

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Elder Correa Leopoldino

REAÇÕES DE HIDROGENAÇÃO E ISOMERIZAÇÃO DE
OLEFINAS UTILIZANDO NANOPARTÍCULAS DE PALÁDIO
ESTABILIZADAS POR UM SURFACTANTE DIPOLAR IÔNICO
BASEADO NO ANEL IMIDAZOL

Dissertação submetida ao Programa de Pós-
graduação em Química da Universidade Federal de
Santa Catarina para a obtenção do Grau de Mestre
em Química.

Orientador: Prof. Dr. Faruk José Nome Aguilera

Coorientador: Prof. Dr. Bruno Silveira de Souza

Florianópolis

2014

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Leopoldino, Elder

Reações de hidrogenação e isomerização de olefinas
utilizando nanopartículas de paládio estabilizadas por um
surfactante dipolar iônico baseado no anel imidazol / Elder
Leopoldino ; orientador, Faruk José Nome Aguilera ;
coorientador, Bruno Silveira de Souza. - Florianópolis, SC,
2014.

88 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas.
Programa de Pós-Graduação em Química.

Inclui referências

1. Química. 2. Hidrogenação. 3. Isomerização. 4. Paládio.
5. Surfactante dipolar iônico. I. José Nome Aguilera,
Faruk. II. Silveira de Souza, Bruno. III. Universidade
Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em
Química. IV. Título.

Elder Correa Leopoldino

REAÇÕES DE HIDROGENAÇÃO E ISOMERIZAÇÃO DE
OLEFINAS UTILIZANDO NANOPARTÍCULAS DE PALÁDIO
ESTABILIZADAS POR UM SURFACTANTE DIPOLAR IÔNICO
BASEADO NO ANEL IMIDAZOL

Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de Mestre em Química e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Florianópolis, 29 de Julho de 2014.

Prof. Hugo Alejandro Gallardo Olmedo, Dr.
Coordenador do Curso

Banca Examinadora:

Prof. Faruk José Nome Aguilera, Dr.
Orientador
UFSC

Prof. Bruno Silveira de Souza, Dr.
Coorientador
UFSC

Prof^ª. Elisa Souza Orth, Dra.
UFPR

Prof. José Carlos Gesser, Dr.
UFSC

Prof^ª. M^a da Graça Nascimento, Dra.
UFSC

Aos meus pais, Rose e Antônio.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente aos meus pais, Rose e Antonio, a quem também dedico esse trabalho, por toda educação, incentivo e apoio que me deram durante toda a minha vida, inclusive a acadêmica.

À minha irmã Emanuella, também por todo apoio e motivação.

À Iasmyny um agradecimento mais que especial, pois sempre soube dizer e fazer as coisas certas nos momentos certos, por me ajudar a passar por todos os momentos difíceis dessa etapa da minha vida e aguentar as crises de estresse e mau humores.

Ao Professor Faruk Nome, pela orientação e oportunidade de trabalhar no seu grupo de pesquisa desde o início da graduação até o mestrado.

Ao Professor Bruno Silveira de Souza, pela coorientação nesse trabalho, bem como toda a ajuda que vem me dando desde que eu era um aluno de iniciação científica até hoje.

À Professora Haidi Fiedler pela colaboração com este trabalho.

À Juliana Bastos e Daniel Spudeit por toda a ajuda nos aparelhos e métodos de análise do GC/MS.

Ao Laboratório Central de Microscopia da UFSC e a responsável Cristiani Campos pela análise de microscopia realizada.

À todos os meus colegas e amigos dos laboratórios 312, 203, e XRF, em especial à Fran Dutra pelas ajudas, dicas e ideias ao longo do trabalho, e ao Elvis, IC, amigo e japonês “made in China”.

À todos os meus amigos que me ajudaram, das mais diversas formas, a concluir este trabalho: Lígia, Julyetty, Leandro, Alex, Daiane, Fran, Elvis, Bruno, Roberta, Juliana, Daniel, Juana e Indyanara.

Aos membros da banca examinadora por terem aceito o convite.

Aos professores e funcionários do Departamento de Química da UFSC, em especial ao Jadir e Grace pelas constantes ajudas.

À UFSC, CNPq, CAPES e ao INCT-Catálise pelo apoio financeiro.

*“The fool who persists
in his folly will
become wise.”*
(William Blake)

RESUMO

O presente trabalho descreve a preparação de dois catalisadores baseados em nanopartículas (NPs) de Pd: uma dispersão aquosa estabilizada pelo surfactante dipolar iônico 3-(1-dodecil-3-imidazolio)propanosulfonato (ImS3-12), e um catalisador sólido contendo as NPs de Pd/ImS3-12 suportadas em alumina. As NPs dispersas em água são circulares com diâmetro médio de $2,9 \pm 0,3$ nm. Estas NPs são seletivas para hidrogenação de alcenos monoinsaturados quando comparadas à ciclodienos e apresentam um TOF similar para todos os alcenos testados. Suportadas em alumina, as NPs de Pd/ImS3-12, com concentração de 0,186 % (m/m), são cerca de 4 e duas vezes mais ativas que a dispersão aquosa e Pd/C comercial, respectivamente, com altos valores de TOF para alcenos monoinsaturados com menor impedimento estérico. A técnica de fluorescência de raios-x por energia dispersa (EDXRF) foi utilizada pela primeira vez para a quantificação de NPs de paládio dispersas em água e apresentou ótima coerência com os resultados encontrados por espectrometria atômica de absorção com atomização em chama (FAAS). A EDXRF é útil por se tratar de análise não destrutiva e que não exige o preparo da amostra, permitindo o posterior uso da dispersão aquosa para outras finalidades. O catalisador Pd/ImS3-12 apresentou excelente atividade para a isomerização do 1-hexeno em alcenos internos, com estabilidade e seletividade superiores quando comparadas ao catalisador comercial Pd/C. Os catalisadores propostos apresentam fácil separação do meio reacional, bem como fácil manipulação e estocagem, sendo estáveis por longos períodos sem a necessidade de condições especiais.

Palavras chaves: nanopartículas, paládio, hidrogenação, isomerização, surfactante dipolar iônico, alumina.

ABSTRACT

The present work describes the preparation of two catalysts based on Pd nanoparticles (NPs): an aqueous dispersion stabilized by the dipolar ionic surfactant 3-(1-dodecyl-3-imidazolium)propanesulfonate (ImS3-12), and a solid catalyst with the Pd/ImS3-12 NPs supported on alumina. The NPs dispersed in water are circular with an average diameter of 2.9 ± 0.3 nm. These NPs are selective to hydrogenation of monounsaturated alkenes when compared to cyclodienes and exhibit a similar TOF for all alkenes tested. Supported on alumina, the Pd/ImS3-12 NPs, with a concentration of 0.186% (w/w), are four and two times more active than the aqueous dispersion and commercial Pd/C, respectively, with higher TOF for the less hindered monounsaturated alkenes. The Energy Dispersive X-Ray Fluorescence (EDXRF) technique was used for the first time for quantification of Pd NPs dispersed in water and showed very good consistency with the Flame atomic absorption spectroscopy (FAAS) results. The EDXRF technique is useful since it does not require any special sample preparation and is a non-destructive analysis, allowing the use of the sample for other purposes. The Pd/ImS3-12 dispersion showed excellent activity for isomerization of 1-hexene to internal alkenes, having superior stability and selectivity when compared to the commercial Pd/C catalyst. The proposed catalysts exhibit easy separation from the reaction system as well as easy handling and storage, being stable for long periods without any special conditions.

Key words: nanoparticles, palladium, hydrogenation, isomerization, dipolar ionic surfactant, alumina.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Taça de **Licurgus** (British Museum), retratando o Rei Licurgos, personagem grego que desafiou o Deus do Vinho, Dionísio. 23
- Figura 2.** (A) Vitral de arte gótica do século XV, localizada na Catedral de Notre-Dame em Paris, França. (B) Prato de cerâmica Deruta, arte italiana em meados do século XV. 24
- Figura 3.** Número de publicações contendo as palavras-chaves "*nanoparticles*" e "*metallic nanoparticles*" de 1994 até maio de 2014. 25
- Figura 4.** Representação dos níveis eletrônicos para (a) complexo mononuclear, (b) nanopartícula e (c) *bulk* metálico.²¹ 26
- Figura 5.** Relação átomos superficiais/internos em função do diâmetro de uma nanopartícula. 27
- Figura 6.** Representação da relação entre área superficial e volume de NPs. 27
- Figura 7.** Representação simples do método físico (*Top-down*). 28
- Figura 8.** Representação simples do método *Bottom-up*, onde (A) mostra o sal do metal precursor, (B) os átomos metálicos, (C) primeiros agregados metálicos e (D) nanopartículas metálicas. 28
- Figura 9.** Ilustração das formas de estabilização das nanopartículas metálicas, sendo: (a) a estabilização eletrostática, (b) a estabilização estérica e (c) a estabilização eletroestérica. 29
- Figura 10.** Etapas de hidrogenação catalítica, onde (1) mostra a adsorção do substrato à superfície do catalisador, (2) a hidrogenação do substrato e (3) a dessorção do produto para o meio. 32
- Figura 11.** Ilustração de alguns possíveis compostos orgânicos que podem ser obtidos através das reações com um alceno. 33

Figura 12. Reator Fisher-Porter utilizado nos testes catalíticos de reações G-L-S envolvendo H ₂ gasoso.....	37
Figura 13. Formação e estabilização, em meio aquoso, de NPs de paládio pelo modelo de bicamada utilizando o surfactante ImS3-12. ¹⁵	40
Figura 14. Estrutura molecular do surfactante dipolar iônico 3-(1-dodecil-3-imidazolio)-propanosulfonato (ImS3-12).	45
Figura 15. A esquerda solução contendo K ₂ PdCl ₄ , NaCl e ImS3-12. A direita dispersão coloidal contendo as NPs de Pd estabilizadas pelo surfactante ImS3-12, após redução.	45
Figura 16. Representação das etapas do processo de adsorção da dispersão de Pd/ImS3-12 em Al ₂ O ₃ . Início (esquerda) e final (centro) do processo de adsorção. À direita o catalisador Pd _{nano} /Al ₂ O ₃ após lavagem e secagem.	46
Figura 17. Imagem da microscopia eletrônica de transmissão de 100 kV da dispersão coloidal de NPs de Pd/ImS3-12.	47
Figura 18. Histograma de distribuição de tamanhos das NPs de Pd estabilizadas pelo surfactante ImS3-12.	47
Figura 19. Espectro de raios-X de uma dispersão de NPs de Pd/ImS3-12.	48
Figura 20. Curva de calibração mostrando concentração vs. intensidade de EDXRF para o elemento paládio.....	49
Figura 21. Curva de calibração obtida por espectrometria de absorção atômica com atomização por chama para quantificação de Pd(II).....	50
Figura 22. Consumo do reagente por tempo de reação para as hidrogenações de olefinas utilizando o catalisador Pd/ImS3-12. Sendo: (●) 1-hexeno, (●) 1-hexino, (●) ciclohexeno, (●) estireno, (●) 1,4-ciclohexadieno, (●) 1,5-ciclooctadieno e (●) 2-ciclohexen-1-ona.	53

Figura 23. Estrutura de alguns dos oligômeros formados na hidrogenação do 1-hexino utilizando Pd/ImS3-12 e Pd _{nano} /Al ₂ O ₃	55
Figura 24. Conformações do <i>trans</i> -cicloocteno (A) cadeira e (B), e <i>cis</i> -cicloocteno (C) cadeira, (D) barco, (E) barco-torcido, (F) cadeira-torcida e (G) aberto.	56
Figura 25. Consumo do reagente por tempo de reação para as hidrogenações de olefinas utilizando o catalisador Pd _{nano} /Al ₂ O ₃ . Sendo: (●) 1-hexeno, (●) 1-hexino, (●) ciclohexeno, (●) estireno, (●) 1,4-ciclohexadieno, (●) 1,5-ciclooctadieno e (●) 2-ciclohexen-1-ona.	57
Figura 26. Consumo do reagente por tempo de reação para as hidrogenações de olefinas utilizando o catalisador Pd/C. Sendo: (●) 1-hexeno, (●) 1-hexino, (●) ciclohexeno, (●) estireno, (●) 1,4-ciclohexadieno, (●) 1,5-ciclooctadieno e (●) 2-ciclohexen-1-ona.	61
Figura 27. Curvas analíticas para os hidrocarbonetos envolvidos na reação de isomerização do 1-hexeno, sendo: (●) 1-hexeno, (●) <i>cis</i> -2-hexeno, (●) <i>trans</i> -2-hexeno, (●) <i>cis/trans</i> -3-hexeno e (●) hexano.....	64
Figura 28. Cinéticas das reações com 1-hexeno utilizando como catalisador a dispersão de NPs de Pd/ImS3-12 para os 3 usos, sendo: (●) 1-hexeno, (●) <i>cis</i> -2-hexeno, (●) <i>trans</i> -2-hexeno, (●) <i>cis/trans</i> -3-hexeno e (●) hexano.	65
Figura 29. Cinéticas das reações com 1-hexeno utilizando como catalisador Pd _{nano} /Al ₂ O ₃ para os 3 usos, sendo: (●) 1-hexeno, (●) <i>cis</i> -2-hexeno, (●) <i>trans</i> -2-hexeno, (●) <i>cis/trans</i> -3-hexeno e (●) hexano.....	66
Figura 30. Cinéticas das reações com 1-hexeno utilizando como catalisador Pd/C para os 3 usos, sendo: (●) 1-hexeno, (●) <i>cis</i> -2-hexeno, (●) <i>trans</i> -2-hexeno, (●) <i>cis/trans</i> -3-hexeno e (●) hexano.	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Nome e estrutura dos substratos utilizados nas reações de hidrogenações utilizando os catalisadores Pd/ImS3-12, Pd _{nano} /Al ₂ O ₃ e Pd/C.	43
Tabela 2. Resultados de GC/MS das reações de hidrogenação de olefinas utilizando o catalisador Pd/ImS3-12.	54
Tabela 3. Resultados de GC/MS das reações de hidrogenação de olefinas utilizando o catalisador Pd _{nano} /Al ₂ O ₃	58
Tabela 4. Solubilidade em água e TOF para o 1,4-ciclohexadieno, estireno, ciclohexeno e 1-hexeno utilizando as NPs dispersas em água ou imobilizadas na alumina.	59
Tabela 5. Resultados de GC/MS das reações de hidrogenação de olefinas utilizando o catalisador Pd/C.	62
Tabela 6. Seletividade aos isômeros <i>cis/trans</i> -2-hexeno e <i>cis/trans</i> -3-hexeno em uma conversão de 1-hexeno de aproximadamente 90%.	68
Tabela 7. Seletividade máxima aos isômeros <i>cis/trans</i> -2-hexeno e <i>cis/trans</i> -3-hexeno em função da conversão de 1-hexeno.	68

ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

NP	Nanopartícula
SI	Sistema Internacional de Medidas
TON	Turnover number
TOF	Turnover frequency
TEM	Microscopia de transmissão eletrônica
FAAS	Espectroscopia atômica de absorção com atomização por chama
EDXRF	Fluorescência de raios-x por energia dispersa
GC	Cromatografia gasosa
MS	Espectrômetria de massas
SHOP	Shell Higher Olefin Process
ImS3-12	3-(1-dodecil-3-imidazolio)-propanosulfonato
<i>I</i>	Intensidade de fluorescência de raios-X
<i>Abs</i>	Absorvância
<i>t</i>	Tempo
<i>n</i>	Número de mol
<i>c</i>	Concentração
<i>p</i>	Pressão
<i>T</i>	Temperatura
<i>V</i>	Volume
<i>R</i>	Constante universal dos gases

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	23
1.1. História das nanopartículas	23
1.2. Nanopartículas metálicas	24
1.3. Propriedades das nanopartículas metálicas	26
1.4. A relação entre nanopartículas e catálise	30
1.5. Reações de hidrogenação	32
1.6. Reações de isomerização	33
2. OBJETIVOS	36
3. MATERIAIS E MÉTODOS	37
3.1. Instrumentação	37
<i>3.1.1. Reator</i>	37
<i>3.1.2. Análises de EDXRF</i>	37
<i>3.1.3. Análises de TEM</i>	38
<i>3.1.4. Análises de FAAS</i>	38
<i>3.1.5. Análises de GC/MS</i>	38
3.2. Reagentes	38
<i>3.2.1. Síntese das nanopartículas de Paládio</i>	38
<i>3.2.2. Síntese das NPs suportadas em alumina</i>	39
<i>3.2.3. Catalisadores</i>	39
<i>3.2.4. Reações de hidrogenação e isomerização</i>	39
3.3. Metodologia	39
<i>3.3.1. Síntese das nanopartículas de Paládio</i>	39
<i>3.3.2. Síntese das NPs suportadas em alumina</i>	40
<i>3.3.3. Análises de TEM</i>	40
<i>3.3.4. Análises de EDXRF</i>	41
<i>3.3.5. Análises de FAAS</i>	41

3.3.6. Análises de GC/MS	41
3.3.7. Calibração do reator	42
3.3.8. Reações de hidrogenação	42
3.3.9. Reações de isomerização	43
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
4.1. Síntese das nanopartículas de Paládio.....	45
4.2. Síntese das NPs suportadas em alumina	46
4.3. Análises de TEM	46
4.4. Análises de EDXRF.....	48
4.5. Análises de FAAS	49
4.6. Calibração do reator e cálculos de TOF	50
4.7. Reações de hidrogenação.....	52
4.7.1. Dispersão de NPs de Pd/ImS3-12.....	52
4.7.2. Catalisador suportado Pd _{nano} /Al ₂ O ₃	56
4.7.3. Catalisador comercial Pd/C	60
4.8. Reações de isomerização do 1-hexeno	63
4.8.1. Isomerização do 1-hexeno na presença do catalisador Pd/ImS3-12	64
4.8.2. Isomerização do 1-hexeno na presença do catalisador suportado Pd _{nano} /Al ₂ O ₃	66
4.8.3. Isomerização do 1-hexeno na presença do catalisador comercial Pd/C	67
5. CONCLUSÃO	70
6. PERSPECTIVAS	71
7. REFERÊNCIAS	72

1. INTRODUÇÃO

1.1. História das nanopartículas

Embora muitos estudos envolvendo nanopartículas estejam sendo desenvolvidos há alguns anos, sabe-se que elas já eram utilizadas nos tempos antigos. Não é possível determinar uma data exata de quando começaram a fazer o uso de nanopartículas, mas são conhecidos alguns exemplos que datam de anos próximos do início do primeiro milênio.

Os romanos, por volta do século IV, fabricaram o famoso artefato conhecido como Taça de Licurgus (**Figura 1**), uma peça de cerâmica construída com um tipo especial de vidro, que contém em sua composição NPs de ouro e prata, com tamanhos médios de 5-60 nm.¹⁻² Quando essa peça é iluminada por fora reflete a luz verde, quando é iluminada por dentro transmite a luz vermelha.



Figura 1. Taça de **Licurgus** (British Museum), retratando o Rei Licurgos, personagem grego que desafiou o Deus do Vinho, Dionísio.

Por volta do mesmo período os chineses faziam uso, mesmo sem conhecimento, de NPs de carvão para a produção de tinta nanquim.³ Na Europa medieval, por volta do século XV, eram utilizadas NPs de ouro e prata de diversos tamanhos para a produção de vidros que eram utilizados nos vitrais de catedrais da época (**Figura 2A**), e no mesmo século os italianos produziam a cerâmica Deruta, que em sua composição trazia NPs de ouro, prata e cobre, dando um brilho metálico nas peças de porcelana (**Figura 2B**).



Figura 2. (A) Vitral de arte gótica do século XV, localizada na Catedral de Notre-Dame em Paris, França. (B) Prato de cerâmica Deruta, arte italiana em meados do século XV.

