

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

NANOCATALISADORES DE PALÁDIO EM
LÍQUIDOS IÔNICOS SUPORTADOS:
SÍNTESE E APLICAÇÃO EM REAÇÕES DE
HIDROGENAÇÃO SELETIVA
DO 1,3-CICLOHEXADIENO

LEANDRO LUZA

Dissertação de Mestrado

Porto Alegre, Julho de 2012

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

LEANDRO LUZA

Dissertação apresentada como requisito parcial
para a obtenção do grau de Mestre em Química

Prof. Dr. Jairton Dupont
Orientador

Porto Alegre, Julho de 2012

A presente dissertação foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre agosto de 2010 e julho de 2012, no Laboratório de Catálise Molecular do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação do Professor Doutor Jairton Dupont. A dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Química pela seguinte banca examinadora.

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Alexandre Perez Umpierre
IQ - UnB

Prof.^a Dr.^a Ione Maluf Baibich
IQ - UFRGS

Prof. Dr. José Eduardo Damas Martins
IQ - UFRGS

Prof. Dr. Jairton Dupont
Orientador

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao professor Jairton Dupont pela orientação, mas especialmente por ter dado liberdade total para a condução deste trabalho.

Aos professores membros da banca examinadora desta dissertação: prof. Alexandre Perez Umpierre, prof.^a Ione Maluf Baibich e prof. José Eduardo Damas Martins, por terem aceitado o convite.

A Crestina Susi Consorti por todas as discussões químicas e filosóficas, mas principalmente por ter sido responsável por minha formação científica.

Ao prof. Eurico Cabrita, da Universidade Nova de Lisboa, pelas análises de RMN de ^{29}Si e ^{13}C no estado sólido.

Ao Dario Eberhardt pela ajuda no preparo dos catalisadores por *sputtering*.

Ao Aitor Gual Gozalbo pela ajuda no laboratório (sistema *chungo* e *chicharitos*).

Aos amigos e colegas do LAMOCA e UFRGS.

A Paula Generosi Machado por toda a paciência durante 8 anos.

ÍNDICE GERAL

ÍNDICE DE FIGURAS	vii
ÍNDICE DE TABELAS	ix
LISTA DE ABREVIATURAS	x
RESUMO	xi
ABSTRACT	xii
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
<i>2.1 Líquidos Iônicos.....</i>	3
<i>2.2 Nanopartículas Metálicas.....</i>	4
2.2.1 <i>Magnetron Sputtering.....</i>	5
<i>2.3 Sistema SILP – Supported Ionic Liquid Phase.....</i>	7
<i>2.4 Hidrogenação Seletiva de 1,3-ciclohexadieno.....</i>	9
3. OBJETIVO	12
4. EXPERIMENTAL	13
<i>4.1 Considerações Gerais.....</i>	13
<i>4.2 Síntese do cloreto de 1-n-metil-3-(trimetóxisililpropil)-imidazólio - [Simim][Cl].....</i>	13
<i>4.3 Procedimento geral para a funcionalização da alumina A0.....</i>	14
<i>4.4 Troca do ânion Cl⁻.....</i>	14
4.4.1 Troca do ânion Cl ⁻ para NTf ₂ ⁻ e PF ₆ ⁻ na alumina M1	14
4.4.2 Troca do ânion Cl ⁻ para BF ₄ ⁻ na alumina M1	15
<i>4.5 Preparação dos catalisadores.....</i>	15

4.5.1 Deposição de Pd(0) por Magnetron Sputtering	15
4.5.2 Redução de Pd(acac) ₂	15
4.6 Testes catalíticos	16
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	17
<i>5.1 Análises de RMN-²⁹Si e RMN-¹³C no estado sólido</i>	<i>18</i>
<i>5.2 Análise Elementar</i>	<i>23</i>
<i>5.3 Espectroscopia no Infravermelho</i>	<i>24</i>
<i>5.4 Deposição de Pd(0) por Magnetron Sputtering</i>	<i>26</i>
<i>5.5 Área Específica, Volume e Diâmetro Médio de Poros</i>	<i>28</i>
<i>5.6 Análise Termogravimétrica</i>	<i>30</i>
<i>5.7 Reações de Hidrogenação Seletiva de 1,3-ciclohexadieno.....</i>	<i>32</i>
6. CONCLUSÕES	41
7. ANEXOS	42
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	45

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Ilustração da estabilização de nanopartículas de Rh(0) em SiO ₂ na reação de hidrogenação de benzeno.....	1
Figura 2 – Cátions dos líquidos iônicos mais utilizados.....	3
Figura 3 – Ramificações do anel imidazólio e suas aplicações.....	4
Figura 4 – Ilustração da estabilização (a) eletrostática e (b) estérea de NP's metálicas por LI's.....	4
Figura 5 – Ilustração da deposição de NP's metálicas pela técnica de <i>magnetron sputtering</i> ..	6
Figura 6 – Ilustração do comportamento do LI sobre o suporte: (a) monocamada ligada covalentemente, (b) multicamada formada somente por adsorção e (c) multicamada formada por ligações covalentes e adsorção.....	8
Figura 7 – Exemplo de funcionalização da superfície de alumina com LI.....	8
Figura 8 – Sistemas <i>SILP</i> : (a) tipo 1a (catalisador/LI em multicamada adsorvida/suporte) e (b) tipo 1b (catalisador/LI em monocamada covalente/suporte) ou (catalisador/LI em multicamada covalente e adsorvida/suporte).....	9
Figura 9 – Esquema reacional da síntese do líquido iônico [Simim][Cl].....	17
Figura 10 – Esquema reacional da preparação das aluminas funcionalizadas.....	17
Figura 11 – Representação dos modos de funcionalização do LI sobre alumina.....	18
Figura 12 – Representação dos modos de oligomerização do LI.....	19
Figura 13 – Espectros de RMN- ²⁹ Si das aluminas (a) M1 , (b) M2 , (c) M3 e (d) M4 . Em azul bandas referentes ao espectro decomposto e em vermelho curva resultante da soma das bandas decompostas.....	20
Figura 14 – Espectros de RMN- ¹³ C das aluminas (a) M1 , (b) M2 , (c) M3 e (d) M4	22
Figura 15 – Espectro de infravermelho das aluminas (a) A0 , (b) M1 e (c) M2	25
Figura 16 – Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ das aluminas (a) (—●—) A0 e (—○—) A0_Pd , (b) (—●—) M1 e (—○—) M1_Pd e (c) (—●—) M2 e (—○—) M2_Pd	28
Figura 17 – Distribuição de diâmetro de poros das aluminas das aluminas (a) (—●—) A0 e (—○—) A0_Pd , (b) (—●—) M1 e (—○—) M1_Pd e (c) (—●—) M2 e (—○—) M2_Pd	30

Figura 18 – Termogramas das aluminas (a) A0 (—) e A0_Pd (···), (b) M1 (—) e M1_Pd (···) e (c) M2 (—) e M2_Pd (···).....	31
Figura 19 – Esquema de reação de hidrogenação do 1,3-ciclohexadieno.....	33
Figura 20 – Hidrogenação do 1,3-ciclohexadieno utilizando A0_Pd , fornecendo ciclohexano (—■—), ciclohexeno (—●—) e benzeno (—◆—) como produtos. Em (a) Seletividade (%) versus conversão (%) e em (b) <i>Turnover number</i> (TON) versus tempo (s).	33
Figura 21 – Hidrogenação do 1,3-ciclohexadieno utilizando M1_Pd , fornecendo ciclohexano (—■—), ciclohexeno (—●—) e benzeno (—◆—) como produtos. Em (a) Seletividade (%) versus conversão (%) e em (b) <i>Turnover number</i> (TON) versus tempo (s).	34
Figura 22 – Hidrogenação do 1,3-ciclohexadieno utilizando M2_Pd , fornecendo ciclohexano (—■—), ciclohexeno (—●—) e benzeno (—◆—) como produtos. Em (a) Seletividade (%) versus conversão (%) e em (b) <i>Turnover number</i> (TON) versus tempo (s).	35
Figura 23 – Catalisadores produzidos nesse trabalho (a) A0_Pd , (b) M1_Pd e (c) M2_Pd ...	37
Figura 24 – Hidrogenação do 1,3-ciclohexadieno a 20 °C utilizando M2_Pd , fornecendo ciclohexano (—■—), ciclohexeno (—●—) e benzeno (—◆—) como produtos. Em (a) Seletividade (%) versus conversão (%) e em (b) <i>Turnover number</i> (TON) versus tempo (s).	38
Figura 25 – Hidrogenação do 1,3-ciclohexadieno a 60 °C utilizando M2_Pd , fornecendo ciclohexano (—■—), ciclohexeno (—●—) e benzeno (—◆—) como produtos. Em (a) Seletividade (%) versus conversão (%) e em (b) <i>Turnover number</i> (TON) versus tempo (s).	38
Figura 26 – Hidrogenação do 1,3-ciclohexadieno utilizando M2_Pd_A , fornecendo ciclohexano (—■—), ciclohexeno (—●—) e benzeno (—◆—) como produtos. Em (a) Seletividade (%) versus conversão (%) e em (b) <i>Turnover number</i> (TON) versus tempo (s).	39

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Hidrogenação Seletiva de 1,3-ciclohexadieno utilizando nanopartículas de Pd(0) suportadas	10
Tabela 2 – Hidrogenação Seletiva de 1,3-ciclohexadieno com diferentes solventes utilizando nanopartículas de Pd(0) suportadas em poliamidoamina/SiO ₂	11
Tabela 3 – Deslocamentos químicos de RMN- ²⁹ Si das aluminas funcionalizadas.....	21
Tabela 4 – Deslocamentos químicos de RMN- ¹³ C das aluminas funcionalizadas.	23
Tabela 5 – Percentuais de C, H e N nas aluminas funcionalizadas.....	24
Tabela 6 – Valores observados das frequências vibracionais das aluminas A0 , M1 e M2	26
Tabela 7 – Concentração e tamanho das NP's de Pd(0) nas aluminas preparadas por <i>magnetron sputtering</i>	27
Tabela 8 – Área superficial específica, volume e diâmetro médio de poros das aluminas funcionalizadas sem e com NP's de Pd(0).....	29
Tabela 9 – Temperaturas iniciais e de máxima perda de matéria orgânica das aluminas funcionalizadas sem e com NP's de Pd(0).....	32
Tabela 10 – Hidrogenação Seletiva de 1,3-ciclohexadieno utilizando sistema Pd(0)/Al ₂ O ₃ ...	36
Tabela 11 – Hidrogenação Seletiva de 1,3-ciclohexadieno utilizando sistema Pd(0)/Al ₂ O ₃ sob diferentes condições.....	40

LISTA DE ABREVIATURAS

- BENZ – benzeno
- CHA – ciclohexano
- CHE – ciclohexeno
- CHN – análise elementar
- CG – cromatografia gasosa
- ICP-OES – espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado
- IV – espectroscopia na região do infravermelho
- LI's – líquidos iônicos
- NP's – nanopartículas
- RMN – ressonância magnética nuclear
- SCILL – *solid catalysts with ionic liquid layers*
- SILP – *supported ionic liquid phase*
- [Simim][Cl] – cloreto de 1-*n*-metil-3-(trimetóxisililpropil)-imidazólio
- [Simim][NTf₂] – bis-(trifluorometanossulfonil)-imidato de 1-*n*-metil-3-(trimetóxisililpropil)-imidazólio
- TEM – microscopia eletrônica de transmissão
- TGA – análise termogravimétrica
- TOF – *turnover frequency*
- TON – turnover number

RESUMO

O presente trabalho descreve a síntese e caracterização de γ -Al₂O₃ funcionalizada com líquidos iônicos baseados no cátion metilsililpropilimidazólio. A alumina obtida após a funcionalização com o líquido iônico cloreto de 1-n-metil-3-(trimetóxisililpropil)-imidazólio foi empregada como material de partida para a síntese de uma série de suportes contendo os ânions bis-(trifluorometanossulfonil)-imidato, tetrafluoroborato e hexafluorofosfato (NTf₂⁻, BF₄⁻ e PF₆⁻). Esses materiais foram caracterizados por análise elementar de RMN-²⁹Si e ¹³C.

Os dados de RMN-²⁹Si do suporte contendo o ânion cloreto revelaram a presença de dois sinais típicos atribuídos a uma monocamada ligada covalentemente à alumina enquanto que para as aluminas contendo os ânions NTf₂⁻, BF₄⁻ e PF₆⁻ um terceiro sinal aparece, o qual é atribuído à formação de uma multicamada adsorvida. A presença da multicamada foi confirmada por análise elementar mostrando elevadas quantidades de líquido iônico apenas adsorvido para os suportes contendo os ânions BF₄⁻ e PF₆⁻.

Os suportes contendo os ânions Cl⁻ e NTf₂⁻ foram aplicados com sucesso na síntese de nanopartículas de paládio pela técnica de *magnetron sputtering* obtendo nanopartículas com distribuição de tamanho entre 2,6 e 4,3 nm. Dessa forma, os catalisadores apresentam elevados valores de atividade e seletividade para a reação de hidrogenação do 1,3-ciclohexadieno sob condições brandas. Os catalisadores sem líquido iônico e com o líquido iônico cloreto de metilsililpropilimidazólio apresentaram valores de atividades mais altos (*turnover frequency*, TOF's = 17,2 e 14,5 s⁻¹, respectivamente) que o catalisador contendo o líquido iônico com NTf₂⁻ como contra-íon (TOF's = 7,9 s⁻¹). Pelo contrário, o catalisador contendo o ânion NTf₂⁻ se mostrou mais seletivo frente ao ciclohexeno (95 %).

Esses resultados sugerem que a presença de líquido como uma monocamada ou como multicamada nps suportes afeta o acesso dos reatantes aos sítios ativos do metal, controlando a performance catalítica na reação de hidrogenação seletiva do 1,3-ciclohexadieno.

ABSTRACT

The present work describes the synthesis and characterization of methylsilylpropylimidazolium chloride ionic liquid covalently immobilized onto γ -Al₂O₃. The obtained alumina was employed as starting material for the synthesis of a series of methylsilylpropylimidazolium ionic liquids bearing bis-(trifluoromethanesulfonyl)-imide, tetrafluoroborate and hexafluorophosphate (NTf₂⁻, BF₄⁻ and PF₆⁻) as the counter-anions by simple anion exchange. These materials were characterized by elemental analysis and ²⁹Si and ¹³C-RMN.

The NMR spectra of the methylsilylpropylimidazolium chloride ionic liquid covalently immobilized onto γ -Al₂O₃ revealed the presence of two signals typically attributed to the presence of the ionic liquid as a monolayer onto the alumina surface whereas the NMR spectra of the materials bearing NTf₂⁻, BF₄⁻ and PF₆⁻ as the counter-ions displayed an additional signal which was attributed to the formation of an additional multilayer onto the alumina surface during the ion-exchange procedure. The presence of this multilayer was confirmed by elemental analysis of the samples showing the presence of higher amounts of ionic liquid in the multilayer phase in the materials bearing BF₄⁻ and PF₆⁻ as the counter-ions.

The supports containing Cl⁻ and NTf₂⁻ as counter-anions were successfully applied in the synthesis of palladium nanoparticles by *magnetron sputtering* technique obtaining small nanoparticles with narrow size dispersions (*ca.* 2.6-4.3 nm). Furthermore, these nanoparticles turn out to be highly active and selective catalysts in the hydrogenation of 1,3-cyclohexadiene under mild conditions. Interestingly, the palladium nanoparticles supported onto γ -Al₂O₃ and γ -Al₂O₃ modified with methylsilylpropylimidazolium chloride ionic liquid displayed higher activities (TOF up to 17.2 s⁻¹ and up to 14.5 s⁻¹, respectively) than those produced by catalyst supported onto γ -Al₂O₃ modified with methylsilylpropylimidazolium ionic liquid bearing NTf₂⁻ as the counter-ion (TOF up to 7.9 s⁻¹). In contrast, the catalyst bearing NTf₂⁻ produced the highest cyclohexene selectivity (*ca.* 95 %).

The results suggested that the presence of ionic liquids as a single monolayer or as a multilayer on the supports highly affected the access of reactants to the metal active sites thus controlling the catalytic performance in the selective hydrogenation of 1,3-cyclohexadiene.

1. INTRODUÇÃO

Com quase um século de pesquisa, os líquidos iônicos (LI's) assumiram papel fundamental na ciência moderna. Inicialmente eles foram amplamente utilizados como solvente em reações químicas, porém com o desenvolvimento de novos LI's e a exploração de suas novas características outras ideias surgiram, levando-os a serem aplicados em processos de extração, separação, catálise, química fina, síntese de nanomateriais etc.^{1,2} A partir do desenvolvimento da nanociência, a síntese de materiais em escala nanométrica se destaca, pois permite a obtenção de produtos de maior qualidade. Na área de química em particular, a busca de métodos capazes de gerar nanopartículas (NP's) de metais de transição estáveis é um dos maiores desafios encontrados, já que elas são termodinamicamente instáveis e devem ser estabilizadas para evitar agregação. Estudos utilizando LI's derivados do cátion imidazólio como estabilizantes produziram NP's metálicas com formas e tamanhos bem definidos e com elevadas atividades e seletividades.³

Apesar de alguns LI's já serem utilizados em nível industrial, eles ainda são relativamente caros e a elevada quantidade do meio iônico necessária para a estabilização de NP's eleva o custo desse processo. Uma alternativa adotada em alguns casos é dispersá-los em suportes sólidos, como SiO₂ e Al₂O₃, tentando aliar a capacidade estabilizante dos LI's nas NP's às características dos suportes sólidos. Esse sistema é denominado *Supported Ionic Liquid Phase (SILP)*.⁴ Na literatura encontram-se diversos exemplos de reações que possuem esse sistema de catálise envolvendo nanopartículas depositadas em suportes inorgânicos contendo líquidos iônicos como estabilizantes. As mais encontradas são reações de hidroformilação, carbonilação, hidrogenação e epoxidação.^{5,6,7,8}

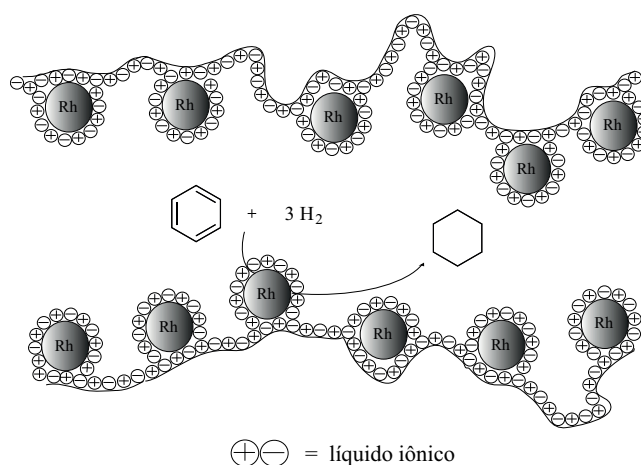


Figura 1 – Ilustração da estabilização de nanopartículas de Rh(0) em SiO₂ na reação de hidrogenação de benzeno.

