



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

ISABELA LOPES E CYTRÂNGOLO

**CATÁLISE DA HIDROGENAÇÃO DE ALCENOS POR
AGREGADOS DE PALÁDIO ESTABILIZADOS EM POLÍMEROS
FUNCIONALIZADOS COM IMIDAZOL**

Florianópolis
Dezembro/2022

Isabela Lopes e Cytrângolo

**CATÁLISE DA HIDROGENAÇÃO DE ALCENOS POR
AGREGADOS DE PALÁDIO ESTABILIZADOS EM POLÍMEROS
FUNCIONALIZADOS COM IMIDAZOL**

Trabalho Conclusão do Curso de Graduação em Química do Centro de Ciências Físicas e Matemáticas da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito para a obtenção do título de Bacharel em Química.

Orientador: Prof. Dr. Bruno Silveira de Souza

Coorientadora: Dr. Laíze Zaramello

Florianópolis
Dezembro/2022

*“Cansada demais, ferida demais,
mudada demais. **Se ninguém vê
exageros em você, não está
sendo você o suficiente**”*

- Senna, a Redentora.
(LoL, 2019)

AGRADECIMENTOS

Não há como exprimir tamanha felicidade em ter tido na minha vida várias pessoas que, cada qual com seu próprio jeito, me apoiaram e permitiram que eu pudesse ser feliz nesse fim de graduação. Por isso, o que me resta é agradecer a todos por tudo o que fizeram por mim.

Obrigada dona Sebastiana e papai por acreditarem em mim, por se preocuparem comigo durante cada segundo da vida de vocês, por todo o carinho e dicas do que fazer para o jantar sem gastar mais que 10 reais.

Obrigada Jão. Sem mais nem menos. Obrigada por tudo o que você é para mim.

Obrigada Lulu por ser o pior irmão que eu poderia pedir a Deus, não trocaria você por nada nesse mundo, talvez pelo sorvete de doce de leite.

Obrigada ao pessoal do LaCFI, em especial ao Bruno e a Laíze que me ensinaram tudo dentro do laboratório, aguentando todos os problemas que tivemos para a realização desse projeto. Vocês são incríveis, tudo de bom pra vocês.

Obrigada Bia, acho que nunca vai saber o quão importante você é para mim, e apesar de me ignorar bonito durante as chamadas de vídeo, eu amo cada pedacinho seu, senti sua falta.

Obrigada Aline e Dre pela amizade de vocês, pelos surtos compartilhados provindos desse curso, pela paciência e comidas divididas. Desejo a vocês uma carreira e vida tão incrível quanto vocês são.

Obrigada a todos da minha família que mesmo à distância, sempre mandavam mensagens de apoio e afeto. Obrigada tia Ale, tio Elton, tia Caca, madrinha, Tiago sem “th”, vovô Luciano, vovô Zé, Kelson, sogrinha Renata e vó Alzina por todo o incentivo. Obrigada Caca por além de tudo, ter me apresentado minhas meninas, e lógico, pela minha única panela, eu literalmente uso ela todo dia. Obrigada vovozinha e vovó Elena, por me protegerem daí de cima, que Deus cuide muito bem das senhoras.

Obrigada aos meus melhores amigos Amanda e Gabriel que conversam comigo duas vezes ao ano, mas beleza, parceria ainda tá firme.

Obrigada também às minhas irmãs e toda família 03 por todo o acolhimento e carinho. Que o pai celestial nos ilumine e guarde.

Obrigada a todos que fazem da UFSC a UFSC, pois me permitiram estudar e evoluir. Em principal à Amanda Tavares, técnica do CG que me ajudou a utilizar o equipamento, ao Carlos Eduardo Maduro de Campos, Jucélia Beatris Dario e Nilton Cezar Pereira que fizeram, respectivamente, as análises de DRXP, FAAS e IV.

Obrigada CNPq, INCT e FAPESC, pelo apoio financeiro.

E um último agradecimento a mim mesma, obrigada por suportar, sinta orgulho de você mesma, permita que você tenha paz.

SUMÁRIO

1		
2	1. INTRODUÇÃO	10
3	2. REVISÃO DA LITERATURA	12
4	2.1 Polímeros	12
5	2.1.1 Modificação de polímeros	13
6	2.2 Catálise	16
7	2.2.1 Reações de Hidrogenação	18
8	2.2.2 Paládio	20
9	3. OBJETIVOS	21
10	3.1 Objetivo geral	21
11	3.2 Objetivos específicos	21
12	4. MATERIAL E MÉTODOS	22
13	4.1 Reagentes usados	22
14	4.1.1 Síntese do Pd/PECIm	22
15	4.1.2 Reações de redução do Pd/PECIm	22
16	4.1.3 Hidrogenações catalíticas	22
17	4.2 Espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS)	22
18	4.3 Cromatografia gasosa com detector de ionização com chama (CG-DIC)	23
19	4.4 Ressonância magnética nuclear (RMN ^1H)	23
20	4.5 Infravermelho (IV)	23
21	4.6 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	23
22	4.7 Difração de Raio X de pó (DRXP)	24
23	4.8 Metodologia	24
24	4.8.1 Síntese do PECIm	24
25	4.8.2 Síntese do Pd/PECIm	25
26	4.8.3 Redução do Pd/PECIm com borohidreto de sódio	26
27	4.8.4 Redução do Pd/PECIm com ácido ascórbico	27
28	4.8.5 Redução do Pd/PECIm com hidrazina mono hidratada	27
29	4.8.6 Análises no CG-DIC	28
30	4.8.7 Reações de hidrogenação	28
31	4.8.8 Testes de ciclos	29
32	4.8.9 Hidrogenação do álcool cinâmico	29
33	4.8.10 Testes da influência do solvente	30

1	4.9 Segurança no laboratório	30
2	5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
3	5.1 Síntese do PECIm e complexação com Pd para obtenção do Pd/PECIm.	31
4	5.3 Redução do Pd/PECIm	35
5	5.3.1 Redução do Pd/PECIm com agente redutor NaBH ₄	35
6	5.3.2 Redução do Pd/PECIm com agente redutor ácido ascórbico	38
7	5.3.3 Redução do Pd/PECIm com agente redutor hidrazina	41
8	5.3.4 Comparação das reduções do Pd/PECIm com diferentes agentes	
9	redutores	44
10	5.4 Hidrogenações	45
11	5.4.1 Comparações das atividades catalíticas via CG-DIC	47
12	5.5 Testes de reciclo com a redução do Pd/PECIm com o ácido ascórbico	54
13	5.6 Avaliação da atividade catalítica frente ao álcool cinâmico	55
14	5.7 Testes da interferência da água na reatividade relativa do Pd/PECIm-AA	57
15	6. CONCLUSÃO	59
16	7. PROJEÇÕES FUTURAS	60
17	8. REFERÊNCIAS	61
18		
19		
20		

LISTA DE ABREVIATURAS

- 1
- 2 **APIM** – 1-3-aminopropil imidazol
- 3 **CG-DIC** – Cromatografia gasosa acoplada a detector de chama
- 4 **CuAAC** – Reações de cicloadição de alcino azida
- 5 **DRXP** – Difração de Raios X de pó
- 6 **FAAS** – Espectrometria de absorção atômica com chama (do inglês, Flame
- 7 **Atomic Absorption Spectrometry)**
- 8 **IV** – Infravermelho
- 9 **MET** – Microscopia Eletrônica de Transmissão
- 10 **Pd/C** – Catalisador paládio sobre carbono
- 11 **Pd/PECIm** – Pré catalisador poli(etileno-*alt*-carbóxi)imidazol complexado com
- 12 paládio
- 13 **Pd/PECIm-AA** – Catalisador poli(etileno-*alt*-carbóxi)imidazol complexado com
- 14 paládio reduzido com ácido ascórbico
- 15 **Pd/PECIm-N₂H₄** – Catalisador poli(etileno-*alt*-carbóxi)imidazol complexado com
- 16 paládio reduzido com hidrazina monohidratada
- 17 **Pd/PECIm-NaBH₄** – Catalisador poli(etileno-*alt*-carbóxi)imidazol complexado com
- 18 paládio reduzido com borohidreto
- 19 **PECIm**– Poli(etileno-*alt*-carbóxi)imidazol
- 20 **PEMA** – Poli(etileno-*alt*-anidrido maleico)
- 21 **PEMA** – Polietileno-*alt*-anidrido maleico
- 22 **ppb** – concentração em partes por bilhão ($\mu\text{g.L}^{-1}$)
- 23 **pSMA** – Copolímero estireno-anidrido maleico
- 24 **RMN¹H** – Ressonância Magnética Nuclear de hidrogênio
- 25 **TOF** – Frequência de turnover (do inglês, Turnover Frequency)
- 26 **TON** – Número de turnover (do inglês, Turnover Number)
- 27

RESUMO

As variadas características e propriedade dos metais, fornecem muitas possibilidades de aplicação, evidenciando seu uso como catalisadores, sendo o paládio um usual catalisador em reações de hidrogenação de alcenos, quando suportado por materiais. Neste trabalho, foi avaliada a atividade catalítica de catalisadores de paládio estabilizados por um polímero contendo grupos imidazol e carboxilato em reações de hidrogenação de olefinas. O material intitulado Pd/PECIm foi preparado através da adição de uma solução de K_2PdCl_4 e o polímero PECIm em solução aquosa. Em um primeiro momento foi avaliado o efeito de diferentes agentes redutores para conversão Pd^{2+} em $Pd(0)$: borohidreto de sódio, ácido ascórbico e hidrazina. Assim, foram obtidos três materiais que foram caracterizados por IV, FAAS, DRXP e MET. Os primeiros testes catalíticos de hidrogenação foram realizados com ciclohexeno na presença de água, sendo observada maior reatividade para o catalisador reduzido com ácido ascórbico. Para esse material também se realizou a reação de hidrogenação do estireno e álcool cinâmico, além da hidrogenação do ciclohexeno na ausência de água. A atividade catalítica do material reduzido com ácido ascórbico também foi comparada à do Pd/C, um catalisador comercial bastante empregado. De maneira geral, notou-se uma maior reatividade do catalisador comercial, entretanto a diferença de reatividade é menor na reação de hidrogenação de substratos mais hidrofílicos, revelando que o material aqui desenvolvido tem potencial para ser empregado em reações envolvendo moléculas menos hidrofóbicas.

Palavras-chave: Catálise. Hidrogenação. Polímero Funcionalizado.

ABSTRACT

The varied characteristics and properties of metals provide many possibilities for application, evidencing their use as catalysts, with palladium being a usual catalyst in hydrogenation reactions of alkenes, when supported by materials. In this research, the catalytic activity of palladium catalysts stabilized by a polymer containing imidazole and carboxylate groups in olefin hydrogenation reactions was evaluated. The material entitled Pd/PECIm was prepared by adding a solution of K_2PdCl_4 and PECIm polymer in aqueous solution. At first, the effect of different reducing agents for the conversion of Pd^{2+} to $Pd(0)$ was evaluated: sodium borohydride, ascorbic acid and hydrazine. Thus, three materials were obtained that were characterized by IR, FAAS, DRPX and TEM. The first catalytic hydrogenation tests were carried out with cyclohexene in the presence of water, with greater reactivity being observed for the catalyst reduced with ascorbic acid. For this material, the hydrogenation reaction of styrene and cinnamic alcohol was also carried out, in addition to the hydrogenation of cyclohexene in the absence of water. The catalytic activity of the material reduced with ascorbic acid was also compared to that of Pd/C, a widely used commercial catalyst. In general, a greater reactivity of the commercial catalyst was noted, however the difference in reactivity is smaller in the hydrogenation reaction of more hydrophilic substrates, revealing that the material developed here has the potential to be used in reactions involving less hydrophobic molecules.

Keywords: Catalysis. Hydrogenation. Functionalized Polymer.

1. INTRODUÇÃO

Desde a pré-história, com o descobrimento do cobre, os metais vêm sendo largamente utilizados nas civilizações, servindo como as primeiras ferramentas duradouras, auxiliando na criação de rodas, armas, talheres e armaduras. Existem 57 elementos químicos classificados como metais. Estes exibem várias características em comum como, condutividade térmica e elétrica, maleabilidade e brilho. Entretanto, cada um deles apresenta algumas propriedades únicas. Entre essas propriedades únicas, por exemplo, tem-se o mercúrio, um metal líquido a temperatura ambiente, o vanádio considerado um metal pesado altamente reativo ou ainda o ouro, usado como moeda de troca no século XVIII, onde sua autenticidade seria atestada com as marcas de mordida devido ao fato de ser um metal que, quando puro, é significativamente maleável.

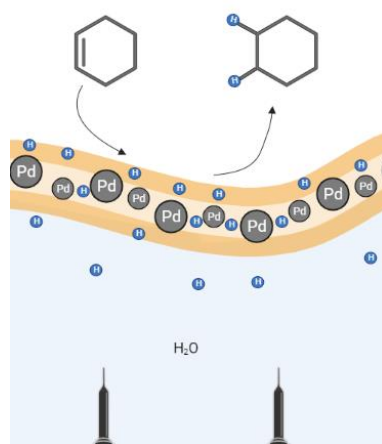
Os metais também ocupam posição de destaque devido as suas propriedades químicas. Dentre elas, a atuação como catalisadores é emblemática. Por exemplo, o ferro é empregado como catalisador na produção de amônia através do processo Haber–Bosch. Como a amônia é ingrediente indispensável para produção de fertilizantes, pode-se afirmar que este processo catalítico permitiu o enorme crescimento populacional no último século.

Dentre os metais mais aplicados para acelerar reações, destaca-se o paládio, sendo esse metal amplamente usado como catalisador em diversas reações. O fato de possuir orbitais d parcialmente preenchidos faz com que se apresente em diferentes estados de oxidação, garantindo a possibilidade de interações com diversas espécies, inclusive gases. Seu uso suportado em plataformas poliméricas em processos catalíticos heterogêneos ganhou espaço no ramo acadêmico/industrial. Uma importante utilização para estes catalisadores são as reações de hidrogenação de olefinas onde moléculas de H_2 são adicionadas às ligações duplas.

Tradicionalmente, nas reações de hidrogenação empregam-se catalisadores de Pd suportados em materiais inertes, como alumina, carbono e sílica, e gás hidrogênio (H_2) proveniente de um cilindro. Entretanto, diversos outros materiais podem ser aplicados, como polímeros, por exemplo. Dentre as vantagens, cita-se a maior facilidade para a confecção de membranas que contém Pd onde é possível a

geração de hidrogênio na superfície do metal através da redução de prótons possibilitando a hidrogenação de compostos orgânicos (Figura 1). Essa técnica dispensa o uso de cilindros de hidrogênio, reduzindo os perigos atrelados ao transporte e armazenamento destes. Quando comparada a utilização de placas de paládio, geralmente utilizadas para tais processos, a aplicação de polímeros capazes de estabilizar, por complexação, os centros metálicos, traz uma grande economia em custos devido ao alto preço do metal Pd.

Figura 1. Proposta de reator que faz uso de membranas poliméricas complexadas com Pd como catalizadoras de reações de hidrogenação.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Como forma de iniciar os estudos nessa direção, neste trabalho empregou-se Pd ligado ao polímero PECIm, uma macromolécula que contém grupos imidazóis e carboxilas, como catalisador em reações de hidrogenação de olefinas. Como o pré-catalisador contém íons Pd^{2+} , é importante reduzir o metal e assim é necessário avaliar o efeito de diferentes agentes redutores tipicamente empregados.

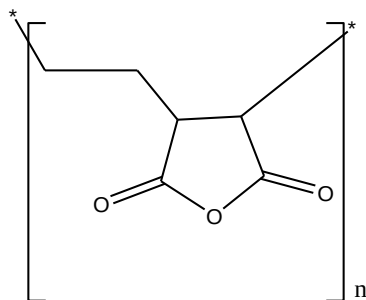
2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Polímeros

Polímeros, por definição, são substâncias compostas por um conjunto de macromoléculas, criadas pela união covalente de unidades monoméricas repetidas.^{1,2} Os polímeros são divididos em três subclasses: naturais, obtidos diretamente a partir de plantas ou animais; artificiais, obtidos por modificações a partir dos polímeros naturais; e sintéticos, obtidos artificialmente por meio de reações de polimerização.³ Esses materiais podem ser obtidos através de reações de adição ou condensação.^{2,3} A primeira requer a presença de pelo menos uma ligação dupla para união dos monômeros e a segunda se baseia na junção química de dois monômeros com a liberação de moléculas pequenas como subprodutos.⁴ Além destas, existem diversas outras classificações que envolvem os polímeros, como por exemplo, sua morfologia e dimensionalidade, garantindo, cada qual, características e aplicações diferentes.

O PEMA, poli(etileno-*alt*-anidrido maleico), Figura 2, é um copolímero não tóxico com várias aplicações, como estabilizantes de emulsão, na composição detergentes, como dispersante para sólidos insolúveis, modificadores de viscosidade, sistemas de liberação de fármacos, materiais adsorventes híbridos para purificação de água, dentre outras.^{5,6} A presença do grupo anidrido tornam o PEMA um material bastante versátil, pois este grupo, por ser altamente reativo, pode ser ponto de modificação estrutural, servindo como base inúmeras funcionalizações químicas.

Figura 2. Estrutura do monômero do Poli (etileno-*alt*-anidrido maleico), PEMA.



