeno e do tolueno. Nos testes em fase líquida o hidrogênio precisa vencer as barreiras de difusão através do líquido para a superfície do catalisador e desta pelo interior dos poros até a superfície de nanopartículas na superfície de poros menores. Estes fenômenos poderiam explicar por que os catalisadores contendo líquido iônico apresentaram atividade muito inferior (6 a 20x menor) aos seus pares sem líquido iônico e os resultados em fase gasosa mostraram catalisadores semelhantes ou mesmo mais ativos. A solubilidade do líquido iônico no hidrocarboneto^{2, 17} também é um fator importante nas reações em fase líquida onde ele tem baixa solubilidade, enquanto apresenta elevada solubilidade para compostos aromáticos¹⁸. Neste trabalho contudo, não foi observada uma correlação direta entre a atividade e a solubilidade, como apresentado por Favre *et al.*¹⁷ onde a solubilidade do líquido iônico no 1-hexeno cresce na seguinte ordem o NTf₂ > PF₆ > BF₄ para o cátion imidazólio.

6.3.2 CATALISADORES de Pd da ESTRATÉGIA 1 OBTIDOS por ADSORÇÃO no EQUILÍBRIO (ie)

Embora devam ser avaliados com cautela, os resultados de quimissorção de CO indicavam baixa dispersão do Pd, dos catalisadores da Estratégia 1, por impregnação no equilíbrio. A partir dos resultados das Tabela 5-24 e Tabela 6-1 pode ser levantada a curva de dispersão metálica contra atividade inicial, para os catalisadores reduzidos no TPR de H₂. Na Figura 6-12 Os resultados de quimissorção de CO dos catalisadores de Pd, obtidos por impregnação no equilíbrio, mostram razoável correlação com os resultados de atividade obtidos.

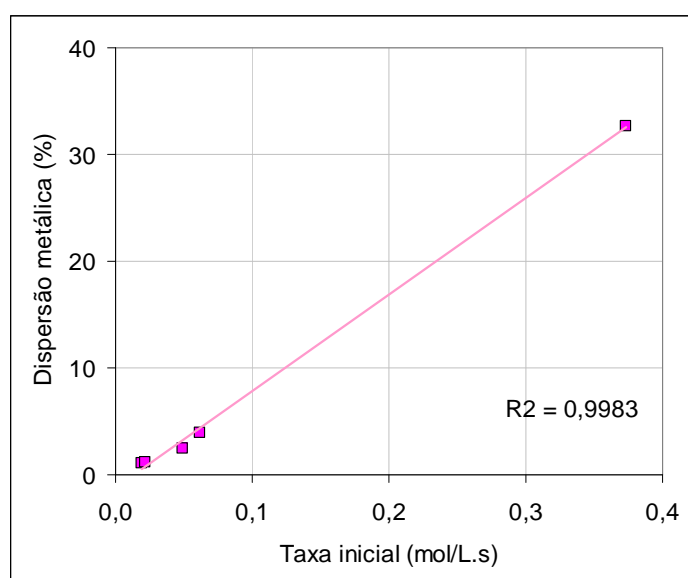


Figura 6-12 Correlação entre os resultados de quimissorção de CO e taxa inicial na reação de hidrogenação do 1-hexeno em fase líquida.

Também os resultados de TPR de H₂ indicavam maior interação das nanopartículas com o suporte, nas curvas dos catalisadores de Pd contendo líquido iônico imobilizado sobre alumina e sílica-alumina. A surpresa deste grupo é o catalisador de Pd/alumina contendo 9% de líquido iônico com NTF2 imobilizado. Este catalisador apresentou perfil de TPR de H₂ muito semelhante ao da alumina, contudo mostrou baixa atividade nos testes de hidrogenação do 1-hexeno.

6.3.3 CATALISADORES de Pd e Pt da ESTRATÉGIA 1 OBTIDOS por IMPREGNAÇÃO ao PONTO ÚMIDO (ii)

Os catalisadores de Pd foram sensíveis ao efeito do suporte apresentando valores de atividade superiores nos catalisadores suportados em sílica-alumina. Os catalisadores de Pt foram sensivelmente mais ativos que os de Pd sendo necessário uma razão molar $[1C_{6=}]/[Pt]$ de 10.000 para permitir observar diferenças entre os catalisadores.