Os métodos de deposição metálica sobre os suportes contendo LI's envolvem geralmente impregnação por via úmida. Uma solução do precursor é adicionada ao suporte e a seguir um agente redutor, em muitos casos H₂ molecular, é adicionado ao sistema para que haja a redução do precursor metálico formando assim as NP's.⁹ Contudo, não se tem um controle absoluto sobre o tamanho e forma das partículas formadas sobre a superfície do suporte e etapas de filtragem e lavagem podem não ser satisfatórias para a completa remoção de resíduos do precursor. Para contornar esses problemas, o emprego de métodos físicos de deposição permite a produção de NP's com tamanhos e formas definidas e de alta pureza.

Desde seu início, as pesquisas que envolvem métodos físicos de deposição metálica estão amplamente voltadas para o uso de líquidos como estabilizantes de NP's.¹⁰ Com o crescente uso dos sistemas *SILP*, um campo de pesquisa ainda inexplorado e que pode fornecer bons resultados é o uso de métodos físicos de deposição metálica sobre suportes sólidos. A fim de iniciar uma discussão envolvendo essas técnicas, foram depositadas NP's de Pd(0) sintetizadas por meio da técnica de *magnetron sputtering* sobre suportes de γ -Al₂O₃ contendo os LI's cloreto e bis(trifluorometanosulfonilimidato) de 1-*n*-metil-3-(trimetóxisililpropil)-imidazólio. Os catalisadores preparados foram testados em reações de hidrogenação de 1,3-ciclohexadieno com o intuito de investigar suas seletividades em relação ao ciclohexeno.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Líquidos Iônicos

Líquidos iônicos são conhecidos por estarem entre os fluidos mais estudados e utilizados em transformações químicas em solução. Entretanto, sua versatilidade ultrapassa o campo tradicional da química, capacitando-os como promissora alternativa frente aos materiais utilizados tradicionalmente.

Esses compostos são definidos como sais com ponto de fusão abaixo de 100 °C e a maioria possui em sua estrutura um cátion orgânico e um ânion inorgânico poliatômico.¹¹ Suas propriedades físico-químicas variam bastante apenas combinando diferentes cátions com diferentes ânions e essa característica é o que os torna tão versáteis para diversas aplicações. Os LI's utilizados com maior frequência são aqueles derivados dos cátions imidazólios, piridínios, e pirrolidínios possuindo como ânions poliatômicos o BF_4^- , $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$ e PF_6^- (Figura 2).¹² Algumas dentre suas inúmeras características são pressão de vapor quase nula, não inflamabilidade, boa estabilidade térmica, densidades elevadas e imiscibilidade com alguns solventes orgânicos.

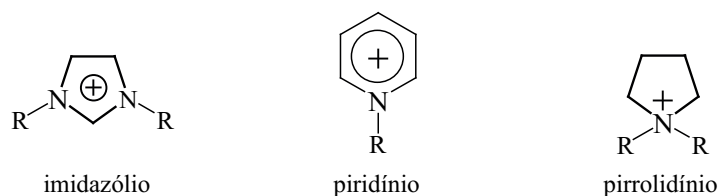


Figura 2 – Cátions dos líquidos iônicos mais utilizados.

Diversos grupamentos podem fazer parte das ramificações do anel imidazólio tornando-os aptos a serem aplicados em diversos processos. Para a síntese e estabilização de NP's as ramificações são basicamente grupamentos metila, etila e butila.¹³ Trocando um dos grupamentos alquílicos por um átomo de H, o anel imidazólio possui propriedades ácidas, sendo bastante útil na remoção de elementos actnídeos presentes na água.¹⁴ Grupamentos baseados em fosfinas são excelentes em coordenar catalisadores de Rh(I) para hidroformilação do 1-octeno.¹⁵

LI's com ramificações contendo grupos silicatos são utilizados na modificação de superfícies de óxidos inorgânicos (Figura 3)¹⁶. Esse tipo de LI tenta aliar a capacidade de

funcionalização de sólidos à habilidade de estabilização de NP's metálicas e tem mostrado excelentes resultados em diferentes reações catalíticas.⁵⁻⁸

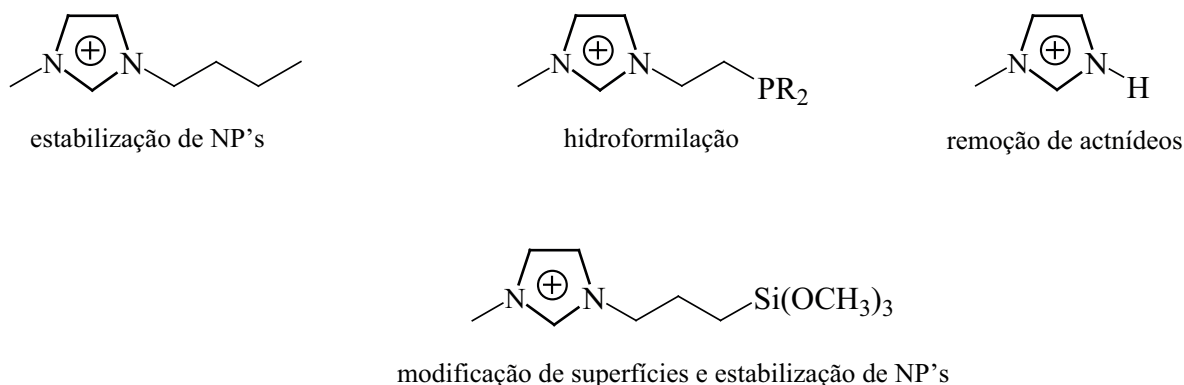


Figura 3 – Ramificações do anel imidazólio e suas aplicações.

2.2 Nanopartículas Metálicas

Com o desenvolvimento de novos materiais, percebeu-se que partículas muito pequenas, da ordem de nanômetros, apresentavam propriedades diferenciadas. Dessa forma, processos mais eficientes puderam ser obtidos apenas controlando o tamanho e forma do nanomaterial empregado, aprimorando o controle de qualidade dos produtos obtidos.

Os sais derivados do cátion 1-*n*-alquil-3-metilimidazólio pertencem à classe de LI's mais estudadas na síntese de nanoestruturas, como a preparação de NP's de metais de transição.¹⁷ Eles atuam como um sistema estabilizante na formação desses nanomateriais, seja por estabilização estérea ou por estabilização eletrostática (Figura 4).

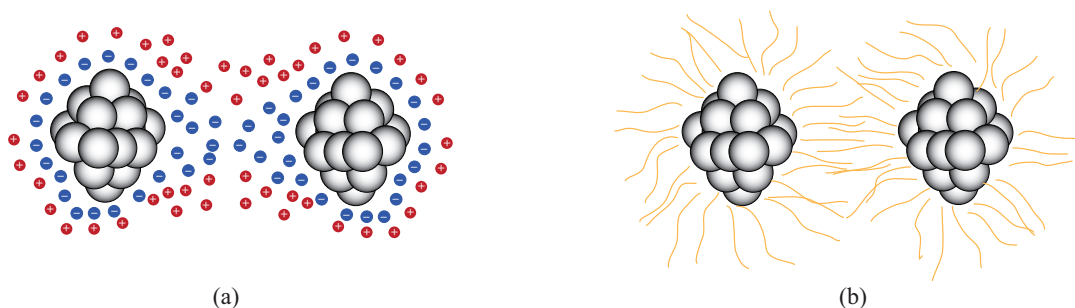


Figura 4 – Ilustração da estabilização (a) eletrostática e (b) estérea de NP's metálicas por LI's.

Diversos sistemas catalíticos são baseados em NP's metálicas estabilizadas por LI's uma vez que elevados valores de atividade e seletividade são obtidos.¹⁸ Devido a sua

dimensão nanométrica, elas possuem um grande número de sítios ativos e elevada área superficial, além de boa estabilidade e longo tempo de vida útil. As reações mais estudadas utilizando esses sistemas são as de hidrogenação, oxidação, hidroformilação, carbonilação e acoplamento C—C.¹⁹

Os métodos atuais de síntese de nanopartículas, químicos e físicos, fornecem materiais com diferentes características. Basicamente, o método químico tem como princípio a redução de um precursor metálico por meio de um agente redutor.²⁰ Apesar da obtenção de nanopartículas com tamanho e formas definidos, este método envolve a produção de resíduos químicos e impurezas provenientes do precursor metálico, impossibilitando o uso, por exemplo, das nanopartículas para fins biológicos e médicos. Os métodos físicos eliminam as etapas de geração de resíduos e de contaminação das nanopartículas já que envolvem apenas um alvo metálico de elevada pureza e o material estabilizante.

Como o método químico de síntese de NP's já foi amplamente estudado a obtenção de novos materiais fica restrita. Dessa forma, os métodos físicos surgem como uma opção frente aos processos tradicionais. Dentre os métodos físicos existentes, os mais estudados são os de evaporação, ablação a *laser* e *magnetron sputtering*, sendo que o último ganhou destaque nos últimos anos.²¹

2.2.1 *Magnetron Sputtering*

A técnica de *magnetron sputtering* se desenvolveu rapidamente ao longo das últimas duas décadas a ponto de se tornar um processo amplamente escolhido para a deposição metálica, tanto a nível científico quanto a industrial e a força motriz por trás desse desenvolvimento é a crescente demanda por materiais de elevada qualidade.

Magnetron Sputtering é o nome dado a processos de deposição atomística (ou molecular) nos quais um material é aspergido de uma fonte sólida ou líquida na forma de átomos (ou moléculas) e transportado através do vácuo (ou gás não reativo a baixa pressão) para um substrato onde se deposita. Uma diferença de potencial é gerada por uma fonte de tensão, a qual cria um campo elétrico não uniforme entre o cátodo (alvo) e o ânodo. Na presença de um gás inerte, colisões elétron-gás causam a ionização das moléculas do gás neutro criando um plasma. O bombardeamento da superfície do alvo por íons gera uma variedade de colisões elásticas e inelásticas levando à ejeção de partículas. Por transferência de momentum, átomos neutros, assim como elétrons secundários e aglomerados de átomos são ejetados e depositados no substrato (Figura 5).²²

A maior utilização da técnica se concentra na formação de filmes que possibilitam aos materiais produzidos uma maior aderência, resistência à corrosão e ao desgaste além de melhorar suas propriedades óticas e elétricas. Normalmente os processos são realizados depositando-se filmes finos de óxidos, nitretos, carbetos, hidretos e metais de transição sobre uma série de substratos e a maior demanda vem da indústria de microeletrônica, na fabricação de semicondutores.²³

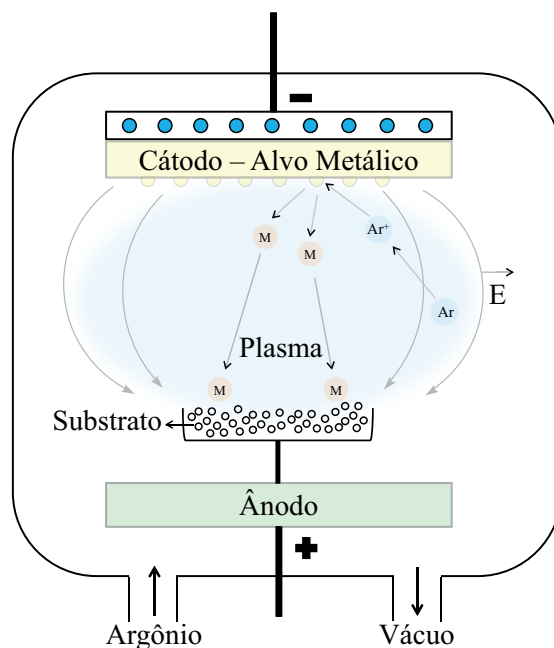


Figura 5 – Ilustração da deposição de NP's metálicas pela técnica de *magnetron sputtering*.

Os primeiros trabalhos com a técnica de *magnetron sputtering* envolvendo deposição sobre líquidos utilizaram óleo de silicone.²⁴ Devido ao fato desses líquidos não estabilizarem de forma satisfatória as nanopartículas formadas, novos líquidos estabilizantes foram utilizados. Os LI's começaram a ser alvo de pesquisa para a síntese de nanopartículas, aliando a propriedade estabilizante dos LI's à pureza dos métodos físicos. Nanopartículas de tamanho e formas bem definidas foram obtidas, mostrando a eficiência da metodologia empregada.²⁵ Apesar da formação de NP's em LI's pela técnica de *magnetron sputtering* a aplicação em reações catalíticas empregando esses materiais ainda é um campo a ser explorado uma vez que o uso da técnica de *sputtering* aliada aos LI's ainda é muito recente.

Não se encontra na literatura trabalhos envolvendo a deposição física de metal sobre suportes a fim de usá-los na área como catalisadores heterogêneos, devido à dificuldade de homogeneização do substrato durante o processo.

2.3 Sistema SILP – *Supported Ionic Liquid Phase*

Sabe-se que NP's estabilizadas por LI's são aplicadas em inúmeras reações. Entretanto, em alguns casos há uma dificuldade de separar a fase dos produtos da fase do catalisador e que a altas temperaturas alguns sistemas de NP's tendem a se desativar. Nota-se também que a quantidade de LI utilizado para estabilização das NP's é muito elevada quando comparada à quantidade de metal. Para contornar especificamente esses problemas uma alternativa se faz necessária.

A preferência pelos sistemas heterogêneos baseados em LI's suportados, sistemas *SILP* (*Supported Ionic Liquid Phase*), comparados aos sistemas homogêneos é motivada pelo fácil isolamento do catalisador, diminuição da quantidade de LI utilizada no sistema e aumento na estabilidade do catalisador.²⁶ O princípio do sistema envolve a “heterogeneização” do LI sobre a superfície de um suporte. Por exemplo, na funcionalização de óxidos inorgânicos (SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 etc) com LI, a superfície do óxido pode ser modificada com líquido iônico levando assim a uma ação combinada das propriedades da parte inorgânica (óxido) e da parte iônica-orgânica (líquido iônico).

Os LI's podem ser suportados de diversas maneiras seja por adsorção, método sol-gel ou *grafting* em um óxido previamente preparado.²⁷ Essa classe de materiais avançados compartilha as propriedades estabilizantes do LI e as vantagens dos suportes sólidos. Diversas estruturas contendo LI's suportados já foram descritas, dentre elas se destacando sílicas mesoporosas, zeólitas, aluminas, poliestirenos, nanotubos de carbono, nanopartículas magnéticas e polímeros de sais imidazólios.²⁸

O LI pode se comportar de três maneiras distintas sobre a superfície do suporte, conforme a Figura 6.²⁹ Usualmente o LI é suportado como uma monocamada ligada covalentemente à superfície do óxido. Quando há a presença de uma multicamada, dois casos podem ocorrer. No primeiro, a multicamada está apenas adsorvida ao sólido por meio de forças eletrostáticas, ou seja, sem ligações covalentes com o suporte. No segundo, a monocamada interna está ligada covalentemente e a parte externa da multicamada está somente adsorvida ao suporte. Exceto pelo caso de polímeros baseados no cátion imidazólio, as ligações covalentes do LI sobre a superfície do sólido, como uma monocamada simples, são desfeitas conforme o uso do material ao longo das reações, isto é, mesmo tendo um sistema inicial de monocamada simples, os sistemas de multicamadas são predominantes nesse tipo de estrutura. Um dos desafios na síntese desses novos materiais é aumentar o número de ligações covalentes a fim de formar monocamadas covalentes em detrimento das

multicamadas adsorvidas, evitando uma lixiviação do LI e, conseqüentemente, a lixiviação do catalisador.

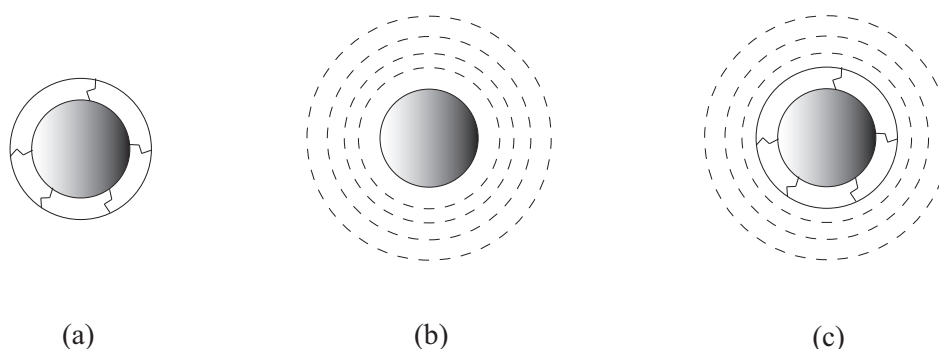


Figura 6 – Ilustração do comportamento do LI sobre o suporte: (a) monocamada ligada covalentemente, (b) multicamada formada somente por adsorção e (c) multicamada formada por ligações covalentes e adsorção.

Uma série de óxidos funcionalizados com LI podem ser preparados por meio da reação de condensação da superfície do sólido com um derivado de trimetóxiortossilicato “ionossilano” $R'Si(OR)_3$, em que R' contém um fragmento imidazólio. A etapa denominada de condensação ocorre pela reação de um grupamento alcoxisilano do LI com um grupo OH proveniente da superfície do óxido (no exemplo Al_2O_3), com conseqüente formação de álcool. Ocorre dessa maneira a formação de ligações Al–O–Si na superfície da alumina, como mostra a Figura 7.¹⁶

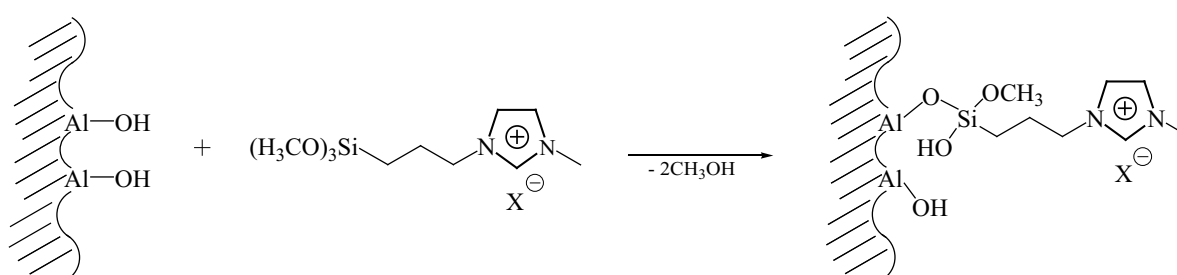


Figura 7 – Exemplo de funcionalização da superfície de alumina com LI.