Fonte: Elaborado pelo autor.

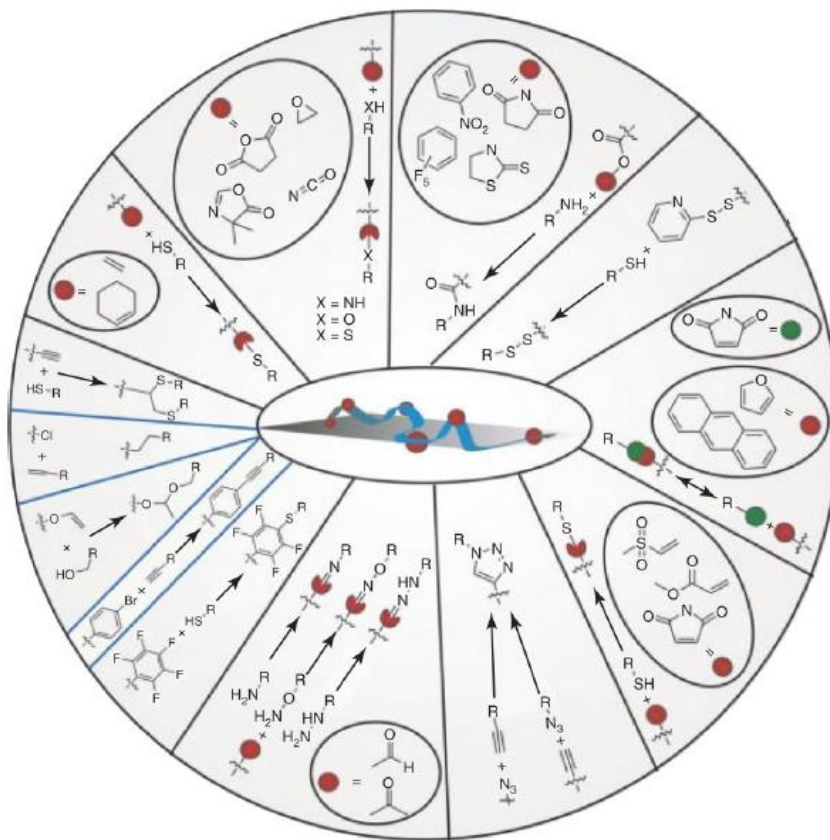
2.1.1 Modificação de polímeros

A funcionalização de polímeros se baseia na modificação estrutural para introdução de grupamentos com diferentes funções orgânicas em relação aos precursores monoméricos. Assim, diferentes características químicas, físicas ou biológicas podem ser obtidas a partir da inserção de novos grupos funcionais em polímeros já sintetizados.¹ Apesar de uma ligeira resistência na aceitação da existência das macromoléculas e nas reações que as envolviam, a funcionalização se mostrou muito útil para a sociedade, tendo as indústrias usufruído de reações de funcionalização para diversos usos comerciais. Um exemplo disso é a funcionalização da celulose, para obtenção do acetato de celulose, matéria prima para filmes fotográficos, seda artificial, membranas, entre outros.⁷ Essa técnica teve seu crescimento exponencial ampliado em 1990, com o surgimento da polimerização radicalar controlada e com a descoberta de várias reações de acoplamento quimioseletivo.⁷

O termo modificação pós polimerização é resumido na polimerização direta ou por copolimerização de monômeros com alças quimiosseletivas inertes à reação de polimerização. Em etapas subsequentes, estes grupos são convertidos em outros, provendo, assim, a funcionalização do polímero.⁸ É uma técnica bastante atraente devido a uma inserção de grupos funcionais em poucas etapas sem alteração da cadeia principal do polímero.⁹

No Esquema 1 são mostradas nove classes diferentes de reações visando a obtenção de polímeros funcionalizados através da modificação pós-polimerização, mostrando a amplitude dos produtos possíveis.

Esquema 1. Subclasses de reações de modificação pós-polimerização.



Fonte: Adaptada da referência CORREA, Elvis.¹⁰

A modificação pós-polimerização via adição de tiol-eno se engloba dentro de reações do tipo *click*, populares por serem realizadas em condições brandas obtendo-se altos rendimentos. Seu mecanismo se baseia em uma etapa inicial de formação do radical $RS\cdot$ e logo após ocorre o ataque deste radical a um grupo vinil do polímero, inserindo um grupo tiol.¹¹ Essa técnica geralmente é induzida por energia térmica ou energia de fótons ($h\nu$), porém é possível que ocorra uma ciclização intramolecular devido à proximidade dos grupos vinílicos.⁷

Para polímeros contendo grupamentos cetonas e aldeídos a modificação pós-polimerização com o uso de aminas primárias permite a conversão para iminas, alcoxiaminas para oximas e hidrazinas para hidrazonas. As modificações pós-polimerização via reações Diels-Alder também se enquadram como reações click,

1 porém são reações pericíclicas de cicloadição entre um dieno conjugado e um
2 dienófilo.¹²

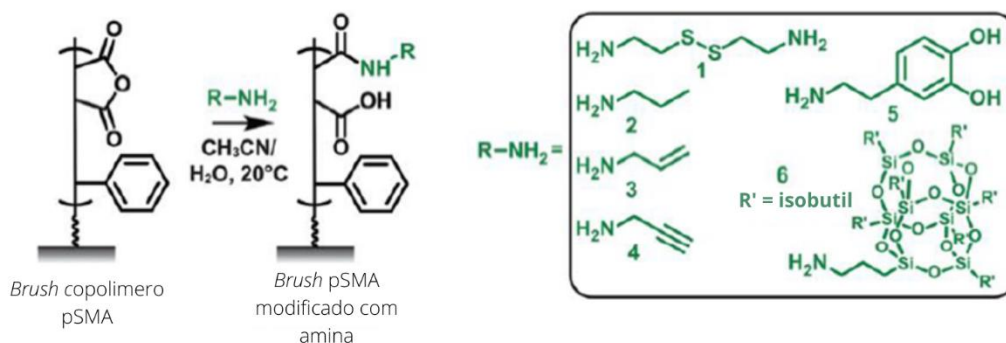
3 Fortemente dependente do pH, a modificação pós-polimerização via troca de
4 tiol-dissulfeto é muito presente na biologia, por exemplo em atividades enzimáticas e
5 formação de proteínas.¹³ Se baseia na troca de um grupo dissulfeto de dipiridina por
6 um grupo tiol, garantindo uma troca de substituintes. A modificação pós-
7 polimerização de ésteres reativos se baseia no ataque à carbonila de um polímero
8 contendo a função éster por um álcool ou amina, introduzindo no polímero uma nova
9 funcionalização.⁷

10 Modificação pós-polimerização via adição do tipo Michael com o uso de tióis
11 se tornou bastante importante pela seletividade e condições brandas, adicionando
12 uma ramificação RS- ao polímero. A Modificação pós-polimerização via reações de
13 cicloadição de alcino azida (CuAAC) usa como catalisador um sal de cobre para
14 uma reação de cicloadição entre azidas e alcinos, sendo também classificada como
15 *click*, podendo acontecer em meios reacionais aquosos ou orgânicos.⁷

16 E, finalmente, modificação pós-polimerização de epóxidos, anidridos,
17 oxazolinas e isocianatos, as quais envolvem diversos tipos de reações.
18 Exemplificando as reações, é feito o uso de aminas terciárias para a abertura do
19 epóxido com a inserção do grupo amino, tendo também a substituição do grupo -OH
20 de um ácido carboxílico por uma amina com o uso de grupos carbodiimidas. A
21 cicloadição entre um grupo azida e um alcino terminal ou interno também sendo tais
22 modificações, assim como, reações entre tióis e alcenos para a inserção do grupo
23 na cadeia polimérica.¹³

24 No Esquema 1 é representado um exemplo da modificação de epóxidos,
25 anidridos, oxazolinas e isocianatos reportado por GUO *et al*¹² que utiliza do
26 copolímero estireno-anidrido maleico (pSMA). Os grupos carbonila do pSMA são
27 atacados por aminas para obter grupos funcionais variados levando à formação de
28 diferentes “*brushes*” que podem ser usadas para estabilizar coloides e reduzir o
29 atrito agindo como um lubrificante.¹⁴

Esquema 1. Exemplo da funcionalização pós-polimerização via modificação de epóxidos, anidridos, oxazolinas e isocianatos.



Fonte: Adaptado da fonte GUO, Wei.¹⁴

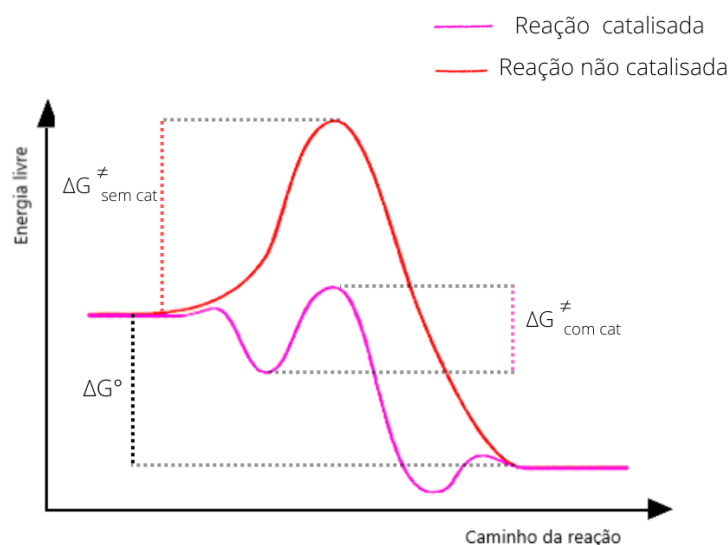
As modificações de polímeros têm aplicações diversas. Por exemplo, na obtenção de um polímero capaz de atuar como um suporte para um complexo metálico, sendo então, chamados de metalopolímeros. No trabalho de DAVID-PARRA *et al.*¹⁵ é mostrado um nano-metalopolímero, nomeado poli[Ni(Salpn)], servindo como uma plataforma sensorial voltamétrica viável, rápida, precisa e exata para a determinação de H_2O_2 . Esses polímeros com metais de transição exibem diversas propriedades como magnéticas, eletroluminescência, transporte de oxigênio e reações catalíticas.¹⁵

2.2 Catálise

A catálise é um processo que faz uso de substâncias chamadas de catalisadores, capazes de aumentar a velocidade de uma reação sem modificar o valor da energia de Gibbs reacional.¹ Além de ser capaz de fornecer um novo caminho à reação, com menor energia de ativação, o catalisador não é consumido durante o processo e pode ser recuperado, indo de acordo com questões ambientais e de sustentabilidade.¹⁰ Na Figura 4 é possível visualizar uma representação do processo de catálise.

1

Figura 4. Representação do processo de catálise.



2

3

Fonte: Elaborado pelo autor.

4

É importante citar que a reação catalisada, usualmente, tem o perfil dividido em várias etapas, devido aos ciclos de ligação e separação dos substratos/produtos e catalisador. Essa diferença de energia favorece o desenvolvimento de novas tecnologias, auxiliando em processos industriais como hidrogenações e fabricação de papel, e em processos naturais como a fermentação, importantes também para fertilizantes, polímeros e fármacos.^{9,10}

10

No que tange à área de catálise, podemos subdividi-la em função da natureza e fase em que se encontra o catalisador, podendo ser heterogênea, homogênea e enzimática. Na catálise homogênea apenas uma fase está envolvida, ou seja, tanto o catalisador, quanto os reagentes estão em uma só fase, maximizando o contato entre si. Vale ressaltar que na catálise homogênea a recuperação do catalisador é, comparativamente, dificultada.^{9,10,16}

16

A catálise enzimática apresenta maior atividade com alta especificidade e seletividade, porém também possui difícil recuperação. No organismo, as enzimas estão presentes com o objetivo de viabilizar as atividades celulares e são conhecidas como catalisadores biológicos, que servem de inspiração para o desenvolvimento tecnológico de novos catalisadores. Por exemplo, é conhecido o uso de macromoléculas que mimetizam o comportamento de enzimas sem suas

21

limitações, tendendo a uma fácil reutilização e menores custos.⁹ Conhecidas como enzimas artificiais, esses polímeros sofrem modificações estruturais para obtenção de grupos catalíticos, como por exemplo, grupos capazes de complexarem com centros metálicos, sustentando-os para reações de catálise.⁹

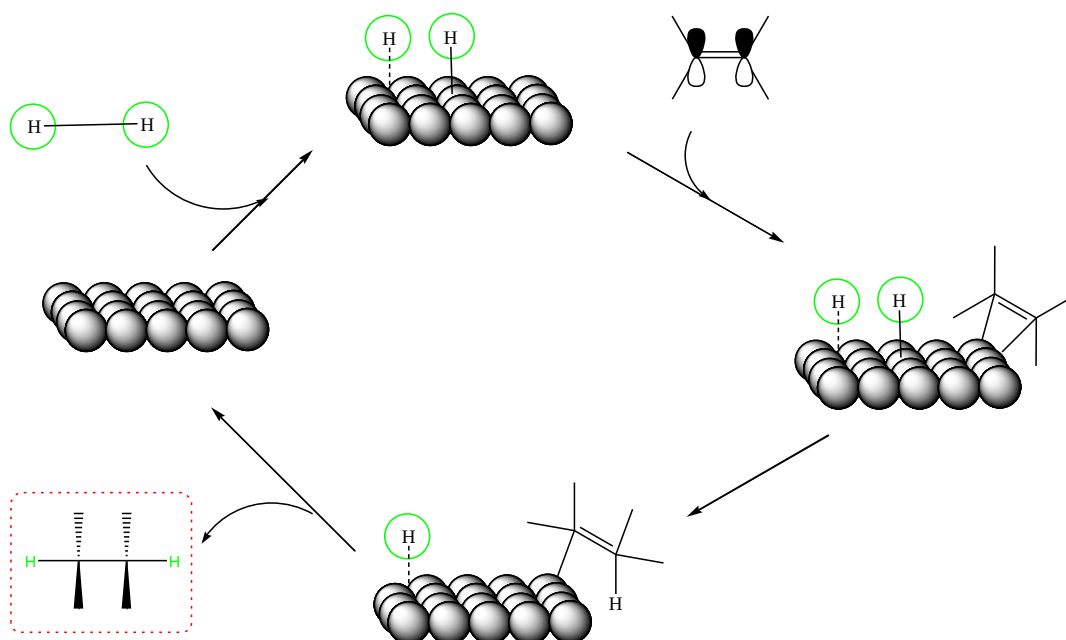
A catálise heterogênea ocorre em um sistema com diferentes fases, sendo o catalisador um sólido que reage com substratos que se encontram na fase líquida ou gasosa. Este processo pode apresentar boa reciclabilidade, porém com uma atividade catalítica não tão alta devido a menor área superficial de contato.^{10,16} O reuso de catalisadores se encaixa bem nos princípios da química verde, engrandecendo os valores de sustentabilidade tão almejados. Exemplo de catálise heterogênea são as reações de hidrogenação de olefinas utilizando Pd, Pt ou Ni livres ou suportados.

2.2.1 Reações de Hidrogenação

As reações de hidrogenação de insaturações são reações de adição de H₂ em uma molécula orgânica contendo ligações múltiplas empregando-se, na vasta maioria das vezes, um catalisador metálico heterogêneo. O termo redução também é empregado rotineiramente para descrever tal processo, pois nas hidrogenações aumenta-se o número de hidrogênios ligados a um centro que tipicamente está ligado a átomos mais eletronegativos, como C, O e N, por exemplo.^{17,18,19}

Apesar do mecanismo envolvido na hidrogenação catalítica de alcenos mediada por paládio ainda ser tema de estudo de pesquisas recentes, há consenso de que a reação inicia-se com a quimiosorção de átomos de hidrogênio na superfície do metal, havendo quebra da ligação H-H e formação de átomos de H dissolvidos nas partículas metálicas, tanto no interior quanto na superfície. Em paralelo, há formação de ligações Pd-alceno via a sobreposição de orbitais *p* da olefina com os orbitais vacantes do metal. Portanto, o metal promove a formação de H reativo que reage com espécies de Pd-olefina. O processo global envolve a quebra da ligação C-C e a formação de uma nova ligação C-H, como visto na Figura 5, e liberando calor de hidrogenação, no qual a energia liberada aumenta conforme a estabilidade da molécula diminui.¹⁹

Figura 5. Hidrogenação de um alceno geral catalisada por uma superfície metálica.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Um estudo recente sobre o mecanismo de catálise de reações de hidrogenação foi desenvolvido por OHNO *et al.*,²⁰ neste foi possível visualizar a distribuição de hidrogênio quimisorvido na superfície de um único cristal de paládio, sendo comprovado que a reação é desencadeada pela camada em massa de hidrogênio no Pd, capaz de gerar espécies ativas de hidrogênio que suportam a decomposição das olefinas.

Dentro da gama de reações que envolvem hidrogenação, é possível citar as hidrogenações parciais de polienos, amplamente utilizadas na indústria alimentícia para produção de margarinas. Essas hidrogenações parciais são capazes de reduzir parcialmente moléculas com várias insaturações, fazendo com que os materiais líquidos se transformem em semi-sólidos. Entretanto, gorduras parcialmente hidrogenadas são maléficas para a saúde uma vez que durante o processo de redução também ocorre a isomerização das ligações de configuração *Z* para *E*.