Porém somente no século XIX surgiram os primeiros métodos de obtenção de colóides de partículas metálicas, que são partículas entre 1 nm e 1 μm suspensas em solução, trabalho reportado pelo físico e químico inglês Michael Faraday em 1857,⁴ onde referiu-se a colóides de ouro com propriedades ópticas e eletrônicas. A motivação para seu trabalho veio da coloração que essa solução apresentava, um vermelho rubi, diferente da coloração característica do ouro mássico, dourado.⁵

Diz-se que o conceito de nanotecnologia nasceu durante o século XX, mais precisamente no ano de 1959 durante uma palestra do físico norte-americano Richard Feynman intitulada “*There’s Plenty of Room at the Bottom*” (em português “Há bastante espaço vazio lá embaixo”, referência ao “mundo pequeno” dos nanomateriais). Ele sugeriu a possibilidade da manipulação em nível atômico para a fabricação de dispositivos que pudessem ser utilizados em todos os campos do conhecimento.⁵

1.2. Nanopartículas metálicas

A nanociência vem sendo desenvolvida há muitos anos, mas o interesse nessa área e busca por materiais nanométricos tem crescido quase exponencialmente nos últimos 20 anos (**Figura 3**). O número de publicações contendo a palavra-chave “*nanoparticles*” alcançou o valor de 445 mil segundo pesquisa realizada no *Scifinder*, sendo 60 mil destes contendo a palavra-chave “*metallic nanoparticles*”.

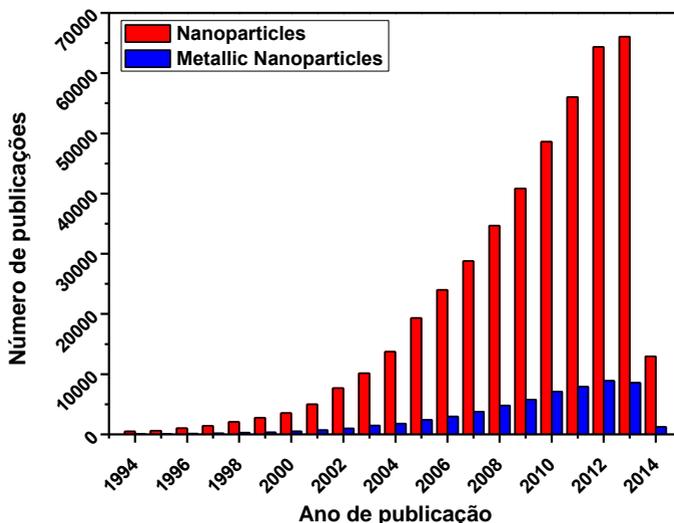


Figura 3. Número de publicações contendo as palavras-chaves "nanoparticles" e "metallic nanoparticles" de 1994 até maio de 2014.

Esse interesse vai além das possibilidades de minimização de dispositivos diversos, mas também devido às diferentes propriedades que tais materiais apresentam se comparados aos respectivos materiais mássicos, como propriedades eletrônicas, ópticas e mecânicas,⁶⁻⁸ de acordo com tamanho e forma.

O aumento de estudos relacionados ao tema causa uma busca de metodologias sintéticas para a obtenção e caracterização de diversas nanoestruturas, dentre elas as de metais de transição, também conhecidas como nanopartículas metálicas, cujo tamanho e forma podem ser controlados.⁹⁻¹²

O prefixo nano é derivado do Latim "nannus", que significa anão. Foi adotado pelo Sistema Internacional de Medidas (SI) como unidade básica, cujo valor foi denominado como sendo 10^{-9} , no caso das NPs é 10^{-9} m, ou nm.⁵

A classificação utilizada hoje diz que NPs são partículas cujas dimensões são iguais ou menores que 100 nm, sendo classificadas como agregados de metais de transição as que possuem tamanho de 1-10 nm, que podem ser sintetizadas com tamanho e forma uniformes.¹²

As nanopartículas metálicas podem ser formadas/sintetizadas por diversos elementos da tabela periódica,⁵ porém as mais conhecidas e

estudadas são as de metais de transição como cobre,¹³ ferro,¹⁴ paládio,¹⁵⁻¹⁶ platina,^{10, 17-18} ouro,^{17, 19} ródio,²⁰ dentre outras.

1.3. Propriedades das nanopartículas metálicas

As nanopartículas são estudadas devido as características e propriedades que são consequência de seu tamanho e forma, e o fato de diferir das características que possuem quando na forma mássica.

Essa diferença nas propriedades das NPs pode ser compreendida através de níveis eletrônicos, representados na **Figura 4**.

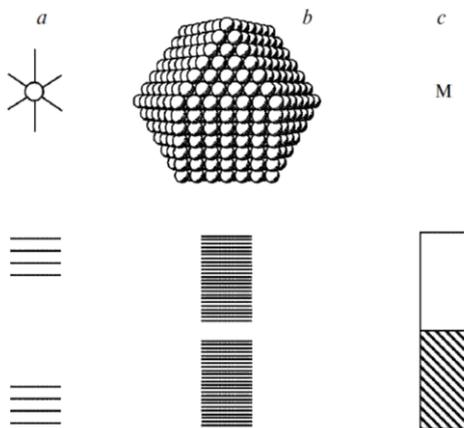


Figura 4. Representação dos níveis eletrônicos para (a) complexo mononuclear, (b) nanopartícula e (c) *bulk* metálico.²¹

Quando se tem apenas um átomo, os elétrons ocupam orbitais que formam um conjunto discreto de níveis de energia. Conforme o número de átomos aumenta, cada um tem seus níveis de energia desdobrados em mais conjuntos de subníveis energéticos, o que resulta em um elevado número de níveis muito próximos uns dos outros, formando uma banda quase contínua. Quando o material *bulk* é reduzido a uma pequena quantidade de átomos, o *gap* de energia entre os orbitais ligantes e antiligantes diminui, afetando as propriedades eletrônicas e ópticas, diferenciando do nível atômico/molecular e do material mássico.²¹

Dentre os motivos para essa mudança de propriedade está a relação entre suas dimensões e a alta área superficial, conforme pode-se ver na **Figura 5**. Os átomos que compõe as partículas estão distribuídos de duas maneiras, os que se encontram dentro, os átomos internos, e os que se encontram dispostos na superfície, os átomos superficiais.

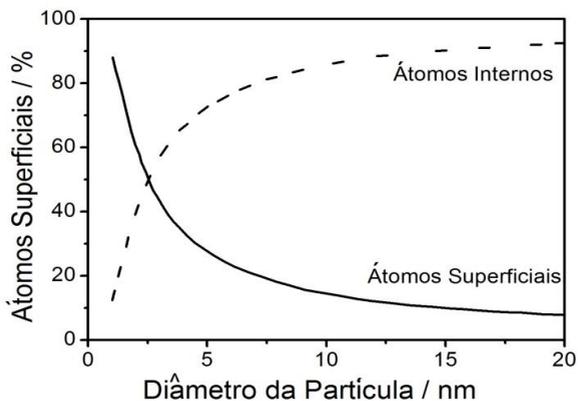


Figura 5. Relação átomos superficiais/ínternos em função do diâmetro de uma nanopartícula.

Essa relação é muito importante em catálise, pois quanto maior for a superfície disponível para os reagentes, maior será o número de sítios ativos por massa de material, melhorando a conversão dos reagentes. Portanto, a atividade catalítica depende diretamente do tamanho, da forma e da composição das NPs, principalmente para dimensões < 10 nm, fato evidenciado na **Figura 6**.

Se um cubo de 1 cm^3 e massa “ m ” for dividido sucessivamente em cubos cada vez menores até o tamanho de 10 nm, chega-se a uma área superficial 10^7 vezes maior que o cubo original, porém com a mesma massa.

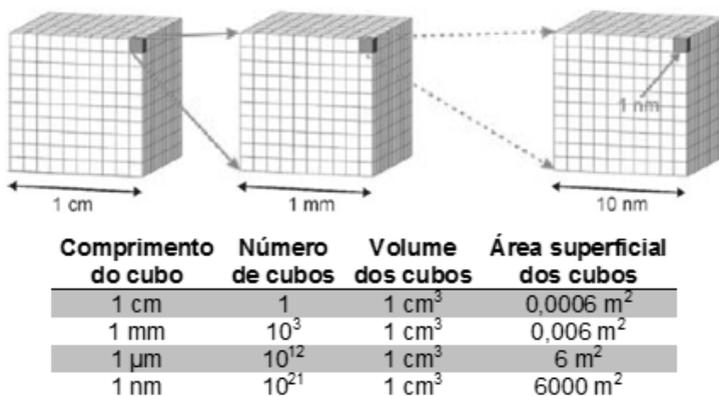


Figura 6. Representação da relação entre área superficial e volume de NPs.

As NPs metálicas com tamanho e forma controlados podem ser obtidas por diferentes metodologias, baseadas em dois métodos: físicos ou químicos.

O método físico, também conhecido por “*Top-down*” (**Figura 7**), consiste na divisão sucessiva de um material mássico até que sejam atingidas as dimensões desejadas, nesse caso dimensões nanométricas. Exemplos desse método são a litografia por feixe de elétrons, bombardeamento por íons rápidos (FIB) e fragmentação por ultrassonografia.⁵

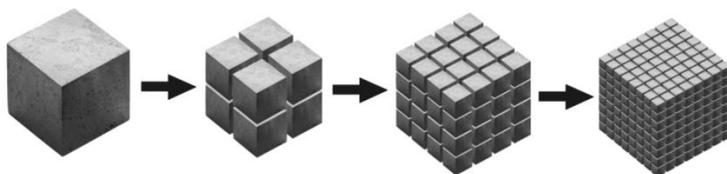


Figura 7. Representação simples do método físico (*Top-down*).

A outra forma de preparar NPs metálicas é através do método químico, conhecido também por “*Bottom-up*” (**Figura 8**), onde sais metálicos precursores são reduzidos e agregam-se em NPs metálicas suspensas em um solvente. Esse método pode ser feito por diferentes rotas sintéticas, sendo as principais a química, a fotoquímica, a eletroquímica e a bioquímica, gerando NPs cujas formas são controladas, como nanotubos, nanofios, nanocubos, nanohalteres, etc.²²

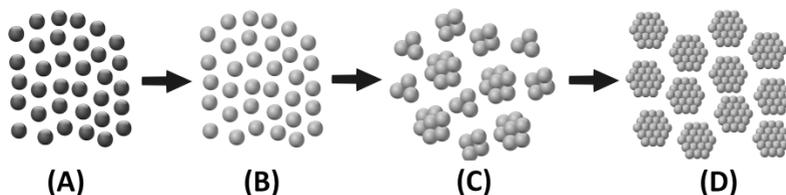


Figura 8. Representação simples do método *Bottom-up*, onde (A) mostra o sal do metal precursor, (B) os átomos metálicos, (C) primeiros agregados metálicos e (D) nanopartículas metálicas.

As NPs possuem uma tendência termodinâmica de formarem agregados mais estáveis, devido as forças de van der Waals, fenômeno conhecido como coalescência.²³ Para evitar esse comportamento faz-se uso de agentes estabilizantes, que recobrem a superfície das NPs, sejam eles orgânicos ou inorgânicos.

O controle do crescimento das NPs, bem como a sua estabilização, ocorre basicamente por três mecanismos:²³ (a) estabilização eletrostática, (b) estabilização estérica, e o efeito dado pela combinação dos dois últimos, (c) a eletro-estérica (**Figura 9**).

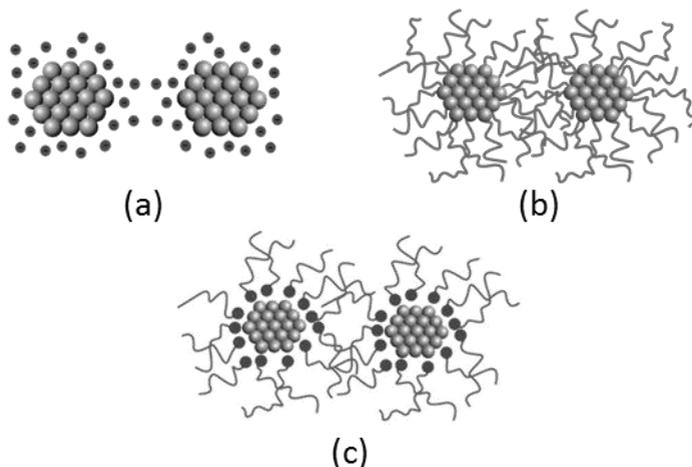


Figura 9. Ilustração das formas de estabilização das nanopartículas metálicas, sendo: (a) a estabilização eletrostática, (b) a estabilização estérica e (c) a estabilização eletroestérica.

A estabilização eletrostática ocorre devido à atração de estabilizantes com cargas elétricas negativas (haletos, carboxilatos ou polioxiânions), que por sua vez atraem cargas positivas, e formam uma dupla camada que impedem a coalescência por repulsão coulombiana.²³

Na estabilização estérica, as partículas são impedidas de sofrer coalescência pela presença de um agente protetor em sua superfície (oligômeros ou polímeros, ácido poliacrílico e policloreto de vinila, por exemplo), o qual age como passivante da agregação e impede a formação dos aglomerados por efeito estérico.²³

O efeito eletro-estérico causa a formação de uma dupla camada elétrica com íons na superfície metálica, e os seus contra-íons de cadeia hidrofóbica longa formam uma segunda camada, onde a parte hidrofóbica fica voltada para fora causando a repulsão das partículas e impedindo a coalescência.²³ Dentre os aditivos usados para evitar a coalescência nessa estabilização, destacam-se os líquidos iônicos, polímeros, dendrímeros e surfactantes.^{15, 24}

A utilização de estabilizantes nas NPs é um aspecto muito importante, pois a modificação da superfície das mesmas gera seletividade em relação a determinados substratos. Logo, o agente estabilizante está diretamente ligado à seletividade e atividade das NPs produzidas.²⁵

Existem duas formas básicas da utilização de NPs como catalisadores, utilizando-as dispersas em um solvente nas quais estão estabilizadas ou suportando-as em algum material relativamente inerte, como sílica e alumina. Ambas as formas permitem a recuperação e reutilização do catalisador.

Recentemente foram reportadas as duas formas na literatura por Souza e col., que utilizaram surfactantes dipolares iônicos na estabilização de NPs de paládio, e estas serviram de catalisador em reações de hidrogenação do ciclohexeno. As mesmas foram suportadas em alumina, sendo utilizadas na hidrogenação parcial do biodiesel.^{15, 26} Além das NPs se mostrarem estáveis e com boa atividade em reusos, foram seletivas à formação do éster metílico derivado do ácido graxo (FAME) 18:1cis em uma mistura de outros ésteres semelhantes.

1.4. A relação entre nanopartículas e catálise

As NPs possuem grande relação área superficial/ tamanho, o que as tornam interessantes como catalisadores. Por se tratarem de coloides, elas formam dispersões de natureza heterogênea em solução. Devido às suas dimensões extremamente pequenas e a alta dispersabilidade em diferentes solventes, elas exibem características típicas de catalisadores homogêneos, o que deixa a catálise com NPs num patamar intermediário entre a catálise heterogênea e a homogênea.²⁵

Quando se trata de catalisadores quatro fatores muito importantes devem ser levados em consideração: a eficiência, a estabilidade, a sustentabilidade e a reciclabilidade, e uma união desses fatores leva a um catalisador ideal, razão pela qual busca-se a obtenção de catalisadores cada vez mais eficientes.²⁵

A eficiência de um catalisador está diretamente relacionada à atividade catalítica e à seletividade do mesmo. A atividade de um catalisador é medida de diversas formas, e todas elas são uma relação da quantidade de reagentes convertidos pela quantidade de catalisador utilizado, que pode ser expressa por: massa de catalisador, chamada de atividade específica; área do catalisador, chamada de atividade por área; ou por sítio ativo do catalisador, chamada frequência de reação Todas

elas são conhecidas pelo termo “*turnover number*”, ou TON (**Equação 1**). Quando esses valores são expressos por unidade de tempo o termo é “*turnover frequency*”, ou TOF (**Equação 2**).²⁷

$$TON = \frac{n_{reagente}}{n_{catalisador}} \quad (\text{Equação 1})$$

$$TOF = \frac{n_{reagente}}{n_{catalisador} \cdot t} \quad (\text{Equação 2})$$

Onde: n é número de mol e t é o tempo reacional.

A seletividade é dada pela formação de um determinado produto em relação à quantidade de produtos globais da reação. É um dos fatores mais importantes dos catalisadores, pois tem o poder de modificar a proporção relativa dos produtos formados pelos mesmos reagentes.²⁷

A estabilidade das NPs não envolve apenas o estabilizante utilizado ou o solvente no qual se encontra estabilizada, mas também em relação às condições reacionais às quais são submetidas. O catalisador deve suportar ao máximo condições de temperatura e pressão mantendo sua atividade e/ou seletividade.²⁵

A sustentabilidade envolve fatores como disponibilidade do metal utilizado, que muitas vezes é de fonte escassa, tornando-o caro, além de fatores relacionados a persistência, bioacumulação e toxicidade, tanto do catalisador como dos produtos e reagentes.²⁵

A reciclabilidade do catalisador está relacionada a fatores como fácil separação do meio reacional, a atividade e/ ou seletividade constante, e a estabilidade do mesmo no meio reacional após usos sucessivos.

Os metais de transição são amplamente utilizados para a síntese de NPs devido a presença dos orbitais “ d ”, que possuem as características eletrônicas e estruturais necessárias (vacâncias e/ou níveis eletrônicos incompletos) para a utilização em determinadas reações.^{25, 28}

Exemplos envolvendo os chamados metais nobres (ouro, platina, ródio, rutênio, irídio e paládio) são bem comuns e cada um é utilizado para determinadas reações, como mostrado abaixo. O ouro é bastante utilizado para reações de oxidação, como por exemplo o trabalho de Mertens e col., onde oxidaram 1,2-diols de diferentes tamanhos de cadeia, como 1,2-propanodiol e 1,2-octanodiol para os correspondentes alfa hidroxicarboxilatos utilizando NPs de ouro estabilizadas por poli(álcool vinílico).²⁹

Os metais Pt, Rh, Ru e Ir são muito utilizados em reações de redução de ligações C=C, C=O e N=O, onde a ordem de reatividade para as reduções C=C é Rh > Ru > Pt > Ir. No caso das reduções C=O os metais Rh, Ru e Ir exibem alta atividade, e para as reduções N=O a Pt é mais ativa porém o Ru é mais seletivo.²⁵

Por último, porém não menos importante, está o Pd, que pode ser utilizado como catalisador para reações como hidrogenação/desidrogenação,²⁵ acoplamentos C-C, como por exemplo Heck, Suzuki-Miyaura e Stille,³⁰ isomerizações de olefinas,³¹⁻³⁴ entre outras.

1.5. Reações de hidrogenação

Um dos primeiros trabalhos reportados na literatura sobre hidrogenação catalítica foi de von Wilde em 1874, que utilizou platina “black” para reduzir acetileno e etileno. Porém, só a partir de 1897 o processo começou a ser utilizado com o desenvolvimento de um método de hidrogenação universal para compostos orgânicos desenvolvido por Sabatier e col., trabalho que ganhou o Nobel de 1912.³⁵ No mesmo ano Victor Grignard também recebia o Nobel pelo desenvolvimento do chamado reagente de Grignard.

O processo de hidrogenação catalítica envolve a reação de moléculas orgânicas contendo grupos reduzíveis, como duplas ou triplas ligações C=C, N=O, C=O, utilizando moléculas de H_{2(g)} e catalisadores metálicos conforme já citados. Esse processo tem grande destaque na indústria química e em laboratórios de síntese orgânica, uma vez que tem inúmeras finalidades, como a hidrogenação seletiva do biodiesel,^{26, 36} ou utilizado em etapas na formação de compostos com atividade biológica como inseticidas e vitaminas.²⁸

O mecanismo da hidrogenação catalítica utilizando metais é relativamente simples, envolvendo basicamente 3 etapas, conforme a **Figura 10**.

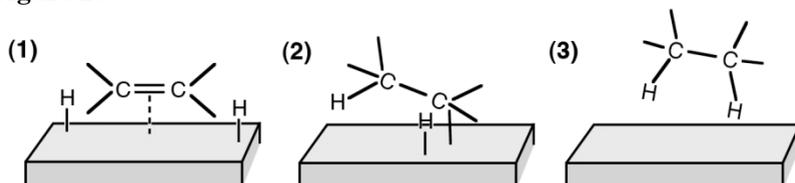


Figura 10. Etapas de hidrogenação catalítica, onde (1) mostra a adsorção do substrato à superfície do catalisador, (2) a hidrogenação do substrato e (3) a dessorção do produto para o meio.