A imobilização de espécies catalíticas em suportes inorgânicos é vista como um método promissor e eficaz referente à estabilização do catalisador. O aumento do interesse em líquidos iônicos suportados como estabilizantes de catalisadores, mais especificamente NP's metálicas, se deve ao fato de que esse tipo de material possui aplicação em uma vasta série de reações.⁵⁻⁸ A formação do catalisador envolve a dissolução, nesses suportes, das NP's de

metais de transição. O conceito de catálise envolvendo o sistema *SILP* combina as propriedades dos catalisadores, a não volatilidade e a capacidade estabilizante dos LI's e a porosidade dos suportes sólidos de uma maneira que oferece um uso muito eficiente da fase do LI já que ele está disperso sobre a superfície do suporte de alta área específica.

Alguns autores classificam esses materiais em duas classes: tipo **1a** (catalisador/LI/suporte) quando estão presentes o catalisador e a multicamada formada somente por adsorção do LI e tipo **1b** (catalisador/LI/LI-suporte) quando estão presentes o catalisador e a monocamada covalente ou a multicamada formada por ligações covalentes e LI adsorvido (Figura 8).³⁰

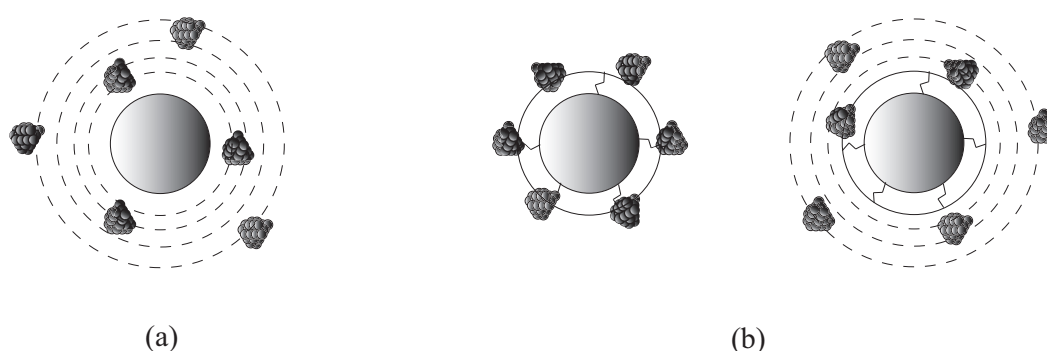


Figura 8 – Sistemas *SILP*: (a) tipo **1a** (catalisador/LI em multicamada adsorvida/suporte) e (b) tipo **1b** (catalisador/LI em monocamada covalente/suporte) ou (catalisador/LI em multicamada covalente e adsorvida/suporte).

2.4 Hidrogenação Seletiva de 1,3-ciclohexadieno

A hidrogenação seletiva de dienos é aplicada na indústria petroquímica na remoção de traços de 1,3-butadieno da fração C4 do petróleo e também na obtenção de ciclohexeno, cicloocteno e ciclododeceno partindo de 1,3-ciclohexadieno, 1,5-ciclooctadieno e 1,5,9-ciclododecatrieno, respectivamente. Atividades consideráveis são obtidas utilizando tanto nanopartículas quanto catalisadores heterogêneos clássicos. Entretanto, a seletividade em relação ao alceno é considerada um problema, já que geralmente a reação de hidrogenação total ocorre mesmo antes do consumo total do dieno.³¹

Reações de hidrogenação utilizando sistemas suportados como agentes estabilizantes de NP's de Pd foram investigadas. Percebeu-se que utilizando o LI lactato de 1,1,3,3-tetrametilguanidínio em peneira molecular para estabilização das NP's de Pd (catalisador **1**,

Tabela 1) após 3 h de reação, a 20 °C e 1 bar de H₂, tanto a conversão quanto a seletividade encontradas foram de 98 % (TOF = 1,1 s⁻¹).³² Utilizando o LI trifluoroacetato de 1,1,3,3-tetrametilguanidínio em sepiolita (silicato) (catalisador **2**, Tabela 1) como agente estabilizante das NP's de Pd, foi demonstrado que após 3,5 h, a 60 °C e 1 bar de H₂, houve 99 % de conversão do dieno (TOF = 0,4 s⁻¹) com 98 % de seletividade para o ciclohexeno.³³ Empregando poliamina suportada em sílica, nanopartículas de Pd foram estabilizadas (catalisador **3**, Tabela 1) e usadas na hidrogenação seletiva do 1,3-ciclohexadieno a 50 °C e 5 bar de H₂. Após 1 h, os 100 % do substrato foram consumidos (TOF = 0,6 s⁻¹), com seletividade de 89 % para o ciclohexeno.³⁴

Tabela 1 – Hidrogenação Seletiva de 1,3-ciclohexadieno utilizando nanopartículas de Pd(0) suportadas.

Catalisador	Tempo (h)	Conversão (%)	Seletividade (%) ^a			TOF (s ⁻¹) ^b
			CHA	CHE	BENZ	
1	3,0	98	2	98	—	1,1
2	3,5	99	2	98	—	0,4
3	1,0	100	10	81	9	0,6

^a CHA = ciclohexano, CHE = ciclohexeno, BENZ = benzeno; ^b TOF = *turnover frequency*.

A influência do solvente na seletividade de hidrogenação do 1,3-ciclohexadieno foi investigada.³⁵ Utilizando dendrímeros de poliamidoamina em sílica como suporte para as nanopartículas de Pd (Tabela 2) percebeu-se que, para os solventes estudados, à medida que a atividade aumentava a seletividade diminuía. O metanol obteve a maior seletividade e a menor atividade enquanto que o isopropanol obteve a menor seletividade e a maior atividade.

Tabela 2 – Hidrogenação Seletiva de 1,3-ciclohexadieno com diferentes solventes utilizando nanopartículas de Pd(0) suportadas em poliamidoamina/SiO₂.

Solvente	Tempo (min)	Conversão (%)	Seletividade (%) ^a		TOF (s ⁻¹) ^b
			CHE	CHA	
Metanol	30	20	> 99	-	0,06
	150	> 99	76	24	0,06
Etanol	30	57	75	25	0,17
	60	> 99	68	32	0,15
Isopropanol	30	83	68	32	0,24
	35	> 99	62	38	0,25
Diclorometano	30	38	80	20	0,11
	70	> 99	73	27	0,12

^a CHA = ciclohexano, CHE = ciclohexeno, BENZ = benzeno; ^b TOF = *turnover frequency*.

3. OBJETIVO

Combinar as propriedades da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, dos líquidos iônicos e da deposição física metálica na síntese e estabilização de nanopartículas metálicas de Pd(0) e aplicar esse sistema *SILP* em reações de hidrogenação de dienos conjugados.

Para isso, testou-se a técnica de *magnetron sputtering* para a deposição de nanopartículas de Pd(0) em um sistema *SILP* de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ contendo os líquidos iônicos [Simim][Cl] ou [Simim][NTf₂].

Esse sistema (catalisador/LI/LI-suporte) foi aplicado em reações de hidrogenação do 1,3-ciclohexadieno a fim de estudar a seletividade do catalisador sintetizado.

4. EXPERIMENTAL

4.1 Considerações Gerais

As sínteses do líquido iônico **[Simim][Cl]** e do precursor metálico Pd(acac)₂, a funcionalização da alumina e as trocas dos ânions foram realizadas seguindo procedimentos descritos na literatura, fazendo pequenas alterações quando necessárias.^{36,37} Todos os reagentes foram utilizados sem purificação prévia. A alumina HDT 07/020 PURAL SB (**A0**) foi fornecida pela PETROBRAS. A CH₃CN seca foi obtida por meio da destilação sob P₂O₅.³⁸

Os espectros de RMN-¹H e RMN-¹³C em solução foram obtidos de um espectrômetro Varian modelo Inova com resolução de 300 MHz. Os espectros de RMN-²⁹Si e RMN-¹³C no estado sólido foram realizados pela Universidade Nova de Lisboa, Portugal. A análise elementar de CHN foi conduzida em um aparelho Perkin Elmer 2400 CHN Elemental Analyzer. Espectroscopia de infravermelho foi realizada em um espectrômetro ABB FTLA 2000 utilizando pastilhas em KBr dos produtos. Os catalisadores foram preparados por *magnetron sputtering* de um alvo metálico de Pd (99,99 % de pureza) em um equipamento desenvolvido pelo laboratório L3FNano do Instituto de Física da UFRGS. As quantificações de metal nos catalisadores foram efetuadas empregando um espectrômetro Perkin-Elmer de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES). As medidas de área específica BET foram realizadas utilizando um aparelho MICROMERITICS TRISTAR II e N₂ como gás sonda. As análises termogravimétricas foram realizadas utilizando o equipamento TA modelo Q50. As conversões do substrato 1,3-ciclohexadieno (Aldrich®) foram comparadas com o tempo de retenção de padrões puros por cromatografia gasosa (CG) em um aparelho Agilent Technologies GC System 6820 com detector de chama (FID) e coluna capilar contendo (50 %-fenil)-metilpolisiloxano (DB-17).

4.2 Síntese do cloreto de 1-n-metil-3-(trimetóxisililpropil)-imidazólio - **[Simim][Cl]**

Uma mistura composta de (3-cloropropil)-trimetóxisilano (9,94 g, 50 mmol) e 1-metilimidazol (4,10 g, 50 mmol) foi aquecida a 90 °C por 72 h sob agitação magnética. Esse composto foi lavado com acetato de etila (5 × 10 mL) e seco sob vácuo por 5 h a 60 °C, fornecendo o líquido iônico **[Simim][Cl]**. Rendimento: 96 % (13,48 g, 48 mmol).

RMN-¹H: (300 MHz, CD₃CN) δ ppm = 10,50 (s, 1H), 7,87 (s, $J = 1,7$ Hz, 1H) 7,56 (s, $J = 1,7$ Hz, 1H), 4,35 (t, $J = 7,2$ Hz, 2H), 4,15 (s, 3H), 3,58 (s, 9H), 2,23-1,88 (m, 2H), 0,64 (dd, $J = 9,2, 7,1$ Hz, 2H).

RMN-¹³C: (300 MHz, CD₃CN) δ ppm = 137,8, 123,2, 123,1, 52,1, 50,8, 36,1, 24,4, 6,2.

4.3 Procedimento geral para a funcionalização da alumina A0

Foram secos 5,0 g da alumina **A0** em tubo Schlenk sob pressão reduzida à temperatura de 100 °C por 5 h. Transcorrido esse tempo, adicionou-se a essa alumina 1,0 g (3,5 mmol) do líquido iônico [Simim][Cl] dissolvido em acetonitrila seca (25 mL). O procedimento foi realizado de modo que a massa do líquido iônico adicionado para a funcionalização fosse de 20 % a massa da alumina **A0**. O sistema foi mantido sob refluxo, atmosfera inerte e agitação constante durante 72 h. A alumina funcionalizada foi lavada e centrifugada com acetonitrila (5 × 5 mL) e com éter etílico (5 × 5 mL). Deixou-se o produto secando sob pressão reduzida à temperatura de 60 °C por 3 h, fornecendo a alumina **M1**.

4.4 Troca do ânion Cl⁻

4.4.1 Troca do ânion Cl⁻ para NTf₂⁻ e PF₆⁻ na alumina M1

A 5,0 g da alumina funcionalizada **M1** foram adicionados 25 mL de água deionizada, deixando essa mistura sob agitação constante durante 15 minutos. A seguir, para cada caso, foram adicionados LiNTf₂ e KPF₆ em excesso (5 × em mol) em relação à quantidade de LI presente na alumina. Os sistemas foram deixados sob agitação constante durante 48 horas à temperatura ambiente. Cada produto foi lavado e centrifugado com água deionizada (5 × 5 mL), com metanol (1 × 5 mL) e com diclorometano (1 × 5 mL) correspondendo às aluminas **M2** e **M4**, relativas às trocas do ânion Cl⁻ pelos ânions NTf₂⁻ e PF₆⁻, respectivamente.

4.4.2 Troca do ânion Cl^- para BF_4^- na alumina **M1**

A 5,0 g da alumina funcionalizada **M1** foram adicionados 25 mL de acetato de etila, deixando essa mistura sob agitação constante durante 15 minutos. A seguir foi adicionado NaBF_4 em excesso ($5 \times$ em mol) em relação à quantidade de LI presente na alumina. Os sistemas foram deixados sob agitação constante durante 48 horas à temperatura ambiente. O produto foi lavado e centrifugado com acetato de etila (5×5 mL), com metanol (1×5 mL) e com diclorometano (1×5 mL) correspondendo à alumina **M3**. A escolha por acetato de etila e não por água, como realizado nas outras trocas iônicas, será discutido no item **5.1**.

4.5 Preparação dos catalisadores

4.5.1 Deposição de Pd(0) por Magnetron Sputtering nas aluminas **A0**, **M1** e **M2**

Para a deposição, aproximadamente 1,0 g do suporte (**A0**, **M1** ou **M2**) foi colocado no interior de um porta amostras (cilíndrico com base circular de 8 cm de diâmetro), horizontalmente disposto sobre uma base localizada a 10 cm do cátodo, distância que variava com a vibração do porta amostras para homogeneização da alumina. Para todos os experimentos, após ser previamente evacuada a aproximadamente 6 μbar , a câmara foi preenchida com gás argônio até que a pressão fosse estabilizada em 4 mbar. Foram utilizadas tensões de descarga de 450 V e correntes de 420 mA durante intervalos de tempo 1,5 min.

4.5.2 Redução de $\text{Pd}(\text{acac})_2$ sobre a alumina **M2**

A um reator Fischer-Porter foram adicionados 1,0 g da alumina **M2** e $\text{Pd}(\text{acac})_2$ (6,5 mg, 21,5 μmol) dissolvidos em 3 mL de metanol. Essa solução foi deixada sob agitação durante 15 min. O sistema foi mantido a 75 °C sob agitação constante e 4 bar de pressão de H_2 foram admitidos ao sistema. Após 5 min ocorreu o escurecimento da mistura. O tempo total da reação de redução do $\text{Pd}(\text{acac})_2$ foi de 1 h. Essa mistura obtida, composta de Pd(0) incorporado à alumina, foi centrifugada a 3500 rpm por 3 min e lavada com metanol (3×5 mL) e com diclorometano (1×5 mL). A solução sobrenadante foi retirada e o sólido residual foi colocado em tubo Schlenk e seco à pressão reduzida. O procedimento foi realizado de

forma que o catalisador **M2_Pd_A** contivesse a mesma quantidade de Pd(0) que o catalisador **M2_Pd**.

4.6 Testes catalíticos

Todos os testes catalíticos foram efetuados em um reator Fischer-Porter. Em um experimento típico, ao reator contendo o catalisador foi adicionada uma solução de 10 mL de CH₂Cl₂ de concentração 85,5 mmol × L⁻¹ do substrato 1,3-ciclohexadieno. O valor da razão [substrato]/[catalisador] foi mantida em 4430 em todos os experimentos. O reator foi pressurizado com 4 bar de H₂, mantido a pressão constante e aquecido a 20, 40 ou 60 °C. A intervalos regulares alíquotas líquidas foram retiradas e analisadas via cromatografia gasosa (CG).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após a mistura de (3-cloropropil)-trimetóxisilano e 1-metilimidazol passar pelos processos de reação e lavagem, o LI desejado **[Simim][Cl]**, foi obtido com rendimento de 96 %.

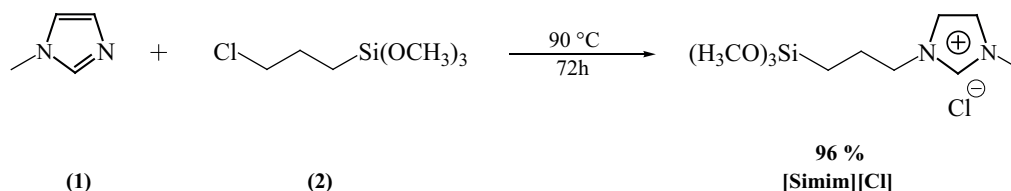


Figura 9 – Esquema reacional da síntese do líquido iônico **[Simim][Cl]**.

À alumina **A0** adicionou-se o líquido iônico **[Simim][Cl]** dissolvido em acetonitrila seca. O procedimento foi realizado de modo que a massa do líquido iônico fosse de 20 % a massa da alumina. Após passar pelas etapas reacionais, de lavagem e centrifugação o sistema **A0 + [Simim][Cl]** forneceu a alumina **M1**. As trocas do ânion Cl^- para NTf_2^- , PF_6^- e BF_4^- forneceram os produtos **M2**, **M3** e **M4**. Na Figura 10 é apresentado um esquema reacional da preparação das aluminas funcionalizadas.

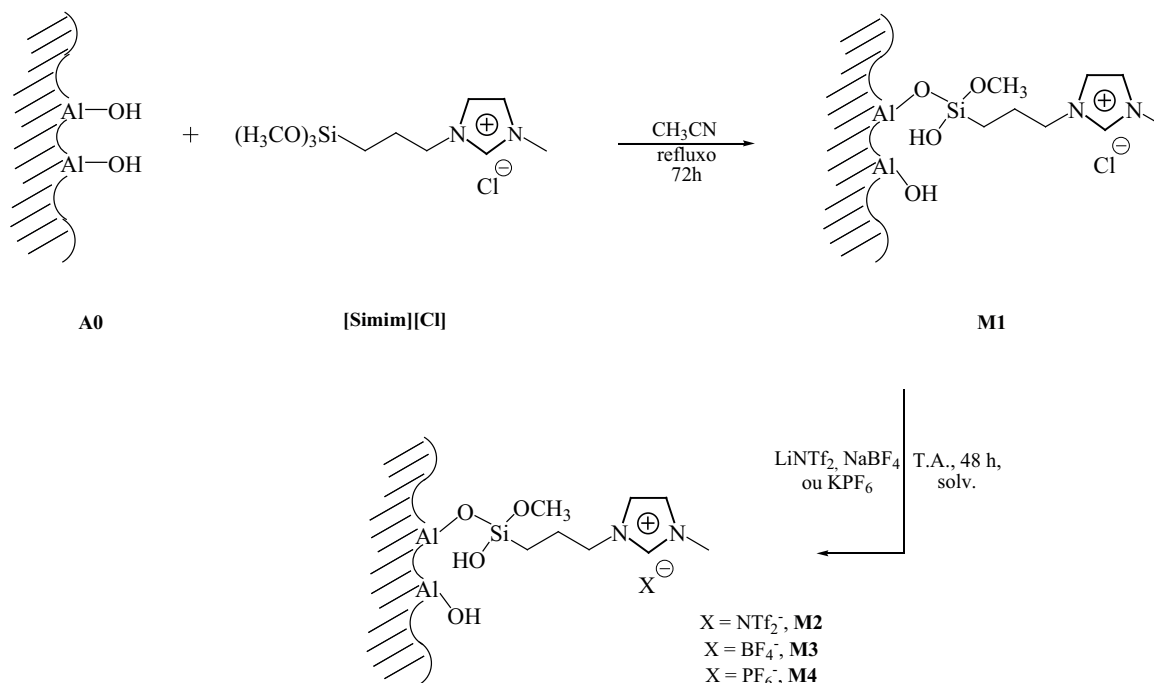


Figura 10 – Esquema reacional da preparação das aluminas funcionalizadas.