(trans). Estas gorduras isomerizadas são suspeitas de causarem aumento de lipoproteínas de baixa densidade no organismo.¹⁸ Reações de hidrogenação também são empregadas para produção de sabonetes, cosméticos, combustíveis etc.²¹

As reações de hidrogenação são bastante sensíveis quanto as condições das reações, como por exemplo temperatura, pressão, agitação e catalisador utilizado.²¹ Ao escolher o catalisador metálico deve ser levado em consideração sua natureza dinâmica, como sua energia e tipo de quimiossorção, fatores estéricos e fatores eletrônicos.¹⁶ São comumente usados, como catalisadores, nas reações de hidrogenação, metais como níquel (Ni), platina (Pt), rutênio (Ru), zinco (Zn) e paládio (Pd), cada qual com sua especificação e utilidade, prosseguindo por catálise heterogênea.^{22,23,24,25,26}

2.2.2 Paládio

O paládio foi descoberto no ano de 1802 por Willam Hyde Wollaston, e desde então se tornou bastante usual na química como catalisador de reações. A partir de 2009 tomou o lugar da platina devido ao priori menor custo e semelhantes aplicações.⁴ Este metal também é usado para purificação de hidrogênio²⁷, joalheria²⁸, eletrônicos, células de combustível²⁹ e tratamento de águas subterrâneas³⁰.

Ao ser suportado, em polímeros ou em carbono, ou até como nanopartículas, o paládio é um versátil catalisador heterogêneo para reações de hidrogenação, utilizado em diversas reações como reações de Heck, Suzuki e para processos como química fina e produção de fármacos. Um exemplo usando o Pd como catalisador foi no trabalho vencedor do Nobel 2010 desenvolvido por Richard F. Heck, Ei-ichi Negishi e Akira Suzuki no qual apresenta um novo método, limpo e versátil para obtenção de novas ligações C-C através de acoplamento cruzado.³¹

Entretanto, apesar da grande utilidade deste metal em diversas áreas, existem problemáticas que o envolvem, por exemplo sua dificuldade de aquisição, sendo comumente extraído como subproduto da platina e do níquel. Devido a raridade de encontrar depósitos deste metal, e também à sua grande demanda comercial, o paládio se tornou um metal bastante caro. Portanto, é imprescindível buscar tecnologias que permitam maximizar a atividade catalítica e a recuperação desse elemento.

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

Avaliar a atividade catalítica do Pd/PECIm em reações de hidrogenação de alcenos.

3.2 Objetivos específicos

- Preparar o material Pd/PECIm utilizando os procedimentos da literatura;
- Caracterizar o material obtido via infravermelho (IV), ressonância magnética nuclear (RMN) e espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS);
- Avaliar os efeitos de diferentes agentes redutores no Pd/PECIm;
- Caracterizar os materiais da redução por FAAS, IV e difração de raio X e microscopia eletrônica de transmissão;
- Verificar e comparar a eficiência dos catalisadores na reação de hidrogenação de compostos orgânicos, sendo estes ciclohexeno e estireno;
- Acompanhar conversão de hidrogenação via cromatografia gasosa acoplada a detector de chama (CG-DIC) e consumo de hidrogênio;
- Verificar o reuso do catalisador de melhor eficiência.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Reagentes usados

4.1.1 Síntese do Pd/PECIm

Os reagentes utilizados na preparação do Pd/PECIm foram o polietileno-*alt*-anidrido maleico (PEMA), de CAS 9006-26-2, o 1-3-aminopropil imidazol (APIM), de CAS 5036-48-6, acetona, de CAS 67-64-1 e tetracloropaladato de potássio (II), de CAS 10025-98-6, todos adquiridos da empresa *Sigma-Aldrich Corporation*.

4.1.2 Reações de redução do Pd/PECIm

Os reagentes utilizados para a redução do polímero Pd/PECIm foram o borohidreto de sódio, de CAS 16940-66-2 da empresa *Sigma-Aldrich Corporation*, ácido ascórbico, de CAS 50-81-7 da empresa *Vetec Química Fina* e hidrazina monohidratada 99%, de CAS 7803-57-8 da empresa *Acros Organics* e água deionizada obtida no equipamento da PURELAB Option-Q, da marca *Elga LabWater*, com resistividade de 18,2 MΩ cm.

4.1.3 Hidrogenações catalíticas

Os reagentes utilizados nas hidrogenações foram ciclohexeno, de CAS 110-83-8, estireno, de CAS 100-42-5 e o Pd/C todos da empresa *Sigma-Aldrich Corporation*, além do álcool cinâmico, de CAS 104-54-1, da empresa *Riedel-de Haën*.

4.2 Espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS)

Os reagentes usados nas análises quantitativas de Pd por FAAS foram o ácido clorídrico, de CAS 7647-01-0 da empresa *Sigma-Aldrich Corporation*, e o ácido nítrico, de CAS 7697-37-2 da empresa *Vetec Química Fina*, possuindo, respectivamente, teores de 37 e 65%. As análises foram feitas, em duplicata, no forno PinAAcle 900T da empresa PerkinElmer na central de análises

4.3 Cromatografia gasosa com detector de ionização com chama (CG-DIC)

As análises de CG-DIC foram realizadas no equipamento 7890A GC System da empresa *Agilent Technologies*, equipado com a coluna *DB-WAX* (*polietilenoglicol*, *Polar*), solvente hexano, de CAS 110-54-3, com grau de pureza HPLC da marca Carlo Erba. Para que as amostras pudessem ser estimadas no CG-DIC foi feito, primeiramente, uma otimização do método no CG-DIC. A temperatura inicial do forno foi 30°C por 5 minutos seguido de uma rampa de aquecimento de 30°C/min até uma temperatura de 230°C.

4.4 Ressonância magnética nuclear (RMN ¹H)

A análise de Ressonância Magnética Nuclear de hidrogênio foi realizada na Central de análises do Departamento de Química na UFSC no aparelho Bruker AVANCE DRX operando em 200 MHz. O Deslocamento químico são relatados em ppm em relação ao padrão tetrametilsilano (TMS) 0,01% (vol%) ($\delta=0.00$). Os espectros foram obtidos utilizando clorofórmio deuterado (Cl₃CD) como solvente com cerca de 10 mg de amostra.

4.5 Infravermelho (IV)

Os espectros eletrônicos na região do infravermelho produzidos, preparando-se as amostras em pastilhas de KBr, aproximadamente 10% (m/m) e sendo utilizado o espectrômetro de infravermelho Bruker modelo Alpha com resolução de 2 cm⁻¹, localizado na Central de análises do Departamento de Química na UFSC. Tendo como intuito de observar as bandas de amidas formadas nas regiões de ~1649 cm⁻¹ e ~1549 cm⁻¹, além de bandas características do grupo imidazol.

4.6 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As análises de microscopia foram realizadas com 2 mg do Pd/PECIm já reduzido disperso em 0,5 mL de água deionizada. Para dispersar foi necessário macerar o material em um graal de ágata e sonicar durante 20 minutos, para que então fosse gotejado na grade (*grid*) de cobre, de 300 *mesh* com cobertura de carbono, e seco por 3h na bomba de alto vácuo. As amostras foram então

1 analisadas no microscópio modelo JOEL-1011 operando a 100kV com resolução de
2 4,5 Å. A análise das partículas foi realizada utilizando-se o *software* IMAGEJ.

3 **4.7 Difração de Raio X de pó (DRXP)**

4 As análises de DRXP foram realizadas no Laboratório Multiusuário de
5 Difração de Raios X utilizando-se um difratômetro da PanAnalytical X'pert (na
6 geometria de Bragg-Brentano, modo theta-theta) empregando uma fonte de Cu K α
7 ($\lambda = 0,15418$ nm). Os padrões de XRPD foram coletados em uma faixa de 2θ de 30–
8 135°. O software TOPAS v571 foi usado para as análises de Rietveld.

9 **4.8 Metodologia**

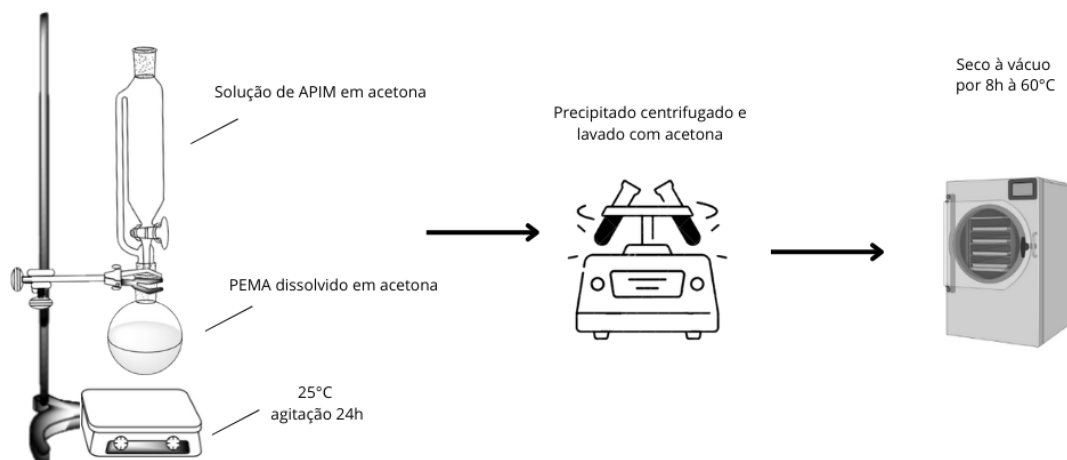
10 **4.8.1 Síntese do PECIm**

11 Para a síntese do polímero foi adicionado PEMA (23,79 mmol, 3,01 g) em
12 acetona (75 mL) num balão de fundo redondo e mantido sob agitação a 25°C por 30
13 minutos até completa dissolução. Após o período estipulado, foi adicionado
14 lentamente, utilizando-se um funil de adição, uma solução contendo APIM (28,48
15 mmol, 3,40 mL) e acetona (25 mL) ao balão, permanecendo sob agitação por 24h
16 até a formação de um precipitado branco. O sólido foi então centrifugado, lavado
17 com acetona e seco à pressão reduzida por 8h à 60°C. O esquema do preparo pode
18 ser visto na Figura 6.

19

1

Figura 6. Síntese do PECIm.



2

3

Fonte: Elaborado pelo autor.

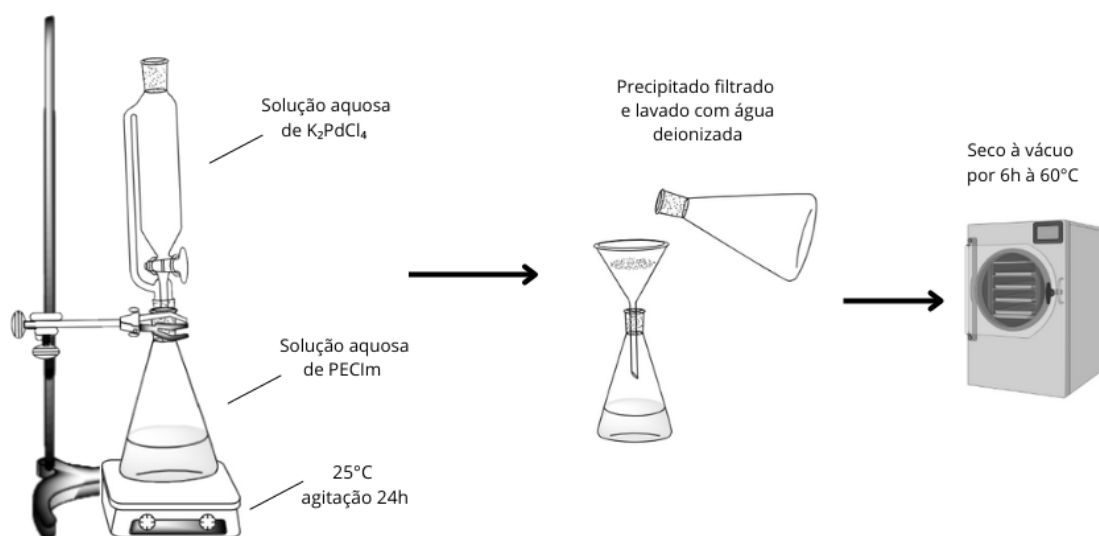
4

4.8.2 Síntese do Pd/PECIm

5 O preparo do polímero com o paládio complexado foi realizado dissolvendo-se o PECIm (0,51 g) em 100 mL de água deionizada em um Erlenmeyer
6 empregando-se agitação magnética. Em paralelo dissolveu-se o K_2PdCl_4 (1 mmol, 0,33 g) em água deionizada (100 mL) visando manter-se uma proporção de 2
7 equivalentes da unidade monomérica do poli(etileno-*alt*-carbóxi imidazol) para 1
8 equivalentes de K_2PdCl_4 (2:1). A complexação ocorreu pela adição lenta da solução
9 do sal de Pd sobre a solução polimérica empregando-se um funil de adição. Após
10 24h, após a completa adição do provedor de paládio, o sólido que precipitou foi
11 filtrado, por filtração simples, e lavado com água deionizada (4x100 mL) e acetona
12 (2x100 mL). Finalmente, o precipitado foi seco a pressão reduzida por 6h à 60°C. O
13 produto obtido foi caracterizado por IV e FAAS. A Figura 7 ilustra o esquema de
14 preparo.
15
16

1

Figura 7. Síntese do Pd/PEClm.



2

3

Fonte: Elaborado pelo autor.

4

4.8.3 Redução do Pd/PEClm com borohidreto de sódio

Na reação de redução com borohidreto de sódio ($NaBH_4$) foi utilizado 50 mg de Pd/PEClm (63,33 μ mol de Pd) disperso em 2,50 mL de água deionizada em um tubo de ensaio. Paralelamente, em um béquer foi dissolvido o $NaBH_4$ (1,90 mmol, 71,88 mg) em 5 mL de água deionizada, essa proporção resulta em uma proporção 30:1 ($BH_4^-:Pd^{2+}$). Com os reagentes previamente solubilizados e/ou dispersados em água deionizada, o conteúdo do béquer foi transferido para o tubo de ensaio sob agitação até uma mudança visível na coloração. O precipitado obtido foi então lavado com água deionizada, centrifugado e seco a vácuo a 50°C por 1h e posteriormente secagem sob alto vácuo por 3h. O produto obtido, chamado Pd/PEClm- $NaBH_4$, caracterizado por IV, para observar se o suporte polimérico permaneceu inalterado, FAAS, com o objetivo de determinar a porcentagem de paládio presente no material, DRXP, para indicar o tamanho médio das partículas, e MET, objetivando visualizar as partículas ou aglomerados e determinar seus tamanhos. Esquema do preparo pode ser visto na Figura 8.

18

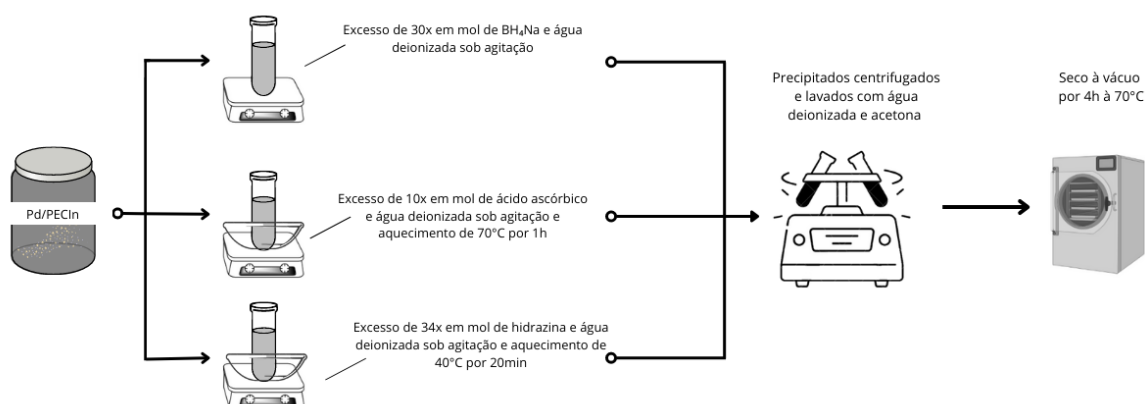
4.8.4 Redução do Pd/PECIm com ácido ascórbico

Para a reação de redução do ácido ascórbico procedeu-se de maneira análoga à redução com NaBH_4 porém utilizando-se 0,63 mol (111,53 mg) do reagente redutor, garantindo uma proporção de 10 para 1 em relação do Pd^{2+} . Ao transferir o conteúdo do béquer para o tubo de ensaio não foi observada mudança de coloração, indicativa da redução do metal. Portanto, aqueceu-se a mistura reacional até cerca de 70°C sob agitação magnética por 1h até uma mudança visível na coloração. O precipitado obtido foi então lavado com água deionizada seguido de acetona, centrifugado e seco a vácuo. O catalisador obtido foi chamado Pd/PECIm-AA, e seu esquema de preparo pode ser visto na Figura 8.