Dentre os metais mais utilizados para esse tipo de reação encontra-se o Pd, que normalmente é utilizado suportado em algum material como carbono (Pd/C), alumina (Pd/Al₂O₃), carbonato de cálcio (Pd/CaCO₃) ou sulfato de bário (Pd/BaSO₄).³⁰ Porém, muitos trabalhos utilizam esse metal também na forma de complexos, como Cao e col.,³⁷ que utilizaram complexos de paládio com poli(4-vinilpiridina-co-ácido acrílico) na redução de nitrocompostos, ou na forma de NPs estabilizadas por diferentes tipos de ligantes, como surfactantes,¹⁵ fosfinas³⁸ e dendrímeros.³⁹

No caso dos catalisadores suportados, o suporte a ser usado, embora inerte à reação, está diretamente relacionado à atividade e seletividade em determinadas reações. Parâmetros como área superficial, tamanho de partícula, forma e propriedades ácido-base influenciam na forma com que o Pd ficará suportado e podem alterar a reação.⁴⁰

1.6. Reações de isomerização

Olefinas têm numerosas aplicações em síntese orgânica uma vez que podem ser transformadas em uma variedade de grupamentos funcionais (**Figura 11**).³⁰

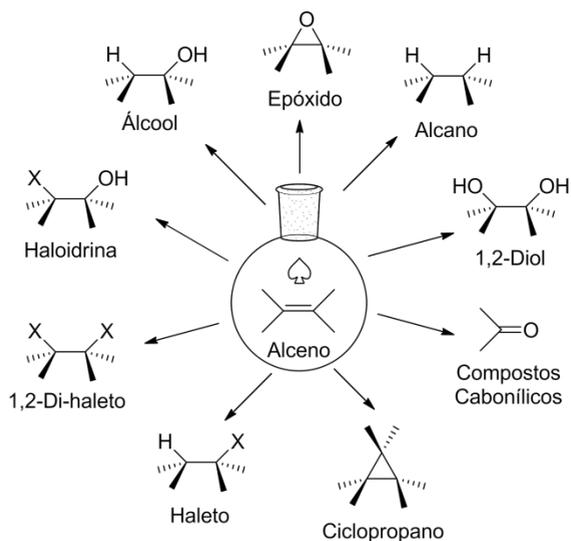
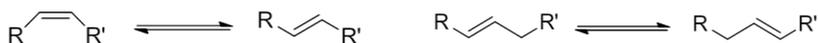


Figura 11. Ilustração de alguns possíveis compostos orgânicos que podem ser obtidos através das reações com um alceno.

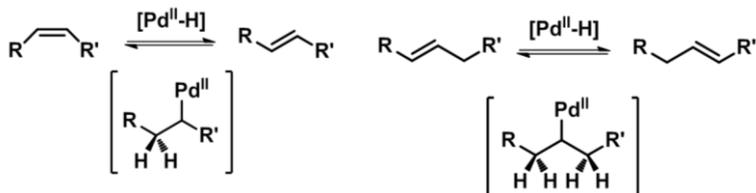
Em alguns casos a ligação dupla não se encontra na posição desejada, e em certos casos a sua inserção não é tão simples de ser feita. Contudo, uma maneira de contornar esse problema é reposicionando a ligação dupla já existente com o controle estereoquímico, reação conhecida como isomerização.⁴¹

Existem basicamente dois tipos de isomerização de olefinas: a isomerização configuracional *cis/trans* e a isomerização de posição, onde a dupla ligação migra para posições diferentes da cadeia carbônica, conforme mostra o **Esquema 1**.



Esquema 1. Exemplos de isomerização de cadeia e isomerização de posição.

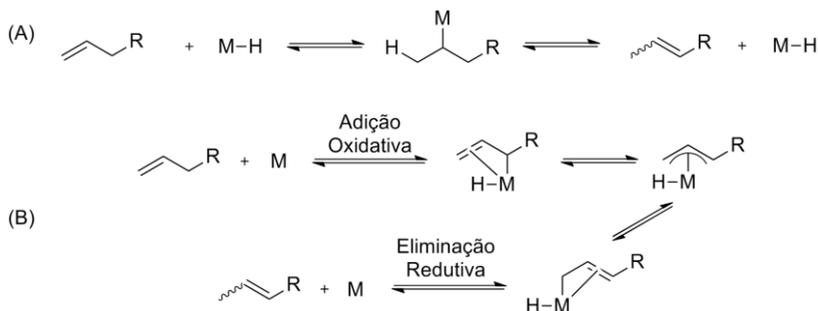
Ambas as isomerizações podem ser catalisadas na presença de metais de transição, conforme mostra o trabalho de Gauthier e col. que utilizaram complexos de paládio na isomerização de olefinas (**Esquema 2**).⁴¹



Esquema 2. Exemplos de isomerização de olefinas utilizando Pd como catalisador, à esquerda: isomerização *cis/trans*; à direita: isomerização de posição.⁴¹

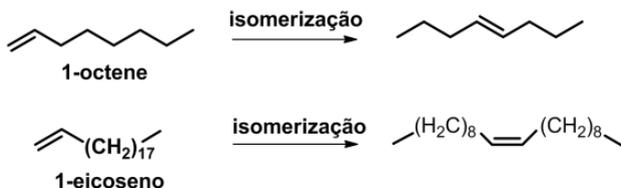
A isomerização *cis/trans* não catalisada inicia-se com a quebra da ligação π , que ocorre com uma quantidade considerável de energia – em torno de 260 kJ mol^{-1} . Essa energia promove um dos elétrons do orbital molecular ligante (π) para um antiligante (π^*), deixando a molécula com rotação livre e consecutivamente podendo formar ambos os isômeros.³⁰

A isomerização de posição da dupla ligação catalisada por metais de transição possui dois mecanismos aceitos na literatura: o mecanismo de adição-eliminação de hidreto (**Esquema 3A**), e o mecanismo π -alílico resultado de uma troca intramolecular 1,3-hidrogênio (**Esquema 3B**).⁴²



Esquema 3. Mecanismos de isomerização de posição (A) adição-eliminação de hidreto e (B) intermediário π -alílico.

Reações de isomerização também possuem grande importância nos processos industriais, como por exemplo, no processo SHOP (*Shell Higher Olefin Process*). Nesse processo é realizada a oligomerização do etileno para a produção, majoritariamente, de α -olefinas, que por sua vez são submetidas à isomerizações para a obtenção de olefinas internas. Estas sofrem reações de metátese para geração de olefinas detergentes (**Esquema 4**).⁴³



Esquema 4. Etapa de isomerização dos alcenos 1-octeno e 1-eicoseno, parte intermediária do processo SHOP.

O processo de isomerização de α -olefinas torna-se, também, uma maneira mais viável na obtenção de olefinas internas, uma vez que essas possuem um valor comercial maior. O valor do 1-hexeno, por exemplo, é em torno de R\$ 6,00/mL, enquanto que para uma mistura de isômeros 2-hexeno é em torno de R\$ 40,00/mL e, se considerar quaisquer dos 4 isômeros puros (*cis/trans*-2-hexene e *cis/trans*-3-hexene) o preço fica em torno de R\$ 110,00/mL (Fonte: Sigma Aldrich).

Todas essas reações são baseadas em catalisadores de paládio, e este trabalho tem por finalidade obter dois nanocatalisadores de paládio que tenham essas diferentes aplicações e finalidades.

2. OBJETIVOS

O presente trabalho tem por objetivo avaliar o comportamento de nanocatalisadores de paládio frente à reações de hidrogenação e isomerização de olefinas.

Visando atingir esse objetivo, as seguintes metas serão cumpridas:

- Sintetizar as NPs de Pd estabilizadas pelo surfactante dipolar iônico ImS3-12;
- Caracterizar e quantificar as NPs de Pd/ImS3-12 utilizando técnicas de MET e FAAS;
- Utilizar a técnica de EDXRF para caracterização do paládio presente no catalisador Pd/ImS3-12;
- Comparar os resultados de EDXRF e FAAS;
- Quantificar as NPs de Pd/ImS3-12 suportadas em Al₂O₃ através de FAAS;
- Acompanhar a cinética de hidrogenação de olefinas utilizando os catalisadores propostos;
- Calcular os TOFs das reações investigadas;
- Acompanhar cineticamente as reações de isomerização do 1-hexeno utilizando os catalisadores propostos;
- Comparar resultados obtidos em todas as reações propostas com o catalisador comercial Pd/C;
- Analisar por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas todos os compostos formados nas reações;

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Instrumentação

3.1.1. Reator

As reações de hidrogenação e/ou isomerização das olefinas foram realizadas utilizando um reator do tipo Fisher-Porter para reações gás-líquido-sólido (G-L-S) (**Figura 12**), operado a pressão constante (de 2 a 6 bar), com agitação magnética e controle de temperatura feito com uma camisa de vidro acoplada a um banho termostatizador. Foi utilizado um tubo de ensaio dentro do reator contendo a mistura reacional, sendo a água o condutor térmico.

Os resultados foram coletados pelo *software* “FieldChart Novus” através de um transdutor de pressão acoplado a um reservatório de $H_{2(g)}$ e conectado a um microcomputador. O tratamento dos resultados foi realizado pelo *software* “OriginPro 8.0”.

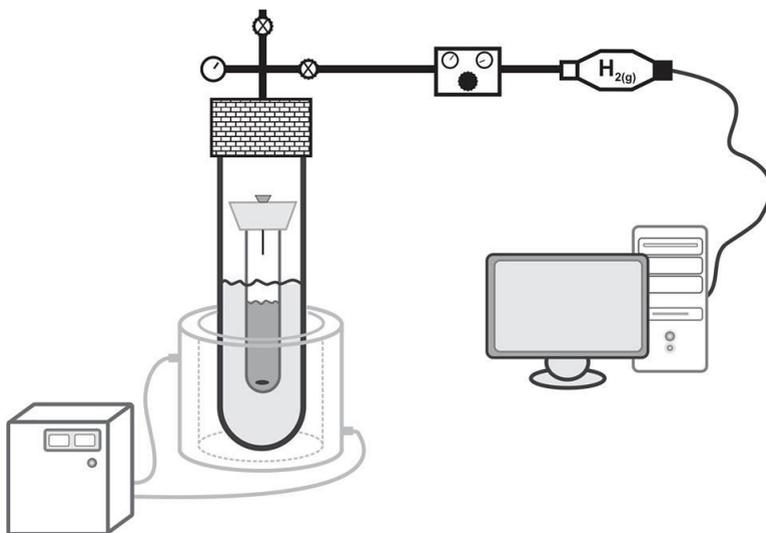


Figura 12. Reator Fisher-Porter utilizado nos testes catalíticos de reações G-L-S envolvendo H_2 gasoso.

3.1.2. Análises de EDXRF

A composição química do catalisador, em dispersão coloidal, foi determinada em um Espectrômetro de Fluorescência de raios X, modelo

Bruker S2 Ranger (EDXRF), equipado com tubo de Paládio e operado com filtro de cobre e 50 kV e 250 μm , com temperatura controlada de 23 ± 1 °C. Localizado no laboratório de XRF do Departamento de Química da UFSC.

O amostrador automático e o software “EQUAL ALL” (Bruker) foram usados para controle do instrumento, coleta e análise de dados.

3.1.3. Análises de TEM

As microscopias eletrônicas de transmissão (TEM) para o catalisador Pd/ImS3-12 foram realizadas em um microscópio de transmissão eletrônica JEOL JEM-1011, operado a 100 keV. Localizado no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal de Santa Catarina. Para a obtenção dos histogramas de tamanho de partícula foi utilizado o programa “*ImageJ*”; fazendo-se a contagem de no mínimo 200 partículas.

3.1.4. Análises de FAAS

As quantificações de Paládio nos catalisadores foram feitas em um espectrômetro de absorção atômica com atomização por chama (FAAS), modelo Z-8230 Polarized Zeeman Atomic Absorption Spectrophotometer, da marca Hitachi da Central de Análises do Departamento de Química da UFSC.

3.1.5. Análises de GC/MS

Os produtos reacionais foram analisados em dois cromatógrafos gasosos com espectrômetro de massas acoplado (GC/MS). Um deles é um cromatógrafo a gás Agilent Technologies modelo 7820A, acoplado a um espectrômetro de massas Agilent Technologies modelo 5975 com injetor automático, operando com uma coluna HP5-ms. O outro é um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas Shimadzu modelo QP5050-A, operando com uma coluna DB-5.

3.2. Reagentes

3.2.1. Síntese das nanopartículas de Paládio

Para a síntese das NPs de paládio foi utilizado o sal precursor tetracloropaladato de potássio, K_2PdCl_4 (98 %, Sigma Aldrich) e cloreto de sódio, NaCl (99 %, Vetec). Como redutor foi usado o borohidreto de sódio, NaBH_4 (95 %, Vetec) e o surfactante dipolar iônico 3-(1-dodecil-

3-imidazolio)propanosulfonato, nomeado ImS3-12, sintetizado no Laboratório de Catálise e Fenômenos Interfaciais (LaCFI), de acordo com procedimentos descritos na literatura.⁴⁴

3.2.2. Síntese das NPs suportadas em alumina

Para a síntese desses catalisadores foram utilizadas as NPs de Pd sintetizadas com os surfactantes ImS3-12. O suporte utilizado foi alumina 90 ativada (Merck, lote: TA1328576-542) peneirada numa faixa de 75 µm a 150 µm.

O aparelho homogeneizador utilizado foi um modelo HOMO-30 da marca ARSEC.

3.2.3. Catalisadores

Foram utilizados três catalisadores nesse trabalho, sendo um deles comercial e dois sintetizados. Os sintetizados foram o Pd/ImS3-12 e o Pd_{nano}/Al₂O₃, ambos serão descritos no item 3.3.1 e 3.3.2. O catalisador comercial utilizado é o Pd/C 5 % (m/m) Sigma Aldrich, lote 71112022.

3.2.4. Reações de hidrogenação e isomerização

Os reagentes utilizados para as reações de hidrogenação e/ou isomerização de olefinas foram obtidos comercialmente da Sigma Aldrich. Sendo eles: ciclohexeno (99 %), 1-hexeno (99 %), 1-hexino (97%), estireno (99 %), 1,4-ciclohexadieno (97 %), 1,5-ciclooctadieno (99 %), 2-ciclohexen-1-ona (95 %), *cis*-2-hexeno (95 %), *trans*-2-hexeno (97 %), *cis*-3-hexeno (95 %), *trans*-3-hexeno (99 %) e *n*-hexano (95 %).

3.3. Metodologia

3.3.1. Síntese das nanopartículas de Paládio

As NPs de paládio foram sintetizadas através da metodologia descrita na literatura.¹⁵ O mecanismo da estabilização encontra-se na **Figura 13**.

Para o preparo das NPs de paládio foram dissolvidos 179,3 mg (0,50 mmol) do surfactante dipolar iônico ImS3-12, 50,0 mg (0,15 mmol) de K₂PdCl₄ e 233,8 mg (4,0 mmol) de NaCl em 50 mL de água. A solução foi mantida sob agitação magnética durante aproximadamente 10 min. Em seguida, foram adicionados rapidamente 5 mL de uma

solução aquosa contendo 12 mg/mL de NaBH_4 . A solução foi mantida sob agitação durante 24 horas.

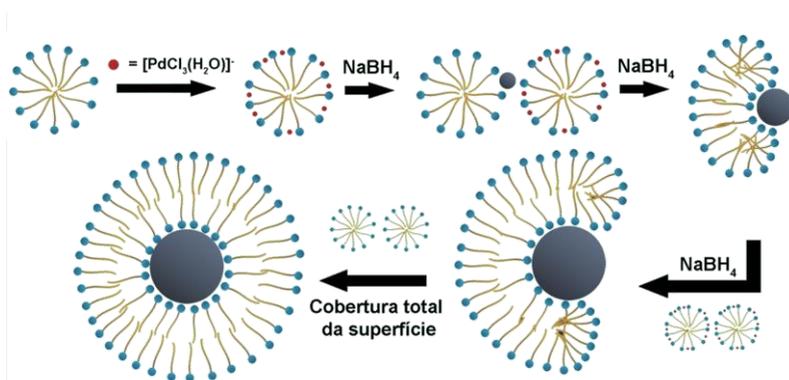


Figura 13. Formação e estabilização, em meio aquoso, de NPs de paládio pelo modelo de bicamada utilizando o surfactante ImS3-12.¹⁵

3.3.2. Síntese das NPs suportadas em alumina

Em um tubo de centrifugação tipo Falcon de 50 mL foram adicionados 450,1 mg de Al_2O_3 e 45 mL de tampão acetato de sódio/ácido acético $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ajustado para o pH 5,50. O tubo foi colocado em um homogeneizador a 30 rpm, com inversão de rotação a cada 10 s, durante 1 h.

Após esse tempo foram adicionados ao tubo 3,2 mL da dispersão de Pd/ImS3-12 e este colocado no homogeneizador durante 20 h.

Uma vez terminado o processo de adsorção, o catalisador foi lavado com $3 \times 10 \text{ mL}$ de água, $2 \times 10 \text{ mL}$ de etanol. A cada lavagem o tubo foi centrifugado por 3 min (3000 rpm). O catalisador foi então mantido em uma estufa a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 h e em seguida transferido para um dessecador por mais 24 h. Por fim armazenado em um frasco de acrílico.

3.3.3. Análises de TEM

As amostras para as microscopias foram preparadas secando, sob fluxo de argônio, $10 \text{ } \mu\text{L}$ de uma dispersão de Pd/ImS3-12. Em seguida foram redispersas em $500 \text{ } \mu\text{L}$ de CHCl_3 e em seguida uma gota foi depositada em um grid de carbono-Cu, lavado previamente em CHCl_3 .

3.3.4. Análises de EDXRF

Uma quantidade de 2 mL da dispersão de Pd/ImS3-12 foi diluída para 10 mL e 5 mL dessa solução foram colocados em uma célula (com um diâmetro de 40 mm) e coberta com um filme de propileno com espessura de 5 μm ; especial para análises de XRF. Os tempos de aquisição foram de 250 s (medidas de tempo por região em presença de ar) e 150 s (medidas de tempo por região usando hélio).

Os raios-X de excitação das amostras foram produzidos usando um tubo de raio-X VF50 de 50W, 50 kV/2 mA. O tubo e o gerador são capazes de operar a tensões de 10 a 50 kV e correntes de 1 a 2000 μA , proporcionando uma potência máxima que não excede 50 W.

3.3.5. Análises de FAAS

Para as análises com espectrometria de absorção atômica em chama (FAAS) as amostras foram primeiramente abertas utilizando-se água régia. À 180 μL da dispersão de Pd/ImS3-12 e 15,1 mg de Pd_{nano}/Al₂O₃ foram acrescentadas 3 gotas de uma solução ácida de HCl e HNO₃ (1:3), e após 1 min diluídos para 5 mL de solução HCl 5 % (v/v).

A curva analítica para paládio foi realizada utilizando soluções de paládio (II) preparadas com padrão Fluka Analytical 999 \pm 4 mg/mL e diluídas em uma matriz de HCl 5 % (v/v).

Todas as análises, incluindo a curva analítica, foram realizadas em triplicata.

3.3.6. Análises de GC/MS

As análises de GC/MS foram realizadas empregando-se duas metodologias distintas: uma delas para os estudos de hidrogenação de olefinas e a outra para o estudo das isomerizações do 1-hexeno.

O primeiro método foi elaborado para o GC/MS Agilent trabalhando com uma coluna HP-5MS, com comprimento de 25 m, diâmetro interno de 250 μm e espessura do filme de 0,25 μm . O fluxo de hélio em 0,6 mL/min, a temperatura do injetor de 250 $^{\circ}\text{C}$ e a injeção das amostras no modo *Split* (10:1). A programação de temperatura foi feita da seguinte maneira: a temperatura inicial de 42 $^{\circ}\text{C}$ por 2 min, em seguida uma taxa de aquecimento de 15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até atingir 180 $^{\circ}\text{C}$, temperatura mantida durante 5 min. O espectrômetro de massas

funcionou com a temperatura do *transferline* em 280 °C e a temperatura do quadrupolo de 170 °C.

