

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**

**INSTITUTO DE QUÍMICA**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, ELETRÔNICAS E CATALÍTICAS  
DE NANOPARTÍCULAS DE PALÁDIO SUPORTADAS  
EM POLI(LÍQUIDOS IÔNICOS)**

***Nathália Marcolin Simon***

**Tese de Doutorado**

Porto Alegre, 2017.

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

NATHÁLIA MARCOLIN SIMON

**PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, ELETRÔNICAS E CATALÍTICAS  
DE NANOPARTÍCULAS DE PALÁDIO SUPOSTADAS  
EM POLI(LÍQUIDOS IÔNICOS)**

Tese apresentada como requisito  
parcial para a obtenção do grau de  
Doutor em Química.

Prof. Dr. Jairton Dupont  
Orientador

Prof. Dr. Jackson Damiani Scholten  
Coorientador

Porto Alegre, setembro de 2017.

Para Márcio Schneider, Neiva Simon e Amanda Simon

## AGRADECIMENTOS

Ao professor Jairton Dupont pela oportunidade de trabalhar em seu grupo de pesquisa.

Ao professor Jackson Scholten pela atenção durante a coorientação dessa tese.

Ao colega e amigo Leandro Luza, o rei da hidrogenação, por estar sempre disposto a ler/ouvir e responder as minhas infinitas dúvidas químicas, nos mais variados dias da semana e horários.

À colega e amiga Marcileia Zanatta, a rainha do RMN, por ser do jeito que ela é. Marci me ajudou, me inspirou e me incentivou nos últimos 5 anos.

Ao colega e amigo Gabriel Abarca, o rei do XPS, pelo auxílio na tese e no artigo, e pelos dias de aprendizado no Laboratório Nacional de Luz Síncroton.

Aos demais colegas do LAMOCA, que sempre estiveram dispostos a ajudar.

Ao professor David Mecerreyes pela atenção durante o breve período em que trabalhei em seu laboratório, e também pelo fornecimento do p(LI) que foi a base de toda essa tese.

Ao professor Josiel Domingos pelo auxílio no tratamento dos dados de cinética da hidrogenação.

À professora Juliana Pereira pelas análises de ICP-OES.

Ao professor Edilson Benvenuto pelas análises de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub>.

Ao professor Francisco dos Santos pelo auxílio nas análises de RMN.

Ao meu marido Márcio Schneider pela paciência.

À minha mãe Neiva Simon e minha dinda Ana Sílvia Simon. Sem elas eu não teria chegado até aqui.

Aos professores da banca examinadora.

À CAPES e ao CNPq pela bolsa concedida.

### **Artigos publicados durante o período de doutoramento**

Zanatta, M.; Girard, A. L.; Simon, N. M.; Ebeling, G.; Stassen, H. K.; Livotto, P. R.; dos Santos, F. P.; Dupont, J. The formation of imidazolium salt intimate (contact) ion pairs in solution. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2014**, 53 (47), 12817–12821.

Girard, A.-L.; Simon, N.; Zanatta, M.; Marmitt, S.; Goncalves, P.; Dupont, J. Insights on recyclable catalytic system composed of task-specific ionic liquids for the chemical fixation of carbon dioxide. *Green Chem.* **2014**, 16 (5), 2815–2825.

### **Artigo aceito durante o período de doutoramento**

Simon, N. M.; Zanatta, M.; dos Santos, F. P.; Corvo, M.; Cabrita, E.; Dupont, J. Carbon dioxide capture by aqueous ionic liquid solutions. *ChemSusChem* **2017** 10.1002/cssc.201701044.

### **Artigo submetido durante o período de doutoramento**

Simon, N. M.; Abarca, G.; Scholten, J. D.; Domingos, J. B.; Mecerreyes, D.; Bnevenutti, E. V.; Pereira, J. S. F.; Kellermann, K.; Dupont, J. Poly(ionic liquid)/Pd nanocomposites as highly performance catalytic active membranes. *J. Mater. Chem. A* **2017**.

## ÍNDICE GERAL

ÍNDICE DE FIGURAS .....	viii
ÍNDICE DE ESQUEMAS .....	xi
ÍNDICE DE TABELAS .....	xii
LISTA DE ABREVIATURAS.....	xiv
RESUMO.....	xvi
ABSTRACT.....	xvii
<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>2</b>
<b>2.1 Nanopartículas metálicas .....</b>	<b>2</b>
2.1.1 Métodos de obtenção.....	3
2.1.2 Procedimentos para estabilização.....	6
2.1.3 Aplicações .....	7
2.1.4 Reatividade catalítica .....	8
<b>2.2 Líquidos iônicos.....</b>	<b>9</b>
<b>2.3 Poli(líquidos iônicos).....</b>	<b>11</b>
2.3.1 Estratégias de síntese.....	12
2.3.2 Principais propriedades.....	13
2.3.3 Aplicações .....	14
<b>2.4 Reações de hidrogenação utilizando nanopartículas metálicas suportadas em polímeros, líquidos iônicos e poli(líquidos iônicos).....</b>	<b>18</b>
2.4.1 Dienos conjugados.....	18
2.4.2 Compostos carbonílicos $\alpha,\beta$ -insaturados .....	21
<b>3. OBJETIVOS.....</b>	<b>25</b>

<b>4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b> .....	26
<b>4.1 Considerações gerais</b> .....	26
<b>4.2 Síntese do bis(trifluorometanosulfonil)imidato de poli(dialildimetilamônio) (PY)</b> .....	27
<b>4.3 Síntese do bis(trifluorometanosulfonil)imidato de poli{[N-metil-N-etil-N,N-bis(2-hidroxietil)amônio]-co-[ diisocianato de isoforona]} (PU)</b> .....	28
<b>4.4 Síntese do bis(trifluorometanosulfonil)imidato de 1-butil-3-metilimidazólio (BMI·NTf<sub>2</sub>)</b> .....	30
<b>4.5 Preparo dos suportes</b> .....	31
<b>4.6 Preparo dos catalisadores</b> .....	31
<b>4.7 Reações de hidrogenação</b> .....	32
<b>4.8 Reações de reciclo do catalisador</b> .....	32
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	34
<b>5.1 Síntese e caracterização dos suportes contendo PY</b> .....	34
<b>5.2 Síntese e caracterização do suporte PU</b> .....	45
<b>5.3 Síntese e caracterização dos catalisadores p(LI)-Pd</b> .....	52
<b>5.4 Testes catalíticos</b> .....	61
5.4.1 Hidrogenação do 1,3-ciclohexadieno utilizando catalisadores p(LI)-Pd ..	62
5.4.2 Hidrogenação da 2-ciclohexen-1-ona utilizando catalisadores p(LI)-Pd..	68
5.4.3 Estudo cinético da hidrogenação da 2-ciclohexen-1-ona .....	70
5.4.4 Hidrogenação de substratos diversos utilizando o catalisador D-PYLI-Pd .....	78
<b>6. CONCLUSÕES</b> .....	81
<b>7. REFERÊNCIAS</b> .....	83
<b>8. ANEXOS</b> .....	91

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Representação do mecanismo de crescimento das MNPs. ....	3
Figura 2: Representação geral do equipamento usado para realização do <i>sputtering</i> e do princípio da ejeção do material particulado. ....	4
Figura 3: a) Esquema representativo da formação de filmes metálicos por <i>sputtering</i> . Evolução morfológica das MNPs b) no estágio de crescimento e c) no estágio de coalescência. ....	5
Figura 4: Exemplos encontrados na literatura para a) estabilização eletrostática e b) estabilização estérica. ....	7
Figura 5: Exemplos de cátions e ânions que podem compor um LI. ....	10
Figura 6: Estruturas básicas de LIs polimerizáveis (onde “P” representa a unidade polimerizada) e os respectivos exemplos já reportados na literatura. ....	11
Figura 7: Utilização do p(LI) bis(trifluorometilsulfonil)imidato de poli(dialildimetilamônio) (PY) em forma de membrana para estudos de permeabilidade de gases. ....	15
Figura 8: Exemplos de p(LIs) do tipo poliuretanos utilizados para captura de CO <sub>2</sub> e para catálise em reações de cicloadição de CO <sub>2</sub> a epóxidos. ....	15
Figura 9: Modos de adsorção da 2-ciclohexen-1-ona em superfícies metálicas, onde a) $\eta_1$ , b) $\eta_2$ e c) $\eta_4$ . ....	21
Figura 10: Aparência final dos suportes a) PY1, b) PY2 e c) PYLI. ....	35
Figura 11: Espectros de FT-IR dos suportes PY1, PY2 e PYLI. ....	36
Figura 12: Espectros de <sup>13</sup> C RMN CP-MAS dos suportes PY1, PY2 e PYLI. ....	38
Figura 13: Espectro exploratório de XPS dos suportes PY1, PY2 e PYLI. ....	39
Figura 14: Análises de XPS da região do N 1s para os suportes a) PY1 e b) PYLI. ....	40
Figura 15: Análises de XPS da região do C 1s para os suportes a) PY1 e b) PYLI. ....	41
Figura 16: Experimentos de adsorção-dessorção de N <sub>2</sub> nos suportes PY1, PY2 e PYLI. ....	42
Figura 17: Distribuição dos volumes de poros dos suportes PY1, PY2 e PYLI. ....	42



Figura 18: Imagens de MEV dos suportes a) PY1, b) PYLI, c) PY2 (500x de aumento) e d) PY2 (5000x de aumento). .....	43
Figura 19: Termogramas a) do p(LI) PY, b) do suporte PYLI e c) do LI BMI·NTf <sub>2</sub> . .....	44
Figura 20: Espectro de <sup>1</sup> H RMN do p(LI) PUBr. ....	47
Figura 21: Espectro de FT-IR do p(LI) PU. ....	48
Figura 22: Espectro exploratório de XPS do p(LI) PU. ....	49
Figura 23: Análises de XPS das regiões a) C 1s, b) N 1s e c) O 1s do suporte PU. . .	50
Figura 24: Termogramas a) do monômero EMDEA·Br e b) do p(LI) PU. ....	51
Figure 25: Imagens de MEV do suporte PU em diferentes regiões da amostra. ....	52
Figura 26: Imagens de MET e histograma dos catalisadores a) A-PY1-Pd, b) B-PY1-Pd, c) C-PY2-Pd, d) D-PYLI-Pd, e) E-PYLI-Pd e f) F-PU-Pd. ....	55
Figura 27: Análises de XPS dos catalisadores p(LI)-Pd: a) espectros exploratórios; e da região do Pd 3d para b) A-PY1-Pd, c) B-PY1-Pd, d) C-PY2-Pd, e) D-PYLI-Pd e f) F-PU-Pd. ....	58
Figura 28: Deslocamentos identificados em medidas de XPS na região do F 1s para catalisadores e seus respectivos suportes. ....	60
Figura 29: Representação proposta para os catalisadores p(LI)-Pd. ....	61
Figura 30: Imagens de MET obtidas a partir de uma alíquota do meio reacional após 8h de reação. ....	65
Figura 31: Imagens de MET obtidas a partir de alíquotas do meio reacional de reações com catalisador F-PU-Pd em a) etanol e b) DMSO. . ....	67
Figura 32: Reações de reciclo para a hidrogenação da 2-ciclohexen-1-ona utilizando o catalisador D-PYLI-Pd. ....	70
Figura 33: Velocidade inicial em função da concentração de 2-ciclohexen-1-ona para a reação de hidrogenação nas temperaturas de a) 20 °C; b) 40 °C; c) 60 °C; d) 70 °C e e) 80 °C. ....	71
Figura 34: Velocidade inicial em função da pressão de H <sub>2</sub> para a reação de hidrogenação da 2-ciclohexen-1-ona utilizando o catalisador D-PYLI-Pd. ....	72

Figura 35: Velocidade inicial da reação em função da adição de produto ciclohexanona para a hidrogenação da 2-ciclohexen-1-ona através do catalisador D-PYLI-Pd. ....	75
Figura 36: Gráfico de Arrhenius para a hidrogenação da 2-ciclohexen-1-ona através do catalisador D-PYLI-Pd. ....	77
Figura 37: Gráficos de Van't Hoff a) para a constante de equilíbrio da 2-ciclohexen-1-ona ( $K_1$ ) e b) para constante de equilíbrio do $H_2$ ( $K_2$ ) obtidas para a reação de hidrogenação desse substrato com o catalisador D-PYLI-Pd. ....	78

## ÍNDICE DE ESQUEMAS

Esquema 1: Exemplos da literatura para diferentes estratégias utilizadas na síntese de p(LIs). .....	12
Esquema 2: Resultados encontrados para a reação de hidrogenação do 1,3-butadieno utilizando PdNPs em BMI·BF <sub>4</sub> . .....	20
Esquema 3: Procedimento de preparação do compósito de p(LI) e PdNPs descrito por Zhang e colaboradores.....	22
Esquema 4: Reação de troca aniônica para formação de PY.....	34
Esquema 5: Síntese do monômero EMDEA·Br.....	46
Esquema 6: Síntese do p(LI) PUBr.....	46
Esquema 7: Troca aniônica para obtenção do p(LI) PU. ....	47
Esquema 8: Condições utilizadas na preparação dos catalisadores. ....	53
Esquema 9: Mecanismo proposto para desproporção do 1,3-ciclohexadieno. ....	62
Esquema 10: Mecanismo simplificado proposto para hidrogenação da 2-ciclohexen-1-ona utilizando catalisadores p(LI)-Pd. ....	73

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: P(LIs) utilizados para estabilização de MNPs e as respectivas aplicações para os compósitos formados. ....	17
Tabela 2: Resultados encontrados para hidrogenação do 1,3-ciclohexadieno utilizando RuNPs em BMI·NTf <sub>2</sub> .....	19
Tabela 3: Resultados encontrados para hidrogenação do 1,3-ciclooctadieno utilizando NPs monometálicas e bimetálicas em PVP/BMI·PF <sub>6</sub> .....	20
Tabela 4: Resultados da literatura para reações de hidrogenação da 2-ciclohexen-1-ona utilizando MNPs suportadas em polímeros, LI e p(LI).....	23
Tabela 5: Resultados da literatura para reações de hidrogenação do cinamaldeído utilizando MNPs suportadas em polímero, LI e p(LI). ....	24
Tabela 6: Dados de <sup>1</sup> H RMN para os p(LIs) PUBr e PU.....	29
Tabela 7: Dados de FT-IR dos suportes PY1, PY2 e PYLI.....	36
Tabela 8: Dados de <sup>13</sup> C RMN CP-MAS dos suportes PY1, PY2 e PYLI. ....	37
Tabela 9: Condições utilizadas na formação das PdNPs dos diferentes catalisadores p(LI)-Pd .....	54
Tabela 10: Bandas de XPS na região do Pd 3d observadas nos catalisadores p(LI)-Pd. ....	59
Tabela 11: Resultados obtidos para hidrogenação do 1,3-ciclohexadieno a partir da variação do solvente utilizado. ....	63
Tabela 12: Resultados obtidos para hidrogenação do 1,3-ciclohexadieno utilizando os catalisadores p(LI)-Pd .....	64
Tabela 13: Resultados obtidos para hidrogenação da 2-ciclohexen-1-ona utilizando os catalisadores p(LI)-Pd .....	69
Tabela 14: Modelo de Langmuir–Hinshelwood para hidrogenação da 2-ciclohexen-1-ona utilizando o catalisador D-PYLI-Pd.....	74
Tabela 15: Parâmetros cinéticos para hidrogenação da 2-ciclohexen-1-ona catalisada por D-PYLI-Pd em diferentes temperaturas. ....	76