4.8.5 Redução do Pd/PECIm com hidrazina mono hidratada

Para a reação de redução com N_2H_4 , a massa de Pd/PECIm ($63,33 \mu\text{mol}$ de Pd) utilizada foi de 50 mg disperso em 7,50 mL de água deionizada em um tubo de ensaio que permaneceu em um banho de 40°C sob agitação magnética. O agente redutor neste caso foi adicionado diretamente ao tubo de ensaio, sendo hidrazina 99% ($2,15 \text{ mmol}$, $70 \mu\text{L}$) com excesso de 34x. A reação foi mantida sob agitação e à 40°C por 2 minutos até uma mudança visível na coloração. O precipitado obtido foi lavado com água deionizada e acetona catalisador obtido foi chamado Pd/PECIm- N_2H_4 e seu esquema do preparo pode ser vista na Figura 8.

Figura 8. Reduções do Pd/PECIm.

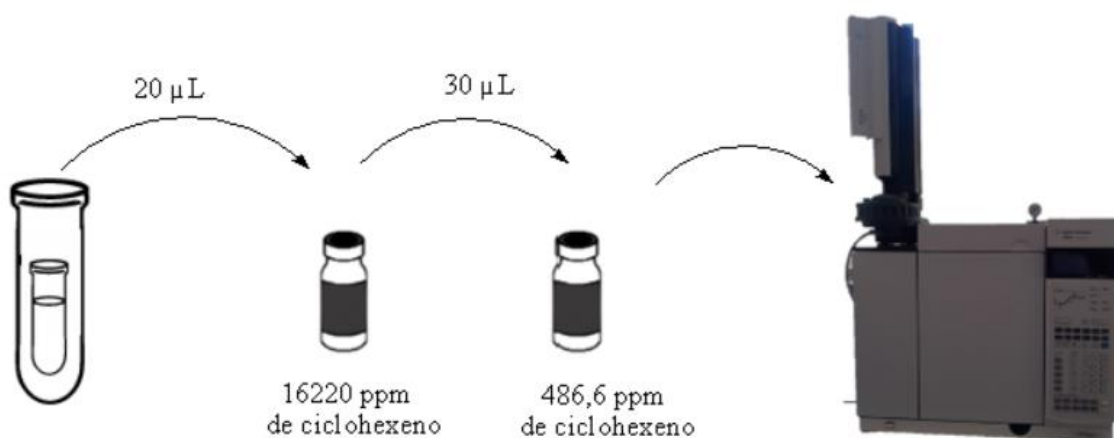


Fonte: Elaborado pelo autor.

4.8.6 Análises no CG-DIC

Após a reação de hidrogenação ser acompanhada durante 2 horas, 20 μL da fase orgânica foram recolhidos e diluídos em hexano HPLC (980 μL). Após diluição apropriada em hexano (fator de diluição de aproximadamente 300) as amostras foram analisadas no CG-DIC para acompanhar a conversão do substrato, por meio de uma curva de calibração feita previamente (Esquema 2).

Esquema 2. Diluições para injeções no CG-DIC



Fonte: Elaborado pelo autor.

4.8.7 Reações de hidrogenação

Para a realização das reações de hidrogenação o reator foi previamente calibrado através de sucessivas reações de hidrogenação com quantidades bem definidas de ciclohexeno na presença de Pd/C a fim de conhecer a relação entre queda de pressão e mmol de ligações duplas hidrogenadas. O esquema do aparato utilizado neste estudo pode ser visto na Figura 9. No frasco reacional a pressão é mantida constante, sendo que a queda da pressão de um reservatório de H_2 é monitorada utilizando-se um transdutor de pressão conectado a um computador.

Para avaliação dos catalisadores nas reações de hidrogenação foram realizadas duas condições diferentes. Na primeira, 5 mg do catalisador foram adicionados em um tubo de ensaio juntamente com 2 mL de água deionizada. Após a dispersão parcial via agitação magnética e ultrassom, adicionou-se 1 mL do

substrato escolhido, podendo ser ciclohexeno (9,87 mmol) ou estireno (8,73 mmol). A mistura é então introduzida no reator sob pressão de 4 bar de H_2 . Para a segunda condição, utilizou-se 10 mg do catalisador dispersado em 0,30 mL de água deionizada e 0,30 mL de ciclohexeno (2,96 mmol) e introduzida no reator sob pressão de 2 bar de H_2 .

Figura 9. Reator do tipo Fisher Porter utilizado para realização e monitoramento das reações de hidrogenação.



Fonte: Elaborado pelo autor.

4.8.8 Testes de reciclos

Para acompanhar a reutilização do catalisador que demonstrou melhor eficiência, removeu-se o conteúdo orgânico utilizando-se um rotaevaporador. A seguir, mais 0,30 mL de ciclohexeno foi introduzido, seguindo-se para mais um ciclo de redução.

4.8.9 Hidrogenação do álcool cinâmico

Para avaliar o efeito da hidrofílicidade dos substratos nas reações de hidrogenação, nas quais foram usados água como solvente, foram utilizados 10 mg do catalisador reduzido com ácido ascórbico, 3 mmol do substrato álcool cinâmico (0,419mL) e 0,4 ml de água, 2 bar de H_2 e duas horas de reação. Após esse período, uma alíquota de 20 μ L foi transferida para um microtubo seguido de 250 μ L de uma solução de água salina e 600 μ L de clorofórmio deuterado. Após agitação e centrifugação, 500 μ L da fase orgânica foram transferidos para um tubo de RMN a

1 fim de estimar-se a extensão da reação de redução. Esse procedimento também foi
2 realizado com Pd/C, seguindo os mesmos métodos para fins comparativos.

3 **4.8.10 Testes da influência do solvente**

4 Com o objetivo determinar a influência da água na reação de hidrogenação do
5 ciclohexeno, repetiu-se a reação sem a utilização da mesma. Para isto, foi utilizado
6 10 mg do catalisador preparada com ácido ascórbico, 2,97 mmol do ciclohexeno
7 (0,30 mL), pressão de 2 bar de H₂ e duas horas de reação. Após o período, foram
8 retiradas alíquotas para serem injetadas no CG-DIC.

9 Ainda, objetivando-se acompanhar a cinética da reação, foi realizado, também
10 reações com 10 mg do catalisador e 9,87 mmol do substrato ciclohexeno (1 mL), 2
11 bar de H₂ e 1h, acompanhando-se a queda de pressão do sistema para cálculo do
12 TOF. O mesmo procedimento foi realizado também com o Pd/C.

13 **4.9 Segurança no laboratório**

14 Durante a permanência no laboratório todos os equipamentos de proteção
15 individual devem ser utilizados, nos quais incluem o uso de jaleco, óculos e luvas,
16 além do devido cuidado com substâncias voláteis, as quais foram manipuladas na
17 capela.

18 Os reagentes do preparo do Pd/PECIm e suas reduções não apresentam
19 níveis de toxicidade no contato direto com a pele, mas mesmo assim, luvas foram
20 utilizadas. Em relação ao descarte, todos os resíduos líquidos foram coletados em
21 bombonas adequadas e descartados no resíduo de paládio, que futuramente será
22 recolhido pela empresa de resíduos para tratamento adequado.

23 Os reagentes utilizados como substratos nas reações de hidrogenação
24 apresentam um nível maior de toxicidade pela inalação de seus vapores, por isso
25 seu uso foi feito somente na capela com o exaustor devidamente ligado e o
26 transporte de qualquer quantidade do material foi ser realizada em uma vidraria
27 vedada. Substratos evaporados para os experimentos de reciclo foram descartados
28 no resíduo orgânico.

Um cuidado adicional foi tomado com a utilização dos ácidos para lavagem das vidrarias e abertura do paládio para as análises de FAAS. Por serem bastantes corrosivos, o contato direto com a pele pode provocar queimaduras, desta forma, todo o manuseio foi realizado com luvas nitrílicas. Porém, após a diluição o perigo é drasticamente minimizado e poderá ser descartado no resíduo de paládio. O restante da água régia foi descartado no resíduo de ácidos.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Síntese do PECIm e complexação com Pd para obtenção do Pd/PECIm.

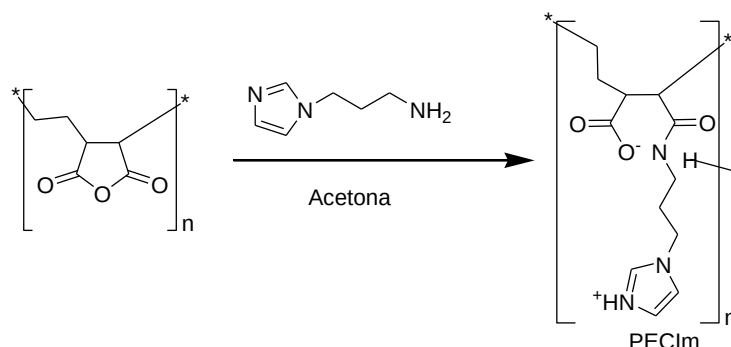
A fim de modificar o polímero PEMA e sintetizar o PECIm, o sistema foi montado, como visto na Figura 10, e após 30 minutos já era perceptível a formação de um precipitado amarelo, se intensificando com o gotejar da solução de APIM, sendo obtido ao final 4,7540g de produto final. O esquema da reação está exposto no Esquema 3.

Figura 10. Sistema referente à síntese do polímero PECIm



Fonte: Elaborado pelo autor.

1 Esquema 3. Síntese do polímero PECIm.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Logo após, com o objetivo de complexar centros de paládio no polímero PECIm obtido, foi preparada uma solução aquosa de K_2PdCl_4 , que lentamente foi gotejada em uma solução aquosa, previamente solubilizada, do polímero (Figura 11). Após alguns minutos de agitação vigorosa, já foi possível visualizar a turvação da solução, indicando a precipitação do Pd/PECIm, visto que, este não é solúvel em água.

Figura 11. Sistema para a síntese do Pd/PECIm.



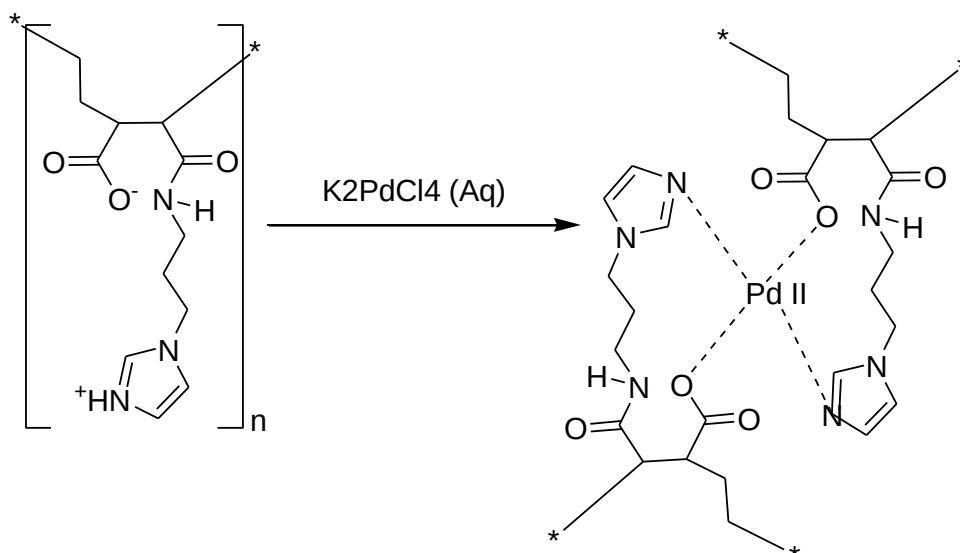
Fonte: Elaborado pelo autor.

A reação permaneceu sob agitação por 24h para que, em seguida, pudesse ser filtrada com água e acetona, e após seca, foi possível caracterizar o material

1 obtido. O precipitado, de coloração amarelada, de massa 653,4 mg, foi enviado para
 2 as análises de IV e FAAS com o objetivo de certificar a formação do produto
 3 desejado (Esquema 4).

4 *Esquema 4. Síntese do Pd/PECIm.*

5



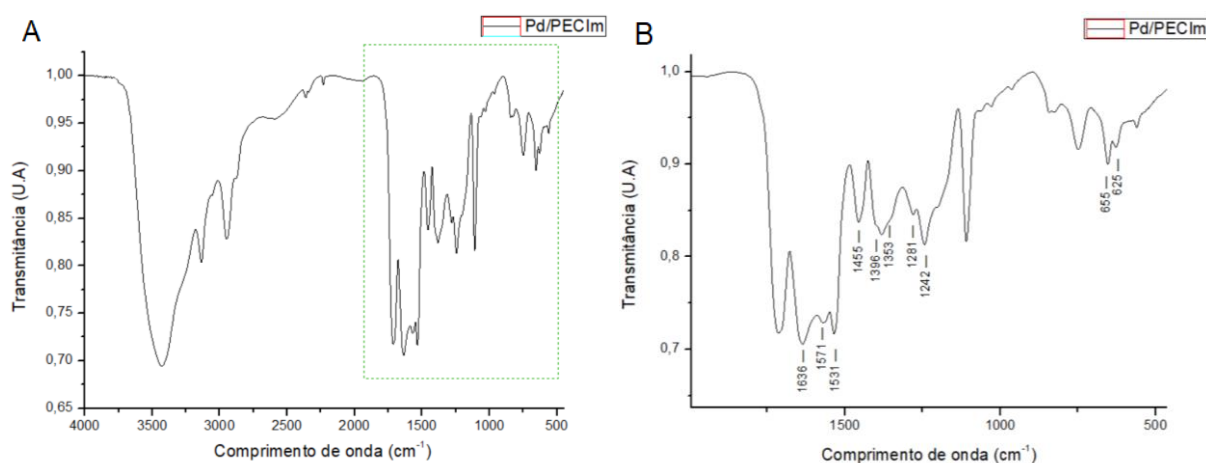
6
7

8

Fonte: Elaborado pelo autor.

9 Na Figura 12 é possível visualizar o espectro de infravermelho do pré-
 10 catalisador Pd/PECIm adquirido, sendo observado bandas características do
 11 imidazol em 1455 - 1353 cm⁻¹, e 655 - 625 cm⁻¹. Além de deformações do tipo amida
 12 I em 1630 cm⁻¹ e deformações do tipo amida II em 1531 cm⁻¹. Outras bandas
 13 importantes estão descritas na Tabela 1. Ao comparar com a literatura, foi possível
 14 concluir que o objetivo proposto, de síntese do Pd/PECIm, foi alcançado.

1 *Figura 12. (A) Espectro de IV do Pd/PECIm (B) Amplicação do espectro.*



Fonte: Elaborado pelo autor.

4 *Tabela 1. Principais deformações visualizadas no espectro de IV para o Pd/PECIm.*

Comprimento de onda (cm ⁻¹)	Deformações
3425	Axial O-H de ácido carboxílico
3125	Axial N-H de amida
2945	Axial assimétrica CH ₂
2874	Axial simétrica CH ₂
1716	Axial C=O de ácido carboxílico
1630	Axial C=O de amida
1571	Axial C-O de ácido carboxílico
1531	Angular N-H de amida
1453	Angular simétrica CH ₂ no plano
1392	Axial COO ⁻ (ácido carboxílico)
826	Angular N-H fora do plano
751	Angular assimétrica C-H fora do plano
655 - 625	Anel aromático fora do plano

5

6 A análise de espectroscopia de absorção atômica de chama (FAAS), resultou
 7 na porcentagem de paládio no polímero de 13,48%, o que corresponde a 88,77% do
 8 paládio adicionado. Este valor é ligeiramente maior do que o relatado em trabalhos
 9 anteriores do grupo, onde a quantidade de Pd determinada foi de 11,33%.

5.3 Redução do Pd/PECIm

Devido ao paládio complexado na estrutura do polímero estudado possuir um estado de oxidação 2+, foi avaliada a redução seu o centro metálico Pd(II) para obtenção de Pd(0). Para isso, se fez uso de diferentes agentes redutores, cada qual necessitando de diferentes condições reacionais.

5.3.1 Redução do Pd/PECIm com agente redutor NaBH₄

A redução do Pd/PECIm utilizando como agente redutor o borohidreto de sódio se deu rapidamente. Assim que a solução foi adicionada sob a dispersão do Pd/PECIm instantaneamente observou-se mudança de coloração de amarelo claro para preto, indicando a redução do material (Figura 13).

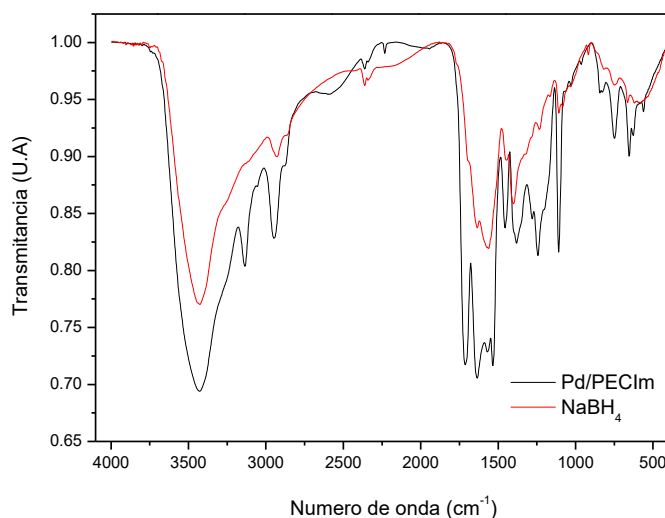
Figura 13. Reação de redução do Pd/PECIm com o NaBH₄.