5.1 Análises de RMN-²⁹Si e RMN-¹³C no estado sólido

A busca por processos industriais menos nocivos ao meio ambiente é um dos temas de pesquisa mais abordados nos últimos anos e entre esses temas destaca-se o uso de água para a modificação da superfície de suportes que possuem potencial aplicação industrial. Contudo, apesar da tentativa de substituição dos solventes orgânicos por meios aquosos que diminuem os riscos aos processos industriais e ao meio ambiente, no caso da funcionalização de suportes com líquidos iônicos contendo grupamentos hidrolisáveis, corre-se o risco de haver a auto-condensação do LI em detrimento da formação de ligação covalente entre o meio iônico e a superfície do óxido. Esse é um dos empecilhos referentes ao uso de água para a modificação de superfícies de sólidos.

Como é visto na Figura 11, há três maneiras de como uma molécula de LI pode se comportar após a funcionalização do suporte.³⁹ De uma forma geral as moléculas do LI, caracterizadas aqui como **T**, ligam-se com apenas uma ligação covalente à superfície do suporte, representado aqui como **Q**. No caso de apenas uma molécula de LI ligar-se, a espécie é chamada de **T¹-Q**. Além de poder se ligar à superfície da alumina uma molécula de LI pode se auto-condensar ligando-se a outra molécula de LI e realizando a formação de ligações do tipo Si-O-Si, caracterizando-a com uma espécie do tipo **T²-Q**. Seguindo o mesmo comportamento, uma molécula de LI pode se ligar a outras duas moléculas além da superfície da alumina, formando espécies do tipo **T³-Q**.

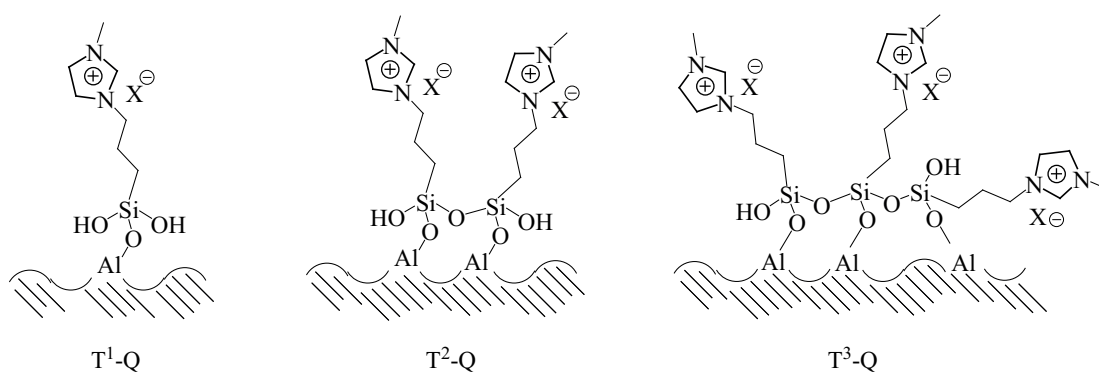


Figura 11 – Representação dos modos de funcionalização do LI sobre alumina.

Evidenciar que realmente existem ligações covalentes entre o LI e a alumina é difícil de provar, pois os oligômeros formados da auto-condensação do LI possuem praticamente os mesmos deslocamentos químicos nas análises de RMN-²⁹Si e nem sempre são solúveis o suficiente para serem retirados por lavagem ou soxhlet e dessa forma podem se comportar

como se fossem espécies T^x-Q .⁴⁰ Na Figura 12 estão representadas as espécies do tipo T^x-T que são formadas por auto-condensação do LI. As espécies T^x-T são muito semelhantes às espécies T^x-Q , porém a ligação covalente entre o LI e a superfície do suporte ocorre, nesse caso, com outra molécula de LI.

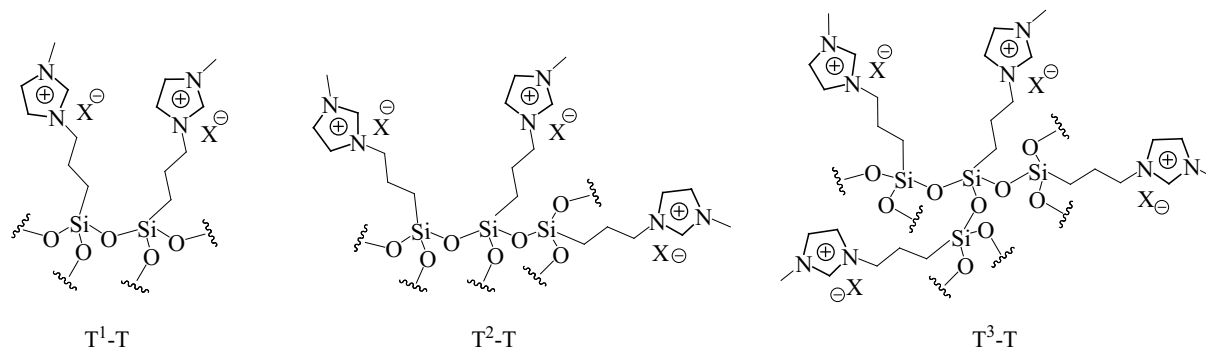


Figura 12 – Representação dos modos de oligomerização do LI.

Na Figura 13 estão representados os espectros de RMN-²⁹Si em estado sólido das amostras produzidas e na Tabela 3 os respectivos valores de deslocamento químico. Como houve sobreposição de sinais, realizou-se uma decomposição dos espectros.

Após a decomposição do espectro da alumina **M1** percebe-se que há a presença de dois sinais do tipo **T**, o primeiro em $-46,4$ ppm, menos intenso, é relativo às espécies T^1-Q e o segundo em $-54,2$ ppm, mais intenso, às espécies T^2-Q . Os valores de deslocamento químico das espécies T^1-Q e T^2-Q em alumina estão de acordo com os mesmos valores dessas espécies em sílica.⁴¹

Ao realizar as trocas do ânion Cl^- para NTf_2^- , BF_4^- e PF_6^- os deslocamentos químicos das espécies T^1-Q e T^2-Q sofreram pequenas alterações (Tabela 3). Contudo, houve mudanças nos percentuais das espécies T^1-Q e T^2-Q e, principalmente, o aparecimento de um novo pico em aproximadamente -65 ppm (Figura 13 e Tabela 3), indicando mudanças na estrutura do LI imobilizado ao suporte. O valor de deslocamento químico para esse novo pico sugere a presença de espécies dos tipos T^3-Q ou T^3-T , pois os deslocamentos químicos não podem ser utilizados para diferir entre estas duas espécies.

A mudança nos percentuais dos picos originais e o aparecimento das novas espécies podem estar relacionados ao comportamento do suporte durante a etapa de troca do ânion: os sítios ácidos presentes na alumina podem de certa forma, auxiliar na quebra e formação de novas ligações Si-O-Si e Si-O-Al entre o LI e o suporte.

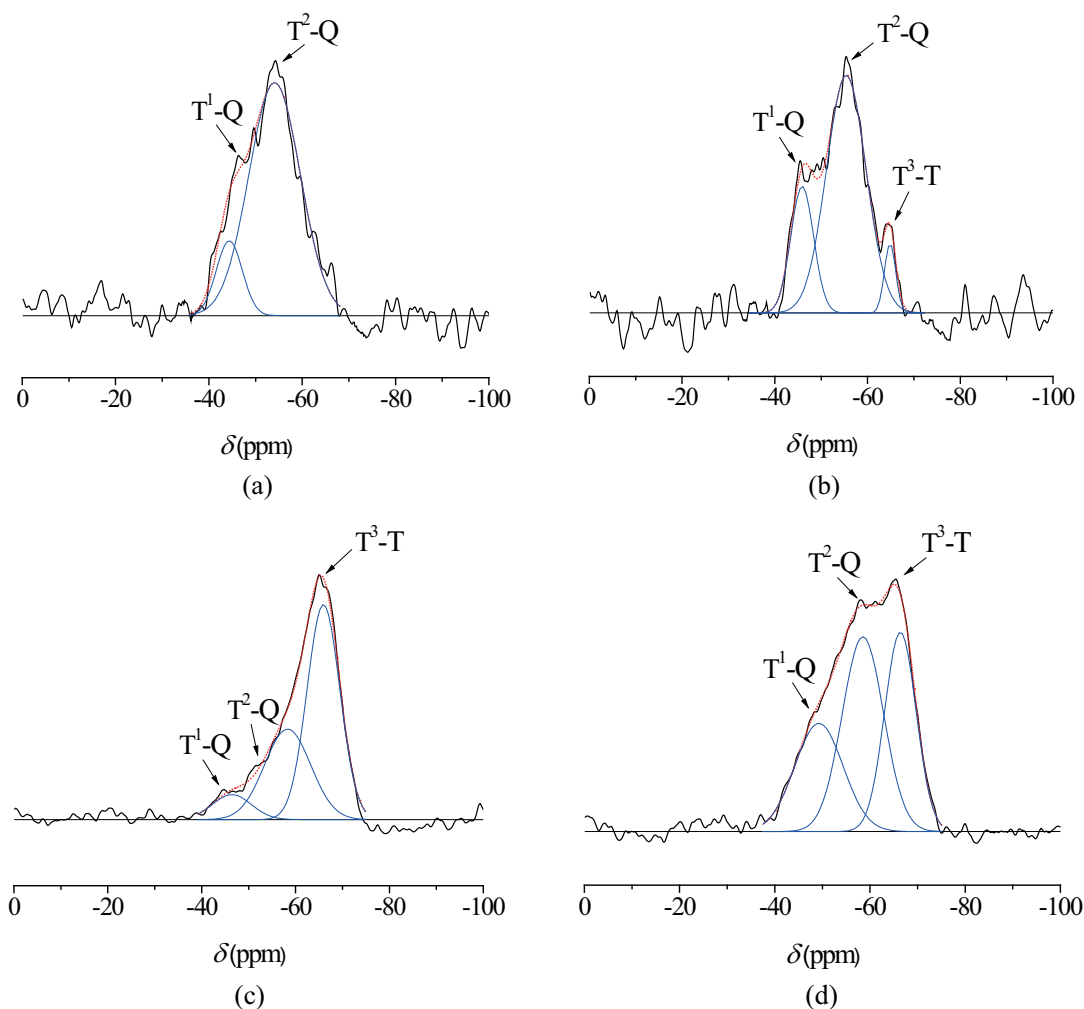


Figura 13 – Espectros de RMN- ^{29}Si das aluminas (a) **M1**, (b) **M2**, (c) **M3** e (d) **M4**.

Em azul bandas referentes ao espectro decomposto e em vermelho curva resultante da soma das bandas decompostas.

Caso o pico em -65 ppm fosse realmente relativo ao aparecimento das espécies **T³-Q**, não haveria uma diminuição da quantidade de LI presente na alumina **M2** após a troca do ânion. Porém cerca de $0,13$ mmol do LI são perdidos após a troca do ânion (item 5.2, Tabela 5). Isso faz crer que o novo pico na verdade é relativo à formação de espécies **T³-T**, solúveis em água e que são lixiviadas durante as etapas de lavagem do material. Essa evidência leva a crer que uma parte da monocamada interna ligada covalentemente à alumina (espécies **T¹-Q** e **T²-Q**) se torna somente adsorvida ao suporte, constituindo uma multicamada (espécies **T³-T**). Na Tabela 3, por meio da decomposição das curvas mostradas na Figura 13, são mostrados os percentuais de cada espécie presente nas aluminas. Percebe-se uma grande quantidade de grupos **T³-T** nas aluminas **M3** e **M4**, também com perda de LI após a troca do ânion (em anexo). A maior quantidade desses grupos nessas duas aluminas pode ser explicada pela

contaminação de ânions F^- ainda presentes nos sais usados durante a etapa de troca iônica. Esses ânions podem ter quebrado ligações Al-O-Si e feito com que o LI se reordenasse sobre a superfície do suporte, formando novas ligações Si-O-Si e, conseqüentemente, oligômeros solúveis. Essa constatação ficou clara quando se fez a troca do ânion Cl^- para BF_4^- em água. Praticamente todas as ligações entre suporte e LI foram desfeitas e os oligômeros formados eram totalmente solúveis em água (em anexo). Devido a esse fato é que foi escolhido acetato de etila como solvente para troca do ânion Cl^- para BF_4^- . Dessa forma, por apresentarem elevadas quantidades de LI apenas adsorvido à alumina (espécies **T³-T**), as aluminas **M3** e **M4** não foram testadas nas reações catalíticas.

Tabela 3 – Deslocamentos químicos de RMN-²⁹Si das aluminas funcionalizadas.

Amostra	T¹-Q (ppm)	T²-Q (ppm)	T³-T (ppm)
M1	- 46,4 (14%)	- 54,2 (86%)	—
M2	- 45,5 (27%)	- 55,3 (66%)	- 64,3 (7%)
M3	- 45,0 (8%)	- 54,4 (34%)	- 65,1 (58%)
M4	- 47,8 (25%)	- 57,8 (41%)	- 65,5 (34%)

Os espectros de RMN-¹³C em estado sólido das amostras produzidas são mostrados na Figura 14 e os respectivos valores dos deslocamentos químicos estão representados na Tabela 4.

As quatro aluminas apresentam valores de deslocamentos muito semelhantes, facilitando a discussão.

Os sinais que aparecem em 52, 25 e 10 ppm são relativos, respectivamente, aos carbonos (e), (f) e (g) da cadeia propílica que liga o anel imidazólio ao átomo de silício. Por volta de 36 ppm aparece o carbono C(a) relativo ao grupo metila da ramificação do anel imidazólio.

O sinal do carbono (b), que aparece em 134 ppm para **M1** e em 136 ppm para as demais aluminas, é o carbono que se situa entre os dois átomos de nitrogênio do anel imidazólio. Já os carbonos (c) e (d), por terem ambientes químicos muito semelhantes, saem sobrepostos no espectro, em aproximadamente 123 ppm.

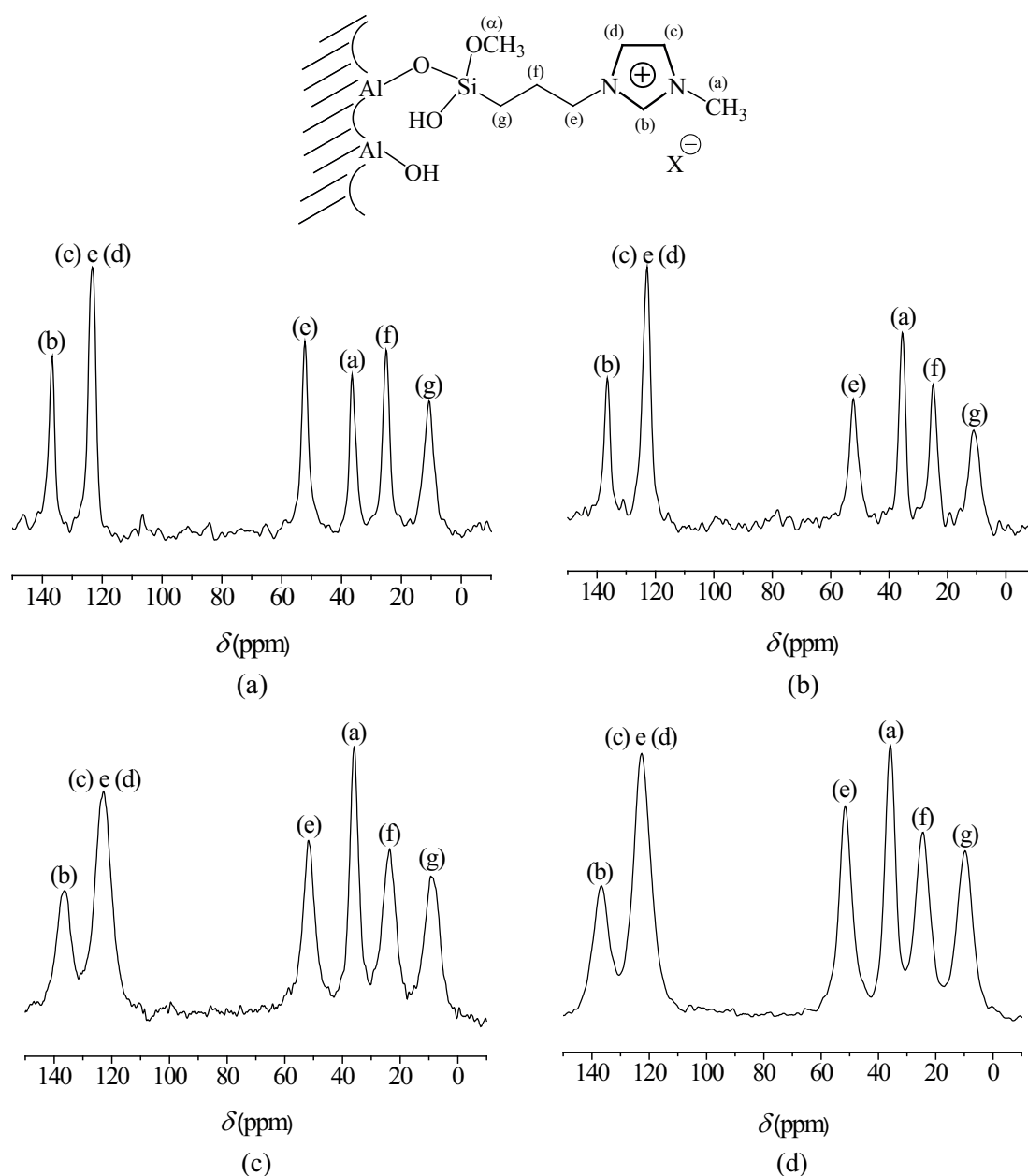


Figura 14 – Espectros de RMN-¹³C das aluminas (a) **M1**, (b) **M2**, (c) **M3** e (d) **M4**.