O segundo método foi montado para o GC/MS Shimadzu trabalhando com uma coluna DB-5MS, com comprimento de 30 m, diâmetro interno de 250 µm e espessura do filme de 0,25 µm. O fluxo de hélio em 1,0 mL/min, a temperatura do injetor de 250 °C e a injeção das amostras no modo *Split* (40:1). A programação de temperatura foi feita da seguinte maneira: a temperatura inicial de 30 °C por 3 min, em seguida uma taxa de aquecimento de 20 °C/min até atingir 50 °C. O espectrômetro de massas funcionou com a temperatura do *transferline* em 280 °C.

3.3.7. Calibração do reator

A calibração do reator Fisher-Porter foi feita através da determinação do volume útil do sistema. Para isso foram realizadas 3 reações, em cada uma foi adicionado no tubo de ensaio 30,0 mg do catalisador comercial Pd/C, e quantidades de ciclohexeno de 1,1035 g (13,43 mmol), 1,0215 g (12,44 mmol), e 1,2409 g (15,11 mmol). As reações foram realizadas sob atmosfera de H_{2(g)} de 2 bar, temperatura de 35 °C e agitação de 1500 rpm, e acompanhadas pela diminuição da pressão de hidrogênio.

3.3.8. Reações de hidrogenação

A metodologia das reações de hidrogenação é semelhante para os dois catalisadores propostos, as NPs de Pd/ImS3-12 e o Pd_{nano}/Al₂O₃. Inicialmente o catalisador foi colocado dentro do tubo de ensaio e submetido a uma etapa de ativação de 1 h sob atmosfera de H_{2(g)} de 2 bar, temperatura de 35 °C e agitação de 1500 rpm.

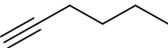
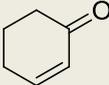
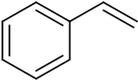
Para o catalisador comercial Pd/C não foi realizada a etapa de pré-ativação do catalisador devido ao risco de explosão e posterior danificação do catalisador.

Todas as vezes que o reator foi aberto, seja para adicionar o catalisador ou para adicionar os substratos, foi necessário realizar a purga do sistema para garantir uma atmosfera de H_{2(g)}.

Nas reações com o catalisador Pd/ImS3-12 foram utilizados 200 µL (0,57 µmol Pd) da dispersão de NPs de Pd/ImS3-12 e 1800 µL de água deionizada. Já para as reações com os catalisadores sólidos Pd_{nano}/Al₂O₃ e Pd/C foram utilizados 30,4 mg (0,53 µmol) e 1,2 mg (0,57 µmol), respectivamente.

Após a etapa de ativação foram adicionados aproximadamente 10,0 mmol do substrato (**Tabela 1**) e novamente o sistema foi submetido às mesmas condições da etapa de ativação. As cinéticas das reações foram acompanhadas pelo monitoramento da queda de pressão de $H_{2(g)}$, que pôde ser convertida em número de mols de $H_{2(g)}$ consumidos e número de mols de produto gerado através da calibração prévia para determinação do volume útil do reservatório de pressão.

Tabela 1. Nome e estrutura dos substratos utilizados nas reações de hidrogenações utilizando os catalisadores Pd/ImS3-12, Pd_{nano}/Al₂O₃ e Pd/C.

Substrato	Estrutura	Substrato	Estrutura
1-hexeno		1,4-ciclohexadieno	
1-hexino		1,5-ciclooctadieno	
ciclohexeno		2-ciclohexen-1-ona	
estireno			

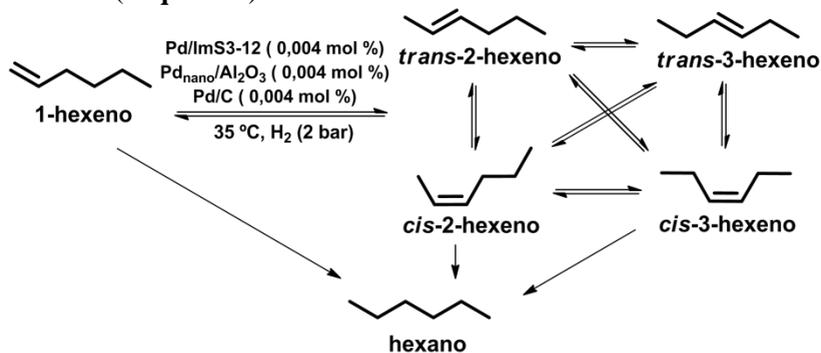
Ao final de cada reação foi retirado 1 μ L da fase orgânica e diluído em 1 mL de metanol. Essa solução foi analisada posteriormente por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas.

3.3.9. Reações de isomerização

Para as reações de isomerização a metodologia é semelhante a descrita no item anterior, porém utilizando apenas o substrato 1-hexeno na quantidade de 12,2 mmol.

Nas reações com o catalisador Pd/ImS3-12 foram utilizados 200 μ L (0,57 μ mol Pd) da dispersão e 1800 μ L de água deionizada. Já para as reações com os catalisadores sólidos Pd_{nano}/Al₂O₃ e Pd/C foram utilizados 19,2 mg (0,33 μ mol) e 1,1 mg (0,52 μ mol), respectivamente. Nas reações de isomerização também foi realizada a purga do sistema para cada vez que o reator foi aberto.

Durante as reações foram retiradas alíquotas de 1 μL da fase orgânica contendo a mistura reacional com posterior diluição em 1 mL de uma solução metanólica contendo 1 ppm de heptano, utilizado aqui como padrão interno. Essas soluções foram analisadas por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas, utilizando curvas de calibração para os todos os compostos envolvidos na reação, sendo eles o 1-hexeno, *cis*-2-hexeno, *trans*-2-hexeno, *cis*-3-hexeno, *trans*-3-hexeno e hexano (**Esquema5**).



Esquema 5. Reações de isomerização mostrando todos os compostos formados.

Para investigar o comportamento dos catalisadores frente a reutilizações dos mesmos, as reações foram feitas por 3 ciclos, sendo o primeiro uso seguido de mais duas utilizações. Entre cada utilização a fase orgânica foi removida por separação de fases seguida de evaporação à pressão reduzida para remoção de resíduos orgânicos no catalisador.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Síntese das nanopartículas de Paládio

O surfactante ImS3-12 (**Figura 14**) possui baixa solubilidade em água pura. Para aumentar a sua solubilidade em água foi utilizado NaCl. Os íons Na^+ e Cl^- são atraídos pelos grupos carregados do surfactante impedindo a formação de dímeros como descrito recentemente.⁴⁴

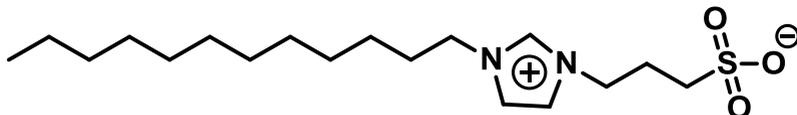


Figura 14. Estrutura molecular do surfactante dipolar iônico 3-(1-dodecil-3-imidazolio)-propanosulfonato (ImS3-12).

A adição do sal precursor K_2PdCl_4 foi feita em seguida e após a completa dissolução no meio a solução tornou-se amarelo palha, cor característica do sal. Após a adição do redutor NaBH_4 a coloração mudou instantaneamente para preta, com formação de espuma devido a liberação de $\text{H}_{2(\text{g})}$ (**Figura 15**). As concentrações tiveram uma diminuição de 10 % com a adição do redutor uma vez que este é adicionado em forma de solução.



Figura 15. A esquerda solução contendo K_2PdCl_4 , NaCl e ImS3-12. A direita dispersão coloidal contendo as NPs de Pd estabilizadas pelo surfactante ImS3-12, após redução.

A redução dos íons paládio foi realizada sob forte agitação para que a solução de NaBH_4 fosse difundida de forma homogênea e rápida por toda solução contendo os íons Pd^{2+} .

Após 24 h sob forte agitação a dispersão contendo as NPs de Pd foi armazenada em frasco de vidro âmbar onde foi mantida por mais de 1 ano sem que fosse observado precipitação, indicando sua estabilidade.

4.2. Síntese das NPs suportadas em alumina

A adsorção das NPs de Pd/ImS3-12 na alumina foi realizada em meio tamponado pois este é um dos fatores importantes que influenciam na adsorção.⁴⁵ O pH escolhido para a síntese do catalisador suportado foi 5,50, uma vez que a oxidação das NPs ocorre em pH's menores; e o suporte utilizado, a alumina básica (90 % ativa), torna sua superfície negativa, fazendo com que as NPs, também negativamente carregadas, sofram maior repulsão eletrônica dificultando a adsorção.

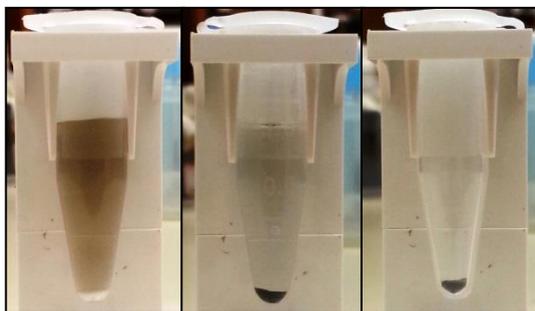


Figura 16. Representação das etapas do processo de adsorção da dispersão de Pd/ImS3-12 em Al_2O_3 . Início (esquerda) e final (centro) do processo de adsorção. À direita o catalisador $\text{Pd}_{\text{nano}}/\text{Al}_2\text{O}_3$ após lavagem e secagem.

Inicialmente a alumina foi deixada no homogeneizador durante 1 h para condicioná-la ao meio de pH 5,50, para só então adicionar as NPs. O sistema foi deixado sob agitação até que foi observada a nítida mudança na coloração da solução e da alumina, que foi de preto à transparente e de branco à cinza escuro, respectivamente (**Figura 16**).

Após as lavagens o catalisador apresentou uma coloração cinza escuro, e posteriormente transferido para um frasco de acrílico que foi mantido em dessecador.

4.3. Análises de TEM

A imagem na **Figura 17** foi obtida por microscopia eletrônica de transmissão da dispersão de NPs de Pd/ImS3-12 sintetizada. A imagem mostra partículas com formas predominantemente circulares e bem

dispersas, não sendo observados sinais de agregação. Para que fosse obtido o diâmetro médio das NPs foi realizada uma contagem de aproximadamente 230 partículas. O resultado dessa contagem encontra-se expresso no histograma da **Figura 18**.

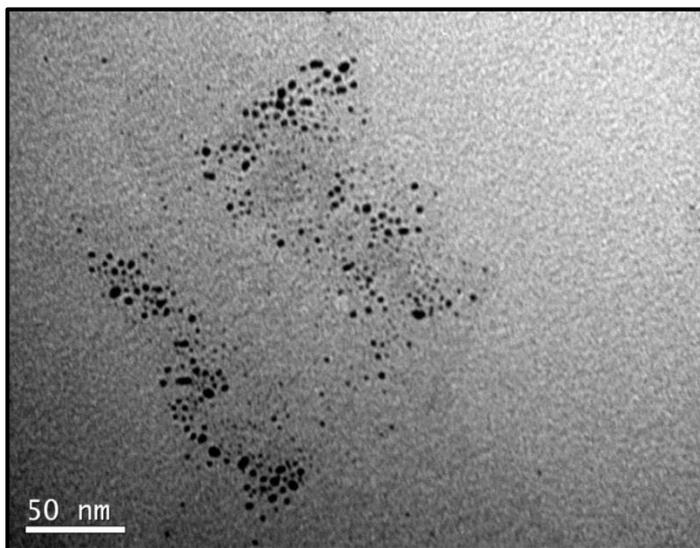


Figura 17. Imagem da microscopia eletrônica de transmissão de 100 kV da dispersão coloidal de NPs de Pd/ImS3-12.

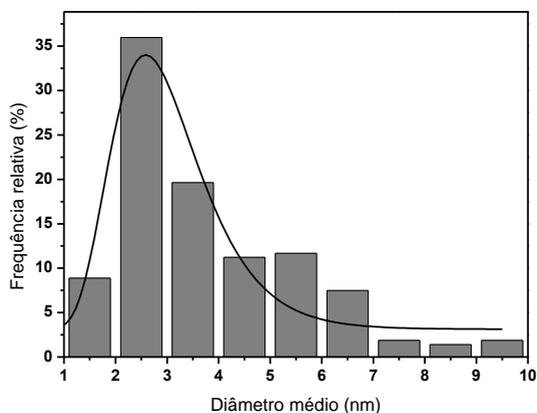


Figura 18. Histograma de distribuição de tamanhos das NPs de Pd estabilizadas pelo surfactante ImS3-12.

O histograma mostra uma pequena variação de tamanhos das NPs, sendo que as barras mostram a porcentagem de partículas com aquele diâmetro e a curva em preto um ajuste logarítmico. O tamanho médio obtido para essas NPs de Pd/ImS3-12 foi de $2,9 \pm 0,3$ nm, valor muito próximo ao reportado para as mesmas NPs produzidas por Souza e col.¹⁵

4.4. Análises de EDXRF

A **Figura 19** mostra o espectro de fluorescência de raio-x para as NPs de Pd/ImS3-12 para a quantificação de Pd. Os picos individuais podem ser claramente distinguidos e identificados como sendo característicos do elemento analisado.

As linhas espectrais $K\beta_1$ e $K\alpha_1$ correspondem à fluorescência do paládio contido na amostra. As linhas $K\beta_1$ /Compton e $K\alpha_1$ /Compton são utilizadas a fim de evitar problemas com o limite de quantificação (QL), os quais estão relacionados com o fato de que as medições de EDXRF foram realizadas utilizando um tubo de raio-X de Pd, o que reduz a sensibilidade a este elemento em particular.⁴⁶ As linhas espectrais $L\beta_1$ e $L\alpha_2$ são provenientes do tubo de raios-X.

É importante frisar que trata-se de uma técnica não destrutiva, ou seja, a amostra não sofre nenhum tipo de alteração durante a análise, podendo, por exemplo, ser utilizada novamente para outras reações. Outra vantagem dessa técnica é de análise simultânea multielementar, podendo analisar elementos de sódio (Na) a urânio (U).⁴⁶

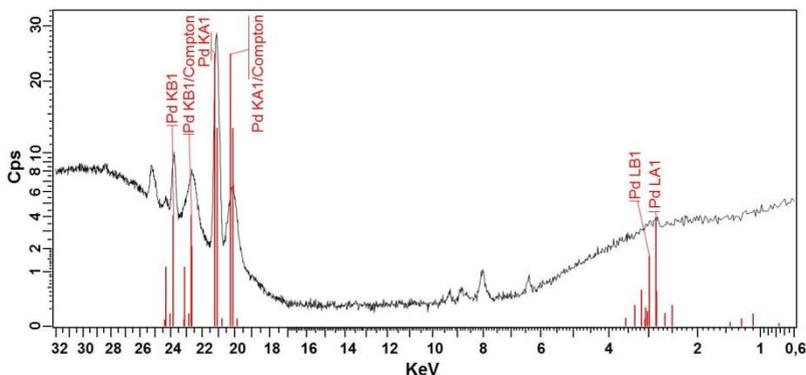


Figura 19. Espectro de raios-X de uma dispersão de NPs de Pd/ImS3-12.

Sendo assim a curva de calibração (**Figura 20**) para o Pd foi construída através das intensidades em contagens por segundo do pico mais sensível do analito, no caso do Pd foi a linha espectral $K\alpha 1$.

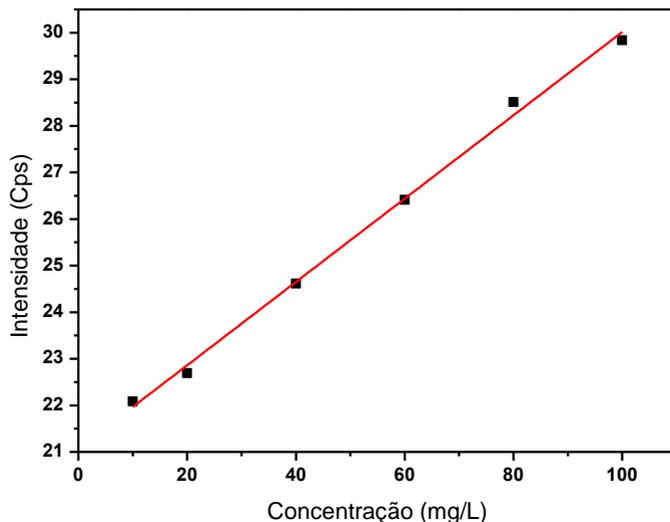


Figura 20. Curva de calibração mostrando concentração vs. intensidade de EDXRF para o elemento paládio.

A equação da reta, obtida na **Figura 20** encontra-se expressa a seguir (**Equação 3**), cuja correlação linear foi de 0,9960.

$$I_{Pd} = (21,07 \pm 0,15) + (0,089 \pm 0,003)c^{Pd} \quad \text{Equação 3}$$

A intensidade líquida encontrada para a amostra proposta foi de 26,50, que de acordo com a **Equação 3** fornece uma concentração de 61,00 ppm. Como a amostra tratava-se de uma diluição de 5x da dispersão de Pd/ImS3-12 sintetizada, a concentração encontrada para essa dispersão foi igual a 305 ppm, equivalente a $2,87 \text{ mmol L}^{-1}$.

4.5. Análises de FAAS

O paládio contido nos catalisadores Pd/ImS3-12 e Pd_{nano}/Al₂O₃ foi quantificado através da curva de calibração obtida utilizando as soluções padrões de Pd(II) (**Figura 21**).

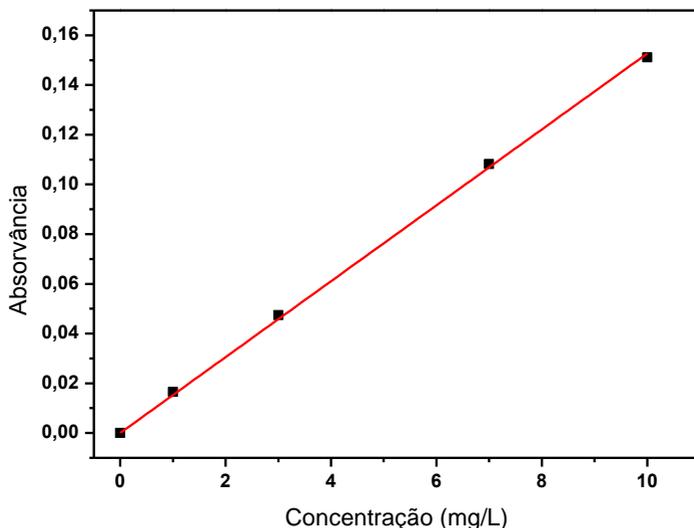


Figura 21. Curva de calibração obtida por espectrometria de absorção atômica com atomização por chama para quantificação de Pd(II).

A equação da reta, cuja correlação linear foi de 0,9998, obtida na **Figura 21** encontra-se expressa abaixo (**Equação 4**).

$$Abs = (0,0012 \pm 0,0002) + (0,0151 \pm 0,0009)c^{Pd} \quad \text{Equação 4}$$

Os valores obtidos para a dispersão Pd/ImS3-12 e para o Pd_{nano}/Al₂O₃ foram de $5,479 \pm 0,0830$ mg/L e $2,995 \pm 0,0455$ mg/L, respectivamente. Esses valores foram obtidos para as quantidades de 180 µL de Pd/ImS3-12 e 15,1 mg de Pd_{nano}/Al₂O₃, sendo assim as concentrações de paládio nos catalisadores são de $2,86 \pm 0,05$ mmol L⁻¹ e $0,186 \pm 0,002$ % (m/m), respectivamente.

Nota-se que os valores de concentrações de paládio obtidos por FAAS e por EDXRF são praticamente os mesmos, indicando uma coerência entre as duas técnicas e validando as mesmas, uma vez que os valores encontram-se próximos ao esperado.

4.6. Calibração do reator e cálculos de TOF

A calibração do reator foi realizada através da reação de hidrogenação (em triplicata) do ciclohexeno utilizando-se o catalisador comercial Pd/C. Através da equação de Clapeyron (**Equação 5**) pode-se

observar uma dependência direta entre pressão e variação do número de mols de um gás.

$$p.V = n.R.T \quad \text{(Equação 5)}$$

Onde: p é a pressão (mbar); V é o volume total do sistema (mL); n é o número de mols (mmol); R é a constante universal dos gases ($L.mbar.K^{-1}.mol^{-1}$); e T a temperatura (K).