Fonte: Elaborado pelo autor.

O material obtido da redução foi então caracterizado por IV, FAAS, XRD e MET. Na Figura 14 é mostrado o espectro de infravermelho do pré-catalisador Pd/PECIm e do catalisador Pd/PECIm reduzido por NaBH₄, sendo perceptível alguns deslocamentos e supressões. Sabe-se que o borohidreto é quimicamente inerte frente aos grupos amida, imidazol e carboxila. Entretanto, é possível que os subprodutos de boro formados complexem com os ligantes do polímero, levando às alterações observadas.

1 *Figura 14.* Espectro IV do polímero Pd/PEClm e do material obtido pela redução com o borohidreto de
2 sódio.



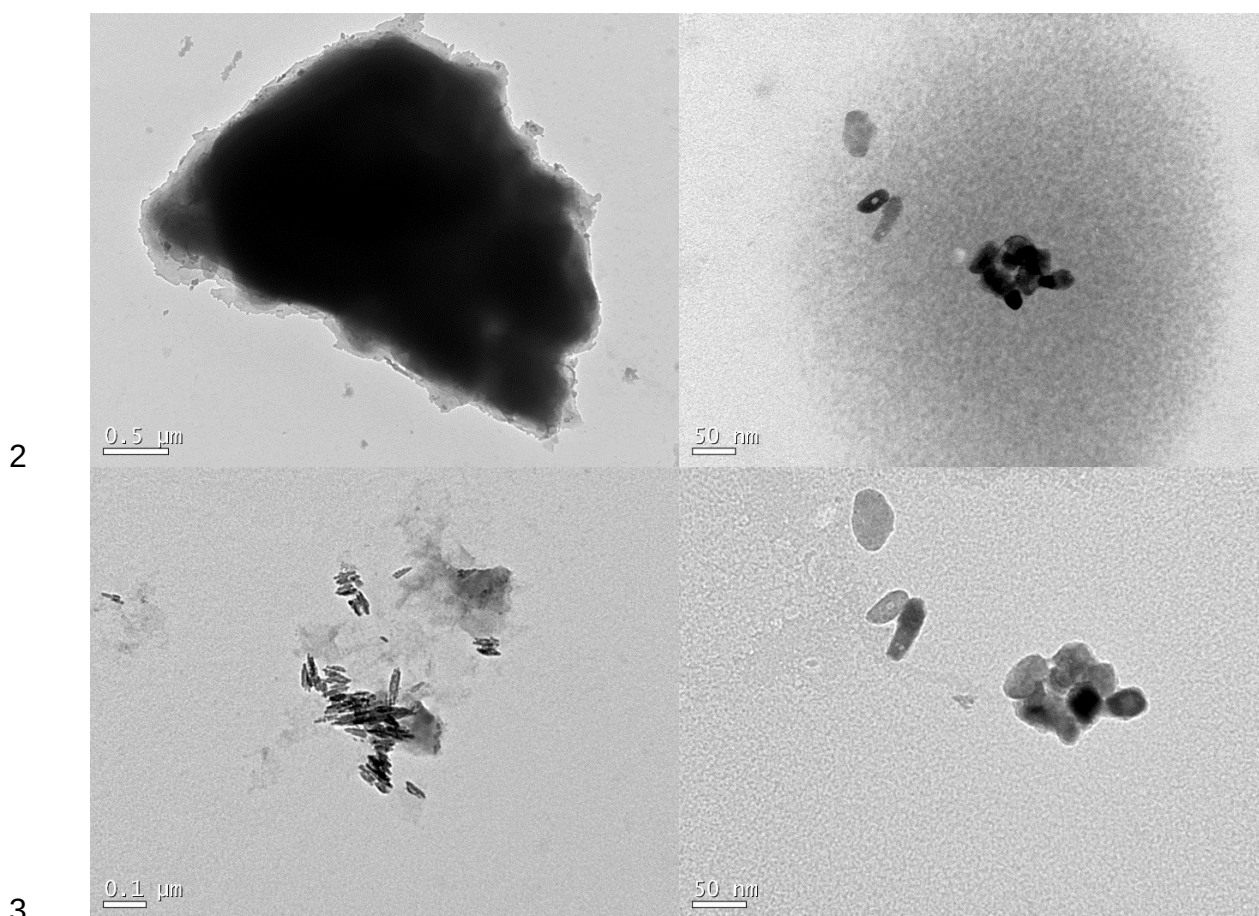
3

4

Fonte: Elaborado pelo autor.

5 Nas imagens obtidas na análise de MET, vistas na Figura 15, é possível
6 visualizar a formação de grandes aglomerados de Pd com tamanho aproximado de
7 500 nm. A formação de aglomerados não é vantajosa para este projeto, já que,
8 dentro de reações de catálise heterogênea, que fazem o uso de metais como
9 catalisadores, a área superficial é essencial na eficiência catalítica. Isto pode ser
10 explicado, visto que a adsorção ocorre na fração exposta do metal, os aglomerados
11 inutilizam os metais em seu centro, ou seja, sua área superficial diminuiu.

1 *Figura 15. MET do material obtido pela redução com o borohidreto de sódio.*

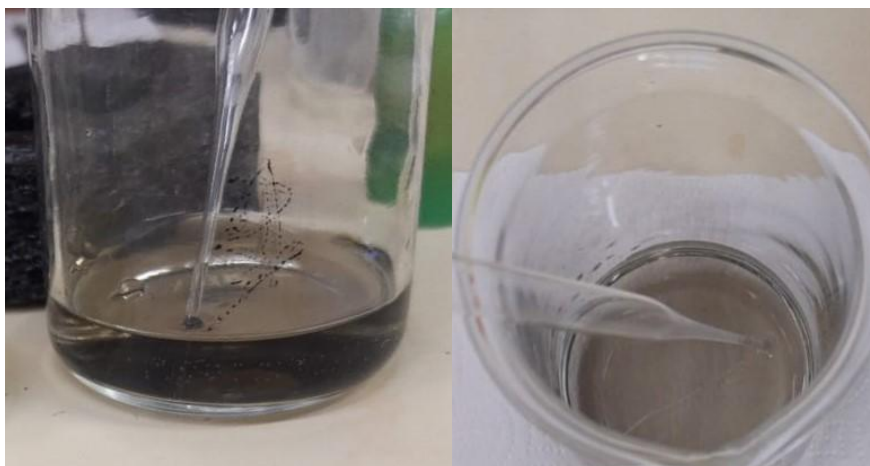


4 Fonte: Elaborado pelo autor.

5 A análise de difração de raio X, indicou que há a presença de poucas e
6 pequenas partículas de Pd no material obtido da redução com NaBH_4 , com tamanho
7 médio estimado em apenas 1,4 nm. O pequeno tamanho destes centros metálicos
8 não é observado em MET, o que leva a conclusão que estes pequenos centros
9 metálicos estão aglomerados, formando blocos maiores metálicos e empacotados
10 por cadeias poliméricas.

11 Nas análises, feitas em duplicata, de FAAS o catalisador Pd/PEClm reduzido
12 com NaBH_4 possui 10,12% de Pd, mostrando uma perda de quase 25% de metal
13 quando comparado ao pré-catalisador precursor. Isto é condizente com a perda de
14 paládio durante as lavagens, a qual é evidenciada pela coloração escura do
15 sobrenadante (Figura 16). Assim, é possível que parte do paládio que estava
16 coordenado no polímero se despendeu durante a redução, indo para a solução.

Figura 16. Sobrenadante da lavagem do catalisador Pd/PEClm reduzido com NaBH_4 .



Fonte: Elaborado pelo autor.

5.3.2 Redução do Pd/PEClm com agente redutor ácido ascórbico

Inicialmente não foi observada redução do Pd/PEClm utilizando como agente redutor o ácido ascórbico a temperatura ambiente. Entretanto, após 1h de aquecimento a 70 °C notou-se alteração na coloração, que passou de amarelo claro para preto, indicando a redução do material (Figura 17).

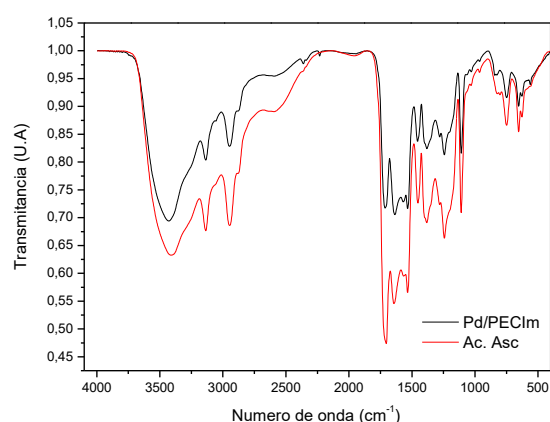
Figura 17. Reação de redução do Pd/PEClm com o ácido ascórbico. Antes (esquerda) e após (direita) aquecimento.



Fonte: Elaborado pelo autor.

O material obtido da redução foi lavado com água deionizada para remover o excesso de ácido ascórbico e com acetona para facilitar a precipitação. Na Figura 18 é mostrado o espectro de infravermelho do pré-catalisador Pd/PEClm e do catalisador Pd/PEClm reduzido por ácido ascórbico. Diferentemente da reação com NaBH_4 , neste caso o espectro obtido é praticamente inalterado, indicativo de que a cadeia polimérica não sofreu alterações a reação de redução.

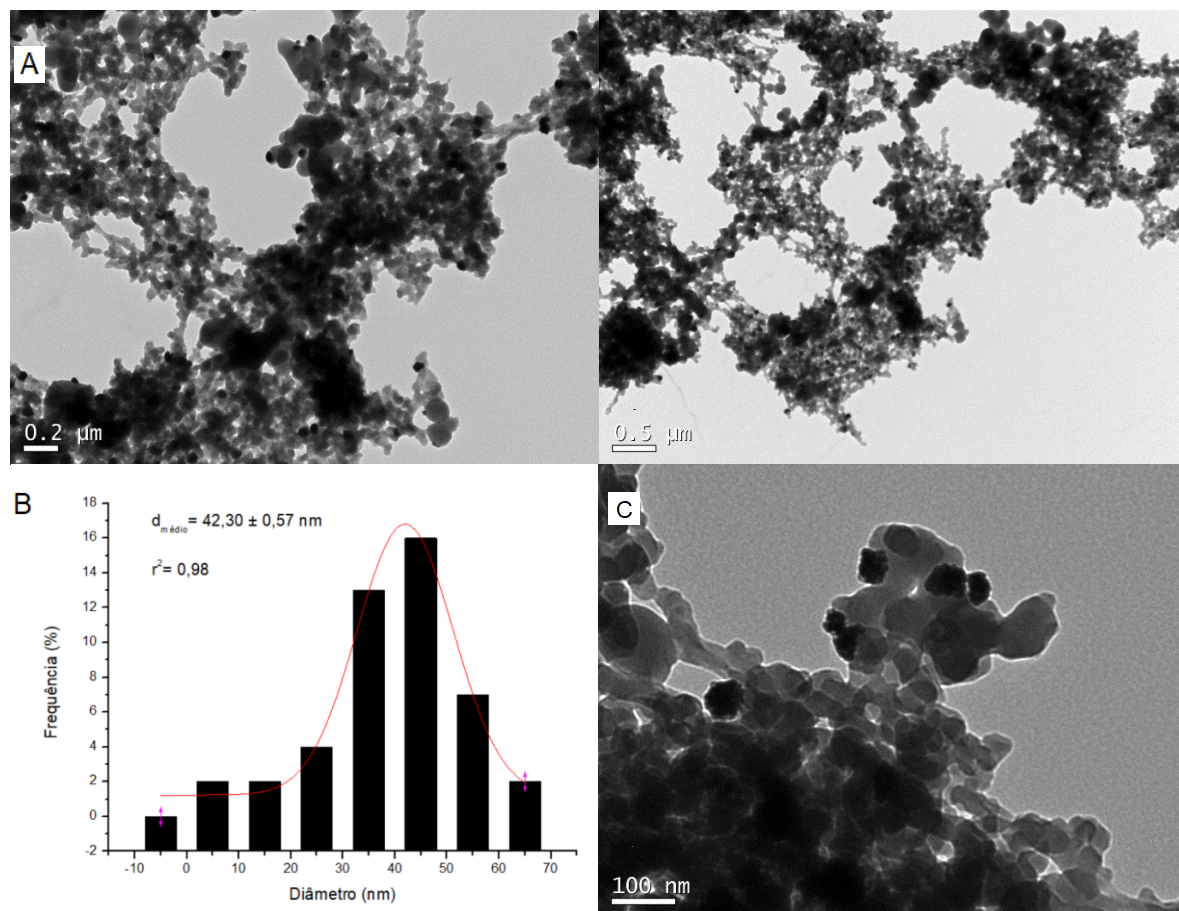
Figura 18. Espectro IV do polímero Pd/PEClm e do material obtido pela redução com o ácido ascórbico.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Nas imagens obtidas na análise de MET, vistas na Figura 19, é possível visualizar a formação de aglomerado de nanopartículas de Pd, sendo possível determinar com ajuste gaussiano, o tamanho médio das partículas, obtendo $42,30 \pm 0,57$ nm com o valor de coeficiente de correlação de 0,98. A formação de nanopartículas suportadas no polímero é vantajosa para este projeto pois as mesmas apresentam elevada área superficial.

Figura 19. (A) Imagem de MET do material obtido pela redução com o ácido ascórbico. (B) Ajuste gaussiano do tamanho dos aglomerados de nanopartículas de Pd. (C) Aglomerado de nanopartículas de Pd.



Fonte: Elaborado pelo autor.

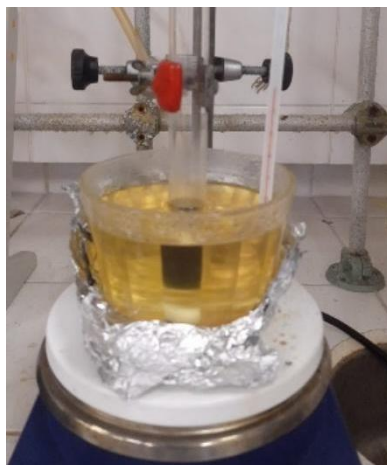
A análise de DRXP revela que são formadas nanopartículas com tamanho médio de 5,2 nm. Assim, os aglomerados maiores observados por MET são, na realidade, formados pela associação de diversas partículas.

Nas análises feitas em duplicata, de FAAS o catalisador Pd/PECIm reduzido com ácido ascórbico possui 16,19% de Pd, mostrando uma perda de quase 20% de polímero quando comparado ao pré-catalisador precursor. Essa perda de polímero pode ser explicada pela diminuição do número de íons Pd^{2+} após o processo de redução, uma vez que são esses os responsáveis por formar os cruzamentos iônicos entre as cadeias de polímero

5.3.3 Redução do Pd/PEClm com agente redutor hidrazina

Na redução do Pd/PEClm utilizando como agente redutor a hidrazina, foi observado, após 5 minutos, a dispersão teve sua coloração alterada de amarelo claro para preto, indicando a redução do material (Figura 21).

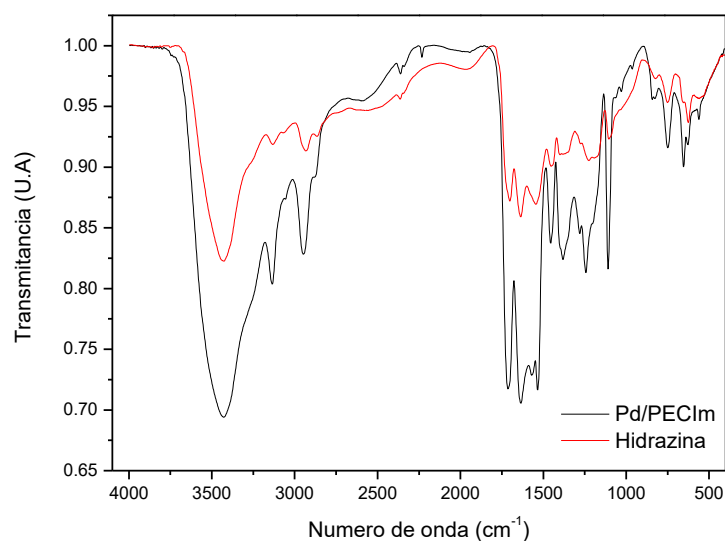
Figura 21. Reação de redução do Pd/PEClm com a hidrazina.



Fonte: Elaborado pelo autor.

O material obtido da redução foi lavado com água deionizada para remover o excesso de hidrazina e com acetona para facilitar e promover a precipitação, e após a centrifugação, o precipitado foi seco e caracterizado, obtendo-se um sólido preto. Na Figura 22 é mostrado o espectro de infravermelho do pré-catalisador Pd/PEClm e do catalisador Pd/PEClm reduzido pela hidrazina. Apesar de uma certa supressão na intensidade das bandas, não são observadas grandes mudanças nas posições, indicando que não houveram alterações significativas na estrutura polimérica devido à redução.