Apesar dos sinais nos espectros se apresentarem como uma banda alargada, não se percebe sinal do carbono (α), que é aquele dos grupos $-\text{OCH}_3$ ligados ao átomo de silício. Isso indica que não há grupos metóxi não reagidos durante o processo de funcionalização. Os mesmos grupos metóxi também não estão ligados à superfície das aluminas, pois não há a presença de pico em aproximadamente 65 ppm.⁴²

Tabela 4 – Deslocamentos químicos de RMN-¹³C das aluminas funcionalizadas.

Amostra	(a)	(b)	(c) e (d)	(e)	(f)	(g)	(α)
M1	36,5	133,7	123,3	52,2	25,1	10,5	—
M2	35,5	136,4	122,8	52,3	24,8	10,9	—
M3	35,8	136,3	122,9	51,9	23,7	9,3	—
M4	35,9	136,7	122,6	51,5	24,5	9,8	—

5.2 Análise Elementar

A Tabela 5 apresenta os dados da análise elementar de CHN para os suportes preparados. Os percentuais de C e N encontrados na alumina **A0** são impurezas provenientes do processo de síntese desse material e o percentual de H é relativo aos grupos aluminóis e à água fisissorvida na superfície do óxido. O cálculo do número de mols de LI é baseado na sua estrutura ligada covalentemente às aluminas sem a presença de grupos $-OCH_3$ (item **5.1**, Figura 14 e Tabela 4).

Nota-se que após a troca do ânion Cl^- para NTf_2^- ocorre perda do LI presente no suporte **M1**, isso provavelmente relacionado à formação de espécies **T³-T** solúveis durante as etapas de lavagem. Como dito anteriormente, provavelmente há uma monocamada interna ligada covalentemente à alumina (espécies **T¹-Q** e **T²-Q**) e uma multicamada somente adsorvida ao suporte (espécies **T³-T**).

Percebe-se também que há uma diferença entre os valores da quantidade de LI presente baseando-se nas percentagens de C e N. Os teores de LI baseados no percentual de carbono são ligeiramente superiores àqueles baseados em nitrogênio. Isso pode estar relacionado à presença de resquícios dos solventes utilizados para lavagem dos materiais. Contudo, como a única fonte de nitrogênio das aluminas é o próprio LI, os valores baseados na percentagem desse átomo são mais precisos.

Tabela 5 – Percentuais massicos de C, H e N nas aluminas funcionalizadas.

Amostra	% C	% H	% N	mmol LI/g Al ₂ O ₃ (em % C)	mmol LI/g Al ₂ O ₃ (em % N)
A0	0,41	1,37	0,06	—	—
M1	4,61	1,25	1,35	0,50	0,46
M2	4,34	1,05	1,45	0,36	0,33

5.3 Espectroscopia no Infravermelho

A Figura 15 apresenta os espectros de infravermelho dos três suportes produzidos. Foram observados sinais de estiramento axial (ν) dos LI's e da água e também sinais de deformação angular modo tesoura (δ) da água presentes na estrutura das aluminas.

Nos espectros de todas as aluminas (Figura 15) percebem-se duas intensas bandas devidas tanto à água fisissorvida quanto aos grupos aluminóis pertencentes à estrutura da alumina. A primeira, em torno de 3450 cm^{-1} , é referente ao $\nu_{\text{O-H}}$ e a segunda, em torno de 1635 cm^{-1} , é referente à $\delta_{\text{O-H}}$. Mesmo existindo uma banda encobrindo parcialmente essas regiões do espectro é possível observar bandas relativas ao LI.

Os sinais de $\nu_{\text{C-H}}$ aromático do anel imidazólio aparecem em 3160 e 3170 cm^{-1} para as aluminas **M1** e **M2**, respectivamente. Já os sinais de $\nu_{\text{C-H}}$ alifático das ramificações metila e propila do anel imidazólio aparecem em 2935 e 2857 cm^{-1} para a alumina **M1** e em 2958 e 2862 cm^{-1} para a alumina **M2**. Em 1575 e 1468 cm^{-1} nota-se sinais de $\nu_{\text{C-N}}$ e $\nu_{\text{C=C}}$ do anel imidazólio, tanto para a alumina **M1** quanto para a alumina **M2**. Para a alumina **M1** ainda é possível ver um sinal em 1170 cm^{-1} relativo ao componente longitudinal das ligações Si-O-Si provenientes das espécies **T²-Q**. Também pode-se observar um leve ombro na curva em aproximadamente 1090 cm^{-1} , o qual ocorre devido ao componente assimétrico dos estiramentos das ligações Si-O-Si no modo transversal.^{43,44}

Na alumina **M2** o ânion Cl^- foi trocado pelo ânion NTf_2^- e novos sinais relativos ao novo ânion foram observadas. Em 1352 e 1332 cm^{-1} percebe-se um sinal referente ao $\nu_{\text{as S=O}}$, em 1222 e 1200 cm^{-1} nota-se um sinal com um leve ombro relativo ao $\nu_{\text{C-F}}$ e em 1145 e 1058 cm^{-1} percebe-se sinais referentes, respectivamente, aos estiramentos $\nu_{\text{S=O}}$ e ν_{SNS} do novo ânion. Neste suporte, além das espécies **T²-Q**, há a presença de espécies **T³-T**, entretanto não foi possível detectar a presença de sinais relativos aos estiramentos das ligações Si-O-Si pelo fato de que intensos sinais referentes ao ânion NTf_2^- encobrem parcialmente essa região do

espectro. Todas as atribuições e respectivos valores de frequências vibracionais estão resumidos na Tabela 6 e coincidem com os valores descritos na literatura.^{45,46}

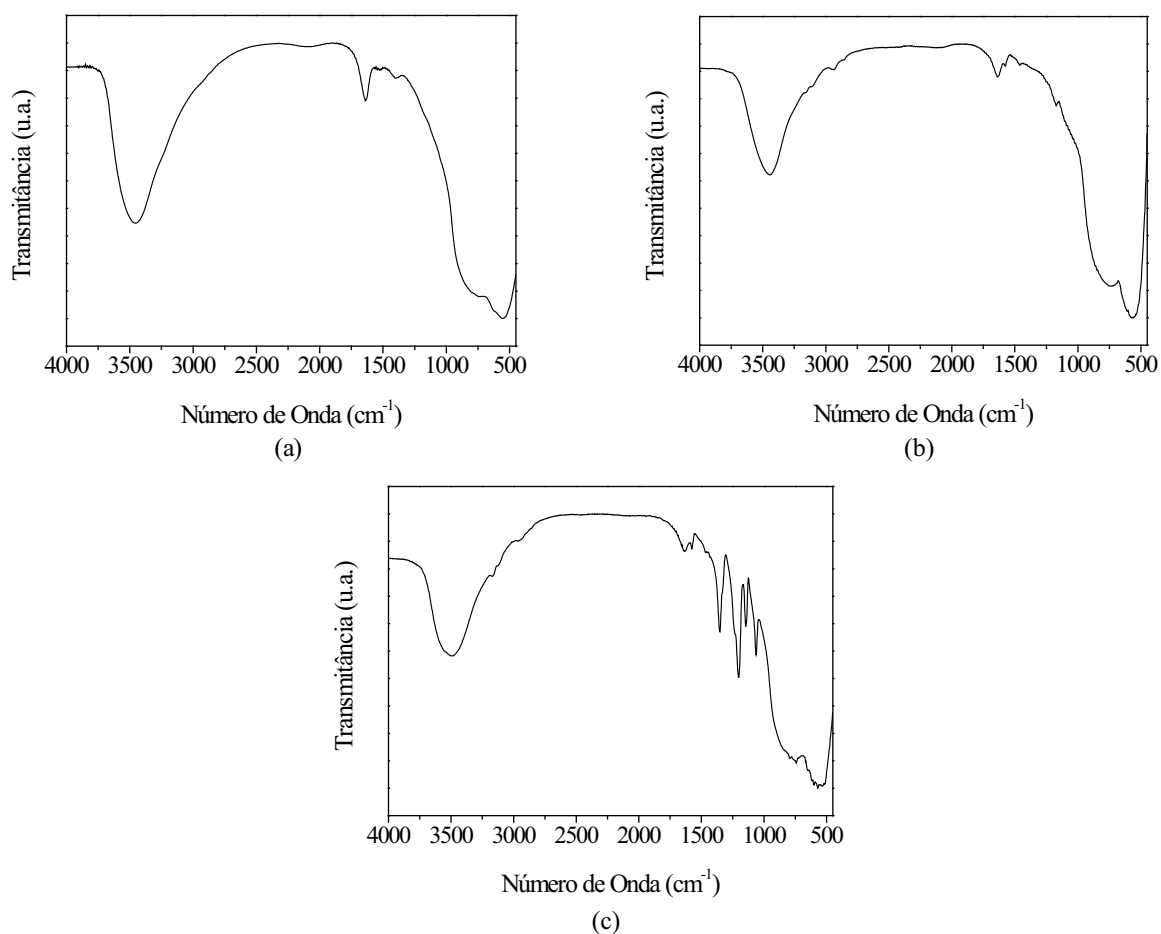


Figura 15 – Espectro de infravermelho das aluminas (a) **A0**, (b) **M1** e (c) **M2**.

Os espectros de infravermelho dos catalisadores **A0_Pd**, **M1_Pd** e **M2_Pd** possuem os mesmos valores de frequências vibracionais encontrados na Tabela 6.

Tabela 6 – Valores observados das frequências vibracionais das aluminas **A0**, **M1** e **M2**.

Atribuição	Número de Onda (cm ⁻¹)		
	A0	M1	M2
ν (O-H)	3450	3445	3485
ν (C-H)	—	3160	3170
ν (CH ₃)	—	2935	2958
ν (CH ₂)	—	2857	2862
δ (H-O-H)	1635	1637	1635
ν (C-N)	—	1575	1575
ν (C=C)	—	1468	1468
ν_{as} (SO ₂)	—	—	1352 e 1332
ν (CF ₃)	—	—	1222 e 1200
ν (Si-O-Si) _L	—	1170	—
ν_s (SO ₂)	—	—	1145
ν_{as} (Si-O-Si) _T	—	1090	—
ν (SNS)	—	—	1058

ν_{as} e ν_s = estiramentos assimétrico e simétrico; δ = deformação angular modo tesoura; L = modo longitudinal; T = modo transversal.

5.4 Deposição de Pd(0) por Magnetron Sputtering

Como discutido anteriormente, não há trabalhos envolvendo a deposição metálica em óxidos com o intuito de transformá-los em catalisadores e a escolha dos parâmetros de potência de *sputtering* (190 W), tensão (450 V), corrente (420 mA) e tempo (90 s) foi realizada de forma aleatória. Os dados dos parâmetros de deposição metálica, assim como os valores de concentração das NP's nas aluminas, estão representados na Tabela 7.

Tabela 7 – Concentração e tamanho das NP's de Pd(0) nas aluminas preparadas por *magnetron sputtering*.

Amostra	Concentração Pd(0) ^a		Tamanho (nm) ^b
	μmol Pd/g Al ₂ O ₃	mmol Pd/mol LI	
A0_Pd	10,5	—	2,6 ± 1,3
M1_Pd	8,30	18,0	2,7 ± 1,1
M2_Pd	21,5	65,1	4,3 ± 0,6

^a Determinada por ICP-OES; ^b micrografias e distribuição de tamanho nos anexos 5, 6 e 7.

De acordo com a Tabela 7, mesmo utilizando parâmetros iguais de deposição para as três amostras, concentrações diferentes de Pd(0) foram encontradas. As diferenças encontradas nesses valores podem ser explicadas pela quantidade de água presente em cada amostra (item 5.6). A alumina **A0**, que não possui qualquer LI, e a alumina **M1**, que possui LI com ânion hidrofílico, contem cerca de 7% e 6% de água, respectivamente, em sua estrutura. Os valores de concentração de Pd(0) após a deposição para essas duas amostras variam pouco entre si, o que não ocorre em relação à deposição metálica na amostra **M2**, que possui LI com ânion hidrofóbico e contém 2% de água. Talvez a água presente nos suportes tenha influência no processo de deposição metálica, já que ela pode estar presente na câmara de *sputtering*, atrapalhando a trajetória dos átomos de paládio e, conseqüentemente, levando as amostras a terem diferentes concentrações de Pd(0).

Como se pode observar na Tabela 7, as NP's de Pd(0) formadas sobre a alumina **A0** apresentaram um tamanho médio (2,6 ± 1,3 nm) bastante semelhante às NP's formadas sobre a alumina **M1** (2,7 ± 1,1 nm). Já a alumina **M2** revelou a formação de NP's com tamanho médio superior às aluminas anteriores (4,3 ± 0,6 nm). Conforme constatado na Tabela 7, o tamanho das NP's de Pd(0) está diretamente relacionado à concentração do metal. As aluminas **A0_Pd** e **M1_Pd** possuem tamanho e concentração do metal semelhantes entre si e a alumina **M2_Pd**, com concentração maior de NP's, possui tamanho também maior.

5.5 Área Específica, Volume e Diâmetro Médio de Poros

Para a determinação da área específica, volume e diâmetro médio de poros foram realizadas análises de adsorção-dessorção de N_2 das amostras produzidas.

Todas as aluminas apresentaram o mesmo padrão de isoterma de adsorção-dessorção de N_2 , os quais estão representados na Figura 16. Esse padrão de isoterma, do tipo IV, é característico de materiais mesoporosos, revelando que a estrutura mesoporosa da alumina **A0** foi mantida mesmo após a funcionalização com os LI's e deposição das NP's de Pd(0). A característica mesoporosa também está de acordo com os dados de diâmetro médio de poros, visto que todos os materiais possuem valores entre 2 e 50 nm (Tabela 8).⁴⁷

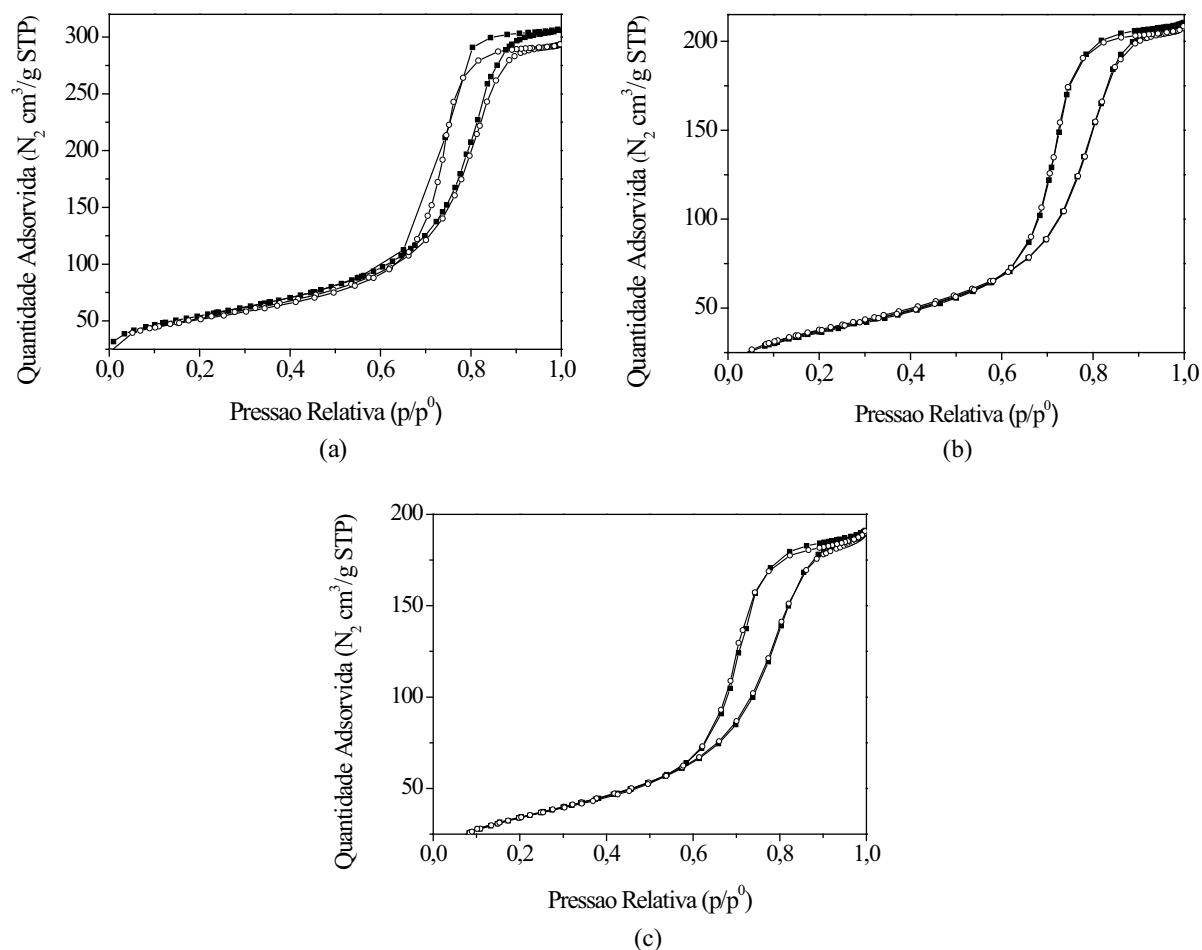


Figura 16 – Isothermas de adsorção-dessorção de N_2 das aluminas (a) (—●—) **A0** e (—○—) **A0_Pd**, (b) (—●—) **M1** e (—○—) **M1_Pd** e (c) (—●—) **M2** e (—○—) **M2_Pd**.

De acordo com a Tabela 8 percebe-se uma diminuição da área específica nas aluminas funcionalizadas quando comparadas à **A0**, decrescendo na ordem **A0** > **M1** > **M2**. Após a

deposição de Pd(0) a área específica do catalisador **A0_Pd** mostrou-se menor em relação ao suporte **A0**, entretanto para os catalisadores **M1_Pd** e **M2_Pd** as áreas encontradas foram maiores quando comparadas aos suportes de origem. Mesmo assim, conforme os dados obtidos, a ordem das áreas manteve-se inalterada, decrescendo na ordem **A0 > M1 > M2**.

Tabela 8 – Área específica, volume e diâmetro médio de poros das aluminas funcionalizadas sem e com NP's de Pd(0).

Amostra	S_{BET} (m ² /g) ^a	V_p (cm ³ /g) ^b	d_p (nm) ^c	μmol LI/m ²	μmol Pd(0)/m ²
A0	194	0,47	8,0	—	—
A0_Pd	184	0,44	8,0	—	0,057
M1	134	0,31	7,6	3,21	—
M1_Pd	137	0,31	7,6	3,14	0,061
M2	127	0,28	7,4	2,60	—
M2_Pd	128	0,28	7,2	2,58	0,168

^a área específica (BET); ^b volume de poros (BJH); ^c diâmetro médio de poros (BJH).

Analisando os dados da Tabela 8 também nota-se que há uma diminuição do volume de poros nas aluminas funcionalizadas, o que pode indicar que o LI está presente na estrutura interna da alumina. Os valores de volume de poros seguem a mesma tendência dos valores para área específica, diminuindo na ordem **A0 > M1 > M2**.