O consumo de substrato no reator está diretamente relacionado à variação de pressão no cilindro de hidrogênio acoplado ao reator, e como o volume de todo sistema é constante, tem-se:

$$dp.V = dn.R.T \quad \text{(Equação 6)}$$

As calibrações realizadas com 13,43 mmol, 12,44 mmol e 15,11 mmol, tiveram uma diminuição de pressão de 21,6, 19,7 e 24,7 bar, respectivamente. Sendo assim o volume médio obtido para o sistema foi de 15,41 mL.

Para os cálculos de TOF é necessária a conversão de dp/dt para dn/dt :

$$(dn/dt) = (dp/dt).(V/R.T) \quad \text{(Equação 7)}$$

Onde: (dn/dt) é a variação do número de mols por tempo de reação (mmol/h); (dp/dt) é o ajuste linear obtido pela variação de pressão por tempo de reação (bar/h) (ver gráficos nos **Anexos**); e $(V/R.T)$ é constante.

$$\left(\frac{V}{R.T}\right) = \left(\frac{15,41 \text{ mL}}{83,14472 \text{ L.mbar.K}^{-1}.mol^{-1}.298 \text{ K}}\right)$$

$$\left(\frac{V}{R.T}\right) = 0,6219 \text{ mmol/L}$$

Assim chega-se na **Equação 9**, que relaciona pressão e número de mols para as reações de hidrogenação.

$$(dn/dt) = (dp/dt).0,6219 \quad \text{(Equação 8)}$$

Segundo a **Equação 2**, basta dividir o valor de (dn/dt) obtido pela **Equação 8**, pelo número de mols de catalisador utilizado e tem-se o TOF.

4.7. Reações de hidrogenação.

As hidrogenações foram feitas para sete substratos diferentes, todos contendo ao menos uma dupla ligação, listados na **Tabela 1**. Cada reação foi realizada três vezes, cada uma com um catalisador diferente: NPs de Pd/ImS3-12, Pd_{nano}/Al₂O₃ e Pd/C (comercial).

4.7.1. Dispersão de NPs de Pd/ImS3-12.

Inicialmente as reações foram feitas utilizando as NPs de paládio estabilizadas pelo surfactante ImS3-12. Diferentemente dos demais catalisadores propostos nesse trabalho, esse catalisador é uma dispersão de NPs de Pd em solução aquosa, o que proporciona algumas singularidades às reações, como por exemplo, ser uma reação bifásica líquido-líquido, uma vez que os substratos são compostos orgânicos e o catalisador encontra-se em água.

A etapa de ativação do catalisador foi fundamental para as reações, uma vez que sem ela o catalisador precipitava durante algumas reações ou após elas.

Antes de iniciar as reações as fases encontravam-se bem definidas, sendo a fase superior constituída do substrato orgânico e a inferior da dispersão aquosa do catalisador. O início da reação, ou o “tempo zero”, dá-se quando o sistema é colocado sob agitação em atmosfera de H₂, pois só a partir desse momento há a difusão significativa do gás hidrogênio no meio reacional.

No início das reações foi observada a formação de uma emulsão de coloração cinza claro, o que indicava uma grande interação entre as fases, e a presença dessa emulsão indica que o catalisador encontra-se estável, pois a precipitação do mesmo faz com que o meio torne-se incolor e com a presença de pequenas partículas pretas.

Após o término de cada uma das reações foi observada a separação quase que imediata das fases, com a formação de uma pequena emulsão entre elas. Essa emulsão se desfaz após algumas horas, permitindo a remoção da fase orgânica sem grandes perdas de catalisador ou produto. Para acelerar a separação de fases pode-se empregar a centrifugação.

O acompanhamento das reações foi realizado pela diminuição de pressão de H_{2(g)} em um reservatório acoplado ao sistema, como mostra a **Figura 12** no item 3.1. Esse sistema permite que a pressão no reator seja constante durante a reação e no reservatório haja um consumo de H_{2(g)}

conforme o progresso da mesma. As curvas obtidas para as reações encontram-se na **Figura 22**.

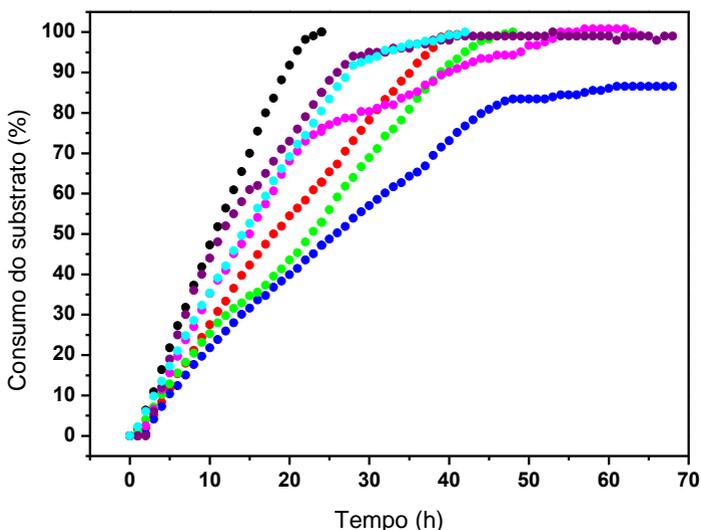
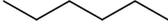
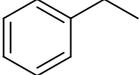
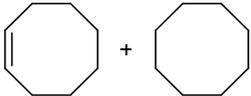
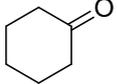


Figura 22. Consumo do reagente por tempo de reação para as hidrogenações de olefinas utilizando o catalisador Pd/ImS3-12. Sendo: (●) 1-hexeno, (●) 1-hexino, (●) ciclohexeno, (●) estireno, (●) 1,4-ciclohexadieno, (●) 1,5-ciclooctadieno e (●) 2-ciclohexen-1-ona.

Os gráficos da **Figura 22** foram normalizados de acordo com os resultados obtidos por GC/MS para corrigir uma pequena diferença causada pela volatilização dos substratos durante as reações, uma vez que foram realizadas a 35 °C e o consumo de $H_{2(g)}$ medido estar diretamente relacionado à fase líquida. Analisando as curvas pode-se notar que todas as reações mostram um perfil semelhante, com uma faixa linear, comportamento característico de cinéticas de ordem zero.

Ao término das reações a fase orgânica foi analisada por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas, e os resultados obtidos encontram-se resumidos na **Tabela 2**. Com exceção do 1-hexino e 1,5-ciclooctadieno, os reagentes tiveram 100 % de conversão aos produtos de hidrogenação esperados.

Tabela 2. Resultados de GC/MS das reações de hidrogenação de olefinas utilizando o catalisador Pd/ImS3-12.

Substrato	Produtos	TOF (h ⁻¹)	Tempo (h)
1-hexeno	 (100,0 %)	577	24
1-hexino	Mistura variada de oligômeros C12	503	42
ciclohexeno	 (100,0 %)	540	42
estireno	 (100,0 %)	477	63
1,4-ciclohexadieno	 (100,0 %)	456	68
1,5-ciclooctadieno	 (89,2 %)* (10,8 %)*	552	68
2-ciclohexen-1-ona	 (100,0 %)	612	50

* Esses valores são aproximados pois foram obtidos pela relação de áreas entre os picos fornecidos pelos cromatogramas, não correspondendo a porcentagem exata.

A hidrogenação do 1-hexino produziu uma série de oligômeros C12 (**Figura 23**), com e sem insaturação, e com e sem ramificação, que não foram quantificados uma vez que não se tinha a disposição os produtos puros para a construção das curvas de calibração (ver **Anexo H**). Além disso, o espectro de massa gerado é de difícil interpretação uma vez que as medidas de fragmentação, gerados pelos diferentes estereoisômeros, são semelhantes. Esse tipo de oligomerização é muito comum na presença de paládio como catalisador, normalmente

ocorrendo entre um alcino e um alceno.⁴⁷ No caso dessa reação provavelmente o 1-hexeno formado durante a reação oligomerizou com o 1-hexino presente no meio.

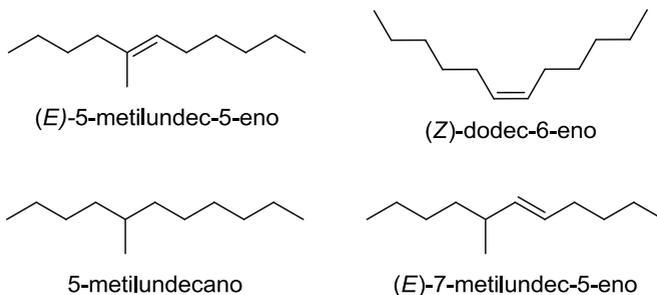


Figura 23. Estrutura de alguns dos oligômeros formados na hidrogenação do 1-hexino utilizando Pd/ImS3-12 e Pd_{nano}/Al₂O₃.

No caso do 1,5-ciclooctadieno pode-se ver que embora não houve uma conversão total para o produto hidrogenado ciclooctano, houve uma seletividade para o alceno, cicloocteno, com pouca formação de ciclooctano. Isso pode ser confirmado pela curva cinética, onde existe a formação de um patamar onde a pressão torna-se constante, indicando o término da reação. Esse resultado está de acordo com o observado por Júnior em seu trabalho,⁴⁸ onde foi realizada a hidrogenação do 1,5-ciclooctadieno ocorrendo formação do monoeno empregando-se nanopartículas de Pd como catalisador. A justificativa para essa seletividade encontra-se nas energias de ativações dos compostos envolvidos. A hidrogenação do 1,5-ciclooctadieno necessita de 74 kJ/mol, enquanto que a hidrogenação do cicloocteno necessita de 98 kJ/mol.⁴⁹ Essa diferença de energia está relacionada à conformação que os isômeros *cis*- e *trans*-cicloocteno assumem (**Figura 24**), que acarretam num maior impedimento estérico.⁵⁰⁻⁵¹

Nota-se também que o catalisador não tem atividade para a hidrogenação de ligações duplas de carbonila, o que corrobora para a seletividade do paládio para catálise de ligações C=C.²⁵

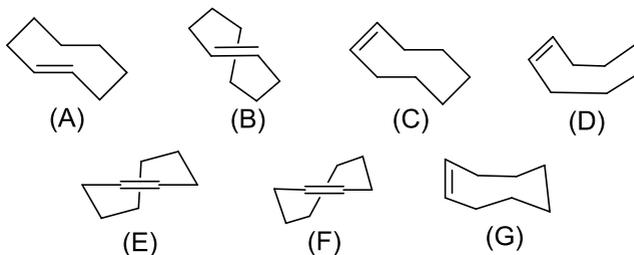


Figura 24. Conformações do *trans*-cicloocteno (A) cadeira e (B), e *cis*-cicloocteno (C) cadeira, (D) barco, (E) barco-torcido, (F) cadeira-torcida e (G) aberto.

Os TOF apresentados na **Tabela 2** foram calculados para as primeiras 20 horas de reação. Nota-se que os valores encontram-se muito próximos entre si, porém é possível atribuir certa lógica para os valores encontrados.

Os ciclodienos apresentam os menores valores de TOF o que pode estar relacionado ao fato de gerarem dienos conjugados durante a reação, aumentando, portanto a energia das ligações³⁰ e dificultando um pouco mais a hidrogenação. A mesma estabilização pode ocorrer no caso do estireno, tendo um TOF intermediário entre os ciclodienos e os ciclenos.

Para os monoenos ciclohexeno, 2-ciclohexen-1-ona e 1-hexeno a atividade catalítica é muito semelhante e é um pouco superior aos TOF obtidos para os dienos e estireno.

É importante frisar que a atividade catalítica é resultado de diversos fatores como estabilidade da dupla ligação, fatores geométricos e solubilidade em água, uma vez que o sistema é bastante heterogêneo. Essas variáveis serão melhor discutidas nas próximas seções.

4.7.2. Catalisador suportado Pd_{nano}/Al_2O_3

O catalisador Pd_{nano}/Al_2O_3 , da mesma forma que o catalisador Pd/ImS3-12, passou por uma etapa de ativação, novamente para garantir que a superfície do paládio ficasse mais limpa, sem espécies oxidadas.

Novamente a reação foi de caráter bifásico, porém dessa vez entre um sólido, o catalisador, e um líquido, o substrato orgânico. O início da reação foi contado a partir do início da agitação, que deu-se logo após fechar o reator.

Ao término das reações a separação do catalisador tornou-se muito mais fácil que no caso da dispersão Pd/ImS3-12, uma vez que o

sólido rapidamente se depositava no fundo devido à alta densidade da alumina ($3,65 \text{ g/cm}^3$). O produto reacional era então transferido para um frasco e armazenado para análise.

O acompanhamento das reações também foi realizado pela queda de pressão de $\text{H}_{2(g)}$ e as curvas obtidas para as reações encontram-se na **Figura 25**.

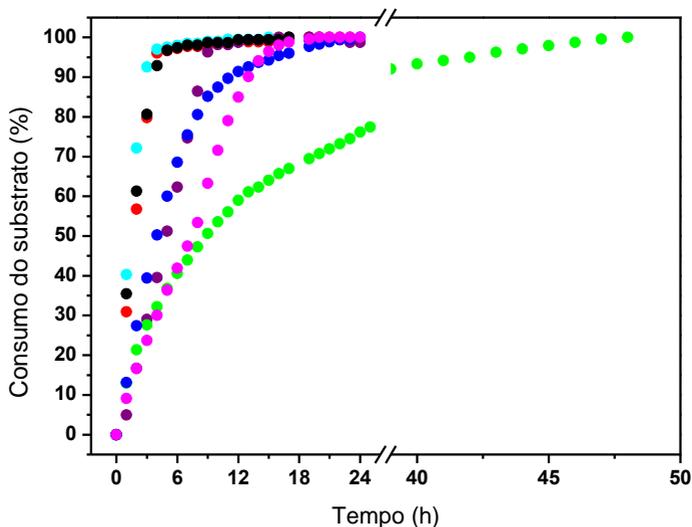
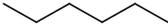
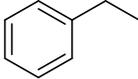
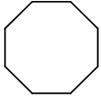
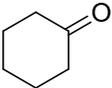


Figura 25. Consumo do reagente por tempo de reação para as hidrogenações de olefinas utilizando o catalisador $\text{Pd}_{\text{nano}}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Sendo: (●) 1-hexeno, (●) 1-hexino, (●) ciclohexeno, (●) estireno, (●) 1,4-ciclohexadieno, (●) 1,5-ciclooctadieno e (●) 2-ciclohexen-1-ona.

A partir dos gráficos da **Figura 25** foi possível calcular o TOF para as reações, sendo que os valores foram calculados para as primeiras horas de reação, onde o comportamento ainda era linear conforme as cinéticas de ordem zero, e encontram-se na **Tabela 3**.

Tabela 3. Resultados de GC/MS das reações de hidrogenação de olefinas utilizando o catalisador Pd_{nano}/Al₂O₃.

Substrato	Produtos	TOF (h ⁻¹)	Tempo (h)
1-hexeno	 (100,0 %)	3906	17
1-hexino	Mistura variada de oligômeros C12	4680	17
ciclohexeno	 (100,0 %)	5946	15
estireno	 (100,0 %)	1880	24
1,4-ciclohexadieno	 (100,0 %)	1948	23
1,5-ciclooctadieno	 +  (88,8 %)* (11,2 %)*	2046	24
2-ciclohexen-1-ona	 (100,0 %)	1206	48

* Esses valores são aproximados pois foram obtidos pela relação de áreas entre os picos fornecidos pelos cromatogramas, não correspondendo a porcentagem exata.

Com relação aos produtos formados nessas reações, novamente com exceção do 1-hexino e o 1,5-ciclooctadieno, todos formaram os produtos de hidrogenação esperados. As justificativas para essas exceções são as mesmas do caso anterior com o catalisador Pd/ImS3-12.

Os valores de TOF são superiores aos apresentados pelo catalisador Pd/ImS3-12, pois nesse caso não existe a presença de água, o que facilita o acesso dos substratos à superfície do catalisador. Os valores de TOF também mostram uma relação entre os substratos um pouco diferente do apresentado para as NPs de Pd/ImS3-12. Para os

ciclodienos, novamente os valores são mais baixos, possivelmente devido à estabilização de dienos conjugados formados durante a reação. Entretanto a diferença de TOF entre dienos e monoenos é muito maior do que em água. Por exemplo, enquanto em água a velocidade de hidrogenação do ciclohexeno é 13% maior que o 1,4-ciclohexadieno, em alumina a diferença é de mais de 300 %. Uma provável explicação é que a solubilidade em água do 1,4-ciclohexadieno é maior do que a do ciclohexeno (**Tabela 4**), e assim o primeiro, apesar de intrinsecamente ser mais dificilmente hidrogenado, tem mais acesso à superfície do catalisador.

Tabela 4. Solubilidade em água e TOF para o 1,4-ciclohexadieno, estireno, ciclohexeno e 1-hexeno utilizando as NPs dispersas em água ou imobilizadas na alumina.

Substrato	Solubilidade ^a	TOF (Pd/ImS3-12)	TOF (Pd _{nano} /Al ₂ O ₃)
1,4-ciclohexadieno	0,08±0,01	477	1880
Estireno	0,025±0,006	503	4680
Ciclohexeno	0,016±0,003	540	5946
1-Hexeno	5,3±0,3	577	3906

^a Valores a 25°C expressos em g/100g; Fonte: NIST Standard Reference Database 106

Para o estireno, ciclohexeno e o 1-hexeno os resultados devem ser interpretados baseando-se em fatores geométricos e comparando-se a solubilidade dessas substâncias em água (**Tabela 4**). O ciclohexeno é o monoeno mais rapidamente hidrogenado na ausência de água (Pd_{nano}/Al₂O₃) pois é o que apresenta a dupla ligação menos impedida devido à restrição conformacional da estrutura cíclica. Entretanto, em água o 1-hexeno é hidrogenado mais rapidamente uma vez que sua solubilidade é cerca de 300 vezes maior que a do ciclohexeno, sendo o mais lento na alumina uma vez que a restrição geométrica provida pela mobilidade da cadeia alquílica acaba dificultado a adsorção na superfície do catalisador.

A hidrogenação do estireno apresenta uma velocidade menor que o ciclohexeno tanto em água como na alumina uma vez que a dupla é estabilizada devido ao sistema conjugado. Entretanto a diferença de TOF é maior em alumina do que em água uma vez que o estireno é mais solúvel em água compensando assim a maior estabilidade de sua dupla ligação.

Um caso interessante é a 2-ciclohexen-1-ona. Por ser miscível com água, apresenta uma velocidade de reação superior à do ciclohexeno quando o catalisador é o sistema água/Pd/ImS3-12. Entretanto, em alumina a velocidade é consideravelmente menor, provavelmente devido à conjugação da dupla C=C com a carbonila tornando-a menos susceptível á hidrogenação.

4.7.3. Catalisador comercial Pd/C

Uma vez realizadas todas as reações para os dois catalisadores preparados, foram realizadas reações com o catalisador comercial Pd/C para fins comparativos.

Para esse catalisador não foi realizada a etapa de ativação. Essa medida foi tomada por segurança, uma vez que ao final da ativação ocorriam pequenas faíscas e explosões dentro do reator quando era necessário reabri-lo para a adição do substrato orgânico. Essas pequenas explosões além de danificar o catalisador também poderiam causar outros acidentes mais sérios uma vez que o gás de trabalho é H_{2(g)}, e este é inflamável.

Sendo assim as reações foram realizadas com a adição do catalisador seguida da adição do substrato e logo em seguida era iniciado o processo de hidrogenação.

Uma vez iniciada, como nos outros casos, era necessário uma forte agitação para que houvesse a difusão do H_{2(g)} na fase orgânica. No caso desse catalisador por se tratar de um sólido muito fino e leve, o mesmo, após certo tempo, depositava-se nas paredes do tubo de ensaio ficando em menor contato com os substratos líquidos.

Após o término de cada uma das reações foi observada a deposição do catalisador no fundo do tubo, e então após centrifugação era possível retirar a fase orgânica para análise. Esse processo de remoção da fase orgânica era muito dificultado devido ao fato do catalisador se dispersar muito facilmente no meio, necessitando novas centrifugações para conseguir um produto livre do catalisador.

O acompanhamento dessas reações também foi feito por diminuição da pressão de H_{2(g)}. As curvas obtidas para as reações encontram-se na **Figura 26**, e os resultados obtidos por cromatografia gasosa e espectrometria de massas encontram-se na **Tabela 5**.