Tabela 16: Hidrogenação de substratos diversos promovida pelo catalisador D-PYLI-Pd.  
..... 79

## LISTA DE ABREVIATURAS

AgNPs – Nanopartículas de prata

AIBN – Azobisisobutironitrila

BET – Brunauer, Emmett e Teller

BF<sub>4</sub> – Tetrafluorborato

BJH – Barret, Joyner e Halenda

BMI – 1-Butil-3-metilimidazólio

BZN – Benzeno

CG – Cromatografia gasosa

<sup>13</sup>CHD – 1,3-Ciclohexadieno

CHE – Ciclohexeno

CHN – 2-Ciclohexen-1-ona

CHN<sub>H</sub> – Ciclohexanona

CHN<sub>H-OL</sub> – Ciclohexanol

CHN<sub>OL</sub> – 2-Ciclohexen-1-ol

CID – Cinamaldeído

CID<sub>H</sub> – 3-Fenilpropanal

CID<sub>H-OL</sub> – 3-Fenilpropan-1-ol

CID<sub>OL</sub> – 3-Fenilprop-2-en-1-ol

CP/MAS – Polarização cruzada e rotação segundo o ângulo mágico, do inglês *cross polarization magic angle spinning*

COA – Ciclooctano

COD – 1,5-Ciclooctadieno

<sup>13</sup>COD – 1,3-Ciclooctadieno

COE – Cicloocteno

COT – Ciclooctatetraeno

CuNPs – Nanopartículas de cobre

DMF – Dimetilformamida

DMSO – Dimetilsulfóxido

FT-IR – Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier, do inglês *Fourier transform infrared spectroscopy*

ICP-OES – Espectrometria de emissão ótica com plasma, do inglês *inductively coupled plasma optical emission spectrometry*

LI – Líquido iônico

MET – Microscopia eletrônica de transmissão

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

MNPs – Nanopartículas metálicas

NiNPs – Nanopartículas metálicas de níquel

NPs – Nanopartículas

NTf<sub>2</sub> – Bis(trifluorometanosulfonil)imidato

PdNPs – Nanopartículas de paládio

PF<sub>6</sub> – Hexafluorofosfato

p(LI) – Poli(líquido iônico)

PtNPs – Nanopartículas de platina

PU – Bis(trifluorometanosulfonil)imidato de poli{[N-metil-N-etil-N,N-bis(2-hidroxietil)amônio]-co-[diisocianato de isoforona]}

PUBr – Brometo de poli{[N-metil-N-etil-N,N-bis(2-hidroxietil)amônio]-co-[diisocianato de isoforona]}

PVA – Poli(vinil álcool)

PVP – Poli(vinilpirrolidona)

PY – Bis(trifluorometanosulfonil)imidato de poli(dialildimetilamônio)

PYCl – cloreto de poli(dialildimetilamônio)

RMN – Ressonância magnética nuclear

RuNPs – Nanopartículas de rutênio

TGA – Análise termogravimétrica, do inglês *thermogravimetric analysis*

TOF – Frequência de rotação, do inglês *turnover frequency*

TON – Número de rotação, do inglês *turnover number*

XPS – Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-x, do inglês *x-ray photoelectron spectroscopy*

## RESUMO

Nessa investigação, poli(líquidos iônicos) (p(LIs)) dos tipos polipirrolidínio (PY) e poliuretano (PU) foram sintetizados e preparados em formato de pó e membrana. Esses materiais foram usados como suportes para nanopartículas de paládio (PdNPs) obtidas por *sputtering* e por redução química de Pd(OAc)<sub>2</sub>. Os compósitos, assim como os suportes, foram amplamente caracterizados por FT-IR, CP/MAS <sup>13</sup>C-NMR, MEV, isotermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub>, MET e XPS. Observou-se que PdNPs expostas e com distribuição regular de tamanho (3,2-3,8 nm) foram obtidas por *sputtering*. Em adição, o caráter metálico das NPs geradas por esse método pareceu dependente da estrutura do polycation presente no p(LI), sendo mais elevado para PY (Pd(0) = 87-100%) do que para PU (Pd(0) = 40%). Já o método químico de redução produziu NPs com apenas 15% de Pd(0), parcialmente cobertas por PY e duas vezes maiores do que as demais (6,6 nm). As propriedades catalíticas dos compósitos foram investigadas através da hidrogenação seletiva de compostos carbonílicos  $\alpha,\beta$ -insaturados e dienos. Verificou-se que a composição do suporte (com ou sem o líquido iônico (LI)) e a localização das PdNPs foram fatores decisivos na performance catalítica. O catalisador com a melhor atividade, aliada à estabilidade no meio reacional, foi o D-PYLI-Pd, formado por PdNPs obtidas por *sputtering* suportadas sobre uma mistura do p(LI) PY com o LI BMI-NTf<sub>2</sub>. Estudos cinéticos foram conduzidos usando 2-ciclohexen-1-ona (CHN) e D-PYLI-Pd e revelaram que a reação segue o mecanismo de Langmuir-Hinshelwood. Esse modelo propõe que a hidrogenação acontece através da adsorção do substrato, dissociação do H<sub>2</sub>, seguido da reação de superfície e dessorção do produto. As entalpias obtidas pelos gráficos de Van't Hoff mostraram que a adsorção da CHN na superfície do catalisador é um processo exotérmico (-8 kJ mol<sup>-1</sup>), enquanto a adsorção do H<sub>2</sub> ocorre por um processo endotérmico (11 kJ mol<sup>-1</sup>). Esse comportamento distinto justifica as duas tendências observadas para o gráfico de Arrhenius. Em adição, é consistente com a etapa determinante proposta para essa reação, em que a adsorção independente dos reagentes é seguida pela hidrogenação do intermediário  $\pi$ -alila na superfície do catalisador.



## ABSTRACT

In this investigation, poly(ionic liquids) (p(LIs)) type polypyrrolidinium (PY) and polyurethane (PU) were synthesized and prepared in powder and membrane shapes. These materials were used as supports for palladium nanoparticles (PdNPs) obtained by sputtering deposition and chemical reduction of Pd(OAc)<sub>2</sub>. The composites, as well as their respective supports, were widely characterized by FT-IR, CP/MAS <sup>13</sup>C-NMR, SEM, N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms, TEM and XPS. It was observed that sputtering deposition generated naked PdNPs with narrow size distribution (3,2-3,8 nm). In addition, the metallic character of the NPs is related to the structure of the polycation that composed the p(LI), being higher for PY (Pd(0) = 87-100%) than for PU (Pd(0) = 40%). At the same time, the chemical reduction method produced covered NPs with almost twice the average size (6,6 nm) and only 15% of Pd(0). The catalytic properties of the composites was investigated in the selective hydrogenation of  $\alpha,\beta$ -unsaturated carbonyl compounds and dienes. It was observed that the support composition (by ionic liquid (LI) addition or not) and NPs location are decisive on the catalytic performance. The catalyst with the best activity, allied to stability in the reaction medium, was D-PYLI-Pd, formed by PdNPs obtained by sputtering over a PY/BMI·NTf<sub>2</sub> mixture. A kinetic investigation was conducted using 2-cyclohexen-1-one (CHN) and D-PYLI-Pd, revealing that this reaction follows according the Langmuir-Hinshelwood mechanism. The reaction proceeds by substrate adsorption, H<sub>2</sub> dissociation, surface reaction and product desorption. Enthalpies obtaining by Van't Hoff plot showing that the adsorption of the CHN substrate on the surface of p(LI)-Pd catalyst is an exothermic process (-8 kJ.mol<sup>-1</sup>), whereas H<sub>2</sub> adsorption occurs by endothermic process (11 kJ.mol<sup>-1</sup>). This distinct behavior justify the two trends observed in the Arrhenius plot. In addition, it is consistent with the rate determining step proposed, in which the independent adsorption of reagents is followed by the hydrogenation of  $\pi$ -allyl intermediate on the catalyst surface.

## 1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, vêm crescendo o número de estudos relacionados às nanopartículas metálicas (MNPs). Esse interesse é resultado do admirável desempenho que elas apresentam em áreas de atuação diversas como biomedicina, eletrônica e catálise.<sup>1-3</sup>

As MNPs podem ser sintetizadas através do uso de métodos químicos clássicos de redução ou decomposição de um complexo metálico; ou preparadas por métodos físicos de bombardeamento como o *sputtering*. O *sputtering* consiste em aspergir um material na forma de átomos, transportando-o através do vácuo para um suporte onde se deposita.<sup>4</sup>

Quando utilizadas livres em solução, as MNPs de pequeno diâmetro (1-10 nm) tendem a formar aglomerados que podem resultar em queda na atividade catalítica e na seletividade da reação.<sup>5</sup> Para evitar esses problemas, diferentes formas de estabilização têm sido testadas como o uso de polioxoânions e surfactantes, além de polímeros e de LIs.<sup>5-8</sup> Os dois últimos são protagonistas de inúmeros exemplos bem-sucedidos relatados na literatura, motivando a investigação acerca da atuação de um material que pode combinar as principais propriedades de ambos: os poli(líquidos iônicos) (p(LIs)).<sup>9</sup>

São denominados p(LIs) os polieletrólitos que possuem uma espécie de LI em cada unidade repetida de monômero, conectada através de um esqueleto polimérico para formar uma macromolécula.<sup>10</sup> A literatura indica que poucos trabalhos empregam os p(LIs) como agentes estabilizantes de MNPs e a totalidade deles faz uso de métodos químicos para obtê-las.

Na presente investigação, dois p(LIs) quimicamente distintos foram sintetizados e preparados de maneira a obter materiais em formato de pó e de membrana. Um LI também foi empregado na composição de algumas membranas. Esses materiais serviram de suporte para PdNPs obtidas por *sputtering* e por redução de Pd(OAc)<sub>2</sub>. Os compósitos resultantes desses processos foram empregados como catalisadores em reações de hidrogenação seletiva de dienos e compostos carbonílicos  $\alpha,\beta$ -insaturados.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Nanopartículas metálicas

“O ouro é conhecido como um metal amarelo brilhante que não mancha, tem uma estrutura cúbica centrada na face, é não magnético e derrete a 1336 K. No entanto, uma pequena amostra do mesmo ouro é bastante diferente, desde que seja minúscula o suficiente: partículas de 10 nm absorvem a luz verde e, portanto, aparecem em vermelho. A temperatura de fusão diminui dramaticamente à medida que o tamanho diminui. Além disso, o ouro deixa de ser nobre e as nanopartículas de 2 a 3 nm são excelentes catalisadores que também apresentam um magnetismo considerável. Com esse tamanho elas ainda são metálicas, mas as menores se transformam em isolantes. Sua estrutura muda para a simetria icosaédrica, ou ainda, podem ser ocas ou planas.” O *abstract* de um dos trabalhos do pesquisador Emil Roduner<sup>11</sup> merece citação literal pois exemplifica de maneira simples e clara o fascinante comportamento das MNPs. Elas têm sido objeto de estudo da ciência há cerca de 150 anos, quando Faraday demonstrou a formação de uma solução vermelha de NPs de ouro (AuNPs) obtida através da redução de tetracloroaurato com fósforo.<sup>12</sup> Entretanto, somente nas últimas duas décadas métodos de obtenção reprodutíveis e com controle de tamanho foram reportados. Além disso, o avanço de técnicas de microscopia de tunelamento e de força atômica, por exemplo, possibilitou a investigação mais detalhada de suas propriedades.

Conforme sugere a citação acima, as especiais características atribuídas às MNPs estão ligadas ao seu tamanho. De fato, seus pequenos diâmetros (1-10 nm) provocam efeitos quânticos de confinamento, o que controla a disponibilidade de elétrons para formar ligações e participar de reações redox, por exemplo. Em adição, essas partículas em escala nanométrica apresentam elevada taxa superfície/volume, formando um sistema com grande número de átomos superficiais e com poucos átomos vizinhos para estabilizá-los.<sup>11,13,14</sup> Sendo assim, fica claro as razões pelas quais as MNPs apresentam características tão diferentes dos materiais em *bulk*.

### 2.1.1 Métodos de obtenção

Os métodos utilizados para sintetizar MNPs podem ser classificados como químicos ou físicos.

Nos métodos químicos, as MNPs são obtidas através da transformação de espécies moleculares. As principais técnicas que se baseiam nesse procedimento são a deposição química em fase vapor e a síntese coloidal.<sup>4</sup> No primeiro caso, o precursor metálico reage na fase gás formando um pó ou filme sobre um determinado substrato.<sup>15</sup> No segundo a reação ocorre em solução,<sup>16</sup> possibilitando uma maior versatilidade na escolha dos reagentes e das condições reacionais.