6.3.4 CATALISADORES de Rh da ESTRATÉGIA 2 OBTIDOS por IMPREGNAÇÃO (ii)

Nos catalisadores da Estratégia 2 onde o líquido iônico foi ancorado na superfície do suporte tem-se indicativos que o tamanho do ânion e do cátion exerceu forte influência na atividade catalítica dos catalisadores de Rh. Os catalisadores contendo o ânion cloreto e o grupamento metila na posição 1 do anel imidazólio foram os mais ativos que seus homólogos contendo ânion NTF₂, reforçando as considerações iniciais sobre a difusão do H₂ até os sítios reativos.

6.3.5 CATALISADORES de Pd da ESTRATÉGIA 3.

Nos catalisadores da Estratégia 3 observou-se que a adição do precursor durante a obtenção do gel foi negativa pois parte dos sítios teriam ficado inacessíveis, recobertos no interior de poros de alumina. Os resultados de RMN apresentados no capítulo 5 indicam que o cátion do líquido iônico teria sido degenerado durante a síntese por sol-gel. Isto poderia explicar por que o catalisador C contendo 10% teórico de líquido iônico apresentou atividade semelhante ao de alumina sem líquido iônico. No catalisador C o líquido iônico é proveniente da síntese de sol-gel. Enquanto isso, B e D apresentaram atividades iguais. Em ambos foram adicionado 10% de líquido iônico por impregnação junto com o Pd(acac)₂. Embora no suporte do catalisador D já houvesse sido adicionado 10% líquido iônico durante a obtenção do gel esta fração foi degenerada como visto em C.

6.3.6 HIDROGENAÇÃO do TOLUENO em FASE GASOSA

Comentado em itens anteriores a hidrogenação em fase gasosa foi conduzida a temperaturas onde foi observada a decomposição do líquido iônico (TPR de H₂, XPS e FTIR). Assim, os resultados de atividade catalítica se referem a valores de líquido iônico imobilizado muito menor do que o medido por TG ou podem mesmo ter sido completamente removidos. Neste trabalho contudo, não se dispõe de resultados de caracterização após a atividade catalítica.

6.3.7 CATALISADORES de Pd ESTRATÉGIA 1 (ie)

Nas medidas a 230°C os catalisadores de Pd suportados em alumina e sílica-alumina apresentaram atividades proporcionais a acidez do suporte, contudo os catalisadores deste grupo contendo líquido iônico imobilizado apresentaram atividade inferior. Supõe-se, portanto, que os fragmentos provenientes da redução do catalisador 300°C na presença de H₂ e a decomposição ainda que parcial, do líquido iônico bloquearam o acesso aos sítios catalíticos. A possibilidade de formação de NPs maiores não se sustenta uma vez que não foi observado por DRX.

6.3.8 CATALISADORES de Pd e Pt ESTRATÉGIA 1 (ii)

De forma geral os catalisadores de Pd e Pt, sem líquido iônico imobilizado, suportados em sílica-alumina foram sempre mais ativos que seus pares suportados em alumina, na reação em fase gasosa para hidrogenação do tolueno, evidenciando o efeito da acidez do suporte nas reações de hidrogenação. Nestes catalisadores, obtidos por impregnação ao ponto úmido, para os quais não se dispõem de resultados de quimissorção, encontra-se suporte para explicar as diferenças de atividade nos resultados de tamanho das nanopartículas observado por MET. Nas Tabela 5-21 tem-se que os catalisadores de Pd AL apresentaram tamanho de nanopartículas muito semelhantes (5,5nm) e a atividade para a reação de hidrogenação do tolueno em fase gás foi três vezes superior para o catalisador contendo líquido iônico. Seguindo este raciocínio o catalisador de Pd SA com tamanho médio de NPs menores foi mais ativo (3,5nm), porém seu par contendo líquido iônico Pd SA NTF2 (20) apresentou partículas muito grandes (12,9 nm) e como consequência a atividade foi menor, porém mais de 10x a do catalisador suportado em alumina, reforçando o efeito do suporte. Portanto, nestes catalisadores poderia afirmar-se que a imobilização de líquido iônico na alumina aumentou sensivelmente a atividade do catalisador.

Os catalisadores de Pt apresentaram tamanho médio de NPs bastante próximos, entre 4 e 5 nm. E, enquanto no catalisador de Pt suportado em alumina não se observou benefício da imobilização de líquido iônico, a atividade do catalisador de Pt suportado em sílica-alumina foi significativamente mais ativo quando na presença de líquido iônico imobilizado. Ainda os catalisadores de Pt seguiram a tendência dos testes em fase líquida e foram muito mais ativos, que os de Pd nas mesmas condições.