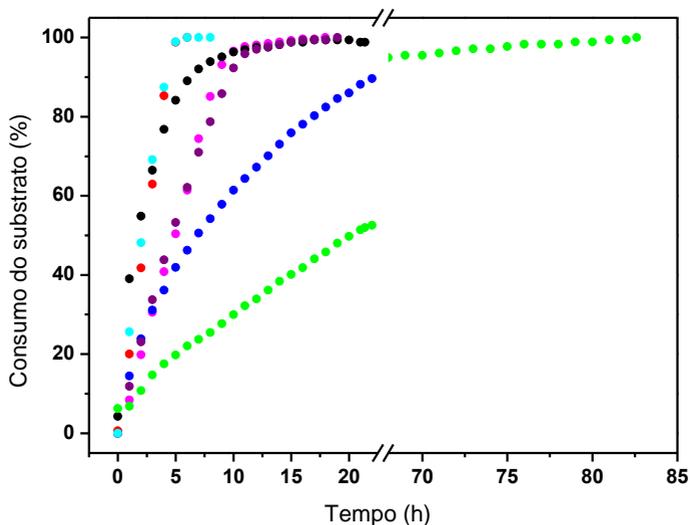
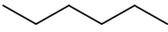
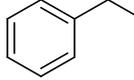
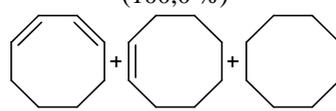
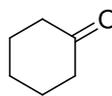


Figura 26. Consumo do reagente por tempo de reação para as hidrogenações de olefinas utilizando o catalisador Pd/C. Sendo: (●) 1-hexeno, (●) 1-hexino, (●) ciclohexeno, (●) estireno, (●) 1,4-ciclohexadieno, (●) 1,5-ciclooctadieno e (●) 2-ciclohexen-1-ona.

Analisando os resultados para o catalisador comercial Pd/C pode-se ver que as curvas cinéticas que não apresentam comportamento característico de ordem zero são para o 1-hexeno e o 1,5-ciclooctadieno, tal qual observado para o Pd/ImS3-12 e Pd_{nano}/Al₂O₃. Da mesma forma, o 1-hexeno forma uma série de oligômeros enquanto que o 1,5-ciclooctadieno após 85 horas de reação leva à formação de ciclooctano (1,3%) e cicloocteno (80,5%), além da presença do material de partida (8,1%) e 1,3-ciclooctadieno (10,1%), que é derivado da isomerização da dupla.

Tabela 5. Resultados de GC/MS das reações de hidrogenação de olefinas utilizando o catalisador Pd/C.

Substrato	Produtos	TOF (h ⁻¹)	Tempo (h)
1-hexeno	 (100,0 %)	1679	22
1-hexino	Mistura variada de oligômeros C12	3938	6
ciclohexeno	 (100,0 %)	4899	8
estireno	 (100,0 %)	3033	11
1,4-ciclohexadieno	 (100,0 %)	1342	24
1,5-ciclooctadieno	 (10,1 %) ^a (80,5 %) ^a (1,3 %) ^a	1756	19
2-ciclohexen-1-ona	 (100,0 %)	460	83

^aEsses valores são aproximados pois foram obtidos pela relação de áreas entre os picos fornecidos pelos cromatogramas, não correspondendo a porcentagem exata.

Através dos valores apresentados nas **Tabelas 3 e 5**, pode-se observar que exceto para o 1,4-ciclohexadieno o Pd_{nano}/Al₂O₃ exibe uma atividade catalítica maior se comparado ao Pd/C. Essa diferença está diretamente relacionada ao melhor controle na síntese e imobilização das NPs na alumina, possuindo assim uma maior área superficial do metal, o que não é observado para o Pd/C. Atividade catalíticas maiores para Pd em Al₂O₃ em relação ao Pd/C já foram evidenciadas e reportadas por Grau e col,⁵² em reações de hidrogenação, isomerização e

desidrogenação do limoneno e derivados. Entretanto, comparar os dois catalisadores, Pd_{nano}/Al₂O₃ e Pd/C, com base apenas em fatores ligados à forma e dispersão metálica pode não ser suficiente uma vez que variáveis como área superficial e hidrofiliicidade do suporte,⁵³ além de interações eletrônicas metal-suporte⁵⁴, influenciam a atividade catalítica global do catalisador.

Comparando os valores das **Tabelas 2 e 5**, Pd/ImS3-12 e Pd/C, respectivamente, observa-se uma diferença entre os TOF obtidos, sendo valores maiores para o Pd/C. Isso justifica-se, como citado anteriormente, devido a difusão dos substratos na fase aquosa, no caso das NPs, acarretando em velocidades menores de hidrogenação. Além disso, em água a superfície do paládio está coberta pelo detergente, o qual atua como uma barreira difusional, o que pode dificultar a aproximação dos substratos. Entretanto, uma vez suportadas em Al₂O₃, as NPs de Pd/ImS3-12 mostraram-se mais eficientes para a maioria dos substratos.

O valor de TOF do 1,4-ciclohexadieno mostrou-se relativamente alto em relação aos demais, e isso vai contra o esperado, uma vez que ciclodienos não conjugados possuem baixa adsorção na superfície do paládio, proporcionando velocidades menores.⁵⁵ Os demais alcenos apresentaram ordem de reatividade semelhante na redução com Pd_{nano}/Al₂O₃.

4.8. Reações de isomerização do 1-hexeno

Dentre os substratos utilizados nesse trabalho o 1-hexeno apresenta as características necessárias para a utilização no processo SHOP, pois pode ser convertido em alcenos internos. Sendo assim foi investigado o comportamento cinético desse substrato frente aos dois catalisadores propostos, Pd/ImS3-12 e Pd_{nano}/Al₂O₃, e frente ao catalisador comercial Pd/C, afim de comparar os resultados.

Dessa vez o foco do experimento foi analisar os isômeros formados durante a reação de hidrogenação, diferentemente do estudo anterior onde o acompanhamento era apenas do consumo do 1-hexeno.

Antes de realizar as reações foi necessária a construção de curvas de calibração (**Figura 27**) para todos os compostos envolvidos, sendo que os compostos *cis*-3-hexeno e *trans*-3-hexeno foram tratados como uma mistura uma vez que possuem mesmo tempo de retenção e mesma fragmentação (**Anexos K**), sendo difícil distinguí-los.

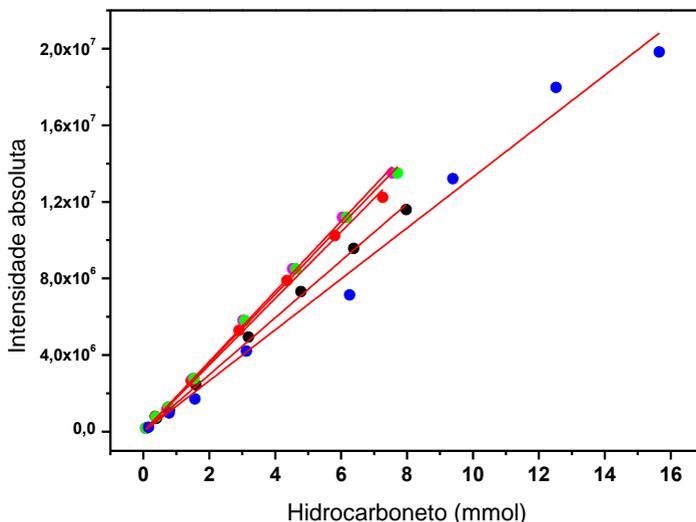


Figura 27. Curvas analíticas para os hidrocarbonetos envolvidos na reação de isomerização do 1-hexeno, sendo: (●) 1-hexeno, (●) *cis*-2-hexeno, (●) *trans*-2-hexeno, (●) *cis/trans*-3-hexeno e (●) hexano.

4.8.1. Isomerização do 1-hexeno na presença do catalisador Pd/ImS3-12

As primeiras reações foram feitas com a dispersão de NPs de Pd/ImS3-12, sendo necessária a etapa de ativação apenas no primeiro uso, uma vez que os demais usos foram feitos em seguida e o catalisador não ficou exposto a condições externas por muito tempo.

A reação teve início com a agitação da mistura reacional, que apresentou as mesmas características das reações de hidrogenação realizadas anteriormente, uma mistura de aparência cinzenta. Os dados uma vez coletados e tratados foram organizados em 3 gráficos, um para cada uso do catalisador.

Pode-se observar pelos gráficos da **Figura 28** que o catalisador apresenta uma seletividade maior para a formação do *trans*-2-hexeno em relação aos demais isômeros e o hexano. Essa seletividade ao *trans*-2-hexeno em relação aos demais está possivelmente relacionada a fatores termodinâmicos, a adsorção dos substratos no catalisador, e o outro está relacionado à efeitos de solvente, por se tratar de uma catálise bifásica líquido-líquido, e o estabilizante das NPs.

É necessário que o 1-hexeno chegue a superfície da NPs e seja hidrogenado a hexano ou isomerizado à 2-hexeno, e este uma vez formado gera uma competição com o 1-hexeno para adsorver novamente à superfície do catalisador. Sendo assim há uma pequena formação dos isômeros *cis/trans*-3-hexeno. O isômero *trans*-2-hexeno é termodinamicamente mais estável que o *cis*-2-hexeno,³⁰ por isso a forma *trans* é produzida majoritariamente.

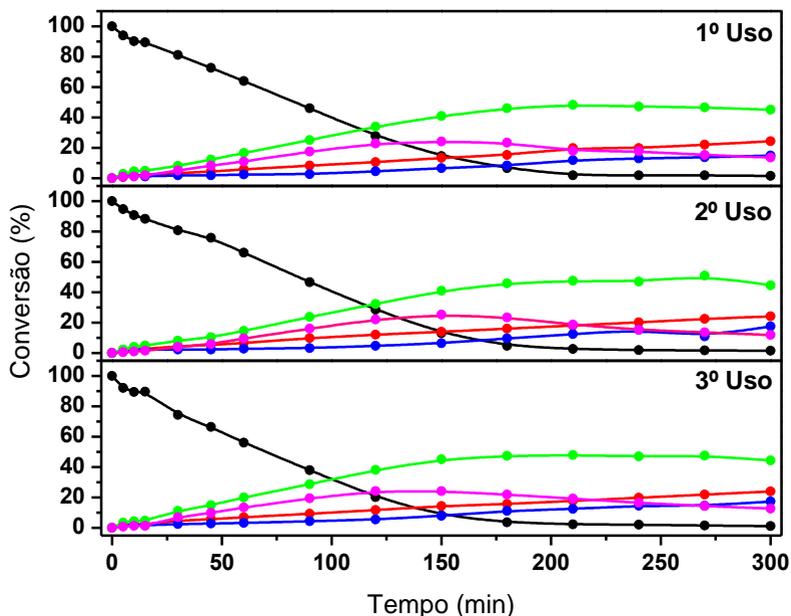


Figura 28. Cinéticas das reações com 1-hexeno utilizando como catalisador a dispersão de NPs de Pd/ImS3-12 para os 3 usos, sendo: (●) 1-hexeno, (●) *cis*-2-hexeno, (●) *trans*-2-hexeno, (●) *cis/trans*-3-hexeno e (●) hexano.

Nota-se também que conforme o catalisador é reutilizado ele mantém tanto a atividade catalítica quanto a seletividade na formação dos isômeros, sendo que esta formação é superior à formação de hexano, produto de hidrogenação.

4.8.2. Isomerização do 1-hexeno na presença do catalisador suportado Pd_{nano}/Al_2O_3

Para a utilização desse catalisador também foi necessária a ativação apenas antes do primeiro uso. Os resultados obtidos para as NPs suportadas em alumina encontram-se nos gráficos da **Figura 29**.

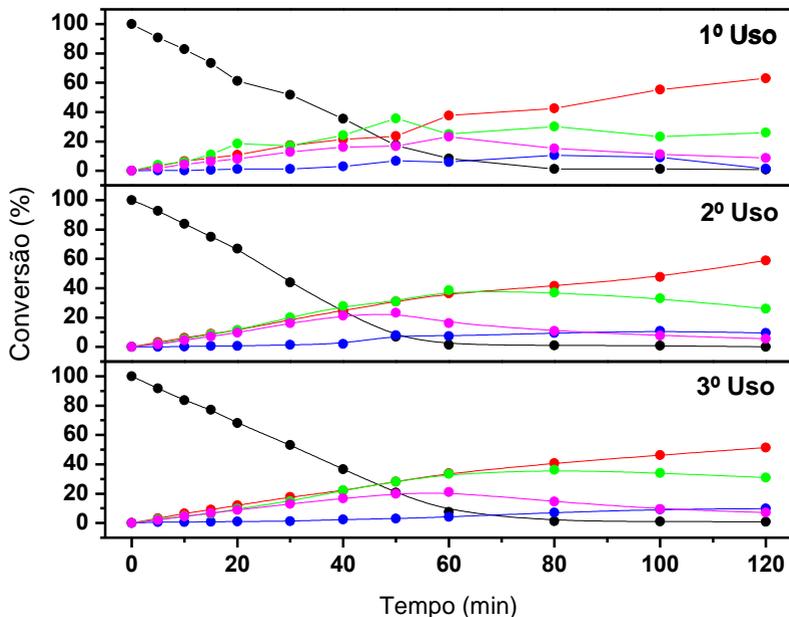


Figura 29. Cinéticas das reações com 1-hexeno utilizando como catalisador Pd_{nano}/Al_2O_3 para os 3 usos, sendo: (●) 1-hexeno, (●) *cis*-2-hexeno, (●) *trans*-2-hexeno, (●) *cis/trans*-3-hexeno e (●) hexano.

Conforme pode ser vista nos gráficos acima, as NPs suportadas em alumina são menos seletivas à formação dos isômeros e mais seletivas à hidrogenação que as não suportadas. Nota-se também que a atividade e seletividade são mantidas constantes conforme o catalisador é reutilizado, da mesma forma que o Pd/ImS3-12.

A vantagem desse catalisador em relação ao anterior é que a facilidade no manuseio é superior, pois trata-se de um sólido denso que facilmente é separado da fase orgânica sem perdas consideráveis de material. O tratamento entre uma reação e outra é a remoção da fase orgânica seguida de evaporação para a secagem do catalisador.

4.8.3. Isomerização do 1-hexeno na presença do catalisador comercial Pd/C

Para a utilização desse catalisador não foi realizada a etapa de ativação do catalisador, pelos mesmos motivos já mencionados nas reações de hidrogenação, segurança. Os resultados obtidos encontram-se nos gráficos da **Figura 30**.

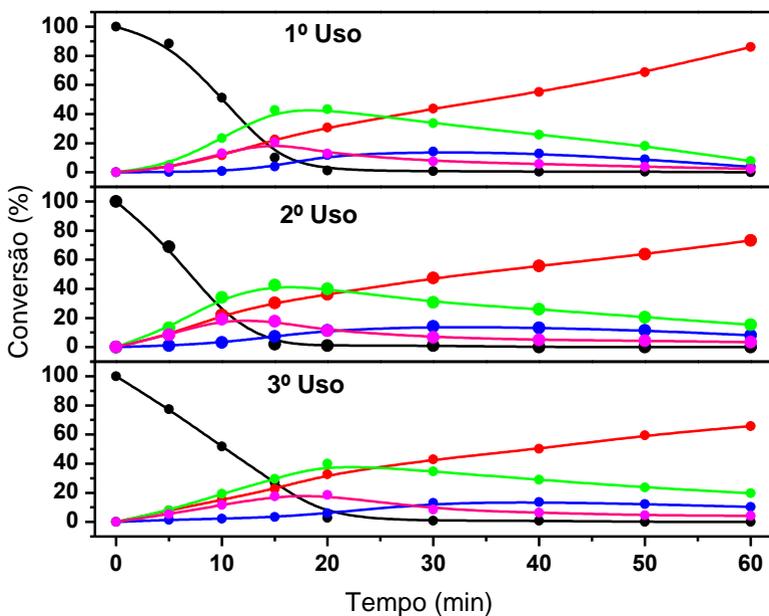


Figura 30. Cinéticas das reações com 1-hexeno utilizando como catalisador Pd/C para os 3 usos, sendo: (●) 1-hexeno, (●) *cis*-2-hexeno, (●) *trans*-2-hexeno, (●) *cis/trans*-3-hexeno e (●) hexano.

Diferentemente do catalisador Pd/ImS3-12, o comercial Pd/C não apresentou grande seletividade para a formação dos isômeros, e sim para a formação do produto hidrogenado. Observa-se, também, que conforme ele é reutilizado a atividade catalítica decresce, com verificado, por exemplo, pela linha vermelha na **Figura 35**, onde a quantidade de hexano decaiu de 85,50 % no primeiro uso para 72,50 % no segundo e 64,10 % no terceiro uso.

É importante ressaltar que esse catalisador foi o que mais teve perdas entre uma utilização e outra, pois além de aderir fortemente às

paredes do reator, também foi perdido durante a retirada da fase orgânica, uma vez que é muito fino e pouco denso.

Para comparar os resultados de hidrogenação/isomerização do 1-hexeno na presença dos três catalisadores, foram preparadas duas tabelas, uma delas considerando a seletividade máxima aos isômeros em 90 % de conversão do 1-hexeno (**Tabela 6**) e outra considerando em que conversão de 1-hexeno há uma quantidade máxima de isômeros obtidos (**Tabela 7**).

Tabela 6. Seletividade aos isômeros *cis/trans*-2-hexeno e *cis/trans*-3-hexeno em uma conversão de 1-hexeno de aproximadamente 90%.

Ciclos	Pd/ImS3-12 ^(a)	Pd _{nano} /Al ₂ O ₃ ^(b)	Pd/C ^(c)
	Seletividade (%)	Seletividade (%)	Seletividade (%)
1º uso	89,12	59,10	75,11
2º uso	84,42	58,23	71,34
3º uso	85,00	58,86	67,40

Todos os testes catalíticos foram conduzidos com razão substrato/catalisador de (a) 21400:1, (b) de 33970:1 e (c) de 23460:1; PH₂ = 2 bar, T = 35 °C e 1500 rpm.

A **Tabela 6** mostra que o catalisador Pd/ImS3-12, conforme já discutido, possui uma seletividade maior aos isômeros formados em relação aos demais catalisadores.

Tabela 7. Seletividade máxima aos isômeros *cis/trans*-2-hexeno e *cis/trans*-3-hexeno em função da conversão de 1-hexeno.

Ciclos	Pd/ImS3-12 ^(a)	
	Seletividade máxima (%)	Conversão (%)
1º uso	91,06	51,46
2º uso	83,77	72,46
3º uso	85,54	63,32
Ciclos	Pd _{nano} /Al ₂ O ₃ ^(b)	
	Seletividade máxima (%)	Conversão (%)
1º uso	72,01	38,79
2º uso	67,31	76,02
3º uso	65,25	63,41
Ciclos	Pd/C ^(c)	
	Seletividade máxima (%)	Conversão (%)
1º uso	77,23	50,21
2º uso	73,65	32,23
3º uso	69,86	49,46

Todos os testes catalíticos foram conduzidos com razão substrato/catalisador de (a) 21400:1, (b) de 33970:1 e (c) de 23460:1; P_{H₂} = 2 bar, T = 35 °C e 1500 rpm.

A **Tabela 7** mostra que para o catalisador Pd/ImS3-12 numa média de 62 % de conversão de 1-hexeno, produz em torno de 87 % de isômeros na mistura reacional. Esse valor é superior ao obtido para o Pd_{nano}/Al₂O₃, que numa conversão média de 59 % de 1-hexeno forma cerca de 68 % de isômeros. Já para o Pd/C numa conversão média de 44 % de 1-hexeno, tem-se 74 % de isomerização.

Esses resultados indicam que o sistema aquoso é o ideal para promover a maior fração de produto de isomerização. O motivo principal deve ser a menor solubilidade do 2-hexeno em comparação à do 1-hexeno em água. No caso do 2-hexeno, o valor reportado é de 0,0067 g/100g,[†] enquanto que para o 1-hexeno é de 5,3g/100g. Dessa forma, uma vez formados, os isômeros do 2-hexeno tem maior dificuldade para difundir para a superfície do paládio para serem hidrogenados.