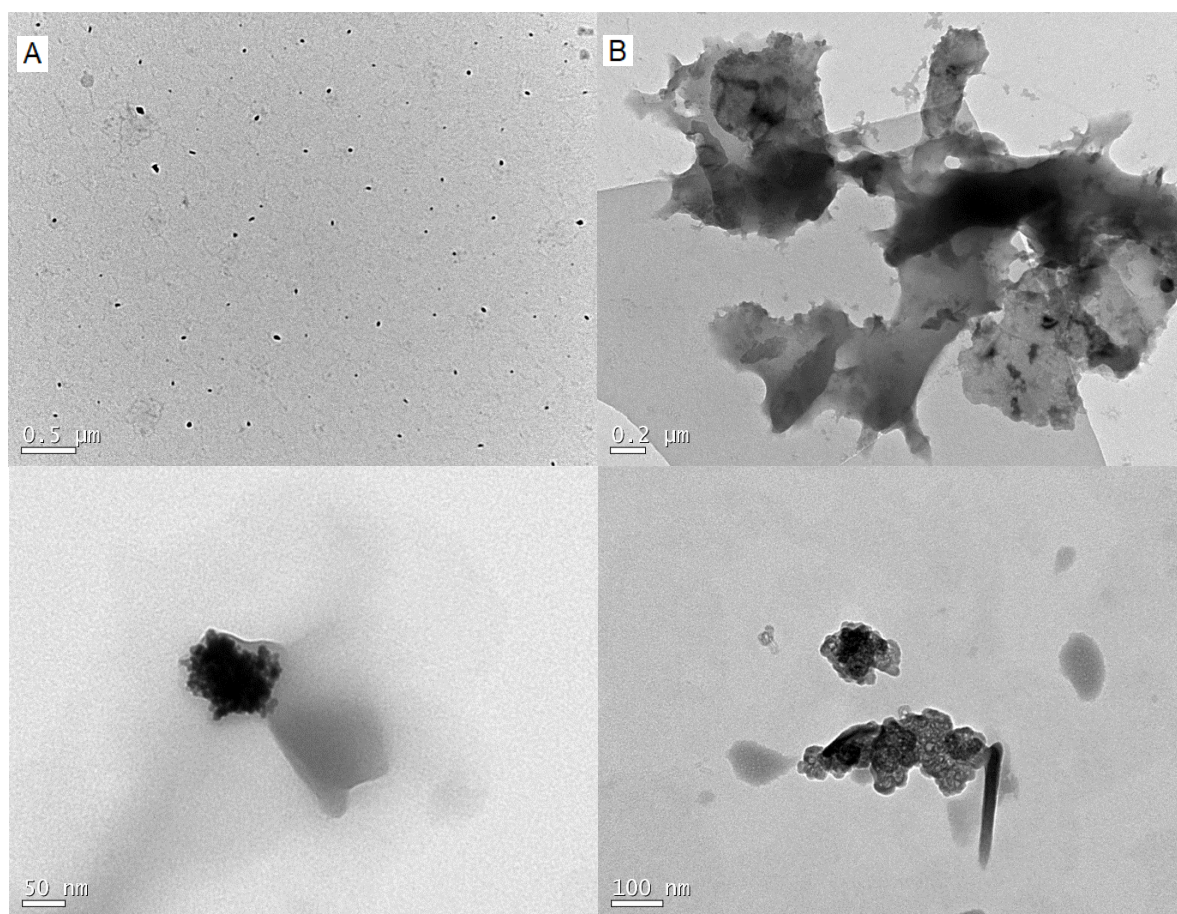
1 *Figura 22. Espectro IV do polímero Pd/PECIm e do material obtido pela redução com a hidrazina.*



2
3 Fonte: Elaborado pelo autor.

4
5 Nas imagens obtidas na análise de MET, vistas na Figura 23, é possível
6 visualizar a formação de pequenos aglomerados de tamanho médio de 42,50 nm.
7 Como já dito, a formação de aglomerados no polímero não é vantajosa para este
8 projeto, pois apresentam baixa área superficial, entretanto, além disso, é visto
9 nanopartículas soltas, porém essas partículas não estão complexadas no polímero,
10 ou seja, perderam seu suporte polimérico.

Figura 23. (A) Partículas sem suporte polimérico (B) MET do material obtido pela redução com a hidrazina.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A análise de DRXP indicou a formação de partículas relativamente grandes, com tamanho médio de 12,4 nm. Nas análises de FAAS o catalisador Pd/PECIm reduzido com hidrazina possui 18,16% de Pd, mostrando uma perda de quase 35% de polímero quando comparado ao pré-catalisador precursor. Essa perda de suporte também deve ser resultado da ausência de íons Pd^{2+} , os quais atuam como uma espécie de cola entre as cadeias poliméricas. Ainda, vale ressaltar que o material reduzido com hidrazina é bastante distinto dos anteriores. Apresenta-se muito mais duro e de difícil dispersão em água, característica importante nos testes de hidrogenação em misturas contendo água.

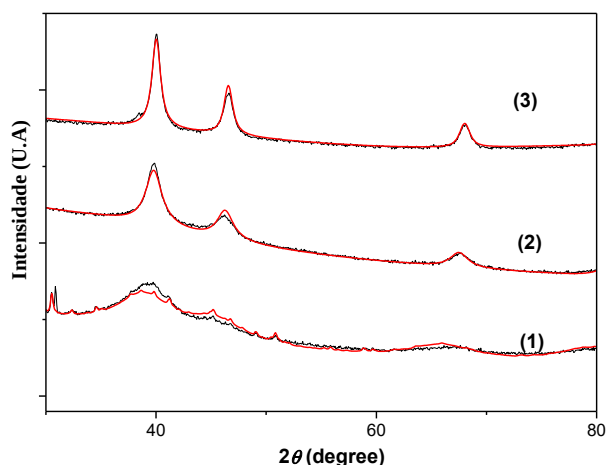
5.3.4 Comparação das reduções do Pd/PECIm com diferentes agentes redutores

Com a intenção de facilitar a comparação das reações de reduções do pré-catalisador Pd/PECIm, os resultados e caracterizações obtidos foram resumidos na Tabela 1. Além da comparação gráfica de DRXP mostrada na Figura 24.

Tabela 1. Comparação das reações de redução.

	NaBH ₄	Ácido Ascórbico	Hidrazina
Coloração do sobrenadante da lavagem após a redução	Preto	Amarelado	Incolor
Porcentagem da massa do precipitado coletado em relação a massa de Pd/PECIm inicial após a redução	96,49%	82,38%	78,73%
Porcentagem de Pd (FAAS)	10,12%	16,19%	18,16%
MET	Grandes aglomerados de partículas	Pequenos aglomerados de nano partículas	Aglomerado de partículas, nanopartículas sem suporte polimérico
DRXP	Tamanho médio de 1,4 nm	Tamanho médio de 5,2 nm	Tamanho médio de 12,4 nm

Figura 24. Gráfico obtido na análise de DRXP, no qual (1) representa Pd/PEClm reduzido com NaBH₄, (2) reduzido com ácido ascórbico e (3) reduzido com hidrazina.



Fonte: Elaborado pelo autor.

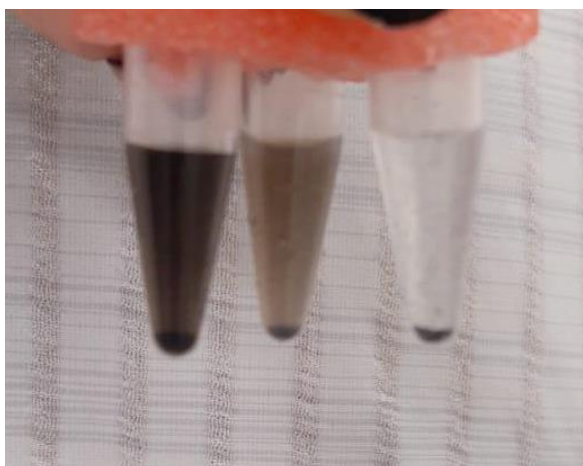
A Figura 24 mostra os padrões de difração das amostras de Pd/PEClm tratadas com os diferentes agentes redutores. Podem-se observar os picos relativos aos planos de índices (111), (200) e (200) em aproximadamente 40, 47 e 68 ° (valores de 2Θ), em concordância com as posições esperadas para o paládio metálico. A largura dos picos está relacionada ao tamanho médio das partículas, sendo que quanto mais largo o pico, menor o tamanho. Esse tipo de fenômeno é levado em conta no software empregado para o ajuste dos resultados experimentais. Em comparação com a MET, a análise de DRXP apresenta maior estatística e é ideal para determinação do tamanho dos cristalitos presentes nas partículas observadas na MET.

5.4 Hidrogenações

Para ser capaz de determinar a eficiência catalítica de cada um dos catalisadores produzidos neste trabalho, foram realizadas reações de hidrogenação de compostos orgânicos. Os catalisadores sólidos foram todos macerados e dispersados em água deionizada com ajuda de agitação magnética e ultrassom. Na

Figura 25 é mostrado como as dispersões em água de cada um dos catalisadores se comportam. Não foi possível macerar de maneira satisfatória o sólido Pd/PEClm reduzido com a hidrazina, e, como observado na Figura 25, este sistema não demonstra efetiva dispersão.

Figura 25. Dispersão do Pd/PEClm reduzido por NaBH_4 , ácido ascórbico e hidrazina respectivamente.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Após dispersados em um tubo de ensaio, foi adicionado o substrato e o tubo foi acoplado ao reator para a reação de hidrogenação. Foi realizado a purga com gás H_2 com o objetivo de eliminar gases atmosféricos e de garantir que toda a pressão do sistema seja do mesmo gás, sendo assim, toda a perda de pressão poderá ser caracterizada como uma conversão em mol do substrato. Só depois que todo o sistema é montado e a purga é realizada, que a agitação da reação do sistema é iniciada.

As reações de hidrogenação foram realizadas com 5 catalisadores diferentes, como visto na Tabela 2.

Tabela 2. Catalisadores utilizados nas reações de hidrogenação

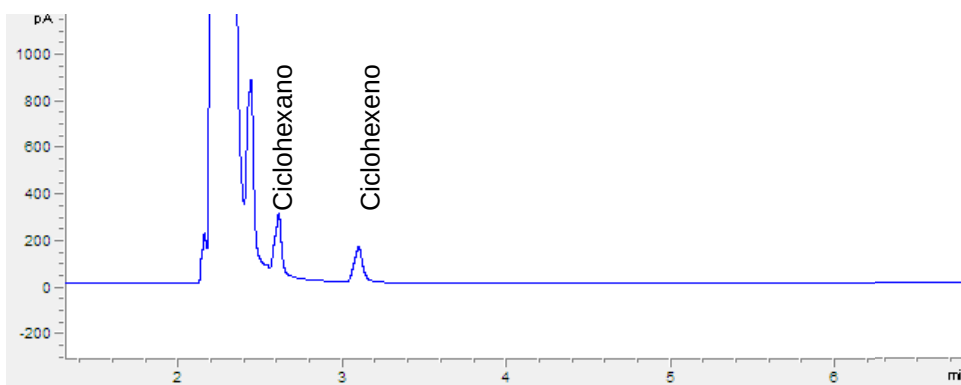
Catalisadores	
(1)	Pd/PEClm reduzido com NaBH_4
(2)	Pd/PEClm reduzido com ácido ascórbico

(3)	Pd/PEClm reduzido com hidrazina
(4)	Pré-catalisador Pd/PEClm
(5)	Pd/C

5.4.1 Comparações das atividades catalíticas via CG-DIC

Após o período reacional estipulado, uma alíquota da fase orgânica da reação foi retirada e diluída em hexano para análise no CG-DIC. Os tempos de retenção do ciclohexano e do ciclohexeno são aproximadamente 2,6 e 3,2 minutos, respectivamente (*Figura 26*). Apesar de próximos, foi possível preparar uma curva de calibração dos analitos conforme *Figura 27* onde as áreas dos picos são gráficas em função da concentração destes.

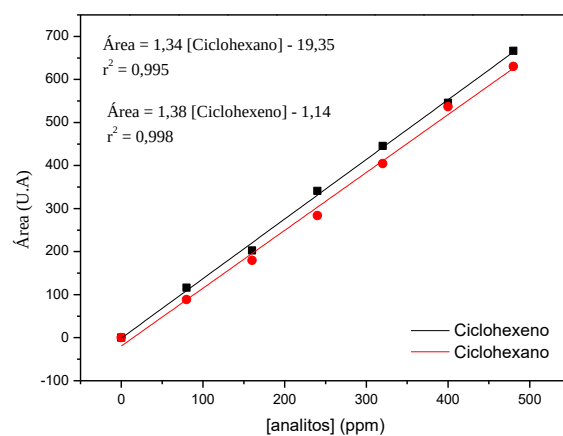
Figura 26. Cromatograma do ponto da curva de calibração com 480ppm.



Fonte: Elaborado pelo autor.

1

Figura 27. Curva de calibração dos analitos ciclohexano e ciclohexeno



2

3

Fonte: Elaborado pelo autor.

4

5

As leituras das amostras renderam os resultados expressos na Tabela 3, feitos em duplicata para maior confiabilidade estatística.

6

Tabela 3. Resultados das injeções no CG-DIC das reações de hidrogenação realizadas a 2 bar H_2 , 2 horas de reação, 10 mg de catalisador, 0,30 mL de água e 2,97 mmol de ciclohexeno.

7

Injeções no CG-DIC						
Catalisador	Área hexano	Área hexeno	[ciclohexano] (ppm)	[ciclohexeno] (ppm)	[ciclohexano] média (ppm)	[ciclohexeno] média (ppm)
Pd/PECIm-NaBH ₄	167,3	488,5	138,87	353,60	145,27 ± 9,05	347,46 ± 8,68
Pd/PECIm-NaBH ₄ duplicata	184,5	471,5	151,66	341,32		
Pd/PECIm-AA	350,1	304,6	274,87	220,79	269,48 ± 7,63	232,31 ± 16,29
Pd/PECIm-AA duplicata	335,6	336,5	264,09	243,83		
Pd/PECIm-N ₂ H ₄	162,2	439,6	135,07	318,28	133,32 ± 2,47	344,86 ± 37,50
Pd/PECIm-N ₂ H ₄	157,5	513,2	131,58	371,43		

duplicata						
Pre-cat Pd/PECim	201,7	426,6	164,46	308,89	166,62 ± 3,05	343,16 ± 48,46
Pre-cat Pd/PECim duplicata	207,5	521,5	168,78	377,43		
Pd/C	569,2	0	437,89	0,82	437,89	0,82

1

2 Para o cálculo da conversão foram aplicadas equações expressas no Quadro

3 1.

4 *Quadro 1.* Equações para o cálculo das concentrações esperadas para cada caso.

Para conversão 0% do ciclohexeno:

$$[\text{ciclohexeno}]_{\text{injetada}} = \frac{\rho_{\text{ciclohexeno}} \times V_{1^\circ \text{aliquota}} \times V_{2^\circ \text{aliquota}}}{V_{\text{total do 1 vial}} \times V_{\text{total do 2 vial}}}$$

$$[\text{ciclohexeno}]_{\text{injetada}} = \frac{811 \text{ g.L}^{-1} \times 20\mu\text{L} \times 30\mu\text{L}}{1\text{mL} \times 1\text{mL}} = 0,4866 \text{ g.L}^{-1} = 486,6 \text{ ppm}$$

Para conversão 100% do ciclohexeno:

$$[\text{ciclohexano}]_{\text{injetada}} = \frac{\rho_{\text{ciclohexano}} \times V_{1^\circ \text{aliquota}} \times V_{2^\circ \text{aliquota}}}{V_{\text{total do 1 vial}} \times V_{\text{total do 2 vial}}}$$

$$[\text{ciclohexano}]_{\text{injetada}} = \frac{779 \text{ g.L}^{-1} \times 20\mu\text{L} \times 30\mu\text{L}}{1\text{mL} \times 1\text{mL}} = 0,4674 \text{ g.L}^{-1} = 467,4 \text{ ppm}$$

5

6 Tendo calculado a concentração esperada para cada uma das reações, é
7 possível, com os dados obtidos no CG-DIC, calcular a conversão do ciclohexeno em
8 ciclohexano na presença de cada um dos catalisadores (Tabela 4). Já o TON é
9 calculado pela razão da quantidade de matéria de produto formado pela quantidade
10 de matéria de Pd presente no catalisador, sendo este último determinado pelas
11 análises de FAAS.

12

1 Tabela 4. Conversão das hidrogenações.

	Conversão das hidrogenações	
	Conversão em ciclohexano (%)	TON
Pd/PECIm- NaBH ₄	31,08 ± 1,94	96,74 ± 5,99
Pd/PECIm- AA	57,65 ± 1,63	112,17 ± 3,15
Pd/PECIm- N ₂ H ₄	28,52 ± 0,53	49,47 ± 0,91
Pre-cat Pd/PECIm	35,65 ± 0,65	83,31 ± 1,52
Pd/C	93,69	590,25

2

3 Por meio das análises de conversão do substrato das reações de
4 hidrogenação do ciclohexeno é possível inferir que a redução do Pd/PECIm com o
5 ácido ascórbico promove a formação de um catalisador comparativamente mais
6 ativo. Uma possível explicação é o processo de redução brando e lento, permitindo a
7 formação de partículas suportadas pelo polímero, como visto nas imagens de
8 microscopia, além de ser possível garantir uma boa dispersão em água.