6.3.9 CATALISADORES de Pd ESTRATÉGIA 3

O suporte obtido para estes catalisadores foi uma boemita de baixa cristalinidade, diferente da γ -alumina utilizada como suporte para o restante dos catalisadores. Os resultados de caracterização já apontavam para a degradação do líquido iônico, especialmente o cátion,

provavelmente pela reação com o HNO_3 utilizado na síntese. Especialmente nos resultados de hidrogenação do tolueno em fase gasosa este efeito parece bem notório. O catalisador C onde o líquido iônico foi incorporado durante a síntese a atividade ficou próxima ao catalisador sem a presença do sal, corroborando a decomposição do mesmo durante a síntese. Enquanto isso, o catalisador D apresentou valores próximos de B. A fração de líquido iônico incorporada durante a síntese foi degenerada e permaneceu uma quantidade equivalente a de B adicionada por impregnação ao ponto úmido. Mas se estes catalisadores foram produzidos a partir de $\text{Pd}(\text{acac})_2$ como explicar as diferenças entre o comportamento dos catalisadores da Estratégia 1 (ie) e os da Estratégia 3? Os catalisadores da Estratégia 3 foram calcinados a 300°C antes da redução com H_2 decompondo o acetilacetato.

6.4 CONCLUSÕES

- O efeito do líquido iônico na atividade de nanopartículas suportadas depende da natureza do suporte, do método de incorporação do líquido iônico e do meio reacional.
- Os catalisadores suportados contendo líquido iônico imobilizado por impregnação e silanização levaram, para os testes em fase líquida, a catalisadores menos ativos que os catalisadores de referência preparados nas mesmas condições sem LI. Nos testes de hidrogenação em fase gasosa, este efeito não é muito claro uma vez que a impregnação de equilíbrio e incipiente levaram a tendências diferentes.
- Há evidências que a temperatura de redução empregada nos testes em fase líquida seja relativamente baixa para ativar completamente o catalisador. Esta ativação pode estar relacionada à maior redução das partículas do metal e/ou a degradação do líquido iônico em torno destas liberando mais sítios ativos para a reação. Com base nos resultados de TPR-EM, a segunda hipótese parece mais provável.
- A interação NPs – líquido iônico é sensível à natureza do suporte e à presença de sítios ácidos do tipo Bronsted, presentes em suportes como a sílica-alumina, promovendo a atividade hidrogenante dos catalisadores de metal nobre.

6.5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Fonseca, G. S.; Umpierre, A. P.; Fichtner, P. F. P.; Teixeira, S. R.; Dupont, J., *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 3263.
2. Silveira, E. T.; Umpierre, A. P.; Rossi, L. M.; Machado, G.; Morais, J.; Soares, G. V.; Baumvol, I. J. R.; Teixeira, S. R.; Fichtner, P. F. P.; Dupont, J., *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 3734.
3. Scheeren, C. W.; Machado, G.; Teixeira, S. R.; Morais, J.; Domingos, J. B.; Dupont, J., *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 13011.
4. Gelesky, M. A.; Chiaro, S. S. X.; Pavan, F. A.; Santos, J. H. Z. d.; Dupont, J., *Dalton Trans.* **2007**, *47*, 5549.
5. Albonetti, S.; Baldi, G.; Barzanti, A.; Castellon, E. R.; Lopez, A. J.; Quesada, D. E.; Vaccari, A., *Catal. Lett.* **2006**, *108*, 197.
6. Venezia, A. M.; La Parola, V.; Pawelec, B.; Fierro, J. L. G., *Appl. Catal., A* **2004**, *264*, 43.
7. Williams, M. F.; FonfÃ©, B.; Woltz, C.; Jentys, A.; van Veen, J. A. R.; Lercher, J. A., *J. Catal.* **2007**, *251*, 497.
8. Pawelec, B.; Mariscal, R.; Navarro, R. M.; van Bokhorst, S.; Rojas, S.; Fierro, J. L. G., *Appl. Catal., A* **2002**, *225*, 223.
9. Huang, J.; Jiang, Y.; Van Vegten, N.; Hunger, M.; Baiker, A., *J. Catal.* **2011**, *281*, 352.
10. Sobota, M.; Schmid, M.; Happel, M.; Amende, M.; Maier, F.; Steinruck, H.-P.; Paape, N.; Wasserscheid, P.; Laurin, M.; Gottfried, J. M.; Libuda, J., *PCCP* **2010**, *12*, 10610.
11. Mäki-Arvela, P.; Mikkola, J.-P.; Virtanen, P.; Karhu, H.; Salmi, T.; Murzin, D. Y., *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2006**, *162*, 87.
12. Berger, A.; de Souza, R. F.; Delgado, M. R.; Dupont, J., *Tetrahedron: Asymmetry* **2001**, *12*, 1825.
13. Andreu, J. S.; Vega, L. F., *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 15398.
14. Kumelan, J.; Perez-Salado Kamps, A.; Tuma, D.; Maurer, G., *Fluid Phase Equilib.* **2007**, *260*, 3.