Por isso, a síntese coloidal é mais comumente empregada. A utilização de uma vasta gama de precursores de diversos metais de transição já foi relatada na literatura, entre eles Pd(OAc)<sub>2</sub>,<sup>7</sup> Ni(COD)<sub>2</sub>,<sup>17</sup> AgNO<sub>3</sub>,<sup>18</sup> [Ir(COD)Cl]<sub>2</sub><sup>19</sup> e HAuCl<sub>4</sub>.<sup>20</sup> As opções de agentes redutores são mais restritas e incluem ácido cítrico,<sup>21,22</sup> borohidreto,<sup>23</sup> etilenoglicol<sup>18</sup> e hidrogênio.<sup>17</sup>

Os reagentes selecionados, em adição ao estabilizante (discussão na seção 2.1.2), podem ter influência sobre o crescimento da MNPs, conforme indica o mecanismo geral proposto por Polte (Figura 1). Segundo esse autor, a formação do material nanométrico ocorre através da redução do metal, seguido da formação de pequenos aglomerados e do crescimento deles devido a agregação e coalescência. Essa última etapa deve seguir até que a partícula esteja suficientemente estável, daí a importância do meio reacional.<sup>24</sup>

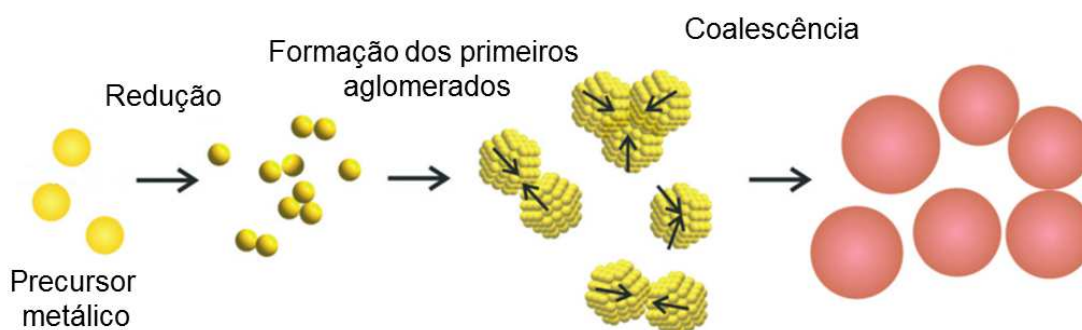


Figura 1: Representação do mecanismo de crescimento das MNPs. Adaptado de Polte a colaboradores.<sup>24</sup>

Os processos químicos de preparação de MNPs não exigem procedimentos complexos nem materiais de difícil alcance para um laboratório. Por isso eles são, possivelmente, os métodos mais explorados pela comunidade acadêmica.<sup>24</sup> Entretanto, possuem desvantagens porque geram subprodutos que podem contaminar as MNPs formadas e produzem resíduos em excesso.<sup>4,25</sup>

Os métodos físicos utilizados para obtenção de MNPs estão baseados nas interações de fótons, calor ou íons com um alvo metálico.<sup>4</sup> As técnicas com *laser* denominadas ablação e fragmentação induzida são exemplos com emprego de fótons.<sup>26</sup> A evaporação térmica é o procedimento mais conhecido com uso de calor.<sup>27</sup> Já a técnica de *sputtering* é o destaque para interações da matéria com íons.<sup>4</sup>

No *sputtering*, uma diferença de potencial é gerada entre um cátodo (alvo metálico) e um ânodo dentro de uma câmara acoplada a uma bomba de vácuo e uma entrada para gases. Um campo elétrico é criado pela diferença de potencial, e na presença de um gás inerte (em geral argônio) ocorre a formação de um plasma. As moléculas do gás ionizado são aceleradas pelo campo elétrico e se chocam contra a superfície do alvo metálico. Esse processo leva à ejeção de átomos neutros, íons e aglomerados atômicos, que serão transportados através do vácuo até um suporte onde vão se depositar. A Figura 2 faz uma representação geral do equipamento usado para realização do *sputtering* e do princípio da ejeção do material particulado.

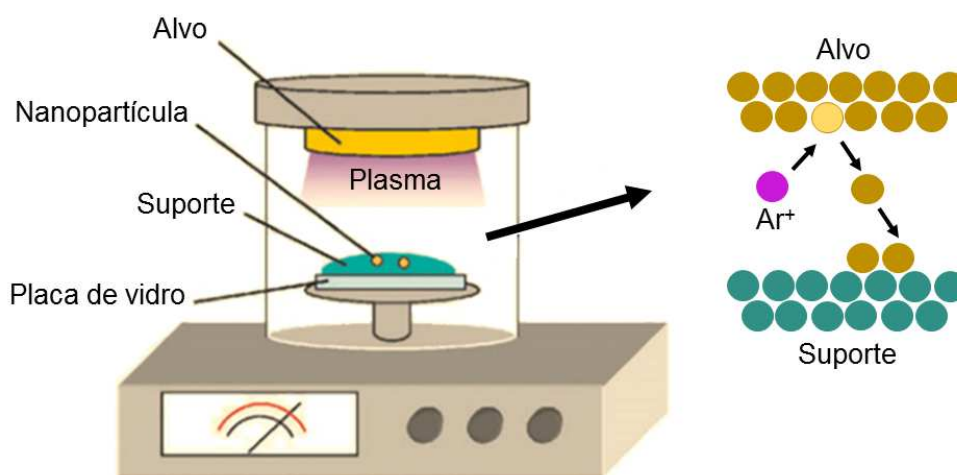


Figura 2: Representação geral do equipamento usado para realização do *sputtering* e do princípio da ejeção do material particulado. Adaptado de Wender e colaboradores e Suzuki e colaboradores.<sup>4,28</sup>

Nesse sistema, é possível controlar os parâmetros corrente, tensão, pressão de trabalho e distância entre o alvo e o suporte, garantindo a repetição do processo com a mesma taxa e velocidade de ejeção de átomos. Como consequência, o tamanho, a forma e a concentração de MNPs na amostra também podem ser dirigidos. Isso foi verificado por Luza e colaboradores, que prepararam amostras sob as mesmas condições de deposição e obtiveram percentual de metal (0,122-0,127%) e diâmetro de partículas (1,8-2,1 nm) muito semelhantes.<sup>29</sup> Em adição, o estudo de Asanithi e colaboradores mostrou que o tamanho das MNPs é inversamente proporcional à distância entre o alvo e o suporte. Além disso, constatou que o aumento da corrente empregada gera elevação na concentração de metal e modifica o formato das partículas (de esféricas para *wormlike*) devido à coalescência.<sup>30</sup> Com base nisso, esses pesquisadores sugeriram um mecanismo para o crescimento das MNPs por *sputtering*, desde a formação dos primeiros átomos até a obtenção de um filme metálico, quando assim for desejado (Figura 3).

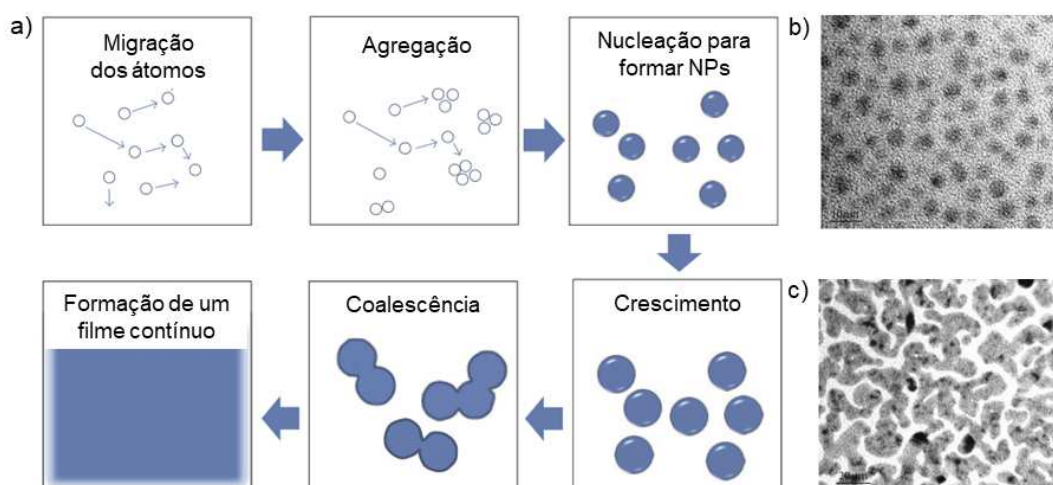


Figura 3: a) Esquema representativo da formação de filmes metálicos por *sputtering*. Evolução morfológica das MNPs b) no estágio de crescimento e c) no estágio de coalescência. Adaptado de Asanithi e colaboradores.<sup>30</sup>

A técnica de *sputtering* é vantajosa no sentido de não gerar os resíduos que os métodos químicos produzem. Além disso, destaca-se por dar origem a materiais com superfície metálica limpa, ou seja, sem possíveis contaminações com moléculas de solvente ou subprodutos.

## 2.1.2 Procedimentos para estabilização

Independentemente do método de obtenção, quando utilizadas livres em solução, as MNPs tendem a formar aglomerados para minimizar a instabilidade causada pela elevada energia em sua superfície e pelas interações dipolo-dipolo.<sup>6,31</sup> Para evitar que isso ocorra, o que poderia ocasionar a perda das suas propriedades associadas ao pequeno diâmetro, elas precisam ser estabilizadas de outras maneiras. São três as possibilidades de estabilização: eletrostática, estérica e eletroestérica.<sup>12</sup> De modo geral, todas podem ser concretizadas durante a síntese das pequenas partículas.

A estabilização eletrostática ocorre pela adsorção de íons em torno do metal. Isso cria camadas carregadas na superfície das MNPs, resultando em repulsão entre elas.<sup>32</sup> Merk e colaboradores sugerem a ocorrência de um sistema com essa característica quando prepararam AuNPs em presença de soluções aquosas de sais que contenham ânions caotrópicos como iodeto e brometo (Figura 4a).<sup>33</sup>

A estabilização estérica é alcançada através da formação de camadas de alguma molécula de grande volume ao redor das MNPs, criando uma barreira que previne o contato entre elas.<sup>32</sup> Os polímeros são materiais bastante utilizados para promover tal tipo de estabilidade e a poli(N-vinil-2-pirrolidona) (PVP) é um dos exemplos mais explorados na literatura.<sup>17,18,22,34-36</sup> Cabe destacar o trabalho de Kyrychenko e colaborador, que estudaram por dinâmica molecular a influência do comprimento das cadeias do PVP sobre a estabilidade de NPs de prata (AgNPs) (Figura 4b).<sup>37</sup> Além dos polímeros, é possível citar ainda o emprego de surfactantes<sup>38</sup>, dendrímeros<sup>39</sup> e sólidos inorgânicos.

Já a estabilidade eletroestérica ocorre através do uso de materiais de grande volume e que tenham cargas. Esse perfil é encontrado nos LIs, pois possuem elevada densidade iônica e cátions e ânions com geometrias moduláveis.<sup>31</sup> Além deles, é possível citar os polímeros carregados que funcionam como polieletrólitos.<sup>40</sup> Esses dois últimos exemplos serão discutidos em detalhes nas seções 2.2 e 2.3.

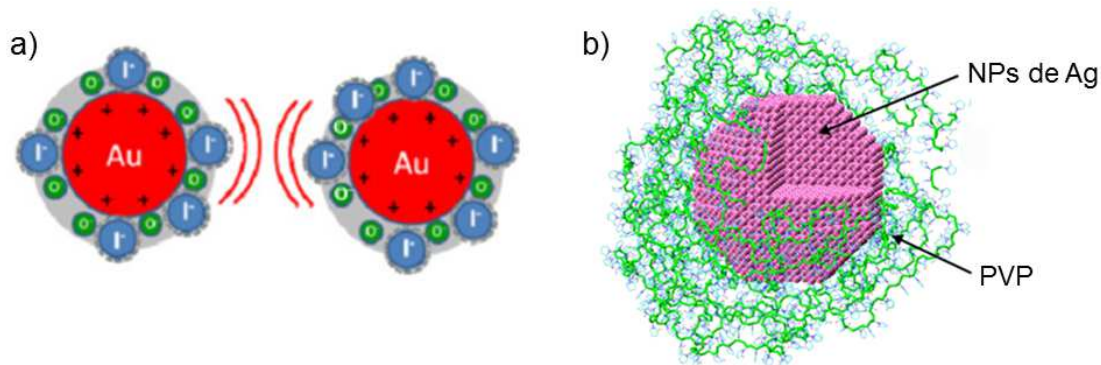


Figura 4: Exemplos encontrados na literatura para a) estabilização eletrostática e b) estabilização estérica. Adaptado de Pfeiffer<sup>41</sup> e colaboradores e Kyrychenko e colaboradores.<sup>37</sup>

### 2.1.3 Aplicações

As MNPs atraíram o interesse de diversas áreas do conhecimento por causa das suas propriedades únicas, promovendo um vasto leque de aplicações.

Entre as finalidades mais nobres estão aquelas relacionadas à saúde humana. Destacam-se as frequentes investigações envolvendo Au e AgNPs.<sup>42</sup> As pequenas partículas desses metais apresentam forte efeito de ressonância de plasmon de superfície localizado (LSPR) quando conjugadas a grupos tióis, aminas e fosfinas presentes em nucleotídeos, anticorpos e proteínas. Essa característica faz delas candidatas ideais para marcação celular, auxiliando o diagnóstico de doenças diversas.<sup>43</sup> Além disso, as AgNPs já foram incorporadas em instrumentos cirúrgicos, cimento ósseo e medicamentos para tratamento de escaras.<sup>42</sup>

As propriedades óticas das MNPs também podem ser aplicadas na promoção de diversas reações químicas, onde elas atuam como fotocatalisadores. A incidência de luz visível ou ultravioleta sobre elas facilita a ativação de moléculas na superfície do metal, o que contribui para o andamento das reações. Oxidação de álcoois, redução de cetonas e acoplamentos de Suzuki são exemplos de reações que podem ocorrer sob ação de MNPs fotocatalisadoras.<sup>44</sup>

Sem o auxílio da luz, mas empregando determinadas condições reacionais, as MNPs podem ser eficientes catalisadores em reações de Heck<sup>35</sup>



e redução de p-nitrofenol.<sup>45-47</sup> Além disso, são muito utilizadas em hidrogenações seletivas de dienos e compostos carbonílicos  $\alpha,\beta$ -insaturados.<sup>12</sup>

As reações de hidrogenação parcial de dienos 1,3-conjugados são amplamente estudadas devido à importância dos monoenos gerados para a síntese orgânica de novos compostos. Industrialmente, produtos como o 1-buteno são muito usados em polimerizações.<sup>48</sup> Nesse sentido, a MNP empregada tem papel fundamental uma vez que a seletividade das hidrogenações é determinada, entre outros fatores, pela afinidade do produto na superfície metálica.<sup>49</sup>

Já a hidrogenação seletiva de compostos carbonílicos  $\alpha,\beta$ -insaturados como aldeídos, cetonas e ésteres é útil na indústria de perfumaria, medicamentos e alimentos, além de produzir intermediários para a síntese orgânica. Nesse caso, a seletividade é influenciada pelo modo de adsorção do substrato na superfície da MNPs, o que leva à hidrogenação da ligação C=C e/ou C=O.<sup>34,50</sup>

A seção 2.4 discute exemplos de hidrogenação voltados especialmente para os objetos de estudo desse trabalho.