Na Figura 17 estão representadas as distribuições de diâmetro de poros para as aluminas funcionalizadas sem Pd(0) e com Pd(0). Notam-se pequenas diferenças nas distribuições comparando os materiais antes da deposição do metal e após a deposição.

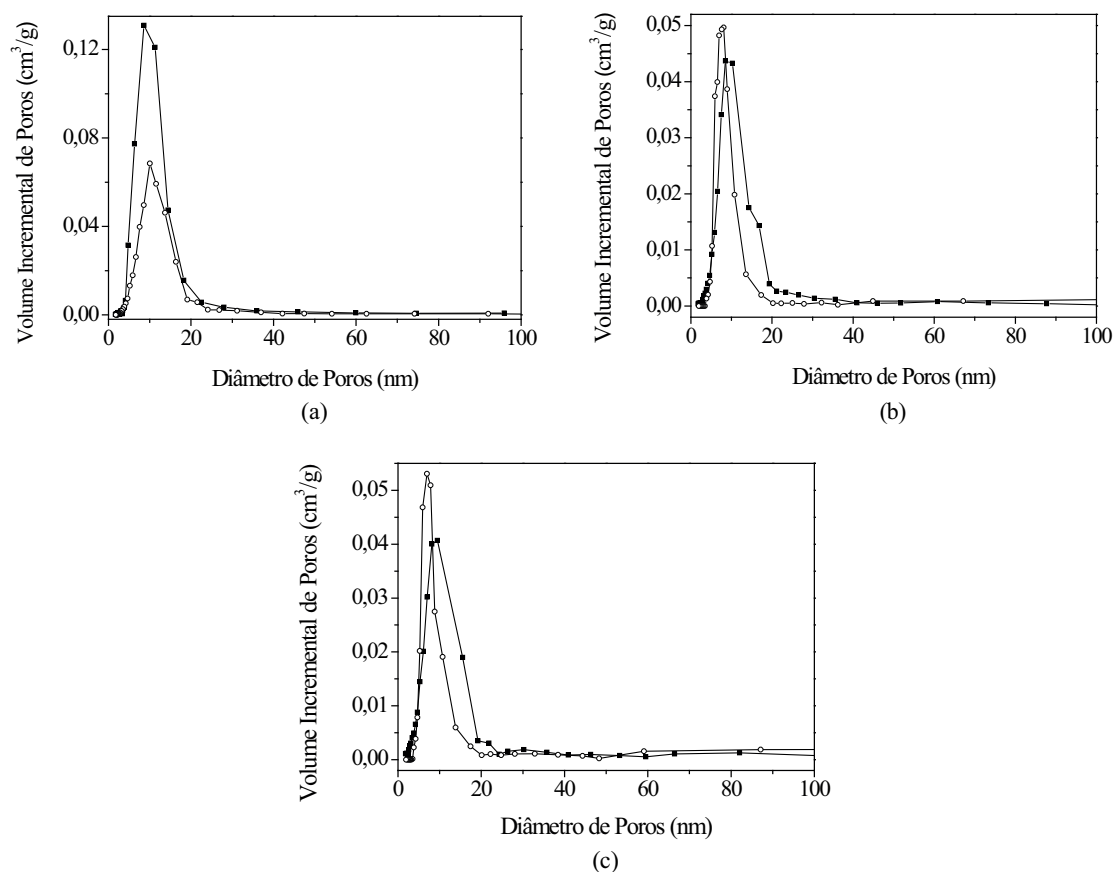


Figura 17 – Distribuição de diâmetro de poros das aluminas das aluminas (a) (—●—) **A0** e (—○—) **A0_Pd**, (b) (—●—) **M1** e (—○—) **M1_Pd** e (c) (—●—) **M2** e (—○—) **M2_Pd**.

Entretanto, ao verificar os valores desses parâmetros na Tabela 8, percebe-se que, com exceção do catalisador **A0_Pd**, os valores de volume de poros pouco mudaram após a deposição das NP's de Pd(0). Isso pode indicar que as nanopartículas provavelmente não estão na estrutura interna das aluminas, ficando depositadas apenas na superfície externa dos materiais.

5.6 Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica indica o percentual de perda de material orgânico contido na amostra e a análise de sua derivada revela a temperatura de degradação das amostras produzidas. Na Figura 18 estão representados os termogramas das aluminas funcionalizadas sem Pd(0) e com Pd(0).

Visualizando a Figura 18a e os dados da Tabela 9 percebe-se que por volta de 40 °C as aluminas sem e com paládio apresentam perda de massa. Esse comportamento é relativo à saída de água dos materiais visto que aluminas são conhecidas por adsorverem quantidades apreciáveis de água. Isso é comprovado pela baixa temperatura de perda é baixa e pelo fato de que não há líquido iônico nesses suportes. A perda de água, em % de massa, está presente em todas as amostras, em maior grau para as séries sem LI **A0/A0_Pd** (cerca de 7%) e com ânion hidrofílico na estrutura do LI **M1/M1_Pd** (cerca de 6%), e em menor grau para a série **M2/M2_Pd** (cerca de 2%), que possui ânion hidrofóbico na estrutura do LI.

Os materiais preparados com LI apresentam basicamente dois picos de perda de massa. No primeiro pico a alumina **M1** apresentou 230 °C como temperatura inicial (T_i) de perda de massa e 278 °C como temperatura máxima ($T_{máx}$) com 5,9% de perda de matéria orgânica em massa (M.O.). Já no segundo pico a T_i foi de 375 °C e a $T_{máx}$ de 472 °C com 5,5% de perda de massa de M.O.. O catalisador **M1_Pd** apresentou pequenas alterações nos valores de T_i , $T_{máx}$ e M.O., sendo que a temperatura T_i de 395 °C do segundo pico foi a que sofreu a maior alteração.

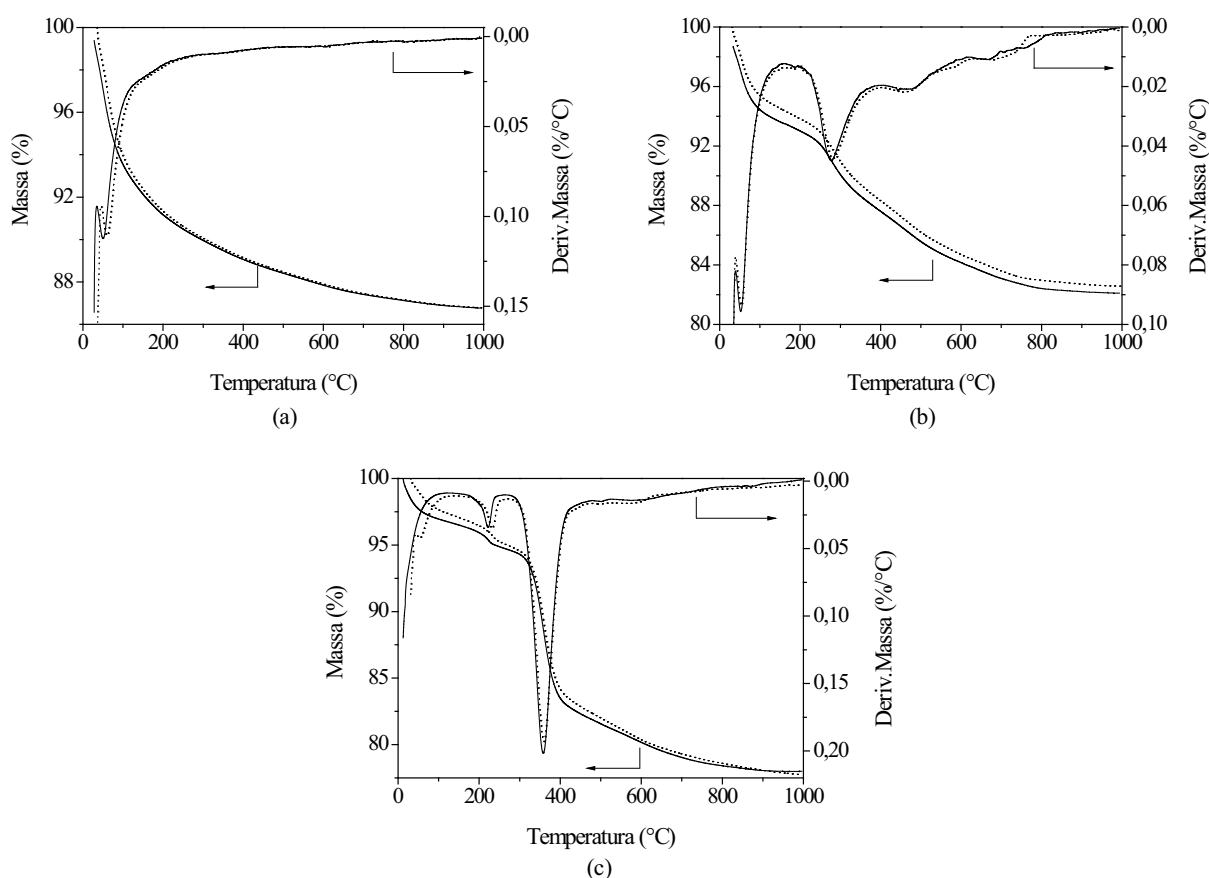


Figura 18 – Termogramas das aluminas (a) **A0** (—) e **A0_Pd** (···), (b) **M1** (—) e **M1_Pd** (···) e (c) **M2** (—) e **M2_Pd** (···).

Na primeira perda de massa da alumina **M2** as temperaturas T_i e $T_{m\acute{a}x}$ foram de 209 °C e 231 °C, respectivamente, com 2,0% de perda de M.O.. Já na segunda perda a T_i foi de 326 °C e a $T_{m\acute{a}x}$ de 368 °C com 16,8% de perda de massa de M.O.. O catalisador **M2_Pd** também apresentou pequenas mudanças em relação à alumina **M2**, com uma leve diminuição nos valores de T_i , $T_{m\acute{a}x}$ e M.O. na segunda perda de massa.

Como foi visto, as temperaturas T_i e $T_{m\acute{a}x}$ pouco se alteram com a presença das nanopartículas de Pd(0), revelando que a presença do metal sobre o suporte não altera significativamente sua estabilidade.

Tabela 9 – Temperaturas iniciais e de máxima perda de massa de matéria orgânica das aluminas funcionalizadas sem e com NP's de Pd(0).

Amostra	Água (%) [*]	1° pico			2° pico		
		T_i (°C)	$T_{m\acute{a}x}$ (°C)	M.O. (%)	T_i (°C)	$T_{m\acute{a}x}$ (°C)	M.O. (%)
A0	7,1	—	—	—	—	—	—
A0_Pd	7,2	—	—	—	—	—	—
M1	6,0	230	278	5,9	375	472	5,5
M1_Pd	5,9	236	281	5,6	395	471	5,5
M2	2,0	209	231	2,0	326	368	16,8
M2_Pd	2,1	211	232	2,0	319	360	16,3

* Perda por volta de 40 °C.

5.7 Reações de Hidrogenação Seletiva de 1,3-ciclohexadieno

O desempenho catalítico dos materiais produzidos foi estudado em reações de hidrogenação seletiva de 1,3-ciclohexadieno. As abreviaturas CHA para ciclohexano, CHE para ciclohexeno e BENZ para benzeno foram utilizadas a fim de facilitar a discussão do texto.

Como se percebe na Figura 19, a hidrogenação seletiva do 1,3-ciclohexadieno leva à formação do ciclohexeno (rota **(a)**) e sua hidrogenação total à formação do ciclohexano (rotas **(b)** e **(c)**). Entretanto, a hidrogenação seletiva é um processo complicado porque a reação tem uma rota adicional e o substrato é desidrogenado na presença de partículas de Pd, formando benzeno e H₂ (rota **(d)**). Em alguns casos também ocorre a isomerização do substrato com formação do 1,4-ciclohexadieno (rota **(e)**).⁴⁸ A seletividade em relação ao ciclohexeno

utilizando catalisadores heterogêneos não é tão elevada uma vez que a reação geralmente continua após a hidrogenação da primeira ligação dupla.

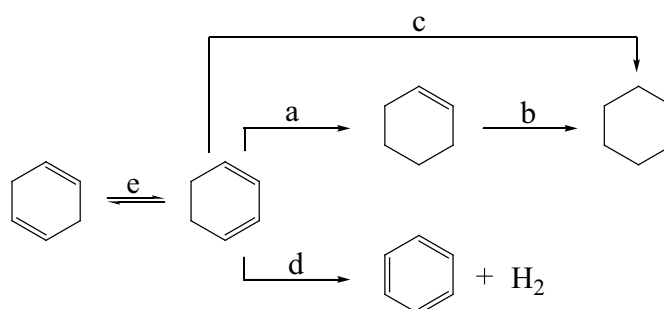


Figura 19 – Esquema de reação de hidrogenação do 1,3-ciclohexadieno.

Inicialmente utilizou-se o catalisador **A0_Pd** para a reação de hidrogenação. O catalisador se mostrou muito ativo, já que aos 120 s de reação 47 % (TOF = 17,2 s⁻¹) do substrato já havia sido consumido e que aos 240 s, 72 % de conversão (TOF = 13,2 s⁻¹) já tinha sido alcançada. Percebe-se uma pequena queda na atividade no catalisador **A0_Pd** (Figura 20b e Tabela 10) devido à diminuição da concentração do dieno ao longo da reação. Observou-se que após 480 s de reação houve a conversão total do substrato (TOF = 9,1 s⁻¹), com uma seletividade constante de 87% para o CHE ao longo de toda a reação (Figura 20 e Tabela 10). As seletividades para o CHA e para o BENZ pouco variaram no decorrer do tempo, situando-se em torno de 2 % para o CHA e 11 % para o BENZ.

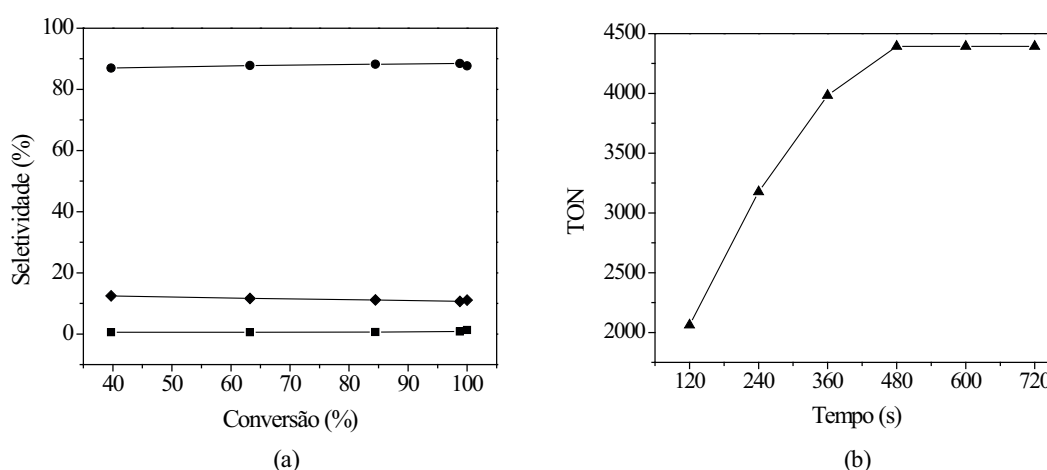


Figura 20 – Hidrogenação do 1,3-ciclohexadieno utilizando **A0_Pd**, fornecendo ciclohexano (—■—), ciclohexeno (—●—) e benzeno (—◆—) como produtos. Em (a) conversão (%) versus seletividade (%) e em (b) tempo (s) versus *turnover number* (TON).

Utilizando-se o catalisador **M1_Pd** para a hidrogenação do 1,3-ciclohexadieno percebe-se um comportamento reacional semelhante ao primeiro caso. O catalisador mostrou-se também muito ativo, uma vez que aos 120 s de reação já havia 40 % de conversão ($\text{TOF} = 14,5 \text{ s}^{-1}$) e que aos 240 s 63 % do dieno havia sido consumido ($\text{TOF} = 11,6 \text{ s}^{-1}$). Nesse caso também é percebida uma queda na atividade catalítica (Figura 21 e Tabela 10), novamente explicada pelo fato da concentração de dieno diminuir no decorrer do tempo. Observou-se que após 600 s de reação houve o consumo total do substrato ($\text{TOF} = 7,3 \text{ s}^{-1}$), com seletividades praticamente constantes de 88% para o CHE, de 1 % para o CHA e de 11 % para o BENZ (Figura 21 e Tabela 10).

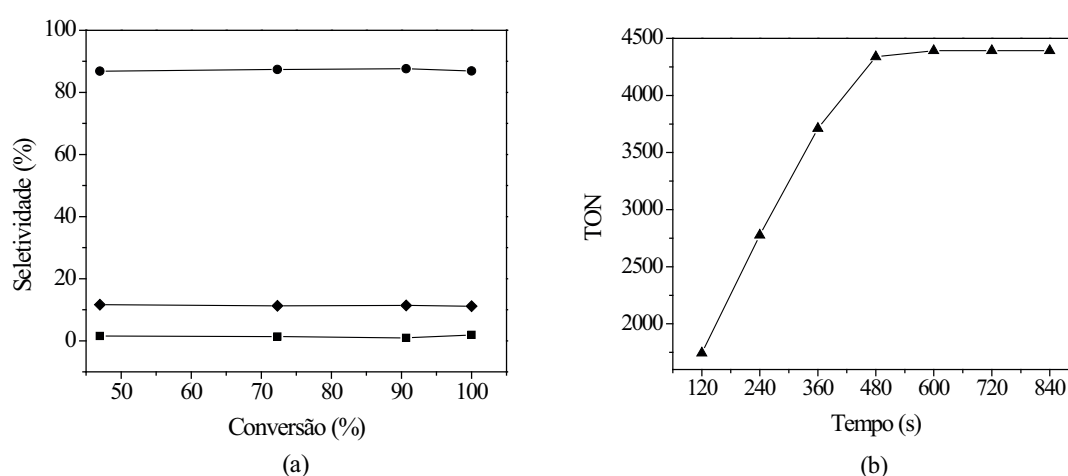


Figura 21 – Hidrogenação do 1,3-ciclohexadieno utilizando **M1_Pd**, fornecendo ciclohexano (—■—), ciclohexeno (—●—) e benzeno (—◆—) como produtos. Em (a) conversão (%) versus seletividade (%) e em (b) tempo (s) versus *turnover number* (TON).