15. Kumelan, J.; Perez-Salado Kamps, A.; Tuma, D.; Maurer, G., *J. Chem. Eng. Data* **2006**, *51*, 1364.
16. Kumelan, J.; Perez-Salado Kamps, A.; Tuma, D.; Maurer, G., *J. Chem. Eng. Data* **2006**, *51*, 11.
17. Favre, F.; Olivier-Bourbigou, H.; Commereuc, D.; Saussine, L., *Chem. Commun.* **2001**, 1360.
18. Dupont, J.; Suarez, P. A. Z., *PCCP* **2006**, *8*, 2441.

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

7 CONCLUSÕES

A imobilização de líquido iônico em sólidos porosos é sensível aos sítios ácidos do suporte sólido. Líquidos iônicos hidrofílicos sofrem hidrólise mais facilmente sob a superfície destes sólidos ácidos degradando o ânion. A interação através de ligações covalentes acontece pela interação do ânion do líquido iônico. Esta interação fica evidente com os resultados de RMN de ^{19}F . Esta interação afeta sob maneira a estabilidade térmica do líquido iônico imobilizado. A ancoragem do líquido iônico pelo cátion imidazol não aumentou a estabilidade térmica do líquido iônico na superfície do óxido. Nas condições deste estudo a temperatura segura para evitar a decomposição do líquido iônico imobilizado deve ser de 200°C . Nestas condições catalisadores de Pt e Rh ainda seriam ativos para reações de hidrogenação de aromáticos em fase gasosa. Para o Pd a escolha do precursor e do líquido iônico podem também permitir a realização de hidrogenação de aromáticos em condições mais brandas. A atividade catalítica de NPs em alumina e sílica-alumina contendo líquido iônico é sensível a acidez do suporte e sob condições controladas catalisadores suportados em sílica-alumina contendo líquido iônico serão mais ativos. As reações de hidrogenação em fase líquida dependem da solubilidade do líquido iônico no meio.

8 SUGESTÕES PRÓXIMOS TRABALHOS

1. Elaborar metodologia de qualificação dos sítios metálicos por adsorção de CO por FTIR para amostras de líquido iônico ancoradas.
2. Acompanhar TPR de H₂ acoplado ao EM por varredura observando sinais máximos e repetir análise marcando íon massa m/z para os fragmentos principais de decomposição do líquido iônico.
3. Preparar catalisadores de Pd, Pt e Rh suportados, sem líquido iônico. Quantificar por EAS e depois adicionar quantidades crescentes de líquido iônico de 0,5 a 5% massa, por impregnação incipiente. Realizar avaliação catalítica nestas amostras.
4. Avaliar a evolução do ponto isoelétrico dos suportes contendo líquido iônico imobilizado por impregnação incipiente e por ancoragem em diferentes quantidades.
5. Conduzir os testes de avaliação catalítica utilizando preferencialmente o cicloexeno e verificar a influência de escolha do hidrocarboneto solvente/diluyente para o líquido iônico imobilizado.
6. Verificar se o efeito de aumento de atividade dos catalisadores de Pd de alumina de sol-gel se reproduz apenas na presença do ânion NTf₂.
7. Sintetizar alumina de sol-gel sem adição de catalisador ácido em pH neutro.
8. Sintetizar alumina de sol-gel utilizando líquido iônico ácido.
9. Calcinar as amostras de catalisador de Pd em alumina de sol-gel e verificar se nas amostras contendo líquido iônico se observa alguma inibição de crescimento dos cristais de Pd.
10. Reavaliar por MET os catalisadores gastos da avaliação catalítica em fase gasosa.
11. Avaliar por RMN ²⁹Si e ¹³C de sólido de modo quantitativo a evolução da ancoragem do líquido iônico.
12. Avaliar por RMN de ¹H a evolução das hidroxilas com a ancoragem e ou imobilização do líquido iônico.
13. Implementar metodologia de RMN de sólido da sonda com solvente¹.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Brenna, S.; Posset, T.; Furrer, J.; Blümel, J., *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 2880.