#### 2.1.4 Reatividade catalítica

A partir do processo de formação das MNPs mostrado anteriormente, é possível deduzir que elas possuem átomos em diferentes posições, alguns internos e outros externos, em faces, arestas e vértices. Diz-se que os sítios cataliticamente ativos das MNPs são aqueles que podem estar em contato com os substratos da reação, o que corresponde aos átomos mais externos. Além disso, sabe-se que uma das características mais influentes na reatividade dessas partículas metálicas é o fato de possuírem elevada área superficial. Sendo assim, o método empregado para calcular a reatividade das MNPs precisa levar em conta o diâmetro médio delas e também a relação entre átomos totais e átomos superficiais. O modelo dos números mágicos<sup>51</sup> aborda todos esses fatores e é o mais comumente empregado. Segundo esse método, as Equação 1 e 2 descrevem as partículas metálicas:

$$G_n = \frac{10}{3}n^3 + 5n^2 + \frac{11}{3}n + 1 \quad n \geq 0 \quad (1)$$

$$S_n = 10n^2 + 2 \quad n \geq 1 \quad (2)$$

Onde  $G_n$  corresponde ao número de átomos totais e  $S_n$  ao número de átomos superficiais. A incógnita  $n$  é o número mágico, dado pela Equação 3:

$$n = \frac{\frac{d}{r} - 2}{3,157} \quad (3)$$

Onde  $d$  é o diâmetro médio das MNPs (que pode ser determinado por TEM) e  $r$  é o raio do átomo do metal utilizado.

Os valores de TON (*turnover number*) para a reação estudada precisam ser corrigidos utilizando o método dos números mágicos. Os novos valores possibilitam a obtenção do TOF (*turnover frequency*), a partir da inclinação da reta do gráfico TON vs tempo. Nesse procedimento, sugere-se que os TON utilizados estejam relacionados a conversões máximas de 30%, porque acima desse percentual a oferta de substrato cai e o desempenho da reação é afetado. Além disso, em baixas conversões assume-se que as MNPs ainda estejam íntegras, diferente do que se observa no decorrer do tempo reacional, onde o tamanho delas pode ser alterado. Essa avaliação da reação em baixas conversões garante que o TOF seja corretamente determinado, uma vez que ele é definido como os ciclos catalíticos de um catalisador por unidade de tempo no período de máxima atividade.<sup>52</sup>

## 2.2 Líquidos iônicos

Os LIs são definidos como eletrólitos líquidos em temperaturas inferiores a 100 °C. Diversos cátions orgânicos podem formá-los, entre eles dialquilimidazólio, alquilpiridínio, alquilpirrolidínio, tetralquilfosfônio e tetralquilamônio. A variedade de ânions é ainda maior e alguns exemplos são cloreto, brometo, acetato, trifluormetanossulfonato ( $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ), bis(trifluorometilsulfonyl)imidato ( $\text{NTf}_2^-$ ), tetrafluorborato ( $\text{BF}_4^-$ ) e hexafluorofato ( $\text{PF}_6^-$ ) (Figura 5). Certas propriedades podem ser atribuídas a maior parte dos

LIs, como pressão de vapor negligenciável e alta estabilidade térmica e química. Mas é possível obtê-los com características diversas já que propriedades físico-químicas como densidade, viscosidade, hidrofobicidade, mobilidade iônica e miscibilidade em outros compostos podem ser moduladas a partir da combinação de cátions e ânions.<sup>53,54</sup>

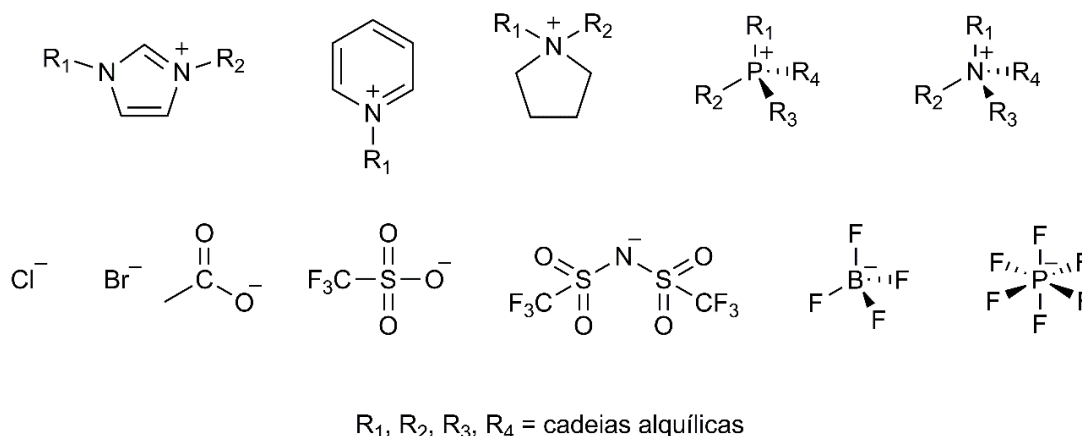


Figura 5: Exemplos de cátions e ânions que podem compor um LI.

As propriedades únicas dos LIs estão ligadas à sua organização estrutural, conservadas em fase líquida, sólida e gasosa. No caso especial dos LIs com cátion imidazólio, sabe-se da existência de extensas redes de ligações de hidrogênio e forças dispersivas com domínios polares e não polares do tipo  $[(DAI)_m(X)_{m-n}]^{n+}[(DAI)_{m-n}(X)_m]^{n-}$ , onde DAI é o cátion 1,3-dialquilimidazólio e X é o ânion.<sup>55</sup> Nesse sentido, os LIs podem ser denominados como fluídos supramoleculares.<sup>56</sup> Esse arranjo diferenciado tem sido usado para direcionar a preparação de nanoestruturas como as MNPs.<sup>6</sup>

De fato, NPs podem ser preparadas por redução de íons metálicos e por decomposição de organometálicos dissolvidos em LIs do tipo imidazólio. E há indicativos de que o tamanho das partículas obtidas na redução iônica é influenciado pelo volume do ânion do LI utilizado, uma vez que um íon metálico deve se dissolver na região mais polar do LI. Por exemplo, Redel e colaboradores<sup>57</sup> sintetizaram AgNPs empregando os precursores  $AgBF_4$ ,  $AgPF_6$  e  $AgOTf_2$  em meio a LIs formados por cátion 1-butil-3-metilimidazólio ( $BMI^+$ ) e ânions  $BF_4^-$ ,  $PF_6^-$ ,  $NTf_2^-$  e verificaram que o diâmetro delas cresceu linearmente com o volume do ânion do LI empregado. De maneira oposta, precursores metálicos neutros devem ficar concentrados na região apolar do LI, e neste caso

um cátion imidazólio com cadeias laterais mais extensas induz ao aumento do tamanho das MNPs. Gutel e colaboradores<sup>58</sup> fizeram tal observação em seus experimentos, onde NPs de rutênio (RuNPs) foram preparadas em LIs do tipo RMI·NTf<sub>2</sub> a partir de Ru(COD)(COT). Quando o número de carbonos de R passou de 4 para 8, o diâmetro das RuNPs dobrou.

Os LIs também podem estabilizar MNPs obtidas por *sputtering*. Sabe-se que as condições empregadas nesse método, em especial a corrente, condicionam o diâmetro e forma do metal depositado. Mesmo assim, os efeitos dos domínios não-polares do LI sobre o tamanho das MNPs também se manifestam, conforme observaram Wender e colaboradores.<sup>59</sup>

Além de serem utilizados puros, os LIs podem estar associados a suportes sólidos como sílica,<sup>49,60</sup> alumina,<sup>61,62</sup> nanotubos de carbono,<sup>63</sup> e celulose.<sup>64</sup> Em geral, os materiais com essa constituição apresentam melhor capacidade de reciclagem quando utilizados em reações catalíticas.<sup>65</sup>

### 2.3 Poli(líquidos iônicos)

Os p(LIs) são um tipo especial de polieletrólito que contém uma espécie de LI em cada unidade repetida.<sup>66</sup> As estruturas mais comuns são formadas por policátions, ou seja, o cátion do LI constitui a cadeia principal do polímero, mas também é possível construir poliânions, polizwiteriônicos, e diferentes tipos de copolímeros. Um esquema para representar algumas possibilidades de polimerização de cátions e ânions, juntamente com exemplos já sintetizados e reportados na literatura,<sup>10,66</sup> estão mostrados na Figura 6.

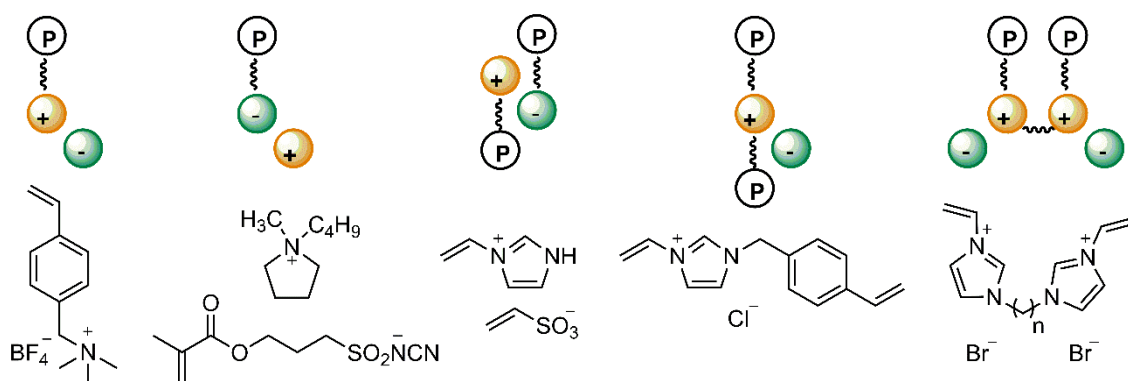
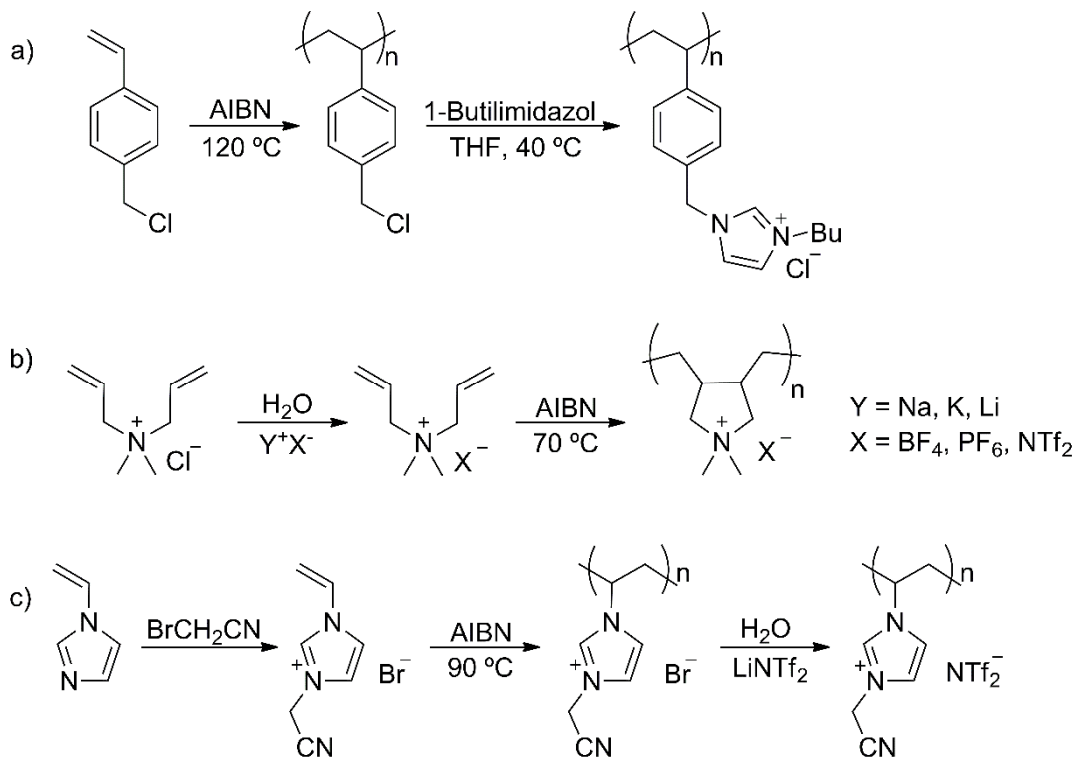


Figura 6: Estruturas básicas de LIs polimerizáveis (onde “P” representa a unidade polimerizada) e os respectivos exemplos já reportados na literatura.<sup>10,66</sup>

### 2.3.1 Estratégias de síntese

Para obtenção de uma série de p(LIs) de natureza catiônica (mais frequentemente descritos), existem três estratégias de síntese. A primeira inicia com a polimerização de um monômero que não é um LI, e segue com a ionização da cadeia polimérica para a obtenção do p(LI). Um exemplo da utilização desse procedimento está no trabalho de Montolio e colaboradores (Esquema 1a).<sup>67</sup> A segunda consiste em preparar uma série de monômeros de LIs com mesmo cátion e com ânion variados. A polimerização de cada monômero é a etapa final, de acordo com Jovanovski e colaboradores (Esquema 1b).<sup>68</sup> A terceira estratégia é realizada através da polimerização de um monômero de LI, seguida da substituição do ânion original por outros. Zhao e colaboradores sintetizaram p(LIs) empregando essa técnica (Esquema 1c).<sup>69</sup> Nos três casos, a variação dos ânions pode ser feita a partir de um p(LI) do tipo haleto solúvel em meio aquoso, por meio de separação líquido-líquido ou precipitação do p(LI) mais hidrofóbico. Esse procedimento também é característico da síntese de LIs.