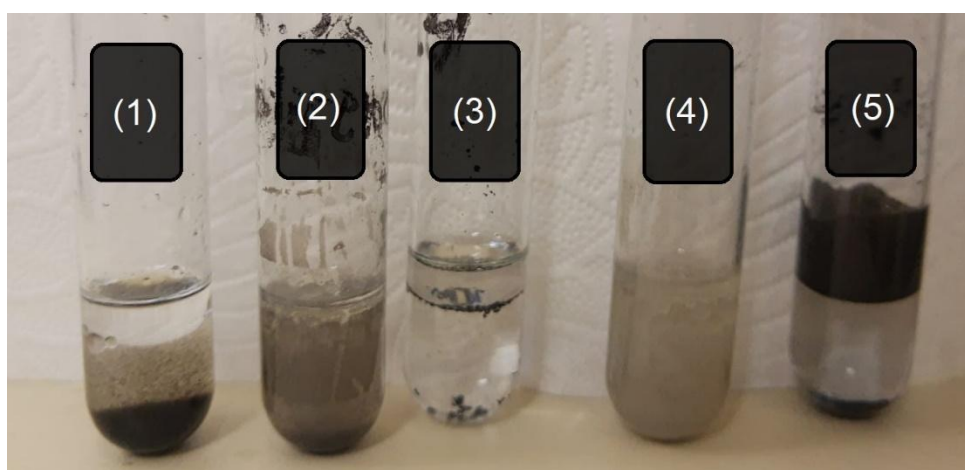
9 A menor efetividade do catalisador obtido da redução do Pd/PECIm com o
10 NaBH₄ pode ser explicada pela formação de aglomerados de Pd suportados no
11 polímero uma vez que os subprodutos de boro podem coordenar-se a sua estrutura,
12 favorecendo a coalescência das partículas. Já a diminuta eficiência catalítica do
13 catalisador produzido da redução do Pd/PECIm com a hidrazina é condizente com
14 sua baixa dispersão em água, indicando que as partículas metálicas perderam o
15 suporte polimérico.

16 Uma surpresa foi a atividade catalítica relativamente alta do pré-catalisador
17 Pd/PECIm, uma vez que neste material o estado de oxidação do Pd é 2+. Apesar de
18 não exibir a maior atividade, este resultado é indicativo de que pode não ser
19 necessário reduzir o material nas futuras aplicações eletroquímicas.

Uma hipótese para a atividade catalítica do Pd/PECIm, é que o material tenha se reduzido durante a reação de hidrogenação, tendo este feito se prosseguido por duas possíveis maneiras. Podendo, uma fração do alceno ter passado por uma reação de Wacker, tendo uma β -eliminação posteriormente, e nesta reação redutiva, há a possibilidade de geração do Pd^0 . A segunda hipótese, se baseia na própria presença de hidrogênio no reator, no qual o hidrogênio, ao ligar no metal, se dissocia saindo como um próton, liberando assim, elétrons no sistema, promovendo a oxidação do hidrogênio e a redução do paládio.

O catalisador Pd/C foi utilizado para traçar comparações. Sua alta atividade catalítica pode estar atrelada ao fato dele exibir maior preferência pela fase orgânica (ciclohexeno). Nenhum dos outros quatro catalisadores baseados no PECIm se dispersaram bem na fase orgânica, se mantendo na fase aquosa como mostra a Figura 28, podendo ser o motivo para conversões mais baixas. Além disso, no Pd/C é muito provável que as partículas de Pd encontrem-se com sua superfície mais limpa, uma vez que não há matriz polimérica associada, facilitando a aproximação da olefina.

Figura 28. Tubos das reações de hidrogenação com a fase superior sendo a orgânica e a inferior a aquosa. (1) Pd/PECIm- NaBH_4 (2) Pd/PECIm-AA (3) Pd/PECIm- N_2H_4 (4) pré-catalisador Pd/PECIm (5) Pd/C



Fonte: Elaborado pelo autor.

Com o objetivo de obter dados sobre a cinética, outro estudo foi realizado acompanhando a reação instantaneamente através da queda de pressão no

1 reservatório de hidrogênio. Neste estudo foi incluído também um novo substrato
2 mais desafiador, o estireno.

3 Para isso, foram utilizados 5 mg de cada um dos catalisadores dispersados
4 em 2 mL de água deionizada e adicionado 1 mL de substrato. Estes tubos foram
5 mantidos sob pressão de 4 bar de gás hidrogênio e sob agitação durante 3h, e
6 durante este período, foram coletados dados a cada 300 segundos sobre a pressão
7 no reator. A calibração feita com Pd/C, na qual foi determinada que a cada 1,67 bar
8 de H₂ consumido significava a conversão de 1 mmol de substrato.

9 Tendo os dados de pressão coletados, é possível avaliar cada catalisador
10 pelo seu número de *turnover* (TON) e sua frequência de *turnover* (TOF), padrões de
11 comparação entre catalisadores, calculados a partir das equações expressas no
12 Quadro 2.

13 Quadro 2. Equações de TON e TOF.

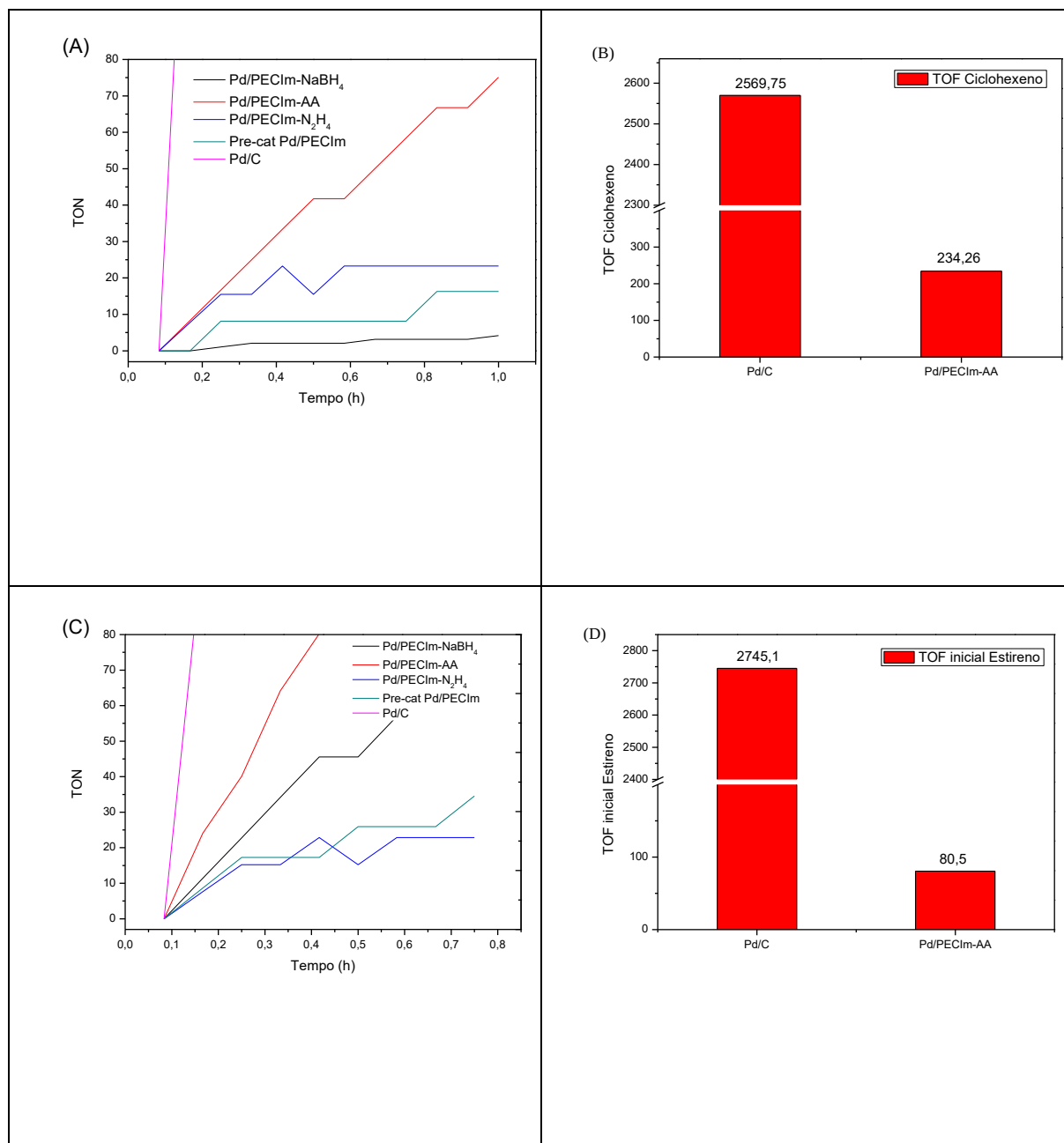
$$TON = \frac{(Pressão_{inicial} - Pressão_{tempo})}{bar/mol_{calibração} \times Volume_{total}} \times \frac{Massa\ molar_{Pd} \times Volume_{total}}{massa_{catalisador} \times \%Pd}$$

$$TOF = \frac{TON}{tempo}$$

14

15 O gráfico de TON em função do tempo está ilustrado na Figura 29, além de
16 um gráfico de barras ilustrando os coeficientes angulares, ou seja, o TOF das
17 reações que prosseguiram.

- 1 *Figura 29. (A) TON vs tempo, ciclohexeno como substrato (9,87 mmol) sob pressão de 4 bar de H₂ e*
 2 *2 mL de água (B) TOF inicial em tempo fixado em 0,75h (C) TON vs tempo, estireno como substrato*
 3 *(8,73 mmol) sob pressão de 4 bar de H₂ e 2 mL de água (D) TOF inicial em tempo fixado em 0,75h*



Fonte: Elaborado pelo autor.

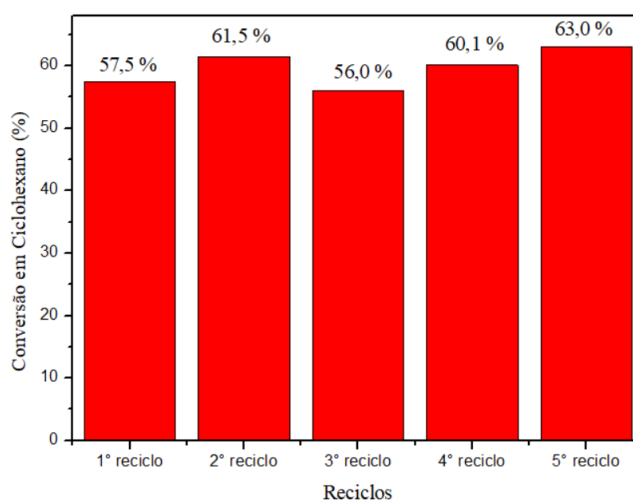
Novamente é possível determinar que o catalisador Pd/PECIm reduzido com ácido ascórbico apresentou uma melhor eficiência quando comparado aos demais, exceto Pd/C. E esse padrão permanece inclusive em outras reações de hidrogenação como por exemplo trocando o substrato por estireno, como visto na

Figura 29, na qual mostra o plote de TON vs tempo e também, um gráfico de barras decrescente ilustrando os coeficientes angulares, ou seja, o TOF, do Pd/PECIm-AA e do Pd/C. Foi notado que em ambos os substratos, as reações catalisadas pelo Pd/PECIm-NaBH₄, Pd/PECIm-N₂H₄ e pré cat Pd/PECIm, não tiveram valores lineares de TON, tendo coeficientes lineares muito baixos, indicando que a reação não ocorreu nestas condições no tempo estudado.

5.5 Testes de reciclo com a redução do Pd/PECIm com o ácido ascórbico

Com objetivo de avaliar a reciclagem do Pd/PECIm reduzido por ácido ascórbico, conduziram-se experimentos de reciclo. Para tanto, os produtos voláteis foram removidos a pressão reduzida e mais ciclohexeno foi adicionado. Após 2h a 2 bar os produtos foram analisados por CG-DIC. Os resultados estão mostrados na Figura 31.

Figura 31. Taxas de conversão em ciclohexano para cada reciclo.



Fonte: Elaborado pelo autor.

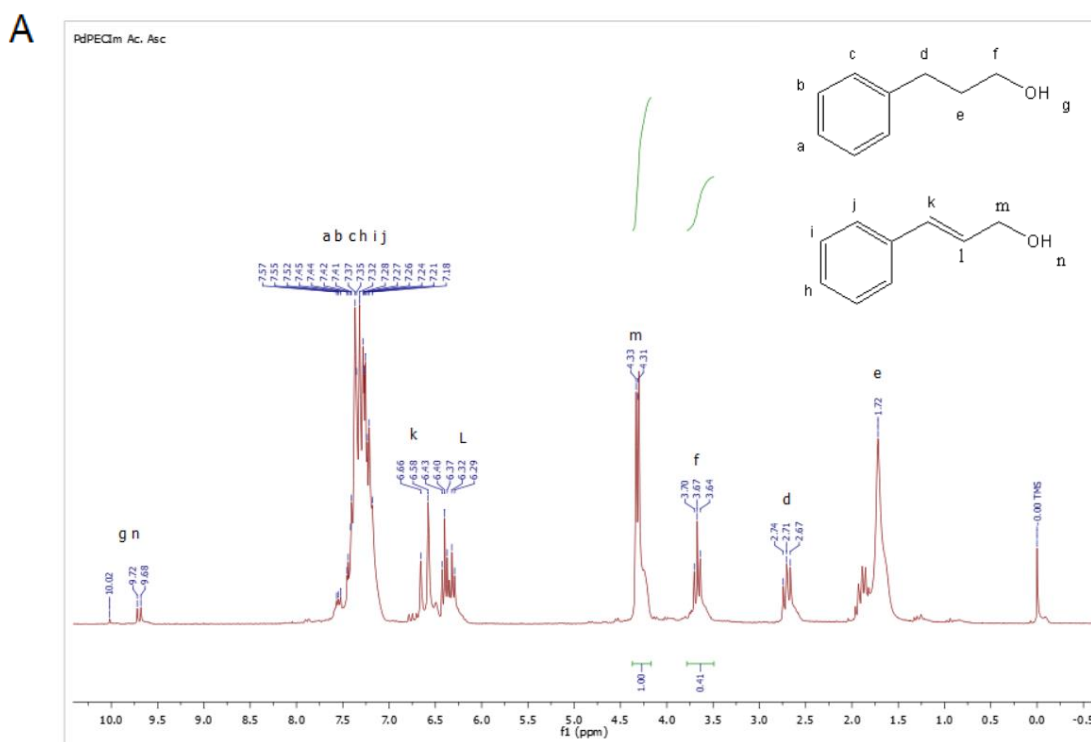
Como visto, a conversão se manteve por volta de 60%, mostrando uma boa estabilidade do material, que se manteve sem perda significativa da atividade, visto que na primeira hidrogenação, nas mesmas condições, o catalisador proporcionou 57,7% de conversão.

5.6 Avaliação da atividade catalítica frente ao álcool cinâmico

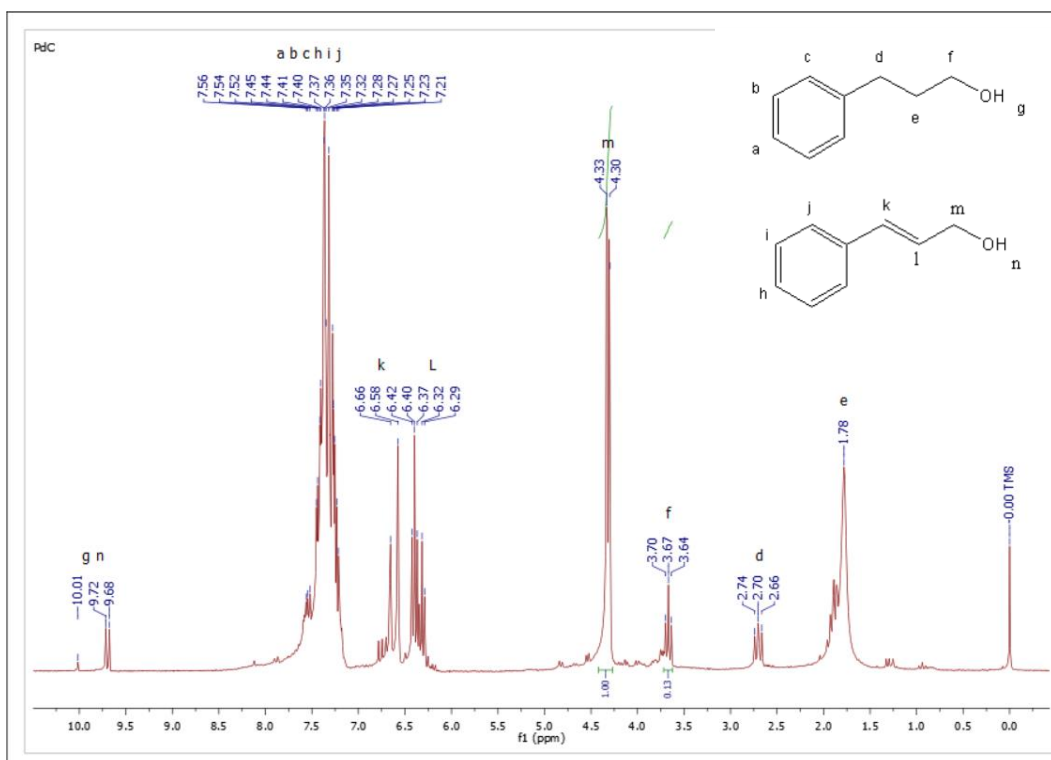
Foi usado o álcool cinâmico, um composto mais hidrofílico que o ciclohexeno e estireno, a fim de avaliar se a maior polaridade resultaria em uma diminuição da diferença de reatividade entre o Pd/PECIm-AA e Pd/C na presença de água.