5. CONCLUSÃO

O trabalho apresentou a síntese de dois catalisadores baseados em NPs de Pd, um deles utilizando Pd estabilizado pelo surfactante dipolar iônico derivado do anel imidazolio propanossulfonato (ImS3-12), e o outro um catalisador sólido, a alumina, com as NPs de Pd suportadas.

A técnica de EDXRF utilizada para a quantificação de paládio no catalisador Pd/ImS-12 mostrou ótima coerência com os resultados encontrados para FAAS, $2,87 \text{ mmol L}^{-1}$, bem como a vantagem de tratar-se de uma análise não destrutiva, permitindo posteriormente o uso da amostra para outras finalidades.

A dispersão de NPs de Pd/ImS3-12 apresentou partículas com diâmetro médio de $2,9 \pm 0,3 \text{ nm}$, predominantemente circulares e bem dispersas. Apresentara maior seletividade para alcenos monoinsaturados à ciclodienos, e atividade catalítica muito semelhante para todos os alcenos propostos.

Uma vez suportadas em alumina essas NPs, de concentração 0,186 % (m/m), apresentaram alta atividade catalítica, cerca de 4 vezes ou mais se comparadas à dispersão Pd/ImS3-12 e em torno de duas vezes maior que o Pd/C comercial. Os TOF apresentados também indicam seletividade para alcenos monoinsaturados, com destaque para os de menor impedimento estérico, 1-hexeno, ciclohexeno e estireno.

Ambos os catalisadores propostos, Pd/ImS3-12 e Pd_{nano}/Al₂O₃, apresentaram boa seletividade para a produção de alcenos internos na isomerização do 1-hexeno, e atividade catalítica e seletividade constantes durante os reusos. São muito mais úteis nesse tipo de reação se comparadas ao catalisador comercial Pd/C, uma vez que este perde atividade catalítica e seletividade com os usos posteriores.

Outro fator relevante para a catálise é o manuseio e praticidade dos catalisadores. Ambos são mais fáceis de trabalhar comparados ao comercial, pois são facilmente separados do meio reacional com pouca perda de catalisador e produto, contrário ao comercial que fica retido nas paredes do reator, causa contaminação da fase orgânica pela baixa densidade, além do risco de explosões.

6. PERSPECTIVAS

As perspectivas deste trabalhos são:

- Investigar os mecanismos de hidrogenação baseado nos resultados cinéticos obtidos e nas estrutura das olefinas utilizadas para ambos os catalisadores propostos, Pd/ImS3-12 e Pd_{nano}/Al₂O₃;
- Utilizar os catalisadores para hidrogenação de outras olefinas com diferentes estruturas e grupos funcionais;
- Variar condições reacionais como concentração, pressão e temperatura para maximizar a isomerização das olefinas;
- Utilizar NPs de Pd estabilizadas por outros surfactantes da mesma família do ImS3-12, no caso o ImS3-14 e ImS3-16, na hidrogenação e isomerização de olefinas;

7. REFERÊNCIAS

1. Leonhardt, U. Optical metamaterials - Invisibility cup. **Nat Photonics**, v. 1, n. 4, p. 207-208, 2007.
2. Wagner, F. E.; Haslbeck, S.; Stievano, L.; Calogero, S.; Pankhurst, Q. A.; Martinek, P. Before striking gold in gold-ruby glass. **Nature**, v. 407, n. 6805, p. 691-692, 2000.
3. Ferreira, H. S.; Rangel, M. D. Nanotechnology: General Aspects and Potential Applications in Catalysis. **Quim Nova**, v. 32, n. 7, p. 1860-1870, 2009.
4. Thompson, D. Michael Faraday's recognition of ruby gold: the birth of modern nanotechnology. **Gold Bull**, v. 40, n. 4, p. 267-269, 2007.
5. Blackman, J. A.; Binns, C., Introduction. In *Metallic Nanoparticles*, First ed.; Blackman, J. A., Ed. Elsevier: Amsterdam, 2009; pp 1-16.
6. Burda, C.; Chen, X. B.; Narayanan, R.; El-Sayed, M. A. Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes. **Chem Rev**, v. 105, n. 4, p. 1025-1102, 2005.
7. Mokari, T. Synthesis and characterization of hybrid nanostructures. **Nano Rev**, v. 2, 2011.
8. Sajanlal, P. R.; Sreepasad, T. S.; Samal, A. K.; Pradeep, T. Anisotropic nanomaterials: structure, growth, assembly, and functions. **Nano Rev**, v. 2, 2011.
9. Park, Y. K.; Kim, T. H.; Park, S. Designer composite materials fabricated from platinum and ruthenium nanoparticles. **J Mater Chem**, v. 20, n. 18, p. 3637-3641, 2010.
10. Peng, Z. M.; Yang, H. Designer platinum nanoparticles: Control of shape, composition in alloy, nanostructure and electrocatalytic property. **Nano Today**, v. 4, n. 2, p. 143-164, 2009.
11. An, K.; Somorjai, G. A. Size and Shape Control of Metal Nanoparticles for Reaction Selectivity in Catalysis. **Chemcatchem**, v. 4, n. 10, p. 1512-1524, 2012.
12. Somorjai, G. A.; Frei, H.; Park, J. Y. Advancing the Frontiers in Nanocatalysis, Biointerfaces, and Renewable Energy Conversion by Innovations of Surface Techniques. **J Am Chem Soc**, v. 131, n. 46, p. 16589-16605, 2009.

13. Dhas, N. A.; Raj, C. P.; Gedanken, A. Synthesis, characterization, and properties of metallic copper nanoparticles. **Chem Mater**, v. 10, n. 5, p. 1446-1452, 1998.
14. Huber, D. L. Synthesis, properties, and applications of iron nanoparticles. **Small**, v. 1, n. 5, p. 482-501, 2005.
15. Souza, B. S.; Leopoldino, E. C.; Tondo, D. W.; Dupont, J.; Nome, F. Imidazolium-Based Zwitterionic Surfactant: A New Amphiphilic Pd Nanoparticle Stabilizing Agent. **Langmuir**, v. 28, n. 1, p. 833-840, 2012.
16. Vasylyev, M. V.; Maayan, G.; Hovav, Y.; Haimov, A.; Neumann, R. Palladium nanoparticles stabilized by alkylated polyethyleneimine as aqueous biphasic catalysts for the chemoselective stereocontrolled hydrogenation of alkenes. **Org Lett**, v. 8, n. 24, p. 5445-5448, 2006.
17. Kim, K. S.; Demberelnyamba, D.; Lee, H. Size-selective synthesis of gold and platinum nanoparticles using novel thiol-functionalized ionic liquids. **Langmuir**, v. 20, n. 3, p. 556-560, 2004.
18. Ahmadi, T. S.; Wang, Z. L.; Henglein, A.; ElSayed, M. A. "Cubic" colloidal platinum nanoparticles. **Chem Mater**, v. 8, n. 6, p. 1161-8, 1996.
19. Boca, S.; Rugina, D.; Pinteá, A.; Barbu-Tudoran, L.; Astilean, S. Flower-shaped gold nanoparticles: synthesis, characterization and their application as SERS-active tags inside living cells. **Nanotechnology**, v. 22, n. 5, 2011.
20. Humphrey, S. M.; Grass, M. E.; Habas, S. E.; Niesz, K.; Somorjai, G. A.; Tilley, T. D. Rhodium nanoparticles from cluster seeds: Control of size and shape by precursor addition rate. **Nano Lett**, v. 7, n. 3, p. 785-790, 2007.
21. Belyakova, O. A.; Slovokhotov, Y. L. Structures of large transition metal clusters. **Russ Chem B+**, v. 52, n. 11, p. 2299-2327, 2003.
22. Murphy, C. J.; Sau, T. K.; Rogach, A. L., *Complex-shaped metal nanoparticles : bottom-up syntheses and applications*. Wiley-VCH: Weinheim, 2012; p xxiii, 558 p.
23. Roucoux, A.; Schulz, J.; Patin, H. Reduced transition metal colloids: A novel family of reusable catalysts? **Chem Rev**, v. 102, n. 10, p. 3757-3778, 2002.

24. Aiken, J. D.; Finke, R. G. A review of modern transition-metal nanoclusters: their synthesis, characterization, and applications in catalysis. **J Mol Catal a-Chem**, v. 145, n. 1-2, p. 1-44, 1999.
25. Yan, N.; Xiao, C. X.; Kou, Y. Transition metal nanoparticle catalysis in green solvents. **Coordin Chem Rev**, v. 254, n. 9-10, p. 1179-1218, 2010.
26. Souza, B. S.; Pinho, D. M. M.; Leopoldino, E. C.; Suarez, P. A. Z.; Nome, F. Selective partial biodiesel hydrogenation using highly active supported palladium nanoparticles in imidazolium-based ionic liquid. **Appl Catal a-Gen**, v. 433, p. 109-114, 2012.
27. Boudart, M. Turnover Rates in Heterogeneous Catalysis. **Chem Rev**, v. 95, n. 3, p. 661-666, 1995.
28. Sheldon, R. A.; Bekkum, H. v., *Fine chemicals through heterogenous catalysis*. Wiley-VCH: Weinheim ; New York, 2001; p xxv, 611 p.
29. Mertens, P. G. N.; Bulut, M.; Gevers, L. E. M.; Vankelecom, I. F. J.; Jacobs, P. A.; De Vos, D. E. Catalytic oxidation of 1,2-diols to alpha-hydroxy-carboxylates with stabilized gold nanocolloids combined with a membrane-based catalyst separation. **Catal Lett**, v. 102, n. 1-2, p. 57-61, 2005.
30. Clayden, J.; Greeves, N.; Warren, S. G., *Organic chemistry*. Oxford University Press: Oxford ; New York, 2001; p 1508 p.
31. Dalal, M. K.; Ram, R. N. Hydrogenation of 1-hexene using polymer supported Pd(II) complex catalyst. **Eur Polym J**, v. 33, n. 9, p. 1495-1498, 1997.
32. Davies, N. R. Palladium-Catalysed Olefin Isomerization. **Aust J Chem**, v. 17, n. 2, p. 212-&, 1964.
33. Mitkova, M.; Kurtev, K. Isomerization of 4-methyl-1-pentene and 1-hexene catalysed by macroporous ion exchange resin: A kinetic study. **J Chin Chem Soc-Taip**, v. 52, n. 6, p. 1185-1189, 2005.
34. Semagina, N.; Renken, A.; Kiwi-Minsker, L. Palladium nanoparticle size effect in 1-hexyne selective hydrogenation. **J Phys Chem C**, v. 111, n. 37, p. 13933-13937, 2007.
35. Hudlicky, M., *Reductions in organic chemistry*. 2nd ed.; American Chemical Society: Washington, DC, 1996; p xxvi, 429 p.

36. Bouriazos, A.; Ikonomakou, E.; Papadogianakis, G. Aqueous-phase catalytic hydrogenation of methyl esters of *Cynara cardunculus* alternative low-cost non-edible oil: A useful concept to resolve the food, fuel and environment issue of sustainable biodiesel. **Ind Crop Prod**, v. 52, p. 205-210, 2014.
37. Xi, X. L.; Liu, Y. L.; Shi, J.; Cao, S. K. Palladium complex of poly(4-vinylpyridine-co-acrylic acid) for homogeneous hydrogenation of aromatic nitro compounds. **J Mol Catal a-Chem**, v. 192, n. 1-2, p. 1-7, 2003.
38. Wu, L.; Li, B. L.; Huang, Y. Y.; Zhou, H. F.; He, Y. M.; Fan, Q. H. Phosphine dendrimer-stabilized palladium nanoparticles, a highly active and recyclable catalyst for the Suzuki-Miyaura reaction and hydrogenation. **Org Lett**, v. 8, n. 16, p. 3605-3608, 2006.
39. Niu, Y. H.; Yeung, L. K.; Crooks, R. M. Size-selective hydrogenation of olefins by dendrimer-encapsulated palladium nanoparticles. **J Am Chem Soc**, v. 123, n. 28, p. 6840-6846, 2001.
40. Yin, L. X.; Liebscher, J. Carbon-carbon coupling reactions catalyzed by heterogeneous palladium catalysts. **Chem Rev**, v. 107, n. 1, p. 133-173, 2007.
41. Gauthier, D.; Lindhardt, A. T.; Olsen, E. P. K.; Overgaard, J.; Skrydstrup, T. In Situ Generated Bulky Palladium Hydride Complexes as Catalysts for the Efficient Isomerization of Olefins. Selective Transformation of Terminal Alkenes to 2-Alkenes. **J Am Chem Soc**, v. 132, n. 23, p. 7998-8009, 2010.
42. Inoue, S.; Takaya, H.; Tani, K.; Otsuka, S.; Sato, T.; Noyori, R. Mechanism of the Asymmetric Isomerization of Allylamines to Enamines Catalyzed by 2,2'-Bis(Diphenylphosphino)-1,1'-Binaphthyl Rhodium Complexes. **J Am Chem Soc**, v. 112, n. 12, p. 4897-4905, 1990.
43. Keim, W. Oligomerization of Ethylene to alpha-Olefins: Discovery and Development of the Shell Higher Olefin Process (SHOP). **Angew Chem Int Edit**, v. 52, n. 48, p. 12492-12496, 2013.
44. Tondo, D. W.; Leopoldino, E. C.; Souza, B. S.; Micke, G. A.; Costa, A. C.; Fiedler, H. D.; Bunton, C. A.; Nome, F. Synthesis of a New Zwitterionic Surfactant Containing an Imidazolium Ring. Evaluating

- the Chameleon-like Behavior of Zwitterionic Micelles. **Langmuir**, v. 26, n. 20, p. 15754-15760, 2010.
45. Lan, S.; Guo, N.; Liu, L.; Wu, X. M.; Li, L. L.; Gan, S. C. Facile preparation of hierarchical hollow structure gamma alumina and a study of its adsorption capacity. **Appl Surf Sci**, v. 283, p. 1032-1040, 2013.
46. Fiedler, H. D.; Drinkel, E. E.; Orzechowicz, B.; Leopoldino, E. C.; Souza, F. D.; Almerindo, G. I.; Perdona, C.; Nomet, F. Simultaneous Nondestructive Analysis of Palladium, Rhodium, Platinum, and Gold Nanoparticles Using Energy Dispersive X-ray Fluorescence. **Anal Chem**, v. 85, n. 21, p. 10142-10148, 2013.
47. Shimamoto, T.; Chimori, M.; Sogawa, H.; Harada, Y.; Aoki, M.; Yamamoto, K. Cationic palladium-catalyzed hydrosilylative cross-coupling of alkynes with alkenes forming 4-silylated-1-butene frameworks. **Pure Appl Chem**, v. 80, n. 5, p. 1179-1185, 2008.
48. Júnior, M. A. C. **Síntese e Caracterização de Nanopartículas de Paládio Utilizando Óleos Vegetais como Agentes Estabilizantes**. 2013. 68 (Master). Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília.
49. Schmidt, A.; Schomacker, R. Kinetics of 1,5-cyclooctadiene hydrogenation on Pd/alpha-Al₂O₃. **Ind Eng Chem Res**, v. 46, n. 6, p. 1677-1681, 2007.
50. Favini, G.; Buemi, G.; Raimondi, M. Molecular Conformation of Cyclenes .I. Cyclohexene Cycloheptene Cis- and Trans-Cyclooctene Cis- and Trans-Cyclononene. **J Mol Struct**, v. 2, n. 2, p. 137-&, 1968.
51. Favini, G.; Rubino, C.; Todeschini, R. Molecular-Conformation of Cyclenes .6. Mindo-2¹ Study of 1,3-Cycloheptadiene, Cis-Cyclooctene and Trans-Cyclooctene. **J Mol Struct**, v. 41, n. 2, p. 305-313, 1977.
52. Grau, R. J.; Zgolicz, P. D.; Gutierrez, C.; Taher, H. A. Liquid phase hydrogenation, isomerization and dehydrogenation of limonene and derivatives with supported palladium catalysts. **J Mol Catal a-Chem**, v. 148, n. 1-2, p. 203-214, 1999.
53. Vleeming, J. H.; Kuster, B. F. M.; Marin, G. B. Effect of platinum particle size and catalyst support on the platinum catalyzed selective oxidation of carbohydrates. **Catal Lett**, v. 46, n. 3-4, p. 187-194, 1997.

54. Campbell, C. T. Catalyst-Support Interactions Electronic Perturbations. **Nat Chem**, v. 4, n. 8, p. 597-598, 2012.
55. Cervený, L. Palladium Catalysts in Hydrogenation Reactions. **Chem Eng Commun**, v. 83, p. 31-63, 1989.

ANEXO A

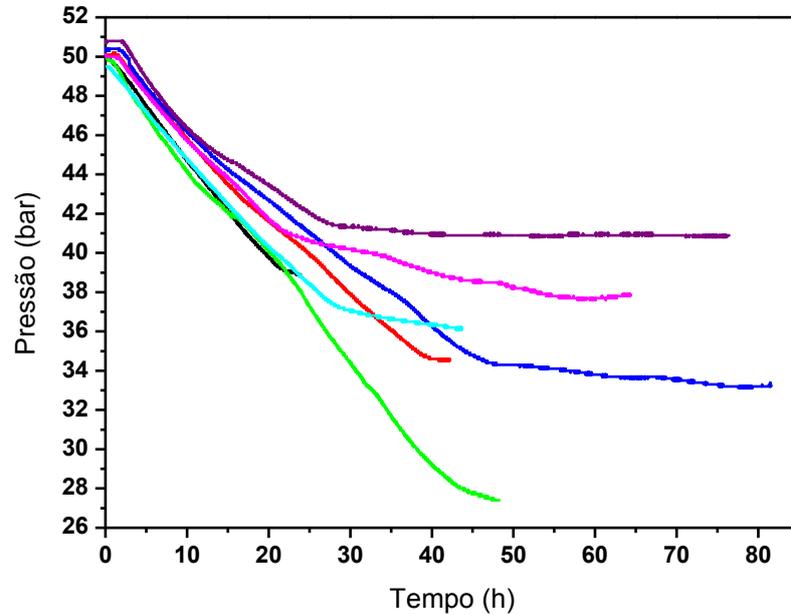


FIGURA 1. Reações de hidrogenação de olefinas utilizando o catalisador Pd/ImS3-12. Sendo: (●) 1-hexeno, (●) 1-hexino, (●) ciclohexeno, (●) estireno, (●) 1,4-ciclohexadieno, (●) 1,5-ciclooctadieno e (●) 2-ciclohexen-1-ona.

ANEXO B

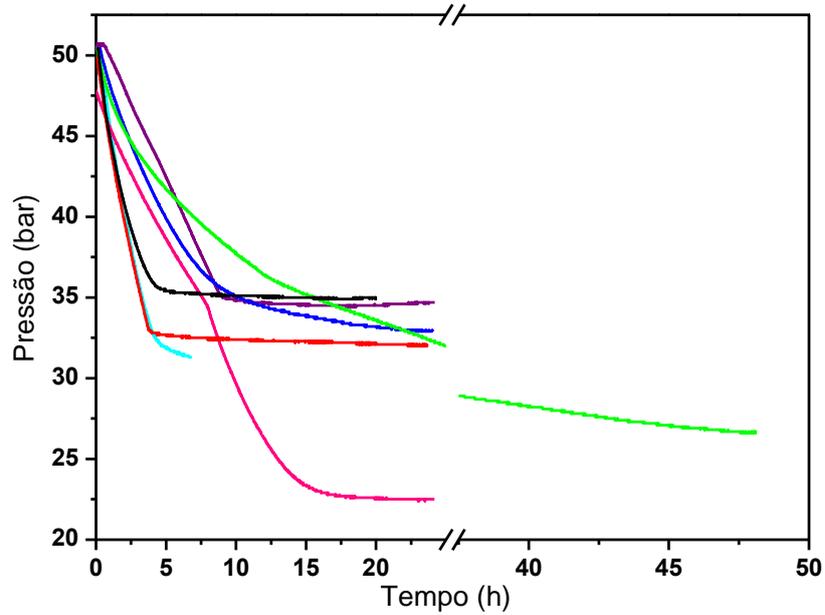


FIGURA 2. Reações de hidrogenação de olefinas utilizando o catalisador $\text{Pd}_{\text{nano}}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Sendo: (●) 1-hexeno, (●) 1-hexino, (●) ciclohexeno, (●) estireno, (●) 1,4-ciclohexadieno, (●) 1,5-ciclooctadieno e (●) 2-ciclohexen-1-ona.