Esquema 1: Exemplos da literatura para diferentes estratégias utilizadas na síntese de p(LIs).<sup>67-69</sup>

Cada um dos métodos descritos possui vantagens e desvantagens. Quando a etapa final é a polimerização, serão necessários procedimentos de purificação para cada monômero de LI individualmente. Também é preciso ter controle rigoroso da polimerização de cada monômero, a fim de garantir a obtenção de p(LIs) similares.<sup>70</sup>

### 2.3.2 Principais propriedades

Os p(LIs) possuem propriedades provenientes da combinação de certas características dos LIs com outras típicas de estruturas macromoleculares. Assim, têm atributos moldáveis e muito dependentes da estrutura do monômero (ou seja, do LI) que lhe deu origem; e ao mesmo tempo, na maior parte das vezes são sólidos, uma herança vinda das cadeias poliméricas que pode trazer vantagens frente aos LIs dependendo da aplicação desejada.<sup>66</sup>

O comportamento dos p(LIs) em solução ainda não foi suficientemente explorado. Entretanto, espera-se que eles ajam de maneira similar aos polieletrólitos. De fato, uma investigação realizada por Elabd e Chen verificou que o poli(1-butil-3-etilimidazólio metacrilato)BF<sub>4</sub> em solução de DMF exibe o mesmo perfil de um polieletrólito em água para a relação concentração/viscosidade e para a condutividade.<sup>71</sup>

Os p(LIs) no estado sólido, de modo geral, são amorfos. Essa característica é atribuída a mobilidade dos seus íons, que torna difícil o processo de cristalização. A transição vítrea desses materiais é dependente da estrutura do cátion e do ânion que os compõem. Entretanto, destaca-se a grande variação de valores de T<sub>g</sub> que ocorre pela alteração do ânion. Por exemplo, o policátion poli(1-vinil-3-etilimidazólio) acompanhado do ânion NTf<sub>2</sub><sup>-</sup> tem T<sub>g</sub> de 60 °C, mas com o ânion Br<sup>-</sup> chega a 235 °C.<sup>70</sup>

Estudos de relaxação dielétrica com o poli(1-vinil-3-etilimidazólio)NTf<sub>2</sub> propuseram que esse p(LI) possui movimentos rotacionais na cadeia polimerizada (grupo vinila) e na cadeia lateral (etilimidazólio), além de exibirem formação e dissociação dos seus pares iônicos. Os movimentos relacionados aos pares iônicos também podem ser observados em LIs.<sup>72</sup>

Os p(LIs) no estado sólido possuem regiões com diferentes tipos de organização interna, característica que também é observada nos LIs. Isso dá a

eles a possibilidade de controlar o tamanho e a forma de nanoestruturas sintetizadas em sua presença.<sup>70</sup>

### 2.3.3 Aplicações

A literatura apresenta aplicações diversas para os p(LIs), em especial nas áreas de energia, meio ambiente, ciência dos materiais e catálise.<sup>10,70,73</sup>

A área mais explorada parece ser o uso de p(LIs) em associação a LIs como eletrólitos em dispositivos eletroquímicos, por exemplo, baterias de lítio, células solares e capacitores. Quando o LI puro é empregado, condutividades na ordem de  $10^{-2}$  S.cm<sup>-1</sup> são alcançadas, mas por ser líquido existe a necessidade de encapsulá-lo. Já o p(LI) puro é sólido, mas apresenta baixos valores de condutividade iônica devido a pequena mobilidade do íon que está polimerizado ( $10^{-6}$  S.cm<sup>-1</sup>). A união desses dois materiais é uma alternativa para melhorar as propriedades mecânicas do sistema (uma vez que sólidos podem ser obtidos) sem grandes perdas na condutividade (em geral entre  $10^{-3}$  e  $10^{-5}$  S.cm<sup>-1</sup>).<sup>74</sup>

Outro tópico presente em um grande número de publicações é o uso de p(LIs) em sistemas de separação e/ou captura de gases, em especial o CO<sub>2</sub>. Tal tema tem sido estudado em detalhe através de um trabalho conjunto entre grupos de pesquisa da Universidade Nova de Lisboa e da Universidade do País Basco. Um dos p(LIs) frequentemente testados por eles é o bis(trifluorometilsulfonil)imidato de poli(dialildimetilamônio), o mesmo utilizado no desenvolvimento desta tese (denominado PY). Nos trabalhos dos grupos europeus, ele é moldado como uma membrana e têm sua capacidade de permear seletivamente gases avaliada através de equipamento tipo *time-lag* (Figura 7). Diversos fatores afetam os resultados obtidos, entre eles a estrutura dos íons que compõem o p(LI)<sup>75</sup> e a presença de um LI como aditivo.<sup>76</sup>

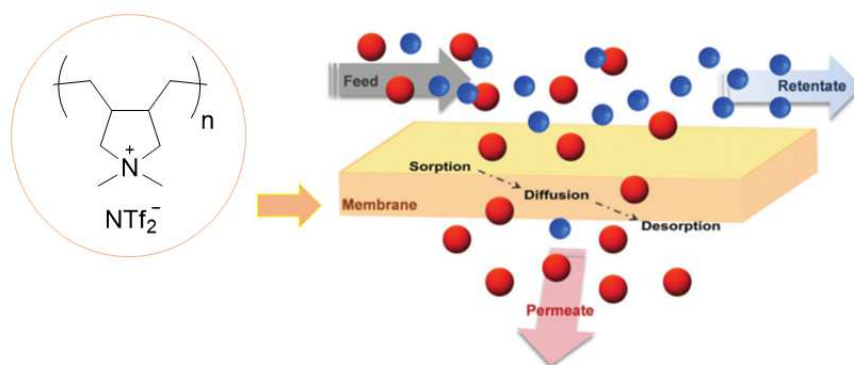


Figura 7: Utilização do p(LI) bis(trifluorometilsulfonil)imidato de poli(dialildimetilamônio) (PY) em forma de membrana para estudos de permeabilidade de gases.

Em relação a captura de CO<sub>2</sub>, é possível citar os testes com p(LIs) contendo poliânions do tipo poliuretanos e cátions metil-butilimidazólio, tetrabutilamônio e tetrabutílfosfônio realizados por Bernard e colaboradores (Figura 8). Resultados experimentais e de simulações teóricas mostraram que as melhores performances foram alcançadas por materiais com baixa massa molecular e fracas interações cátion-ânion.<sup>77</sup> Outros p(LIs) do tipo poliuretanos foram usados pelo mesmo grupo de pesquisa como catalisadores em reações de cicloadição de CO<sub>2</sub> a epóxidos. Elevadas atividades foram observadas principalmente com o uso do cátion imidazólio.<sup>78</sup>

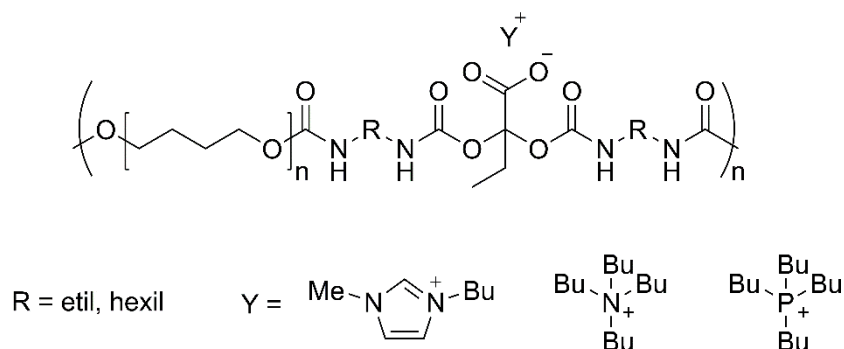


Figura 8: Exemplos de p(LIs) do tipo poliuretanos utilizados para captura de CO<sub>2</sub> e para catálise em reações de cicloadição de CO<sub>2</sub> a epóxidos.

Os p(LIs) também já foram empregados como estabilizantes para MNPs. Todos os casos encontrados na literatura para esse tipo de suporte relatam a utilização de métodos químicos como meio de sintetizá-las.



Yuan e colaboradores prepararam “escovas” poliméricas compostas por poliestireno e um p(LI) baseado do cátion vinilimidazólio. Nelas foram dispersas Pd e AuNPs (Tabela 1, entrada 1). Os compósitos resultantes revelaram-se eficientes catalisadores em reduções de p-nitrofenol.<sup>46</sup>

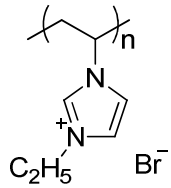
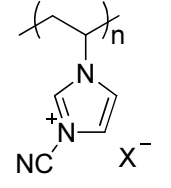
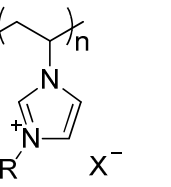
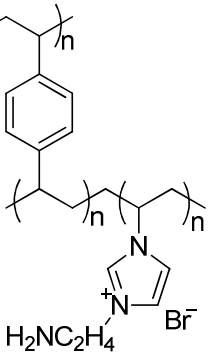
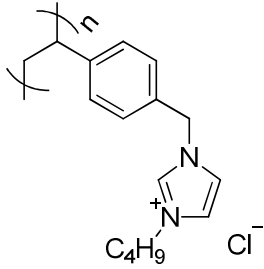
O cátion vinilimidazólio também foi base para os p(LIs) sintetizados por Zhao e colaboradores. O p(LI) contendo ânion  $\text{NTf}_2^-$  foi complexado ao ácido poliacrílico em meio básico e sobre esse novo material foram preparadas NPs de cobre (CuNPs) (Tabela 1, entrada 2). O sólido metalizado, em presença de ar e hidroxiftalimida, foi testado com sucesso na oxidação de diversos hidrocarbonetos. Um exemplo é a oxidação do difenilmetano com 91% de conversão e 96% de seletividade para difenilcetona.<sup>69</sup>

Prabhu e colaboradores verificaram que o diâmetro das AgNPs obtidas em brometo de poli(vinilimidazólio) têm relação com tamanho da cadeia lateral do cátion polimerizado (Tabela 1, entrada 3). Assim, aglomerados atômicos de 10, 40 e 75 nm foram preparados em p(LIs) contendo grupos etil, butil e pentil, respectivamente. Além disso, amostras com maior concentração de metal deram origem a partículas maiores. O material metálico foi testado como agente bactericida e também na redução de nitrobenzeno a anilina.<sup>9</sup>

No trabalho de Liu e colaboradores, o LI brometo 1-aminoetil-3-vinilimidazólio foi copolimerizado ao poli(divinilbenzeno) para formação de um p(LI). O polímero obtido foi usado para imobilizar PdNPs. O compósito final se mostrou ativo, estável e reciclável quando testado em reações de Heck na ausência de solvente (Tabela 1, entrada 4).<sup>79</sup>

Por fim, cabe destacar os multireatores nanocatalíticos baseados em p(LI) e AuNPs descritos por Montolio e colaboradores (Tabela 1, entrada 5). Os autores identificaram a presença de três sítios catalíticos no material formado (ácido de Lewis, policátion e AuNPs). Tal característica possibilitou seu uso como catalisadores em reações *single-pot* de Knoevenagel seguida de redução.<sup>67</sup>

Tabela 1: P(LIs) utilizados para estabilização de MNPs e as respectivas aplicações para os compósitos formados.

Entrada	p(LI)	NPs	Aplicação	Referência
1	 <p><math>C_2H_5</math> <math>Br^-</math></p>	Au e Pd	Redução de p-nitrofenol	46
2	 <p><math>NC</math> <math>X^-</math></p> <p>X = Br, NTf<sub>2</sub>, PF<sub>6</sub>, BF<sub>4</sub></p>	Cu	Oxidação de hidrocarbonetos	69
3	 <p>R <math>X^-</math></p> <p>R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>11</sub> X = Br, OH, NTf<sub>2</sub></p>	Ag	Agente bactericida; redução de nitrobenzeno	9
4	 <p><math>H_2NC_2H_4</math> <math>Br^-</math></p>	Pd	Reação de Heck	79
5	 <p><math>C_4H_9</math> <math>Cl^-</math></p>	Au	Reação de Knoevenagel seguida de redução	67

## 2.4 Reações de hidrogenação seletiva utilizando nanopartículas metálicas suportadas em polímeros, líquidos iônicos e poli(líquidos iônicos)

A atividade catalítica e a seletividade das reações de hidrogenação catalisadas por MNPs estão relacionadas a diversos fatores como a abundância e o tipo de sítio ativo, a concentração e a estrutura do agente estabilizante, a afinidade dos produtos e reagentes pelo catalisador, entre outros.<sup>80</sup> Nessa seção, esses aspectos serão discutidos através de estudos envolvendo hidrogenações seletivas de dienos e compostos carbonílicos  $\alpha,\beta$ -insaturados, catalisadas por MNPs suportadas em LI puros, polímeros e p(LIs). Na ausência de sistemas iguais aos propostos nessa tese, as opções selecionadas podem fazer uma boa aproximação.

### 2.4.1 Dienos conjugados

Campbell e colaboradores prepararam RuNPs de diferentes tamanhos em  $\text{BMI}\cdot\text{NTf}_2$  e testaram seus potenciais catalíticos na hidrogenação do 1,3-ciclohexadieno (13CHD) (Tabela 2). Neste caso, NPs maiores (2,9 nm) apresentaram maior atividade, mas menor seletividade para ciclohexeno (CHE) do que NPs menores (1,1 nm). Os pesquisadores sugeriram que partículas maiores têm mais sítios ativos vizinhos na superfície, o que deve facilitar a coordenação das ligações  $\pi$  e ativação da molécula, promovendo alta atividade. Além disso, devem permitir a interação das duas ligações C=C com suas faces, promovendo a hidrogenação de ambas e gerando queda na seletividade para o monoeno. Já as partículas menores não possuem faces suficientemente espaçosas para esse processo, permitindo a coordenação somente em arestas e vértices, que são capazes de acomodar apenas uma ligação C=C.<sup>81</sup>

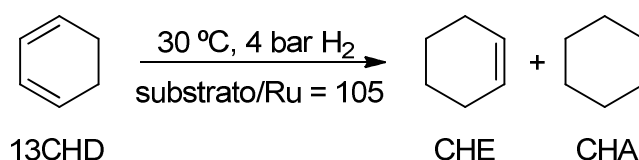


Tabela 2: Resultados encontrados para hidrogenação do 1,3-ciclohexadieno utilizando RuNPs em BMI·NTf<sub>2</sub>.<sup>81</sup>

Entrada	Catalisador	Conversão (%)	TOF (min <sup>-1</sup> )	Seletividade CHE : CHA (%)
1	Ru-BMI·NTf <sub>2</sub> (1,1 nm)	57	0,7	92:08
2	Ru-BMI·NTf <sub>2</sub> (2,9 nm)	73	0,9	80:20

A mesma tendência foi observada por Hirai e colaboradores. Esses autores empregaram poli(vinilálcool) (PVA) e PVP para estabilizar PdNPs e observaram por microscopia a formação de agregados metálicos no segundo caso, mas não no primeiro. Tais características influenciaram nos resultados de hidrogenação do ciclopentadieno, de maneira que o sistema PVA-Pd teve pequeno aumento na atividade mas queda na seletividade. Além disso, os autores verificaram melhora na seletividade da reação para ambos os polímeros, ao serem comparados com suportes de carbono.<sup>82</sup>

Dash e colaboradores sintetizaram NPs bimetálicas (AuPd) e monometálicas (Pd e Au) em PVP e em seguida transferiram-nas para o LI BMI·PF<sub>6</sub>. Tal procedimento se fez necessário porque os pesquisadores verificaram certa aglomeração do metal quando preparado diretamente em BMI·PF<sub>6</sub>. Esses materiais foram testados em reações de hidrogenação de 1,3-ciclooctadieno (COD) e a melhor resposta em termos de atividade e seletividade para cicloocteno (COE) foi dada pelas AuPdNPs com metais na proporção 1:3 (Tabela 3).<sup>83</sup>

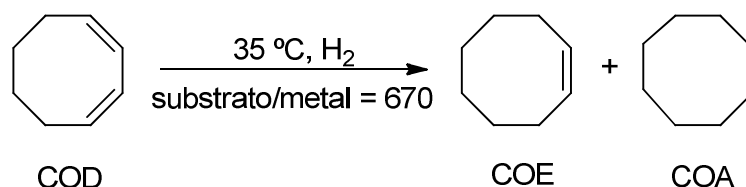
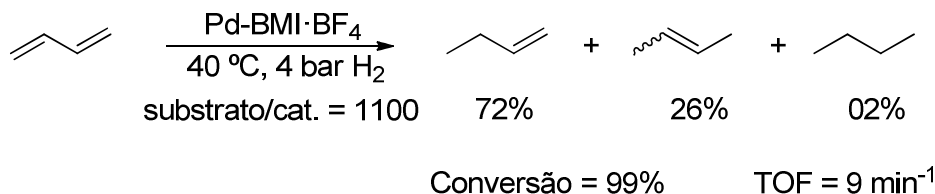


Tabela 3: Resultados encontrados para hidrogenação do 1,3-ciclooctadieno utilizando NPs monometálicas e bimetálicas em PVP/BMI·PF<sub>6</sub>.<sup>83</sup>

Entrada	Catalisador	Conversão (%)	TOF (min <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	Seletividade COE : COA (%)
1	Au	0	-	-
2	Pd	100	4	90:10
3	Au:Pd (1:3)	100	6	100:0

<sup>a</sup>Obtido pela inclinação da curva TON vs tempo.