Nas condições reacionais, o álcool cinâmico mostrou-se miscível com a água. Após 2 horas de hidrogenação os produtos orgânicos foram analisados por RMN de hidrogênio. Procedimento semelhante foi realizado para o catalisador comercial Pd/C. Ambos espectros encontram-se nas Figura 32.

Figura 32. (A) Espectro de RMN ^1H da hidrogenação do ácido cinâmico com Pd/PECIm-AA. (B) Espectro de RMN ^1H da hidrogenação do ácido cinâmico com Pd/C.



B



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os sinais observados em 3.67 e 2.70 ppm correspondem aos metilenos marcados como *f* e *d* do produto, mostrando que ambos catalisadores foram capazes de hidrogenar a molécula parcialmente, uma vez que ainda são observados os sinais correspondentes aos hidrogênios vinílicos próximos de 6.5 ppm. Assim, o tempo de 2 horas não foi suficiente para que houvesse uma conversão completa.

É possível calcular a taxa de conversão do álcool cinâmico em cada uma das reações utilizando as integrais dos picos dos hidrogênios nomeados como *m* e *f*, vizinhos aos grupos hidroxila. Por exemplo, para uma conversão de 50% as integrais exibiriam o mesmo valor. Assim, a conversão para a reação com Pd/PECIm-AA é de aproximadamente 29%, enquanto que na reação com Pd/C a conversão foi de 11%. Vale ressaltar que o Pd/C possui 5% de paládio em sua estrutura e o Pd/PECIm reduzido com ácido ascórbico possui 16,19% de paládio, ou seja, 3,24 vezes mais Pd. Como resultado o TON para o Pd/PECIm-AA e Pd/C são 56,05 e 68,84, respectivamente. Portanto, para o substrato mais hidrofílico, a diferença de reatividade é bem menor do que aquela observada para o ciclohexeno. Este resultado é importante pois revela que os parâmetros físico-químicos do substrato,

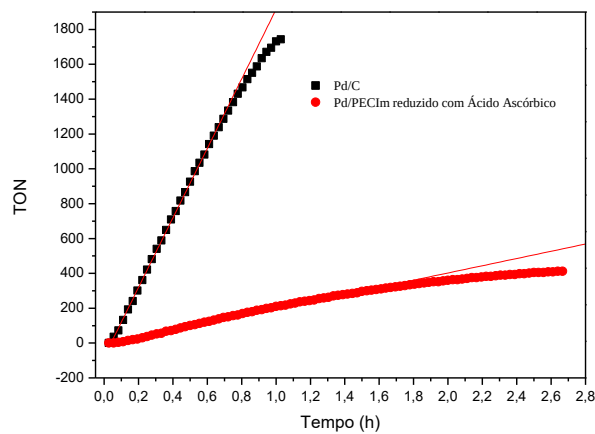
1 bem como as condições reacionais, podem alterar a reatividade relativa de dois
2 catalisadores.

3 **5.7 Testes da interferência da água na reatividade relativa do** 4 **Pd/PECIm-AA**

5 Tendo como objetivo observar a interferência do solvente na efetividade do
6 catalisador Pd/PECIm-AA, foi usado 0,30 mL do substrato ciclohexeno puro, ou seja,
7 na ausência de água, sob pressão de 2 bar de H₂. Após mantido a reação no reator
8 e tido suas alíquotas devidamente recolhidas, as amostras foram injetadas no CG-
9 DIC e como resultado, foi-se obtido 99,89% de conversão em ciclohexano.

10 Os resultados obtidos mostram que o catalisador Pd/PECIm-AA exibe maior
11 reatividade frente ao ciclohexeno na ausência de água devido ao maior contato do
12 catalisador com o substrato. Sendo assim, foi realizada uma comparação do perfil
13 cinético de reações de hidrogenação catalisadas com Pd/C e Pd/PECIm-AA. Os
14 resultados obtidos estão expressos abaixo na Figura 34 e os valores de TOF inicial
15 encontram-se na Tabela 5. Observa-se que o catalisador Pd/C é cerca de 9,6 vezes
16 mais reativo que o Pd/PECIm-AA. Entretanto essa diferença é muito menor do que
17 aquela observada na presença de água, mostrando que para substratos mais
18 hidrofóbicos o uso de água é bastante prejudicial para a atividade catalítica do
19 material.

- 1 *Figura 34.* Comparação do TOF inicial da reação de hidrogenação de 9,87 mmol de ciclohexeno com
 2 Pd/C e do Pd/PEClm reduzido com ácido ascórbico.



3

4

Fonte: Elaborado pelo autor.

- 5 *Tabela 5.* TOF inicial das reações de hidrogenação sem o uso de solvente

Catalisador	TOF
Pd/C	1995,03
Pd/PEClm reduzido com ácido ascórbico	207,62

6

7

6. CONCLUSÃO

Neste trabalho foram preparados vários catalisadores de Pd associados ao polímero PECIm. Verificou-se que a maior reatividade para reações de hidrogenação foi observada para o material reduzido com ácido ascórbico. Os resultados indicam que as diferenças de reatividade podem estar associadas ao tamanho de cristalito e também coalescência dos mesmos.

No caso do NaBH_4 acredita-se que ocorra uma rápida redução, levando a cristalitos bastante pequenos, porém os mesmos encontram-se demasiadamente agregados, indício de perda de capacidade de estabilização do polímero. Para hidrazina, apesar da estrutura polimérica não ter sido afetada conforme análises de IV, as partículas formadas são bastante grandes e de difícil dispersão. Já para o ácido ascórbico, houve manutenção das características do polímero e formação de partículas pequenas, as quais estão bastante ligadas ao polímero e podem ser facilmente dispersáveis.

Observou-se que a atividade catalítica do melhor catalisador, Pd/PECIm-AA, depende fortemente da hidrofobicidade do substrato e da presença de água. Para o ciclohexeno, substrato bastante hidrofóbico, os materiais preparados apresentam desempenho muito inferior ao Pd/C na presença de água. Já quando a reação é conduzida na ausência desta, observa-se uma diferença menor de reatividade em relação ao catalisador comercial. Ainda, para o álcool cinâmico, substrato mais polar, a diferença de reatividade entre Pd/PECIm-AA e Pd/C diminui.

O Pd/PECIm reduzido com ácido ascórbico se mostrou o mais efetivo em todos os processos que foi submetido, quando comparado com os catalisadores poliméricos sintetizados, tendo sua capacidade catalítica mantida mesmo após 5 ciclos, sem sinais de desativação, se mantendo em aproximadamente 60% de conversão em 2h de reação, além de grandes valores de TOF, que indica que houve uma grande quantidade de produto produzido, quando comparado a quantidade de catalisador em função da unidade de tempo. Na condição de ausência de solvente, o Pd/PECIm reduzido com ácido ascórbico teve sua eficiência melhorada, obtendo-se TOF inicial de 207,62.

Os resultados terem indicado que o catalisador é capaz de reduzir todos os substratos testados, demonstra viabilidade na utilização do Pd/PECIm reduzido com ácido ascórbico sendo capaz de catalisar reações de hidrogenação.

Importantes fatores também devem ser comentados, como a fácil recuperação, após as reações, de todos os catalisadores sintetizados, indo de acordo com questões ambientais e de sustentabilidade. Os catalisadores suportados no polímero PECIm, apresentaram estabilidade mesmo em exposição com o ar atmosférico, diferentemente do Pd/C, uma substância inflamável, que requer cuidados quanto sua manipulação.

7. PROJEÇÕES FUTURAS

- Teste de hidrogenação de ácidos a,b - insaturado;
- Teste de hidrogenação de aldeídos a,b - insaturado;
- Teste da reação controle na presença de somente hidrogênio para avaliar hipótese da redução do Pd/PECIm;
- Teste da reação controle na presença de somente alceno para avaliar hipótese da redução do Pd/PECIm;
- Produzir membranas para hidrogenação em reator;
- Continuar testando ciclos do Pd/PECIm-AA;
- Realizar Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X, para ser possível indicar a taxa de redução do íon Pd^{2+} em cada catalisador.
- Reduzir o Pd/PECIm com maiores excessos de ácido ascórbico.

8. REFERÊNCIAS

- ¹ International Union of Pure and Applied Chemistry - IUPAC. **Compendium of Chemical Terminology** - Gold Book. Disponível em: <<https://goldbook.iupac.org/>>.
- ² NICHOLSON, Jhonson. **The Chemistry of Polymers**. 4. ed. Londres: Royal Society of Chemistry, 2011.
- ³ SPERLING, L.H. **INTRODUCTION TO PHYSICAL POLYMER SCIENCE**. 4. ed. Legih University, Bethlehem, Pennsylvania: WILEY - INTERSCIENCE, 2006. 845 p.
- ⁴ AKCELRUD, Leni. **Fundamentos da ciência dos polímeros**. 1. ed. São Paulo: Manoele Ltda, 2006.
- ⁵ INVESTIGATION of stability and activity of poly(ethylene-alt-maleic anhydride) copolymer at different pHs and in simulated body fluids. **Bulgarian Chemical Communications**, Bulgaria, ano 2021, v. 53, n. 4, p. 471 - 474, 13 nov. 2021.
- ⁶ JOHNSON, DAVID,WARD (2010) *New Applications for Poly(ethylene-alt-maleic anhydride)*. Doctoral thesis, Durham University.
- ⁷ THEATO, Patrick; KLOK, Harm-Anton. **Functional Polymers by Post-Polymerization Modification: Concepts, Guidelines, and Applications**. Singapore: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013. 414 p. ISBN 978-3-527-33115-4.
- ⁸ Gauthier MA, Gibson MI, Klok HA. **Synthesis of functional polymers by post-polymerization modification**. *Angew Chem Int Ed Engl*. 2009;48(1):48-58. doi: 10.1002/anie.200801951. PMID: 19040233.
- ⁹ LEOPOLDINO, Elder. **Polímeros pós-modificados com grupos imidazol como catalisadores heterogêneos eficientes e reutilizáveis para a degradação de organofosforados**. Orientador: Prof. Bruno Silveira de Souza, Dr. 2021. 123 p. Tese de doutorado (Pós-graduação) - Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2021.
- ¹⁰ CORREA, Elvis Naoto Nishida. **Desenvolvimento de um Novo Pré-catalisador Polimérico Contendo Pd(II): Preparação, Caracterização e Aplicações em Reações de Acoplamento-cruzado do Tipo C-C com a Abordagem da Química Verde**. 2022. 155 p. Tese (Doutorado em Química) - Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis - SC, 2022.
- ¹¹ PEREIRA, Luiz P. S. **Polimerização tiol-eno do limoneno usando diferentes tipos de iniciadores**. Tese (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, p. 73. 2019.
- ¹² BROCKSOM, Timothy John *et al.* **The Diels-Alder reaction at the beginning of the twenty-first century**. Sociedade Brasileira de Química - São Paulo, 16 dez. 2010. Disponível em:

<<https://www.scielo.br/j/qn/a/gB9JFMJDfqDxZS6vKxgP4BF/?lang=pt>. Acesso em: 16 jun. 2022>.

¹³ CAMPEDELLI, R. R. **Preparação de Compósitos Polímero-Magnetita Funcionalizáveis e Aplicação na Degradação do Dietil-2,4-dinitrofenil Fosfato**. Tese (Doutorado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, p. 116. 2019.

¹⁴ GUO, Wei. POST-POLYMERIZATION modification of styrene-maleic anhydride copolymer brushes. **Royal Society of Chemistry**, London, ano 2017, v. 8, n. 4, p. 6778 - 6785, 20 out. 2017.

¹⁵ DAVID-PARRA, Diego Noé. **Construção e otimização de uma plataforma sensorial eletroquímica a base de nano-metalopolímero poli[Ni(Salpn)]**. 2017. 111 p. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos - SP, 2017.

¹⁶ ZARAMELLO, Laize. **Síntese, Caracterização e Aplicação de Nanopartículas de Níquel em Reações de Hidrogenação de Compostos Carbonílicos α,β - Insaturados e Nitrocompostos**. 2017. 97 p. Tese (Doutorado em Química) - Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis - SC, 2017.

¹⁷ MCMURRY, John. **Química Orgânica**. 7. ed. Universidade Nacional Autónoma de México: Cengage Learning, 2008. 1347 p. ISBN 978-607-481-349-4

¹⁸ STOKER, H. Stephen. **General, Organic, and Biological Chemistry**. 4. ed. New York: Cengage Learning, 2007. 900 p. ISBN 978-0-618-60606-1.

¹⁹ BRUCE, Paula Yurkanis. **Química Orgânica**, quarta edição, volume I/Paula Yurkanis Bruce. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2006.

²⁰ OHNO, Satoshi; WILDE, Markus; MUKAI, Kozo; YOSHINOBU, Jun; FURTANDO, Katsuyuki. **Mechanism of Olefin Hydrogenation Catalysis Driven by Palladium-Dissolved Hydrogen**. J. Phys. Chem, [S. l.], p. 1-9, 12 maio 2016. DOI <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b00987>. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acs.jpcc.6b00987>. Acesso em: 1 dez. 2022.

²¹ JUSTINO, Gabriela Teixeira. **Hidrogenação de Gasolina de Pirólise: Seletividade e Cinética**. 2016. 168 p. Dissertação (Mestre em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro - RJ, 2016.

²² SOLOMONS, T. W. Graham; FRYHLE, Craig B. **Organic Chemistry**. 10. ed. United States of America: Cengage Learning, 2011. 1277 p. ISBN 978-0-470-40141-5.

²³ CRISÓSTOMO, Camilo. **Conversão catalítica do óleo de soja utilizando catalisadores de Ni e Ni-Sn suportados em γ -Al₂O₃**. Orientador: Prof. Dr. Ricardo

1 Reis Soares. 2018. 133 p. Tese de doutorado (Pós-graduação) - Universidade
2 Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2018.

3
4 ²⁴ DUTRA, Marcia. **Estudo de catalisadores pd - a% nb₂o₅ / a₁₂o₃ na reação de**
5 **síntese de metilisobutil cetona (mibk).** Orientador: Prof. Dr. Ricardo Reis Soares.
6 200. 90 p. Dissertação de mestrado (Pós-graduação) - Universidade Federal de
7 Uberlândia, Uberlândia, 2000.

8
9 ²⁵ CARVALHO, Wender. **Efeito do pH da carga reacional na reforma em fase**
10 **líquida do sorbitol em catalisador Pt-Re suportado em carbono.** Orientador:
11 Prof. Dr. Ricardo Reis Soares. 2011. 111 p. Dissertação de mestrado (Pós-
12 graduação) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2011.

13
14 ²⁶ GUIMARÃES, Ellen. **Síntese, caracterização e atividade catalítica em reações**
15 **de hidrogenação de alcenos dos complexos de fórmula geral trans-**
16 **[rucl₂(dppb)(n-n)].** Orientador: Prof. Dr. André Luiz Bogado. 2022. 83 p. Monografia
17 de conclusão de curso (Pós-graduação) - Universidade Federal de Uberlândia,
18 Ituiutaba, 2022.

19
20 ²⁷ TERRA, Natália Mazzarioli. **Membranas Compostas de Alumina e Paládio para**
21 **Permeação de Hidrogênio.** 2018. 156 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química)
22 - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia,
23 Uberlândia - MG, 2018.

24 ²⁸ Battaini, Paolo (2006). "The Working Properties for Jewelry Fabrication Using New
25 Hard 950 Palladium Alloys". SANTA FE SYMPOSIUM PAPERS. Disponível em:
26 <[https://www.santafesymposium.org/2006-santa-fe-symposium-papers/2006-the-](https://www.santafesymposium.org/2006-santa-fe-symposium-papers/2006-the-working-properties-for-jewelry-fabrication-using-new-hard-950-palladium-alloys)
27 [working-properties-for-jewelry-fabrication-using-new-hard-950-palladium-alloys](https://www.santafesymposium.org/2006-santa-fe-symposium-papers/2006-the-working-properties-for-jewelry-fabrication-using-new-hard-950-palladium-alloys)>.

28 ²⁹ DE MORAES, Leticia Poras Reis. **Eletrocatalisadores à Base de Paládio para**
29 **Células a Combustível de Etanol Direto Alcalinas (ADEFC).** 2015. 83 p. Tese
30 (Mestre em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Matérias) - Escola de
31 Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre - RS, 2015.

32
33 ³⁰ BARBOSA, Danni. **Redução de espécies nitrato em água sobre catalisadores**
34 **bimetálicos de paládio.** Orientador: Dra. Maria do Carmo Rangel. 2011. 188 p.
35 Tese de doutorado (Pós-graduação) - Universidade Federal da Bahia, Bahia, 2011.

36
37 ³¹ O PRÊMIO Nobel de Química em 2010: União Direta de Carbonos sp² e sp.
38 **Química Nova na Escola**, São Paulo - SP, ano 2010, v. 32, n. 4, 15 out. 2010.
39 Atualidades em Química, p. 233 - 239.

40
41
42
43
44