O catalisador **M2_Pd** foi aquele que apresentou a menor atividade dentre os três, entretanto foi o que se mostrou mais seletivo para a reação de hidrogenação parcial do 1,3-ciclohexadieno. Nos tempos reacionais de 120 s e 240 s havia 22 % e 33 % de conversão ($\text{TOF} = 7,9 \text{ s}^{-1}$ e $\text{TOF} = 6,0 \text{ s}^{-1}$), respectivamente, (Figura 22 e Tabela 10) e somente aos 2700 s é que se alcança 100 % de conversão ($\text{TOF} = 1,6 \text{ s}^{-1}$). É possível afirmar que as seletividades dos produtos não sofreram alterações no decorrer da reação, sendo elas de 95 % para o CHE e 5 % para o BENZ (Figura 22 e Tabela 10). Vale salientar a excelente seletividade do catalisador **M2_Pd** já que, nesse caso, nota-se uma baixa formação de BENZ e a não formação de CHA. Igualmente aos casos anteriores, conforme a concentração de 1,3-ciclohexadieno diminuía a atividade catalítica também diminuía.

Dessa forma, conseguiu-se uma elevada seletividade para o catalisador **M2_Pd**, fornecendo ao longo dos 2700 s de reação somente ciclohexeno e benzeno. Quando comparada à reação utilizando diclorometano como solvente (item 2.4, Tabela 2), tanto a atividade quanto a seletividade do catalisador **M2_Pd** sempre se mostraram superiores, mesmo nos estágios finais da reação.

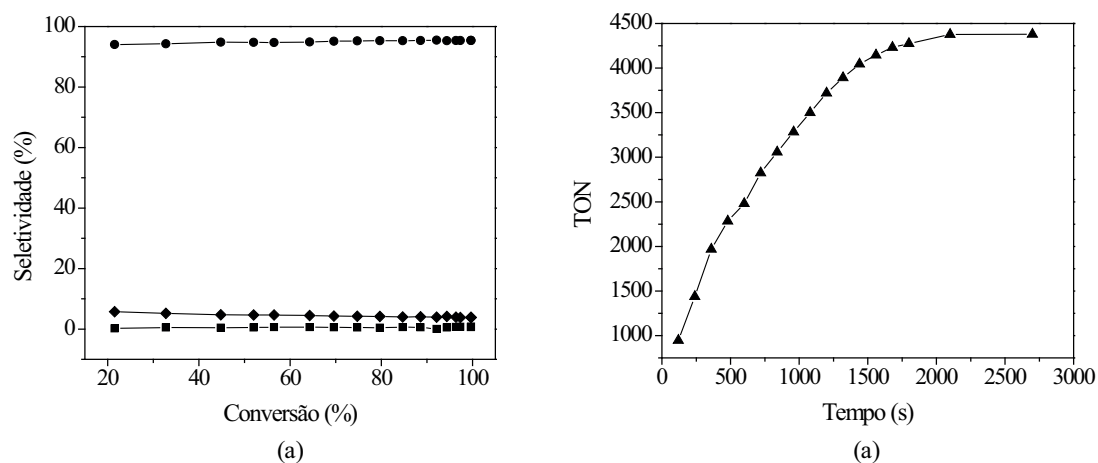


Figura 22 – Hidrogenação do 1,3-ciclohexadieno utilizando **M2_Pd**, fornecendo ciclohexano (—■—), ciclohexeno (—●—) e benzeno (—◆—) como produtos. Em (a) conversão (%) versus seletividade (%) e em (b) tempo (s) versus *turnover number* (TON).

Tabela 10 – Hidrogenação Seletiva de 1,3-ciclohexadieno utilizando sistema Pd(0)/Al₂O₃.^a

Catalisador	Tempo (s)	Conversão (%) ^b	Seletividade (%) ^c			TOF (s ⁻¹) ^d
			CHA	CHE	BENZ	
A0_Pd	120	47	1	87	12	17,2
	240	72	1	87	12	13,2
	480	100	2	87	11	9,1
M1_Pd	120	40	1	87	12	14,5
	240	63	1	88	11	11,6
	600	100	1	88	11	7,3
M2_Pd	120	22	0	94	6	7,9
	240	33	0	95	5	6,0
	720	64	0	95	5	3,9
	2700	100	0	95	5	1,6

^a Pd(0) 0,193 μmol, 0,855 mmol de 1,3-ciclohexadieno, 4 atm de H₂, 40 °C; ^b analisada por CG; ^c CHA = ciclohexano, CHE = ciclohexeno, BENZ = benzeno; ^d *Turnover frequency* (TOF) é definido como número de mols de substrato convertido por mols de Pd(0) por tempo.

Como é observado nas Figuras 20, 21 e 22 e na Tabela 10, em todos os casos ocorre a formação de benzeno. Isso mostra que na presença de superfícies metálicas essa reação é altamente favorável e inevitável, o que acaba não sendo explorado totalmente nos trabalhos dessa área.

É difícil explicar os fatores que determinam os valores de atividade e seletividade nos sistemas *SILP* contendo NP's metálicas, já que diversos elementos estão presentes nos materiais. Alguns autores relatam que em sistemas suportados, tamanhos em torno de 4 nm para NP's de Pd(0) são os que apresentam os melhores valores de seletividades, uma vez que partículas muito pequenas adsorvem mais fortemente os reatantes por possuírem demasiado número de átomos nos vértices e arestas tornando-as muito reativas e pouco seletivas, e partículas muito grandes apresentam valores de atividade demasiadamente baixos.⁴⁹ Outros autores descrevem a ajuda do LI na seletividade dos catalisadores, os chamados sistemas *SCILL* (*Solid Catalysts with Ionic Liquid Layers*).⁵⁰ O LI pode agir como um diferenciador de reatantes, isto é, a solubilidade dos reatantes no LI pode favorecer um dos reatantes em detrimento de outro. Ambos os efeitos podem estar presentes nos catalisadores utilizados nas reações deste trabalho.

Os catalisadores **A0_Pd** e **M1_Pd** apresentam praticamente o mesmo tamanho de partícula metálica. Dessa forma não se perceberiam mudanças nos valores de atividade e seletividade. Contudo, o catalisador **M1_Pd** possui uma monocamada covalente de LI, a qual poderia melhorar a seletividade do sistema. Entretanto, nenhuma mudança foi percebida o que pode evidenciar que a monocamada seja fina demais para atuar como um diferenciador de reatantes (Figura 23). O catalisador **M2_Pd** possui NP's de Pd(0) com tamanhos em torno de 4 nm e, como discutido anteriormente, esse aumento do diâmetro de partícula pode elevar a seletividade do sistema (Figura 23). A presença de uma multicamada de LI nesse catalisador pode solubilizar melhor o 1,3-ciclohexadieno em detrimento do ciclohexeno, evitando a hidrogenação total do substrato.

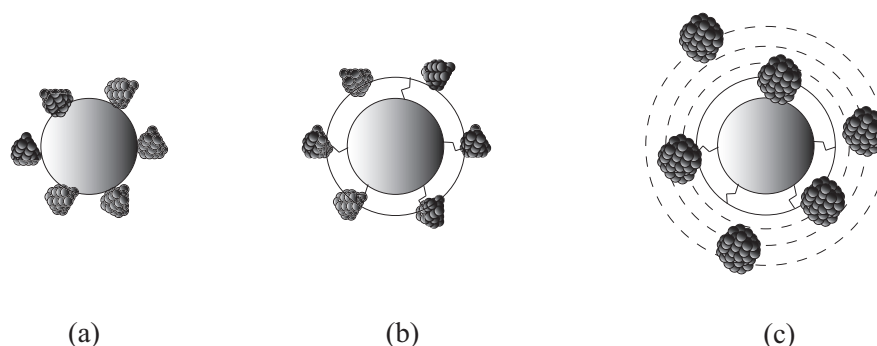


Figura 23 – Catalisadores produzidos nesse trabalho (a) **A0_Pd**, (b) **M1_Pd** e (c) **M2_Pd**.

Por sua seletividade destacada, o catalisador **M2_Pd** foi submetido a um estudo de seletividade frente à temperatura. Reações a 20 e a 60 °C foram realizadas com o objetivo de avaliar tanto mudanças na atividade quanto na seletividade do catalisador.

Utilizando 20 °C como temperatura reacional percebe-se que aos 120 s e aos 240 s havia 12 % e 25 % de conversão (ambos $\text{TOF} = 4,6 \text{ s}^{-1}$), respectivamente, (Figura 24 e Tabela 11). O resultado obtido na parte inicial da reação é coerente com a diminuição da temperatura de 40 °C para 20 °C, o que faz com que a atividade catalítica diminua. Contudo, o tempo total de 2700 s para se alcançar os 100 % de conversão ($\text{TOF} = 1,6 \text{ s}^{-1}$) não foi alterado. Detectou-se uma concentração levemente maior de BENZ e a presença de CHA, mesmo em quantidades muito baixas. Apesar das pequenas diferenças de seletividades encontradas, os valores se mantiveram constantes em 93 % para o CHE, 1 % para o CHA e 6 % para o BENZ (Figura 24 e Tabela 11). A queda na atividade no transcorrer da reação também é percebida.

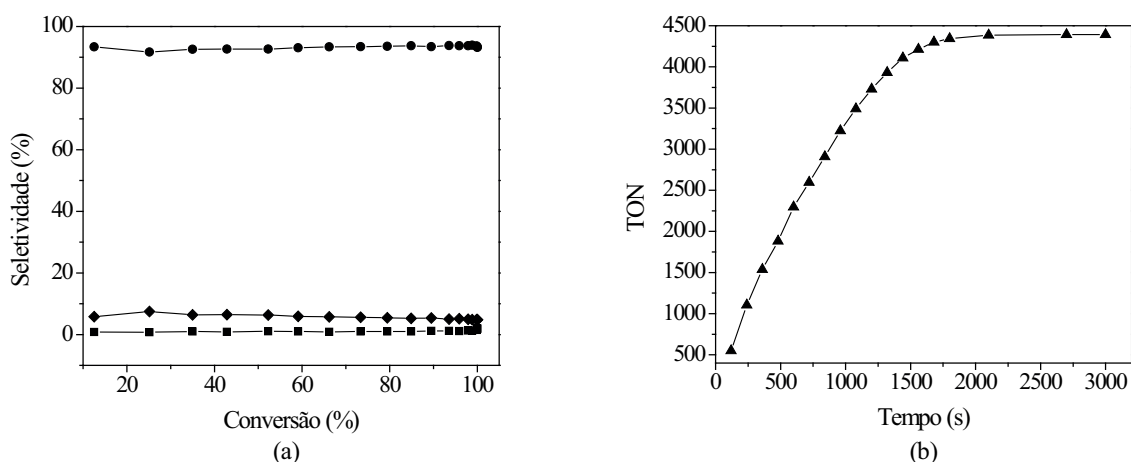


Figura 24 – Hidrogenação do 1,3-ciclohexadieno a 20 °C utilizando **M2_Pd**, fornecendo ciclohexano (—■—), ciclohexeno (—●—) e benzeno (—◆—) como produtos. Em (a) conversão (%) versus seletividade (%) e em (b) tempo (s) versus *turnover number* (TON).

Ao aumentar a temperatura para 60 °C nota-se um leve aumento nos valores de conversão aos 120 s e aos 240 s, respectivamente de 29 % (TOF = 10,7 s⁻¹) e 44 % (TOF = 8,1 s⁻¹) (Figura 25 e Tabela 11). Esse resultado parece ser coerente com o aumento da temperatura de 40 °C para 60 °C, o que faz com que a atividade catalítica também aumente. Nesse caso o tempo total para se alcançar os 100 % de conversão (TOF = 2,4 s⁻¹) foi reduzido para 1800 s. No início da reação uma concentração muito maior de BENZ foi detectada, contudo ao final da reação a quantidade de BENZ obtido foi bastante semelhante aos casos a 20 °C e 40 °C. Uma quantidade muito baixa de CHA também foi detectada (Tabela 11).

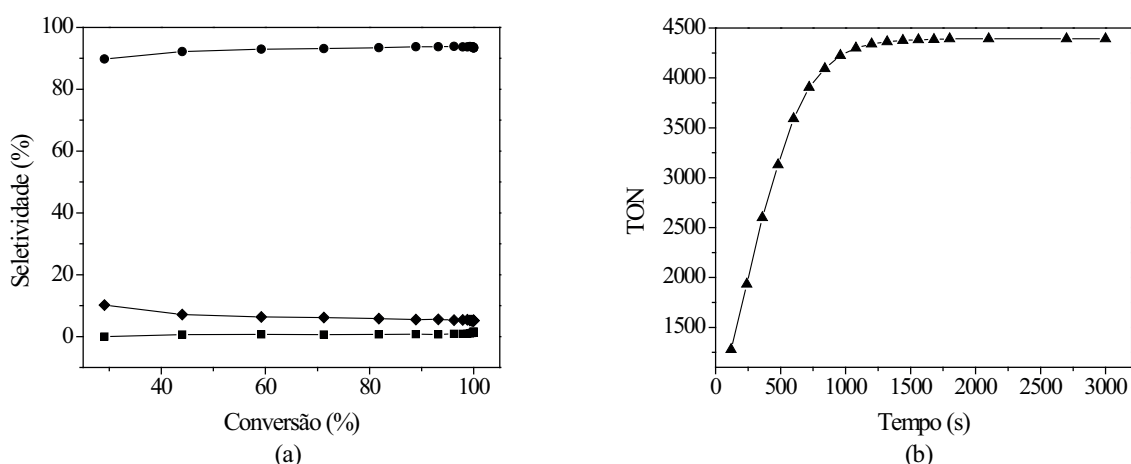


Figura 25 – Hidrogenação do 1,3-ciclohexadieno a 60 °C utilizando **M2_Pd**, fornecendo ciclohexano (—■—), ciclohexeno (—●—) e benzeno (—◆—) como produtos. Em (a) conversão (%) versus seletividade (%) e em (b) tempo (s) versus *turnover number* (TON).

Um catalisador preparado por via úmida, com posterior etapa de redução do precursor metálico, foi utilizado para efeito de comparação com aquele obtido via técnica de *sputtering*. No período inicial de reação, o catalisador **M2_Pd_A** apresentou uma baixa atividade. Aos 120 s e aos 240 s havia somente 4 % e 6 % de conversão ($\text{TOF} = 1,6 \text{ s}^{-1}$ e $\text{TOF} = 1,1 \text{ s}^{-1}$), respectivamente (Figura 26 e Tabela 11), mas aos 2700 s se alcançou 100 % ($\text{TOF} = 1,6 \text{ s}^{-1}$) de conversão. Percebe-se na Figura 26b que ao iniciar a reação, o catalisador passa por um período de indução com menor valor de atividade e que ao longo da reação a atividade aumenta a ponto de compensar seu baixo valor inicial. Após esse período inicial, os valores de atividade aumentaram (960 e 1320 s, $\text{TOF}'\text{s} = 2,1 \text{ s}^{-1}$ e $2,3 \text{ s}^{-1}$) permanecendo praticamente constantes juntamente com os valores de seletividade durante o restante da reação. Ao final dos 2700 s as seletividades encontradas para os produtos foram de 88 % para o CHE, 3 % para o CHA e 9 % para o BENZ (Figura 26 e Tabela 11). Embora o tempo total de reação ser igual ao da reação que utiliza o catalisador **M2_Pd**, há um período de indução e inconstâncias frente à seletividade durante esse período. Apesar do catalisador **M2_Pd_A** não ter sido caracterizado completamente, ele revela que o uso da técnica de *sputtering* em sistemas *SILP* apresenta resultados comparáveis aos catalisadores preparados de forma tradicional.

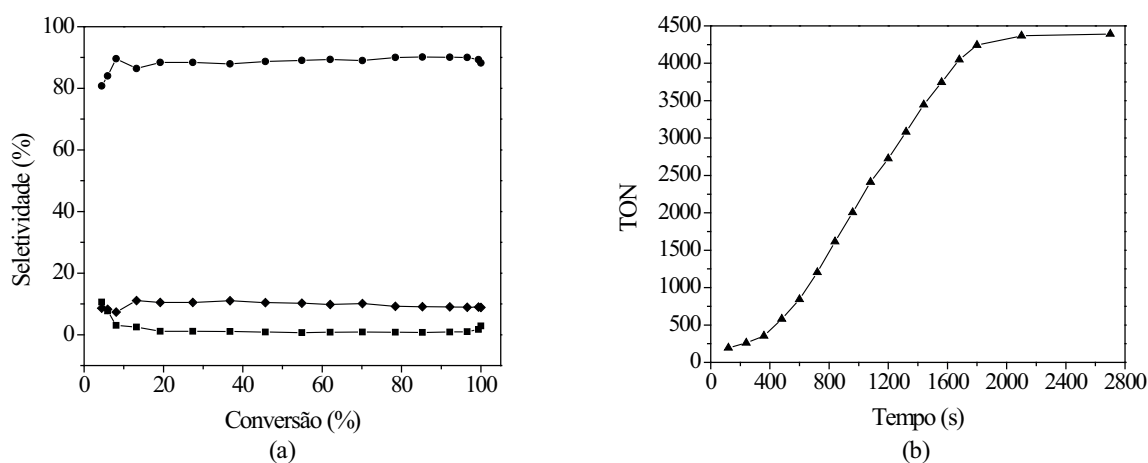


Figura 26 – Hidrogenação do 1,3-ciclohexadieno utilizando **M2_Pd_A**, fornecendo ciclohexano (—■—), ciclohexeno (—●—) e benzeno (—◆—) como produtos. Em (a) conversão (%) versus seletividade (%) e em (b) tempo (s) versus *turnover number* (TON).

Tabela 11 – Hidrogenação Seletiva de 1,3-ciclohexadieno utilizando sistema Pd(0)/Al₂O₃ sob diferentes condições.^a

Catalisador	Tempo (s)	Conversão (%) ^b	Seletividade (%) ^c			TOF (s ⁻¹) ^d
			CHA	CHE	BENZ	
M2_Pd^e	120	12	1	93	6	4,6
	240	25	1	92	7	4,6
	960	73	1	93	6	3,4
	2700	100	2	93	5	1,6
M2_Pd^f	120	29	0	90	10	10,7
	240	44	1	92	7	8,1
	480	71	1	93	6	6,5
	1800	100	1	94	5	2,4
M2_Pd_A^g	120	4	10	81	9	1,6
	240	6	7	84	9	1,1
	960	45	1	89	10	2,1
	1320	70	1	89	10	2,3
	2700	100	3	88	9	1,6

^a Pd(0) 0,193 μ mol, 0,855 mmol de 1,3-ciclohexadieno, 4 atm de H₂; ^b analisada por CG; ^c CHA = ciclohexano, CHE = ciclohexeno, BENZ = benzeno; ^d *Turnover frequency* (TOF) é definido como número de mols de substrato convertido por mols de Pd(0) por tempo; ^e 20 °C; ^f 60 °C; ^g 40 °C.