A hidrogenação do 1,3-butadieno foi estudada por Umpierre e colaboradores com o objetivo de alcançar elevada seletividade para o 1-buteno, produto importante na indústria de polímeros. Os catalisadores empregados foram PdNPs preparadas em BMI·BF<sub>4</sub> e as hidrogenações foram testadas em meio de LI e também sem solvente. Menos de 2% de butano foi obtido na reação em BMI·BF<sub>4</sub> e a seletividade para 1-buteno chegou a 72% (Esquema 2). Mas a reação sem solvente chegou ao final com seletividade de aproximadamente 20% para 1-buteno. Esses resultados indicaram que a seletividade dos produtos está relacionada com a solubilidade deles no meio reacional. De fato, os autores concluíram que os butenos são menos solúveis em LI do que o 1,3-butadieno, o que deve desfavorecer a continuidade da reação para chegar a butano.<sup>84</sup>



Esquema 2: Resultados encontrados para a reação de hidrogenação do 1,3-butadieno utilizando PdNPs em BMI·BF<sub>4</sub>.<sup>84</sup>

## 2.4.2 Compostos carbonílicos $\alpha,\beta$ -insaturados

O número de estudos encontrados sobre hidrogenações seletivas de compostos carbonílicos  $\alpha,\beta$ -insaturados é bem mais expressivo do que aqueles relacionados à dienos conjugados, mesmo nas condições limitadas na seção 2.4. Essa variedade possibilitou a construção das Tabelas 4 e 5, facilitando a comparação entre os diversos sistemas descritos para um mesmo substrato.

A Tabela 4 apresenta resultados da literatura para a hidrogenação da 2-ciclohexen-1-ona (CHN). Musselwhite e colaboradores investigaram a relação entre o tamanho das PtNPs suportadas em PVP e a atividade e seletividade obtidas na hidrogenação da enona insaturada (Tabela 4, entradas 1 e 2).<sup>34</sup> A maior seletividade para o 2-ciclohexen-1-ol (CHN<sub>OL</sub>) foi alcançada por NPs de 1,7 nm, enquanto a seletividade para ciclohexanona (CHN<sub>H</sub>) cresceu quando NPs de 7,1 nm foram testadas. De fato, os autores verificaram por FT-IR que a adsorção do tipo  $\eta_1$  (C=O) na superfície do metal é predominante nas NPs pequenas, mas os modos  $\eta_2$  (C=C) e  $\eta_4$  (C=O, C=C) são preferidos nos nanocatalisadores de tamanhos maiores (Figura 9).

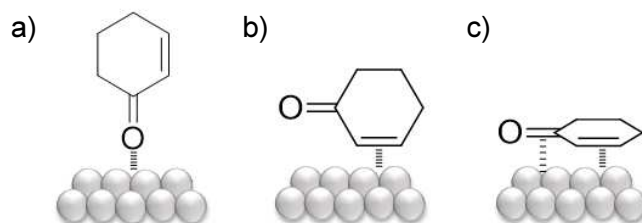


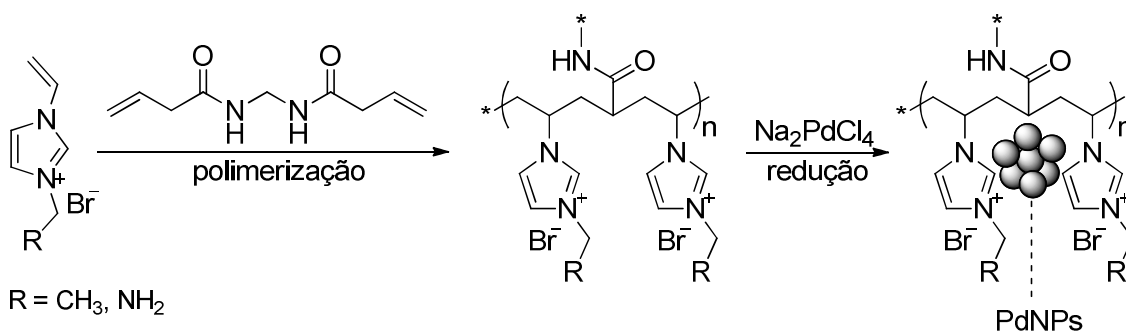
Figura 9: Modos de adsorção da 2-ciclohexen-1-ona em superfícies metálicas, onde a)  $\eta_1$ , b)  $\eta_2$  e c)  $\eta_4$ .

A natureza do metal usado na hidrogenação também tem influência sobre a seletividade para determinados produtos. Ao comparar reações realizadas em condições semelhantes, como é o caso das entradas 1-3 da Tabela 4, observa-se que as PdNPs fornecem mais seletividade para CHN<sub>H</sub> do que as PtNPs. Além disso, interações entre as ligações C=O e/ou C=C e o suporte da NP podem favorecer a formação de um ou outro produto.<sup>85</sup>

A hidrogenação da CHN também é efetiva em presença de sistemas compostos por NPs e LIs, de acordo com a investigação de Hu e colaboradores

(Tabela 4, entrada 4). Conversão total e seletividade de 100% para a  $\text{CHN}_H$  foram alcançadas no trabalho deste grupo e em condições similares às aquelas usadas nas reações com Pt-PVP. Os autores destacaram a elevada capacidade de reciclagem do catalisador (95% de conversão mesmo após 7 reusos), confirmando a eficiência do  $\text{BMI} \cdot \text{PF}_6$  em estabilizar as PdNPs.

Os exemplos de NPs estabilizadas por p(LIs) não são numerosos e conseqüentemente as aplicações para os compósitos formados a partir dessa união são pouco diversificadas. O único relato encontrado sobre hidrogenação foi o estudo de Zhang e colaboradores.<sup>86</sup> Nele, PdNPs foram sintetizadas em presença de p(LIs) do tipo *cross-linked* (Esquema 3) e em seguida testadas na hidrogenação de substratos diversos.



Esquema 3: Procedimento de preparação do compósito de p(LI) e PdNPs descrito por Zhang e colaboradores.<sup>86</sup>

Em especial para a hidrogenação do estireno, os pesquisadores observaram que a presença do grupo  $\text{NH}_2$  na cadeia lateral do cátion imidazólio gerou queda de 25% no TOF, quando comparado ao grupo  $\text{CH}_3$  sob as mesmas condições. Esse comportamento foi atribuído a interações entre o grupo amina e as PdNPs, que podem ter diminuído a disponibilidade do metal para a reação. Além disso, eles verificaram que a hidrogenação ocorreu somente em solventes capazes de proporcionar a dilatação do p(LI), permitindo assim que o substrato tivesse acesso às NPs localizadas em seu interior. Para o caso da hidrogenação da  $\text{CHN}$  (Tabela 4, entrada 5), foi obtida elevada atividade, 100% de seletividade para a  $\text{CHN}_H$  e importante capacidade de reciclagem.

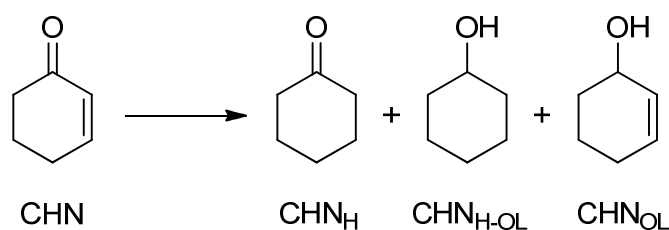


Tabela 4: Resultados da literatura para reações de hidrogenação da 2-ciclohexen-1-ona utilizando MNPs suportadas em polímeros, LI e p(LI).

Entrada	Catalisador	Conversão (%)	TOF (min <sup>-1</sup> )	Seletividade (%) CHNH : CHNH-OL : CHNOL	Ref.
1	Pt-PVP <sup>a,b</sup>	100	0,004	86 : 10 : 4	34
2	Pt-PVP <sup>a,c</sup>	100	0,01	91 : 7 : 2	34
3	Pd-PVP <sup>d</sup>	99	- <sup>g</sup>	97 : 2 : 0	87
4	Pd-BMI·PF <sub>6</sub> <sup>e</sup>	100	- <sup>g</sup>	100 : 0 : 0	88
5	Pd-p(LI) <sup>f</sup>	100	19,6	100 : 0 : 0	86

Condições: <sup>a</sup>Razão molar substrato/metálico = 1000, 2 bar H<sub>2</sub>, 35 °C. <sup>b</sup>NPs com 1,7 nm. <sup>c</sup>NPs com 7,1 nm. <sup>d</sup>Razão molar substrato/metálico = 100, 5 mL de água, 3 mmol de NaHCO<sub>2</sub>, 100 °C, 8 h. <sup>e</sup>Razão molar substrato/metálico = 1000, 4 bar H<sub>2</sub>, 35 °C, 1 mL de LI, 3 h. <sup>f</sup>Razão molar substrato/metálico = 400, 5 mL metanol, 10 bar H<sub>2</sub>, t.a. <sup>g</sup>Não reportado.

Em relação às reações com cinamaldeído (CID) (Tabela 5), observa-se a necessidade do uso de condições mais austeras quando busca-se alcançar os mesmos resultados obtidos para CHN. As entradas 2-3 da Tabela 5 comparadas com a entrada 4 da Tabela 4 mostram que a reação com CID exigiu maior pressão e menor relação substrato/metálico e mesmo assim teve conversão inferior àquela com CHN. Tais constatações indicam que o desempenho das hidrogenações também pode estar ligado a fatores intrínsecos ao substrato.

De fato, Hu e colaboradores, por exemplo, constataram que a substituição do grupo H do CID por um grupo CH<sub>3</sub> (substrato 4-fenil-3-buten-2-ona) resultou em hidrogenação mais rápida e totalmente seletiva para a ligação C=C quando catalisadores do tipo Pd-BMI·PF<sub>6</sub> foram testados. Outro resultado interessante desse grupo refere-se à influência do método de preparo das NPs na conversão do CID (Tabela 5, entradas 2 e 3). NPs preparadas em LI e posteriormente



isoladas apresentaram maiores conversões do que aquelas que não foram isoladas. O excesso de LI presente no metal não isolado pode ter bloqueado e desativado seus sítios ativos, segundo sugeriram os pesquisadores.

Por fim, Dash e colaboradores obtiveram conversão total do substrato CID com baixa seletividade para CID<sub>H</sub> (Tabela 5, entrada 4).

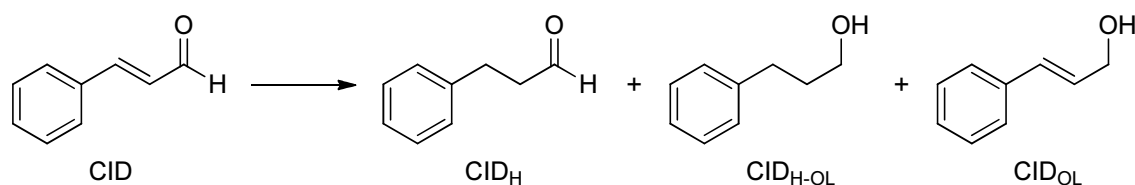


Tabela 5: Resultados da literatura para reações de hidrogenação do cinamaldeído utilizando MNPs suportadas em polímero, LI e p(LI).

Entrada	Catalisador	Conversão (%)	TOF (min <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	Seletividade (%) CID <sub>H</sub> : CID <sub>H-OL</sub> : CID <sub>OL</sub>	Ref.
1	Pd-PVP <sup>a</sup>	89	- <sup>f</sup>	93 : 7 : 0	87
2	Pd-BMI·PF <sub>6</sub> <sup>b,c</sup>	75	- <sup>f</sup>	85 : 15 : 0	88
3	Pd-BMI·PF <sub>6</sub> <sup>b,d</sup>	36	- <sup>f</sup>	100 : 0 : 0	88
4	Pd-PVP/BMI·PF <sub>6</sub> <sup>e</sup>	100	2,0	55 : 45 : 0	89

Condições: <sup>a</sup>Razão molar substrato/metálico = 100, 5 mL de água, 3 mmol de HCOONa, 100 °C, 8 h. <sup>b</sup>Razão molar substrato/metálico = 250, 15 bar H<sub>2</sub>, 35 °C, 1 mL de LI, 2 h. <sup>c</sup>NPs isoladas. <sup>d</sup>NPs não isoladas. <sup>e</sup>Razão molar substrato/metálico = 670, 40 °C, H<sub>2</sub>. <sup>f</sup>Não reportado.

Cabe ainda destacar o estudo de Vijayakrishna e colaboradores utilizando NPs de níquel (NiNPs) suportadas em p(LIs) silimares aos mostrados na entrada 3 da Tabela 1, com ânion hidroxila. Os materiais foram cataliticamente ativos quando submetidos a reações por transferência de hidrogênio em isopropanol, mas condições severas foram necessárias para isso (razão substrato/metálico = 10, 80 °C, 24 h). Esse sistema se mostrou seletivo para redução dos grupos C=O de diversos compostos carbonílicos α,β insaturados. Assim, e em oposição aos demais resultados exibidos das Tabelas 4 e 5, os principais produtos obtidos para hidrogenação de CHN e CID foram CHN<sub>OL</sub> e CID<sub>OL</sub>, respectivamente.

### 3. OBJETIVOS

O objetivo geral desta tese é investigar efeitos de suporte sobre as propriedades estruturais, eletrônicas e catalíticas de PdNPs estabilizadas por p(LIs).