ANEXO C

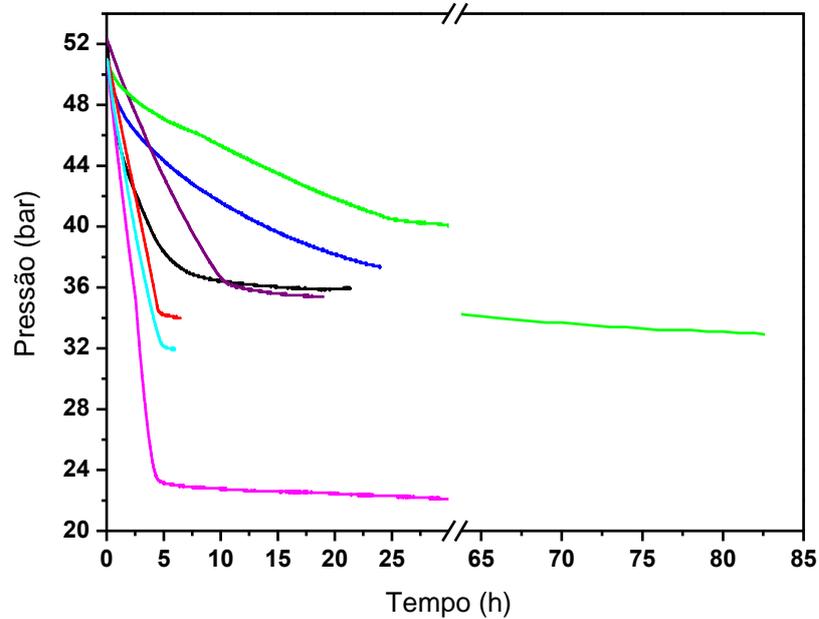


FIGURA 3. Reações de hidrogenação de olefinas utilizando o catalisador Pd/C. Sendo: (●) 1-hexeno, (●) 1-hexino, (●) ciclohexeno, (●) estireno, (●) 1,4-ciclohexadieno, (●) 1,5-ciclooctadieno e (●) 2-ciclohexen-1-ona.

ANEXO D

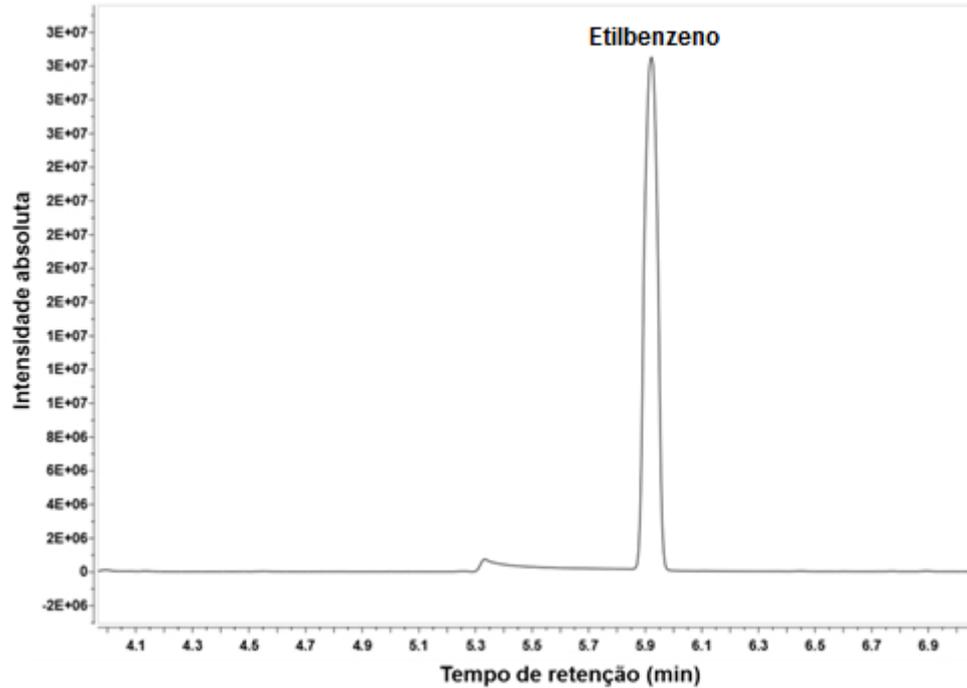


FIGURA 4. Cromatograma da reação de hidrogenação do estireno utilizando o catalisador Pd/ImS3-12.

ANEXO E

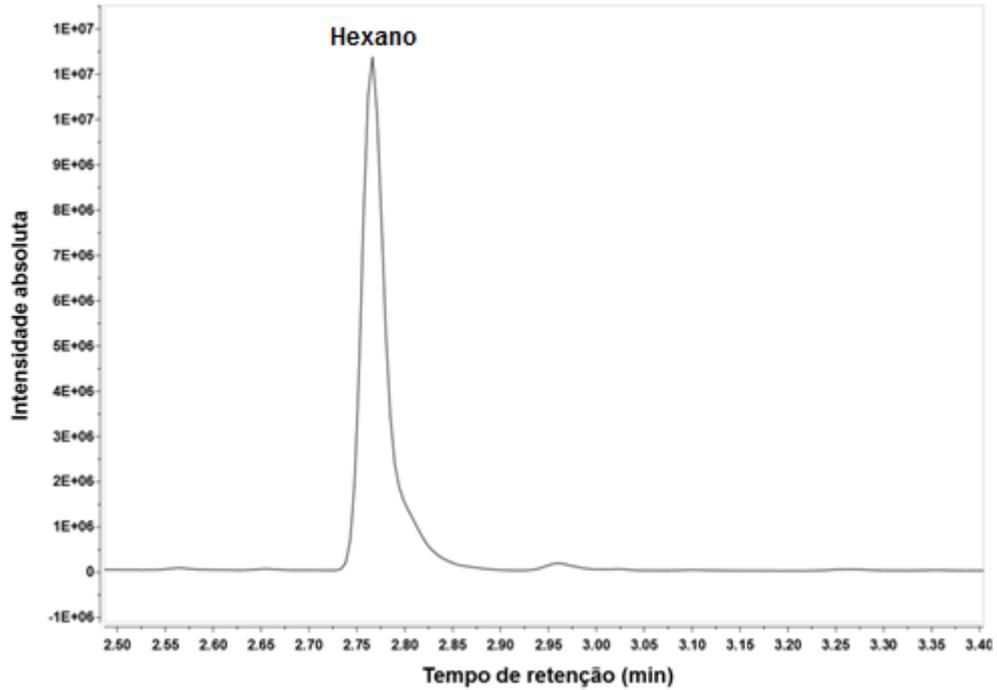


FIGURA 5. Cromatograma da reação de hidrogenação do 1-hexeno utilizando o catalisador $\text{Pd}_{\text{nano}}@ \text{Al}_2\text{O}_3$.

ANEXO F

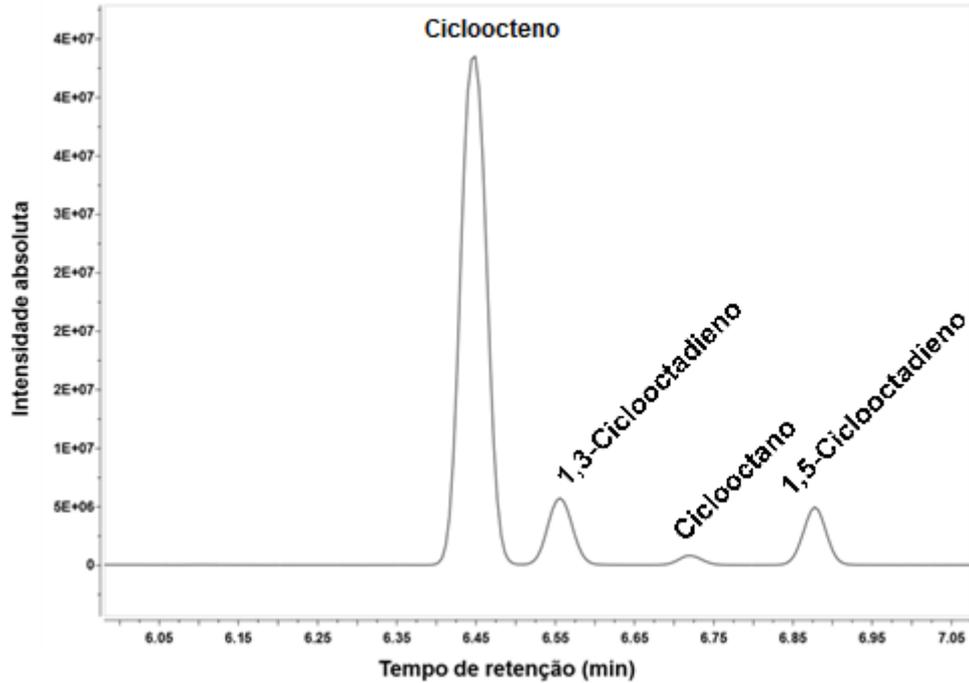


FIGURA 6. Cromatograma da reação de hidrogenação do 1,5-ciclooctadieno utilizando o catalisador Pd/C.

ANEXO G

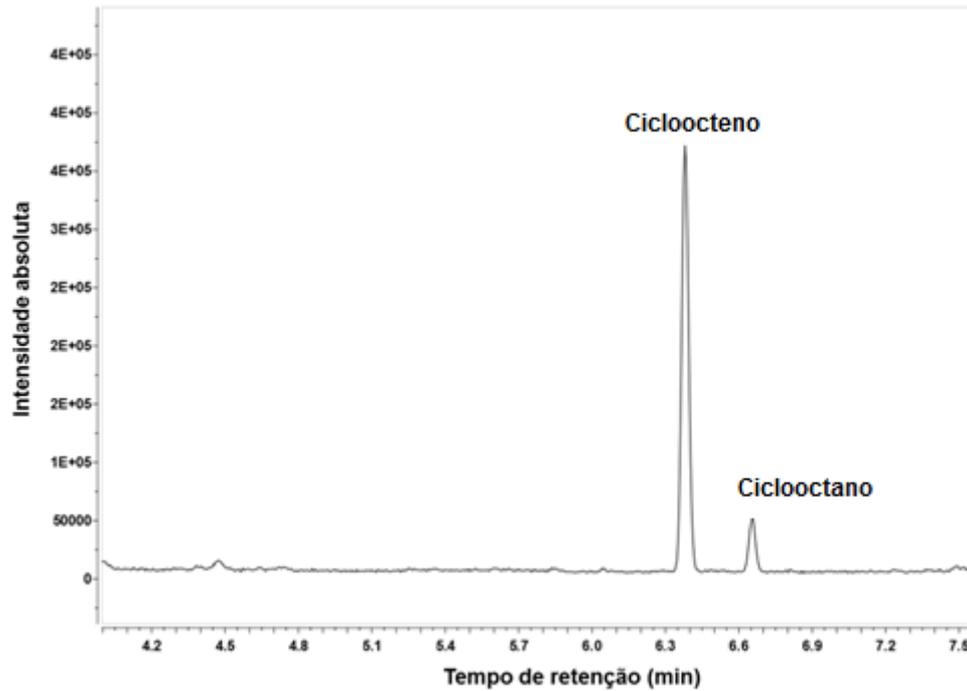


FIGURA 7. Cromatograma da reação de hidrogenação do 1,5-ciclooctadieno utilizando o catalisador Pd/ImS3-12.

ANEXO H

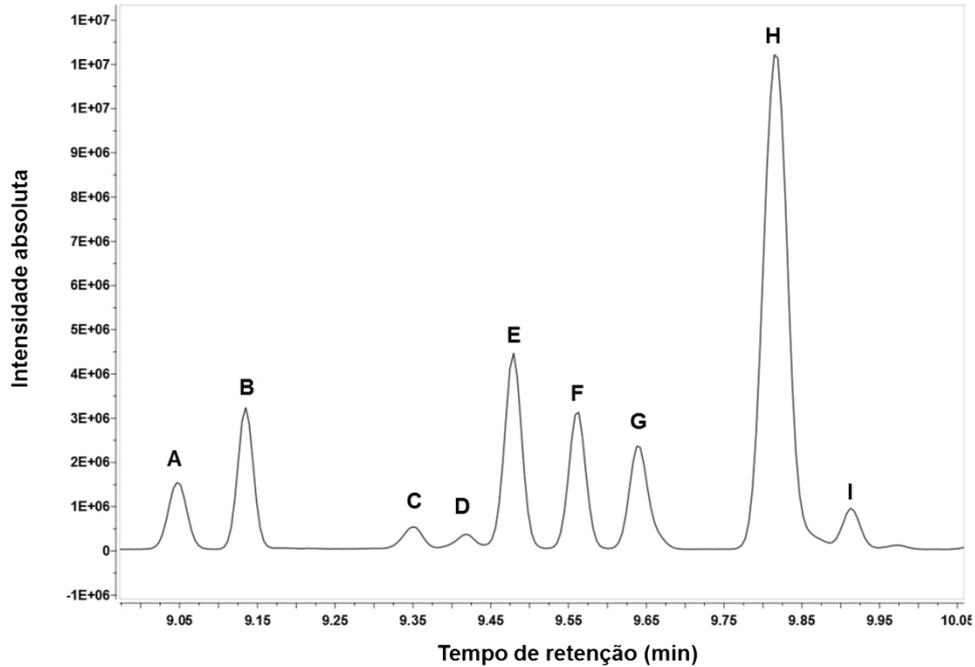


FIGURA 8. Cromatograma da reação de hidrogenação do 1-hexino utilizando o catalisador Pd/C. Onde: (A) 7-metil-5-undeceno; (B) 7-metil-5-undeceno; (C) 6-dodeceno; (D) 2,6-dimetildecano; (E) 5-metil-5-undeceno; (F) 5-metil-6-metilenodecano; (G) 5-metil-5-undeceno; (H) 6-dodeceno e (I) dodecano.

ANEXO I

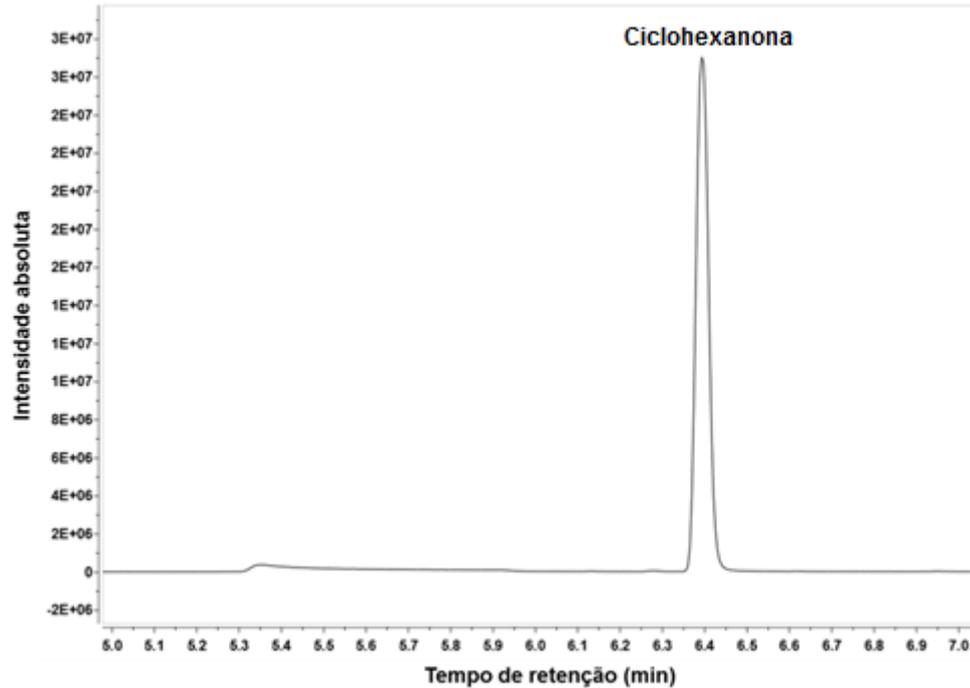


FIGURA 9. Cromatograma da reação de hidrogenação do 2-ciclohexen-1-ona utilizando o catalisador Pd_{nano}@Al₂O₃.

ANEXO J

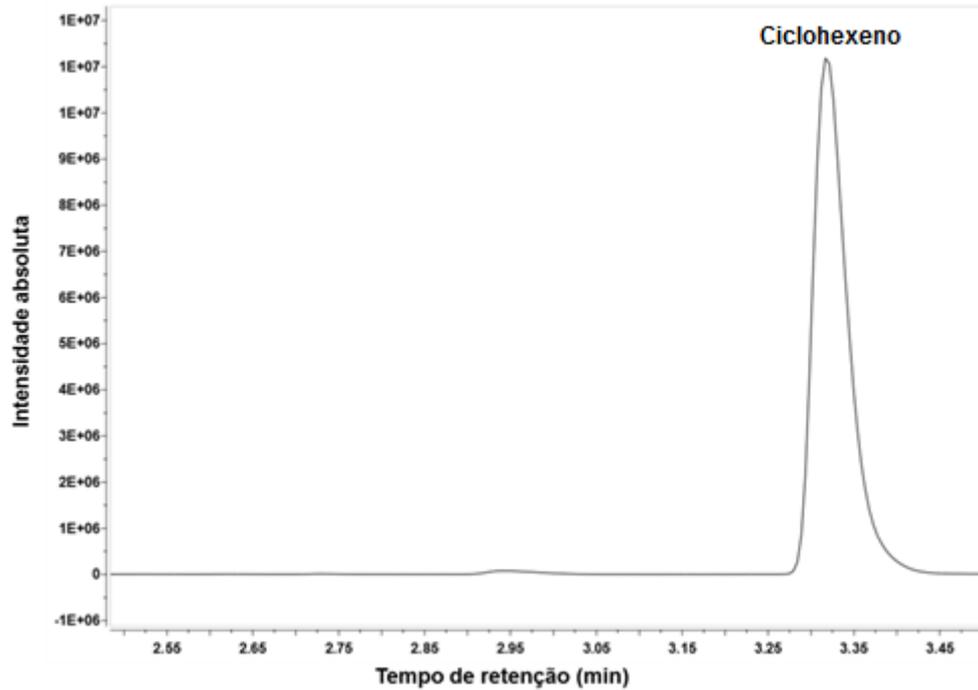


FIGURA 10. Cromatograma da reação de hidrogenação do ciclohexeno utilizando o catalisador $\text{Pd}_{\text{nano}}@Al_2O_3$.

ANEXO K

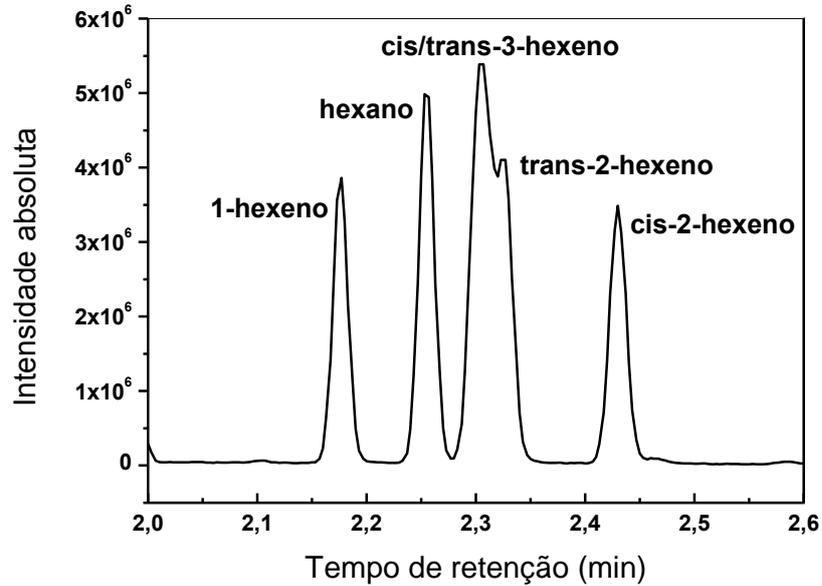


FIGURA 11. Cromatograma de uma mistura equimolar de todos os compostos envolvidos nas reações de isomerização do 1-hexeno.