Por abrir uma nova rota de síntese de nanopartículas estabilizadas por líquidos iônicos suportados, estudos mais detalhados serão realizados com o intuito de investigar a influência do LI sobre a estabilização do metal, utilizando os catalisadores em reações de recarga do substrato, inquirindo sobre a recuperação e desativação do catalisador.

6. CONCLUSÕES

Neste trabalho foram preparados suportes de γ -Al₂O₃ funcionalizada com os líquidos iônicos [Simim][Cl] e [Simim][NTf₂] a fim de atuarem como matriz sólida para a deposição de partículas Pd(0) por meio da técnica de *magnetron sputtering*. Os catalisadores preparados foram utilizados em reações de hidrogenação seletiva do 1,3-ciclohexadieno.

Sistemas *SILP* baseados em alumina como suporte quase não foram explorados e o maior desafio referente ao desenvolvimento desses materiais foi a total caracterização e entendimento do comportamento do líquido iônico sobre a superfície do sólido. Análises de RMN-²⁹Si e ¹³C no estado sólido e análise elementar forneceram indícios da formação de uma monocamada covalente de líquido iônico presente na alumina **M1** e uma multicamada na alumina **M2**. A análise textural revelou uma estrutura mesoporosa dos materiais produzidos.

Apesar do sistema de produção dos catalisadores apresentar uma inovação quanto à deposição metálica, a técnica de *magnetron sputtering* foi capaz de formar nanopartículas de paládio com pequenos tamanhos (2,6 e 4,3 nm). Também percebeu-se que o tamanho das nanopartículas está relacionado à concentração do metal sobre o suporte.

As seletividades obtidas nas reações de hidrogenação do 1,3-ciclohexadieno em diclorometano com os catalisadores produzidos foram satisfatórias. Os catalisadores **A0_Pd** e **M1_Pd** apresentaram valores de atividade (TOF's = 17,2 s⁻¹ e 14,5 s⁻¹) e seletividade frente ao ciclohexeno (87 e 88 %) bastante semelhantes. Já o catalisador **M2_Pd** apresentou atividade mais baixa (TOF = 7,9 s⁻¹), entretanto se mostrou mais seletivo em relação ao ciclohexeno (95 %).

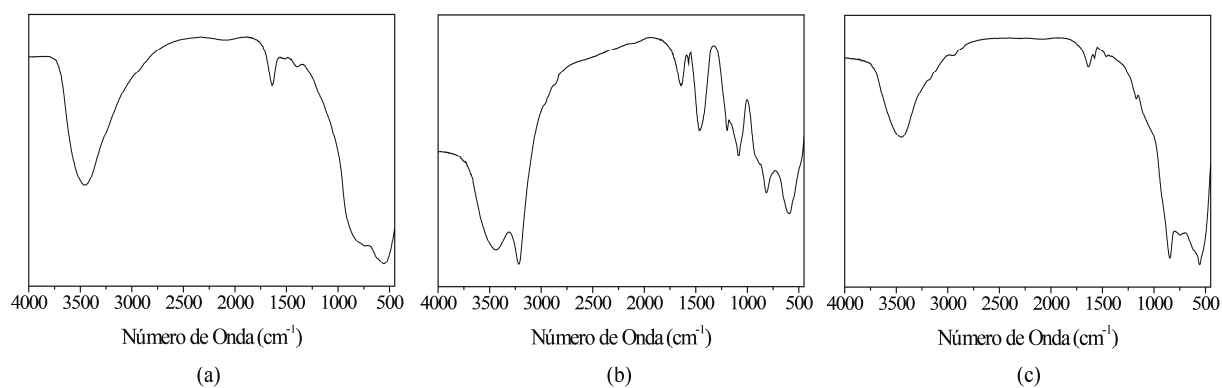
A união das características dos líquidos iônicos como modificadores de superfícies e estabilizantes de nanopartículas metálicas juntamente com a técnica de *magnetron sputtering* produziram catalisadores com boas atividades e seletividades e para a obtenção de resultados ainda melhores o sistema será melhor investigado e aperfeiçoado.

7. ANEXOS

Anexo 1 – Percentuais de C, H e N nas aluminas funcionalizadas.

Amostra	% C	% H	% N	mmol LI/g Al ₂ O ₃ (em % C)	mmol LI/g Al ₂ O ₃ (em % N)
A0	0,41	1,37	0,06	—	—
M3*	0,42	0,44	0,16	—	0,04
M3	3,56	0,78	1,12	0,33	0,38
M4	3,92	1,04	1,17	0,37	0,39

* troca do ânion realizada em H₂O.

Anexo 2 – Espectro de infravermelho das aluminas (a) **M3***, (b) **M3** e (c) **M4**.

(* troca do ânion realizada em H₂O).

Anexo 3 – Área superficial específica, volume e diâmetro médio de poros das aluminas **M3***, **M3** e **M4**.

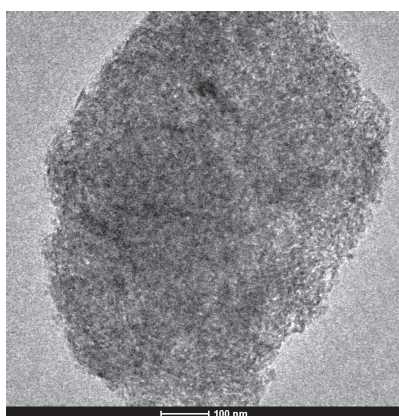
Amostra	S _{BET} (m ² /g) ^a	V _p (cm ³ /g) ^b	d _p (nm) ^c
M3*	167	0,44	8,7
M3	80	0,20	8,2
M4	125	0,30	8,0

* troca do ânion realizada em H₂O.

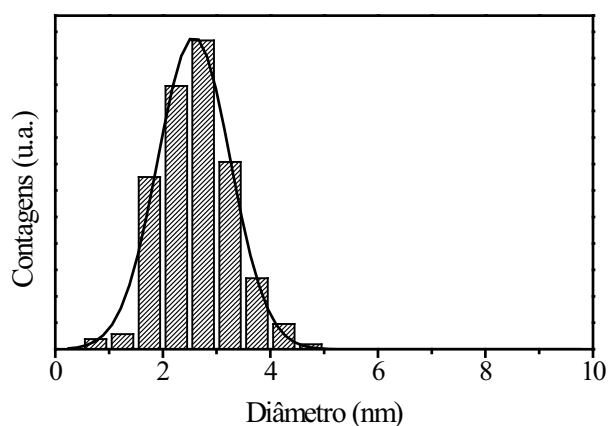
Anexo 4 – Temperaturas iniciais e de máxima perda de massa das aluminas **M3***, **M3** e **M4**.

Amostra	Água (%) [*]	1º pico			2º pico		
		T _i (°C)	T _{máx} (°C)	M.O. (%)	T _i (°C)	T _{máx} (°C)	M.O. (%)
M3*	7,7	—	—	—	—	—	—
M3	2,5	87	138	3,9	281	402	15,3
M4	1,1	65	185	5,3	303	400	9,33

* troca do ânion realizada em H₂O.

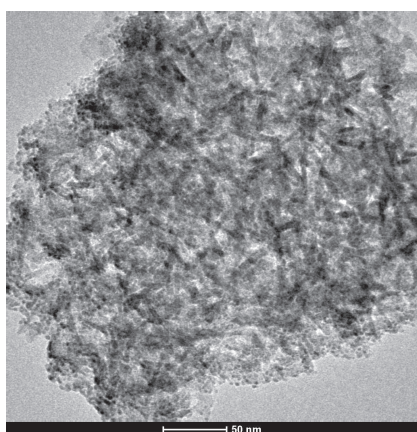


(a)

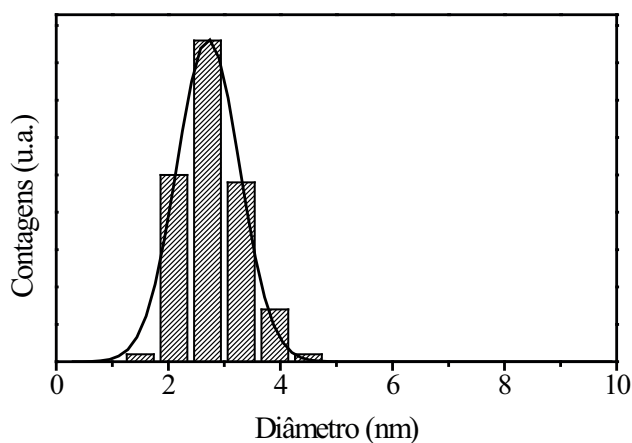


(b)

Anexo 5 – (a) Micrografia obtida através da análise de MET mostrando as NP's de Pd(0) no catalisador **A0_Pd** e (b) histograma ilustrando a distribuição de tamanho das NP's de Pd(0).

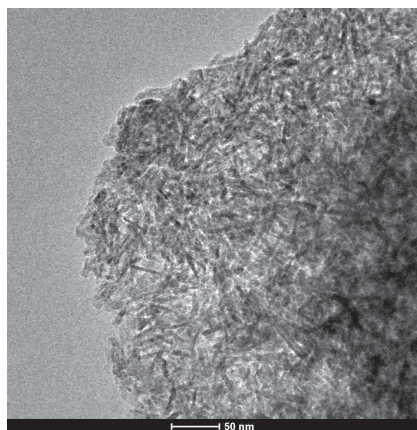


(a)

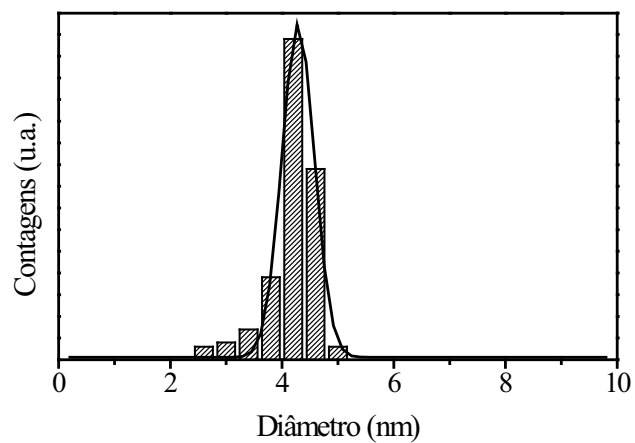


(b)

Anexo 6 – (a) Micrografia obtida através da análise de MET mostrando as NP's de Pd(0) no catalisador **M1_Pd** e (b) histograma ilustrando a distribuição de tamanho das NP's de Pd(0).



(a)



(b)

Anexo 7 – (a) Micrografia obtida através da análise de MET mostrando as NP's de Pd(0) no catalisador **M2_Pd** e (b) histograma ilustrando a distribuição de tamanho das NP's de Pd(0).

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ¹ Walden, P.; *Bull. Acad. Imper. Sci. (St. Petesburg)* **1914**, 8, 2291-2294.
- ² Wasserscheid, P.; Welton, T. *Ionic Liquids in Synthesis* © Wiley-VCH **2008**.
- ³ Migowski, P.; Dupont, J. *Chemistry – A European Journal* **2007**, 13(1), 32-39.
- ⁴ Valkenberg, M. H.; Castro, C.; Holderich, W. F. *Green Chemistry* **2002**, 4, 88-93.
- ⁵ Mehnert, C. P.; Cook, R. A.; Dispenziere, N. C.; Afeworki, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 12932-12933.
- ⁶ Riisager, A.; Jorgensen, B.; Wasserscheid, P.; Fehrmann, R. *Chem. Commun.* **2006**, 994-996.
- ⁷ Mehnert, C. P.; Mozeleski, E. J.; Cook, R. A. *Chem. Commun.* **2002**, 3010-3011.
- ⁸ Yamaguchi, K.; Yoshida, C.; Uchida, S.; Mizuno, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 530-531.
- ⁹ Ruta, M.; Laurency, G.; Dyson, P. J.; Minsker, L. K. *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 17814-17819.
- ¹⁰ Ye, G. X.; Zhang, Q. R.; Feng, C. M.; Ge, H. L.; Jiao, Z. K. *Phys. Rev. B* **1996**, 54(20), 14754-14757.
- ¹¹ Dupont, J.; Souza, R. F.; Suarez, P. A. Z. *Chemical Reviews* **2002**, 102, 3667-3692.
- ¹² Hallett, J. P.; Welton, T. *Chem. Rev.* **2011**, 111, 3508-3576.
- ¹³ Precht, M. H. G.; Campbell, P. S.; Scholten, J. D.; Fraser, G. B.; Machado, G.; Santini, C. C.; Dupont, J.; Chauvin, Y. *Nanoscale*, **2010**, 2, 2601-2606.
- ¹⁴ Davis, J. H. Jr. *ACS Symp. Ser.* **2002**, 818, 247-258.
- ¹⁵ Kottsieper, K. W.; Stelzer, O.; Wasserscheid, P. *J. Mol. Catal. A.*, **2001**, 175, 285-288.
- ¹⁶ Valkenberg, M. H.; de Castro, C.; Holderich, W. F. *Top. Catal.* **2001**, 14, 139-144.
- ¹⁷ Scholten, J. D.; Leal, B. C.; Dupont, J. *ACS Catal.* **2012**, 2, 184-200.
- ¹⁸ Machado, G.; Scholten, J. D.; de Vargas, T.; Teixeira, S. R.; Ronchi, L. H.; Dupont, J. *International Journal of Nanotechnology* **2007**, 4(5), 541-563.
- ¹⁹ Astruc, D. *Nanoparticles and Catalysis* © Wiley-VCH **2008**.
- ²⁰ Aiken, J. D.; Finke, R. G. *J. Mol. Catal. A* **1999**, 145(1-2), 1-44.
- ²¹ Kokorin, A. *Ionic Liquids: Theory, Properties, New Approaches* InTech **2011**.
- ²² Wasa, K.; Kitabatake, M.; Adachi, H. *Thin Films Material Technology: Sputtering of Compound Materials* Springer **2004**.
- ²³ Kelly, P.J.; Arnell, R.D. *Vacuum* **2000**, 56, 159-172.
- ²⁴ Ye, G.; Zhang, Q.; Feng, C.; Ge, H.; Jiao, Z. *Phys. Review B*, **1996**, 14754-14757.
- ²⁵ Wender, H.; Oliveira, L. F.; Migowski, P.; Feil, A. F.; Lissner, E.; Precht, M. H. G.; Teixeira, S. R.; Dupont, J. *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114, 11764-11768.
- ²⁶ Steinrück, H.P.; Libuda, J.; Wasserscheid, P.; Cremer, T.; Kolbeck, C.; Laurin, M.; Maier, F.; Sobota, M.; Schulz, P. S.; Stark, M. *Adv. Mater.* **2011**, 23, 2571-2587.
- ²⁷ Gu, Y.; Li, G. *Adv. Synth. Catal.* **2009**, 351, 817-847.
- ²⁸ Lemus, J.; Palomar, J.; Gilarranz, M. A.; Rodriguez, J. J. *Adsorption* **2011**, 17, 561-571.
- ²⁹ Gruttadauria, M.; Liotta, L. F.; Salvo, A. M. P.; Giacalone, F.; Parola, V.; Aprile, C.; Noto, R. *Adv. Synth. Catal.* **2011**, 353, 2119-2130.
- ³⁰ Doorslaer, C.; Wahlen, J.; Mertens, P.; Binnemans, K.; Vos, D. *Dalton Trans.* **2010**, 39, 8377-8390.

-
- ³¹ Nishimura, S. *Handbook of Heterogeneous Catalytic Hydrogenation for Organic Synthesis* © John Wiley & Sons, Inc **2001**.
- ³² Huang, J.; Jiang, T.; Gao, H.; Han, B.; Liu, Z.; Wu, W.; Chang, Y.; Zhao, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1397–1399.
- ³³ Tao, R.; Miao, S.; Liu, Z.; Xie, Y.; Han, B.; An, G.; Ding, K. *Green Chem.* **2009**, *11*, 96–101.
- ³⁴ Allen, J.; Rosenberg, E.; Karakhanov, E.; Kardashev, S. V.; Maximov, A.; Zolotukhina, A. *Appl. Organometal. Chem.* **2011**, *25*, 245–254.
- ³⁵ Zweni, P. P.; Alper, H. *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 725 – 731.
- ³⁶ Chi, Y. S.; Lee, J. K.; Lee, S.; Choi, I. S. *Langmuir* **2004**, *20*, 3024-3027.
- ³⁷ Okeya, S.; Ooi, S.; Matsumoto, K.; Nakamura, Y.; Kawaguchi, S. *Bull. Chem. Soc. Jpn* **1981**, *54*, 1085-1092.
- ³⁸ Armarego, W. L. F.; Perrin, D. D. *Purification of Laboratory Chemicals* Butterworth-Heinemann **1997**.
- ³⁹ Pursch, M.; Brindle, R.; Ellvanger, A.; Sander, L.C.; Bell, C.M.; Handel, H.; Albert, K.; *Solid State Nuc. Mag. Res.* **1997**, *9*, 191–201.
- ⁴⁰ Senani, S. M.; Bonhomme, C.; Ribot, F.; Babonneau, F. *J. Sol-Gel Sci Technol* **2009**, *50*, 152–157.
- ⁴¹ Feng, X.; Fryxell, G. E.; Wang, L. Q.; Kim, A. Y.; Liu, J.; Kemner, K. M. *Science* **1997**, 923-926.
- ⁴² Udayakumar, S; Shim, H. L.; Raman, V.; Park, D. W. *Microporous and Mesoporous Materials* **2010**, *129*, 149–155.
- ⁴³ Almeida, R. M.; Guiton, T. A.; Pantano, C. G. *J. Non-Crystalline Solids* **1990**, *119*, 238-241.
- ⁴⁴ Montero, I. *Phys. Rev. B* **1994**, *50*, 4881-4884.
- ⁴⁵ Rey, I.; Johansson, P.; Lindgren, J.; Lassègues, J. C.; Grondin, J.; Servant, L. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 3249-3258.
- ⁴⁶ Yuan, C.; Huang, Z.; Chen, J. *Catal. Comm.* 2012, *24*, 56–60.
- ⁴⁷ Sing, K. S. W.; Everett, D. H.; Haul, R. A. W.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Rouquerol, J.; Siemieniowska, T. *Pure & Appl. Chem.* **1985**, *57(4)*, 603-619.
- ⁴⁸ Freidlin, L. K.; Polkovnikov, B. D.; Egorov, Y. P. *Russian Chem. Bull.* **1959**, *8*, 876-881.
- ⁴⁹ Boitiaux, J. P.; Cosyns, J.; Roberts, E. *Appl. Catal.* **1983**, *6*, 41-51.
- ⁵⁰ Kernchen, U.; Etzold, B.; Korth, W.; Jess, A. *Chem. Eng. Technol.* **2007**, *8*, 985–994.