Os objetivos específicos são:

- caracterizar os suportes e os catalisadores;
- verificar se (i) o método de obtenção das PdNPs, (ii) a estrutura química do p(LI), (iii) a presença de LI no suporte e (iv) o formato do catalisador têm influência sobre resultados obtidos nas reações de hidrogenação seletiva;
- investigar o comportamento dos catalisadores, em termos de atividade e seletividade, quando testados em diferentes solventes e substratos.
- investigar a cinética e o mecanismo da reação de hidrogenação do substrato 2-ciclohexen-1-ona utilizando um dos catalisadores p(LI)-Pd.

## 4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 4.1 Considerações gerais

Os reagentes e solventes foram adquiridos de fontes comerciais (Acros, Aldrich, Tedia, Vetec) e utilizados sem purificação prévia. A exceção foi a destilação do reagente 1-metilimidazol.

As análises de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) foram realizadas no espectrômetro Bruker Alpha-P na região entre 4000-550  $\text{cm}^{-1}$ .

As análises de ressonância magnética nuclear em estado sólido, empregando as técnicas de polarização cruzada e rotação segundo o ângulo mágico (CP-MAS), foram obtidas em um espectrômetro Varian 500 MHz (CNANO UFRGS). Para a compactação ideal da amostra no interior do rotor, os suportes em formato de membrana PY2 e PYLI foram finamente divididos.

As análises de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  RMN foram feitas nos espectrômetros Varian e Bruker Ascend 400 MHz (CNANO UFRGS). Para isso, entre 20-100 mg de cada amostra foi previamente dissolvida em solvente deuterado.

O perfil de degradação térmica dos suportes foi obtido no equipamento Q50 TA TGA operando em atmosfera de  $\text{N}_2$  gasoso. As amostras foram aquecidas até 800  $^\circ\text{C}$ , com taxa de aquecimento de 10  $^\circ\text{C}/\text{min}$ .

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada no equipamento JEOL JSM 5800 operando em 15 kV (CMM UFRGS). Para a realização dessa técnica, cerca de 5 mg de cada amostra foi fixada em uma fita de carbono, que em seguida pode ser inserida no porta amostras do microscópio.

Para a caracterização textural dos suportes, foram feitos experimentos de adsorção-dessorção de  $\text{N}_2$  à temperatura de ebulição usando o equipamento Tristar Kr 3020 Micromeritics. Os suportes em formato de membrana PY2 e PYLI foram finamente divididos, a fim de facilitar sua inserção no tubo de vidro do equipamento. As amostras foram previamente degasadas a 90  $^\circ\text{C}$  sob vácuo por 30 h. A área específica foi determinada por BET (Brunauer, Emmett e Teller) e a distribuição de tamanho de poros foi obtida por BJH (Barret, Joyner e Halenda).

A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-x (XPS) foi realizada na estação SXS do Laboratório Nacional de Luz Síncroton, utilizando energia de

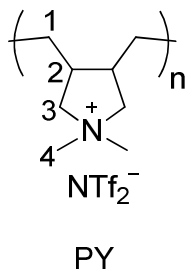
1840 eV. O sinal do C 1s (284,6 eV) foi utilizado como referência. Para inserção no interior da câmara, as amostras foram coladas em fita de carbono.

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram obtidas no JEOL JEM-1200 EXII (CMM UFRGS) operando em 80 kV. Para realização da técnica, o seguinte procedimento foi realizado: alguns miligramas de amostra foram dissolvidos em acetona e a solução assim formada foi homogeneizada com auxílio de ultrassom por 10 min; em seguida, duas gotas da solução foram depositadas sobre uma tela de cobre revestida com filme de carbono. A amostra ficou pronta para a análise após evaporação total do solvente a temperatura ambiente. A distribuição estatística de tamanho foi construída pela contagem de 300 NPs isoladas usando o programa Image J, seguido do tratamento dos dados através do programa Origin.

Para a determinação de paládio, as amostras foram decompostas por via úmida assistida por radiação micro-ondas e em seguida analisadas em um espectrômetro de emissão ótica com plasma (modelo AAnalyst 200, Perkin Elmer).

#### **4.2 Síntese do bis(trifluorometanosulfonil)imidato de poli(dialildimetilamônio) (PY)**

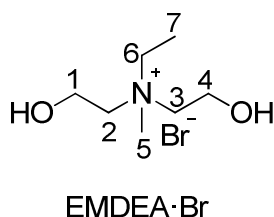
A síntese do bis(trifluorometanosulfonil)imidato de poli(dialildimetilamônio) (PY) consistiu na reação de troca aniônica com o polímero comercial cloreto de poli(dialildimetilamônio) (PYCl; massa molecular média 400.000–500.000; solução aquosa 20% em massa). Uma solução de 4,26 g (14,84 mmol) do sal bis(trifluorometanosulfonil)imidato de lítio (LiNTf<sub>2</sub>) em 10 mL de água foi misturada a uma solução de 2 g de PYCl (12,37 mmol de unidades monoméricas) em 50 mL de água. Após 15 minutos de agitação a temperatura ambiente, o precipitado branco formado foi filtrado, lavado por três vezes com porções de 50 mL de água e seco sob vácuo, obtendo-se um pó branco com 90% de rendimento. Essa metodologia foi descrita por Pont e colaboradores.<sup>90</sup> Os espectros de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C RMN encontram-se nos Anexos 1 e 2.



$^1\text{H}$  RMN (400 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ )  $\delta$  ppm 1,47 e 1,66 (m, H1); 2,83 (m, H2); 3,27 e 3,37 (s, H4); 3,99 (m, H3).  $^{13}\text{C}$  RMN (100 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ )  $\delta$  ppm 27,68 (C1); 39,56 (C2); 54,54 (C4); 71,31 (C3); 116,06 ( $\text{NTf}_2^-$ ); 119,26 ( $\text{NTf}_2^-$ ); 122,45 ( $\text{NTf}_2^-$ ); 125,65 ( $\text{NTf}_2^-$ ).

### 4.3 Síntese do bis(trifluorometanosulfonil)imidato de poli{[*N*-metil-*N*-etil-*N,N*-bis(2-hidroxi-etil)amônio]-co-[diisocianato de isofoforona]} (PU)

Para a síntese do monômero brometo de *N*-metil-*N*-etil-*N,N*-bis(2-hidroxi-etil)amônio (EMDEA·Br), 0,12 mol de *N,N*-bis(2-hidroxi-etil)metilamina (MDEA) e 0,24 mol de bromoetano foram colocados em um frasco e dissolvidos em metanol. A quantidade de metanol adicionada foi 100% em massa do peso total dos reagentes. A reação seguiu por 72 h a temperatura ambiente. Após esse período, o solvente e o excesso de bromoetano foram removidos a pressão reduzida. Éter etílico foi adicionado ao sólido branco formado, a suspensão foi deixada sob refrigeração por 16 h e o sólido foi lavado mais três vezes com éter etílico. Por fim, o produto foi seco com  $\text{CaH}_2$ . O rendimento foi calculado em 80%. Esse procedimento foi adaptado de Dasgupta e colaboradores.<sup>91</sup> O espectro de  $^1\text{H}$  RMN de EMDEA·Br encontra-se no Anexo 3.



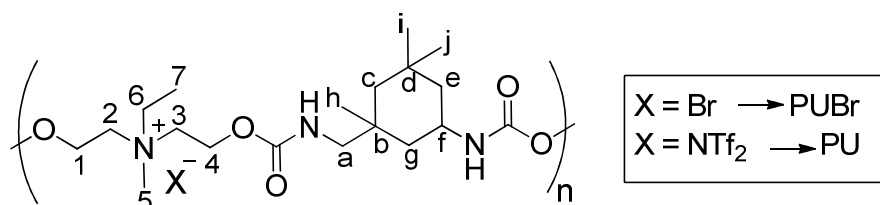
$^1\text{H}$  RMN (400 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ )  $\delta$  ppm 1,40 (t,  $J = 7,2$  Hz, H7); 3,18 (s, H5); 3,52-3,64 (m, de H2, H3 e H6); 4,02-4,13 (m, de H1 e H4).

Para síntese do p(LI) brometo de poli{[*N*-metil-*N*-etil-*N,N*-bis(2-hidroxi-etil)amônio]-co-[ diisocianato de isofoforona]} (PUBr), 25 mmol de EMDEA·Br e 25 mmol de 5-isocianato-1-(isocianatometil)-1,3,3-trimetilciclohexano (IPDI) foram dissolvidos separadamente em DMF seco em dois frascos. A solução com IPDI foi adicionada à solução contendo EMDEA·Br sob atmosfera de  $\text{N}_2$ . Em seguida, 1,25 mmol de catalisador 1,5,7-

triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno (TBD) foram dissolvidos em DMF seco e adicionados à solução contendo os monômeros, sob atmosfera de N<sub>2</sub>. A quantidade total de DMF utilizada foi 20% em massa. A reação seguiu por 16 h a temperatura ambiente. Depois disso, a maior parte do DMF foi removido sob vácuo. Éter etílico foi adicionado e a suspensão foi deixada no refrigerador por 16 h. O sólido formado foi lavado mais três vezes com éter e seco a pressão reduzida.

Para troca do ânion Br<sup>-</sup> presente em PUBr pelo ânion NTf<sub>2</sub><sup>-</sup>, procedimento semelhante àquele descrito na obtenção de PY foi utilizado. Assim, soluções aquosas e equimolares de PUBr e do sal LiNTf<sub>2</sub> foram misturadas e mantidas sob agitação por 15 minutos a temperatura ambiente. O precipitado branco formado nesse processo foi filtrado, lavado por três vezes com porções de 50 mL de água e seco sob vácuo, obtendo-se um pó branco. Os espectros de <sup>1</sup>H RMN dos compostos PUBr e PU encontram-se na seção 5.2 e no Anexo 4, respectivamente. Os dados extraídos dessas análises encontram-se na Tabela 6.

Tabela 6: Dados de <sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD) para os p(LIs) PUBr e PU (em ppm).



Atribuição	PUBr	PU
singletos; h, i, j	0,93-1,10	0,94-1,11
multiplete; c, e	1,24	1,25
triplete; 7	1,44	1,44
multiplete; g	1,65	1,66
singlete; a	2,92	2,93
singlete; 5	3,24	3,22
multiplete; 2, 3, 6	3,66	3,64
multiplete; f	3,80	3,78
multiplete; 1, 4	4,55	4,55

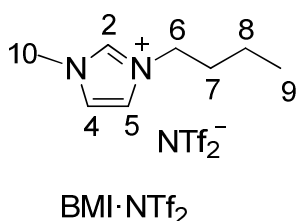
#### 4.4 Síntese do bis(trifluorometanosulfonil)imidato de 1-butil-3-metilimidazólio (BMI·NTf<sub>2</sub>)

O LI bis(trifluorometanosulfonil)imidato de 1-butil-3-metilimidazólio (BMI·NTf<sub>2</sub>) foi preparado de acordo com procedimento descrito na literatura.<sup>92</sup>

Para síntese do precursor metanossulfonato de butila, 1,60 mol de cloreto de metanossulfonila foi adicionado sob vigorosa agitação a uma solução de 1,60 mol de N-butanol e 1,60 mol de trietilamina em 1,5 L de diclorometano. Um banho de gelo foi usado para manter a temperatura da reação entre 10-20 °C. Terminada a adição, manteve-se a agitação por 2 h a temperatura ambiente. A adição de 300 mL de água permitiu a separação do subproduto cloreto de trietilamonio contido na fase aquosa. A fase orgânica lavada com 200 mL de água e seca com carbonato de sódio. A evaporação do solvente, seguido de destilação a pressão reduzida, resultou no produto líquido incolor metanossulfonato de butila.

Para síntese do LI metanossulfonato de 1-butil-3-metilimidazólio, 1,59 mol de metanossulfonato de butila foi misturado 1,59 mol de 1-metilimidazol a temperatura ambiente. Após 24 h, um cristal de metanossulfonato de 1-butil-3-metilimidazólio foi adicionado à mistura reacional, que manteve-se mais 72 h a temperatura ambiente para cristalização. A recristalização foi feita com 350 mL de acetona em temperatura de refluxo, seguido do resfriamento do sistema por 18 h. A retirada do solvente sob pressão reduzida revelou cristais higroscópicos de metanossulfonato de 1-butil-3-metilimidazólio.

A seguir, procedeu-se a reação entre 174 mmol do sal LiNTf<sub>2</sub> e 165 mmol de metanossulfonato de 1-butil-3-metilimidazólio, ambos previamente dissolvidos em 50 mL de água a temperatura ambiente. Após agitação por 30 min, 200 mL de diclorometano foi adicionado ao meio reacional. A fase orgânica foi separada, lavada com 30 mL de água e seca com carbonato de sódio. Após a evaporação do solvente, verificou-se a formação do BMI·NTf<sub>2</sub>. Os espectros de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C RMN do BMI·NTf<sub>2</sub> encontram-se nos Anexos 5 e 6. Os dados obtidos a partir dessas análises confirmaram a síntese, de forma que os seguintes sinais foram identificados:



<sup>1</sup>H RMN (400 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO) δ ppm 0,90 (t, *J* = 7,4 Hz, H9); 1,35 (m, H8); 1,89 (m, H7); 4,02 (s, H10); 4,32 (t, *J* = 7,3 Hz, H6); 7,66 (t, *J* = 1,8 Hz, H4); 7,62 (t, *J* = 1,8 Hz, H5); 9,97 (s, H2). <sup>13</sup>C RMN (100 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO) δ ppm 13,48 (C9); 19,81 (C8); 32,59 (C7); 36,51 (C10); 50,11 (C6); 116,04 (NTf<sub>2</sub><sup>-</sup>); 119,24 (NTf<sub>2</sub><sup>-</sup>); 122,44 (NTf<sub>2</sub><sup>-</sup>); 123,27(C4); 124,67(C5); 125,63 (NTf<sub>2</sub><sup>-</sup>); 137,22 (C2).

#### 4.5 Preparo dos suportes

Os suportes PY1 e PU foram obtidos a partir da maceração dos p(LIs) PY e PU, respectivamente, em graal de porcelana.

Os suportes PY2 e PYLI foram preparados de acordo com procedimento adaptado da literatura.<sup>93</sup> Para preparar PY2, 0,15 g de PY foram dissolvidos em 5 mL de acetona. A solução final foi vertida em uma placa de Petry (3,5 cm de diâmetro). Após evaporação total do solvente a temperatura ambiente, foi observada a formação de uma membrana branca no fundo da placa. Para preparar PYLI, 0,15 g de PY e 0,15 g de BMI·NTf<sub>2</sub> foram dissolvidos em 5 mL de acetona. A solução final foi vertida em uma placa de Petry (3,5 cm de diâmetro). Após evaporação total do solvente a temperatura ambiente, foi observada a formação de uma membrana semitransparente no fundo da placa.

#### 4.6 Preparo dos catalisadores

##### 4.6.1 Obtenção de nanopartículas de paládio por *sputtering*

Essa técnica de deposição metálica foi realizada sobre cada um dos suportes e gerou os catalisadores A-PY1-Pd, C-PY2-Pd, D-PYLI-Pd, E-PYLI-Pd e F-PU-Pd.

Como procedimento geral,<sup>94</sup> o equipamento MED 020 (Bal-Tech) foi programado em modo *sputtering* e a ele foi acoplado o alvo de Pd (99,9% de pureza). A seguir, certa quantidade de cada suporte (entre 0,15 e 0,60 g) foi



colocada em uma placa de Petry e inserida no interior da câmara do MED 020. Após 15 minutos sob pressão reduzida de 0,2 mbar, Ar foi admitido no interior dessa câmara até que a pressão atingisse 3 mbar. A deposição sobre o suporte foi iniciada, com corrente de 40 mA (465 V) e em tempos variados. Finalizado o período de deposição, a pressão da câmara retornou lentamente à condição ambiente e o catalisador foi armazenado para posterior utilização. Mais detalhes sobre as condições utilizadas para cada suporte podem ser visualizados na Tabela 9.

#### 4.6.2 Obtenção de nanopartículas de paládio por redução de Pd(OAc)<sub>2</sub>

PY1 também serviu de suporte para PdNPs obtidas através de método químico de redução, gerando o catalisador B-PY1-Pd. Para síntese das PdNPs, 0,5 g do suporte PY1, 0,01 g de acetato de paládio (II) e 10 mL de metanol foram colocados em um reator Fischer-Porter. O reator foi pressurizado com 4 bar de H<sub>2</sub> e a reação seguiu por 1 h a 75 °C. Depois de resfriado e despressurizado, o sólido cinza formado foi removido da solução por centrifugação, lavado com metanol (2 x 5 mL) e seco sob pressão reduzida. O procedimento é adaptado de Luza e colaboradores.<sup>61</sup>

#### 4.7 Reações de hidrogenação

Em um experimento típico, uma solução de 10 mL de etanol contendo 0,5 mmol do substrato a ser testado foi colocada em um reator Fischer-Porter contendo quantidade apropriada de catalisador. O reator foi pressurizado com 4 bar de H<sub>2</sub> e imerso em um banho de óleo mantido a 40 °C. Amostras foram coletadas durante a reação e a conversão e seletividade foram determinadas em um CG (Agilent Technologies GC System 6820 com coluna DB-17 (30 m x 0,25 mm x 0,2 µm)). Ao término da reação, o reator foi resfriado e despressurizado.

#### 4.8 Reações de reciclo do catalisador

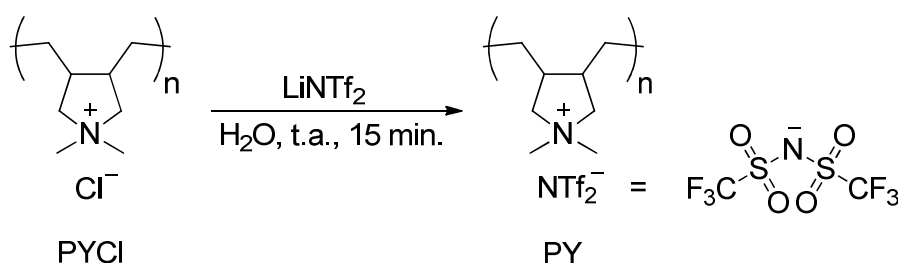
A estabilidade do catalisador D-PYLI-Pd foi testada através de reações de reciclo. Depois da realização de uma reação típica (40 °C, 4 bar H<sub>2</sub>, 8 h), a fase

líquida foi removida do reator Fisher-Porter sob pressão reduzida. Em seguida, o catalisador foi lavado com três porções de etanol e seco a pressão reduzida. Após, uma nova solução de substrato em etanol foi introduzida no reator, que foi pressurizado e imerso no banho de óleo para dar início à nova reação.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Síntese e caracterização dos suportes contendo PY

A síntese do PY consistiu na troca ânion cloreto do p(LI) comercial PYCl quando em contato com uma solução aquosa de LiNTf<sub>2</sub> (Esquema 4). A substituição do ânion hidrofílico Cl<sup>-</sup> pelo ânion hidrofóbico NTf<sub>2</sub><sup>-</sup> deve favorecer a atividade das reações de hidrogenação em que PY foi testado. Apesar da influência do ânion não ser o foco desse estudo, sabe-se dessa vantagem apresentada pelos ânions hidrofóbicos em geral através de trabalhos diversos publicados por colegas do LAMOCA.<sup>29,49,62</sup>



Esquema 4: Reação de troca aniônica para formação de PY.

A partir do pó branco PY, três suportes diferentes foram preparados. O suporte PY1 foi obtido a partir da maceração de PY. O suporte PY2 foi obtido por moldagem de uma solução de PY em acetona, empregando para isso uma placa de petry. Após evaporação desse solvente, observou-se a formação de uma membrana no fundo da placa. Para o preparo do suporte PYLI o mesmo procedimento foi utilizado, mas à solução em acetona foi adicionado o LI BMI·NTf<sub>2</sub> 50% em massa. A Figura 10 mostra a aparência final dos suportes.

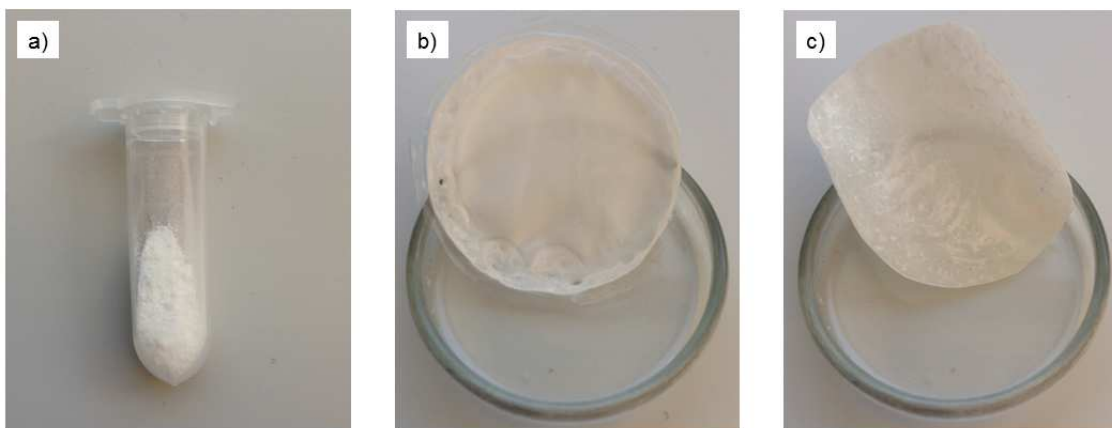


Figura 10: Aparência final dos suportes a) PY1, b) PY2 e c) PYLI.

Os suportes foram submetidos a técnicas diversas de caracterização a fim de confirmar suas estruturas e possibilitar uma discussão mais rica em relação aos resultados catalíticos.

Nas análises de FT-IR (Figura 11 e Tabela 7) foram identificadas nas três amostras bandas características do cátion do PY, como o discreto estiramento de C-H alifático e a deformação angular do grupo CH<sub>2</sub> (Tabela 7, entradas 2 e 4).<sup>95</sup> Em PYLI, observou-se que essas bandas estão sobrepostas pelos sinais do cátion BMI<sup>+</sup>, devido à similaridade de suas estruturas. Outras bandas importantes relacionadas ao anel imidazólio são aquelas das ligações C=N e C=C (Tabela 7, entrada 3). Vale ressaltar a grande semelhança entre os três espectros, sugerindo que o contato de PY com acetona para preparação das membranas PY2 e PYLI não promoveu nenhuma alteração estrutural. Os espectros de FT-IR mostraram ainda em todas as amostras as bandas  $\nu_{\text{as}}(\text{S}=\text{O})$ ,  $\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{F})$ ,  $\nu_{\text{s}}(\text{S}=\text{O})$  e  $\nu(\text{S}-\text{N}-\text{S})$ , associados ao ânion NTf<sub>2</sub><sup>-</sup> (Tabela 7, entradas 5-8).<sup>96</sup>

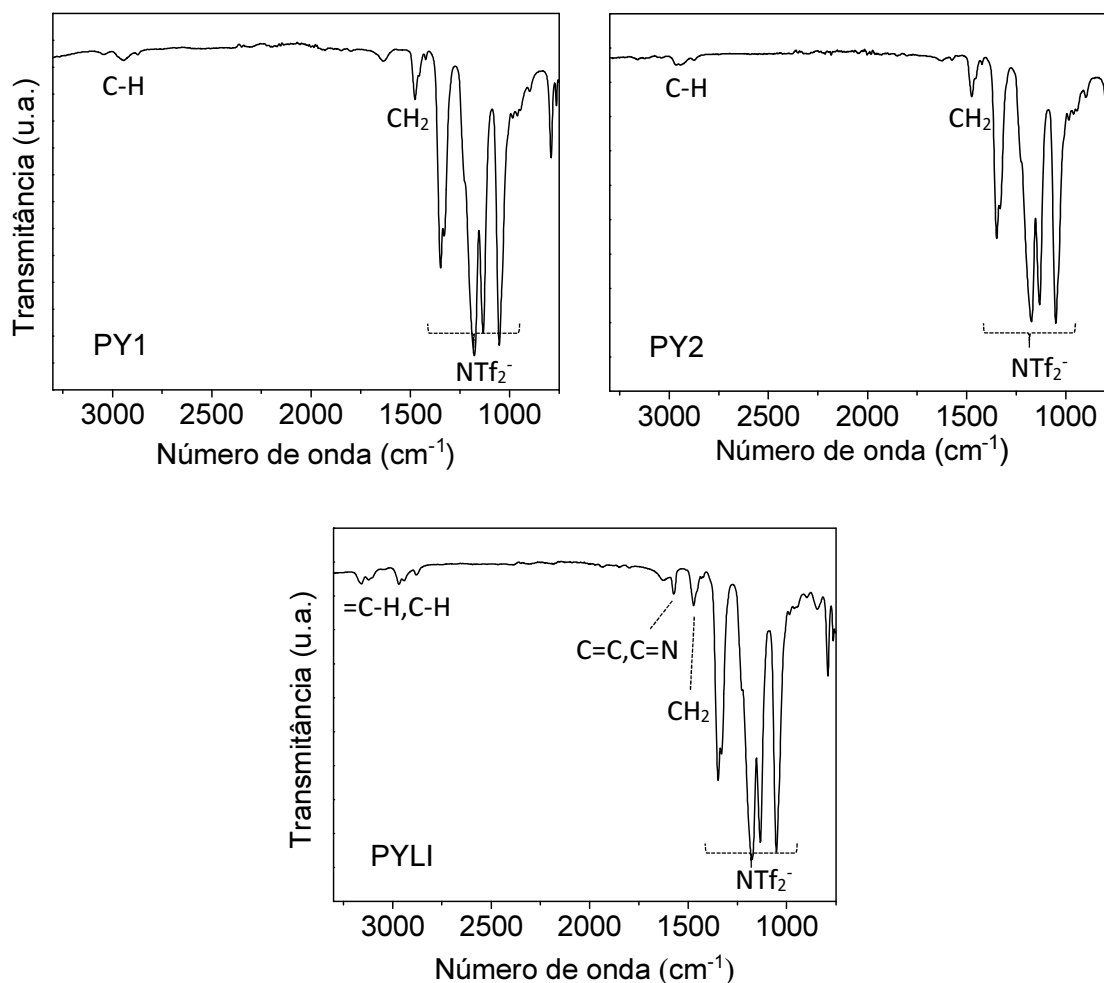


Figura 11: Espectros de FT-IR dos suportes PY1, PY2 e PYLI.

Tabela 7: Dados de FT-IR dos suportes PY1, PY2 e PYLI.<sup>a</sup>

Entrada	Atribuição	PY1	PY2	PYLI
1	$\nu$ (=C-H)			3159
2	$\nu_{as}$ (C-H)	2943	2942	2941
3	$\nu$ (C=C); (C=N)			1574
4	$\delta$ (CH <sub>2</sub> )	1476	1475	1472
5	$\nu_{as}$ (S=O)	1347	1349	1349
6	$\nu_{as}$ (C-F)	1177	1174	1177
7	$\nu_s$ (S=O)	1133	1132	1133
8	$\nu$ (S-N-S)	1051	1050	1050

<sup>a</sup> Em número de onda (cm<sup>-1</sup>).

As análises de  $^{13}\text{C}$  RMN CP-MAS (Figura 12 e Tabela 8) corroboram o que foi visto por FT-IR. Conforme era esperado, os espectros de PY1 e PY2 são muito similares. Nos três suportes, todos os carbonos do cátion pirrolidínio aparecem com nitidez e foram devidamente identificados (Tabela 8, entradas 1-5).<sup>68</sup> Já no espectro do PYLI estão presentes também os sinais referentes ao cátion BMI<sup>+</sup> (Tabela 8, entradas 8-14), alguns sobrepostos aos picos do cátion pirrolidínio devido a semelhança estrutural existente entre eles. Em todas as figuras observam-se os picos atribuídos ao ânion NTf<sub>2</sub><sup>-</sup> (Tabela 8, entradas 6-7).<sup>97</sup>

Tabela 8: Dados de  $^{13}\text{C}$  RMN CP-MAS dos suportes PY1, PY2 e PYLI.

Entrada	Atribuição	PY1 (ppm)	PY2 (ppm)	PYLI (ppm)
1	$\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-CH}$ (PY)	11,08	11,82	10,69 <sup>a</sup>
2	$\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}$ (PY)	26,12	25,96	29,42 <sup>a</sup>
3	$\text{CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}$ (PY)	36,41	36,54	33,51
4	$\text{N-}\underline{\text{C}}\text{H}_3$ (PY)	51,95	52,12	47,46 <sup>a</sup>
5	$\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-N}$ (PY)	69,40	69,84	68,89
6	C-F (NTf <sub>2</sub> <sup>-</sup> )	116,97		116,76
7	C-F (NTf <sub>2</sub> <sup>-</sup> )	119,08	119,09	119,32
8	$\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ (BMI <sup>+</sup> )			10,69 <sup>a</sup>
9	$\text{CH}_3\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2$ (BMI <sup>+</sup> )			16,83
10	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2$ (BMI <sup>+</sup> )			29,42 <sup>a</sup>
11	$\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{-N}$ (BMI <sup>+</sup> )			33,51 <sup>a</sup>
12	$\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-N}$ (BMI <sup>+</sup> )			47,46 <sup>a</sup>
13	$\underline{\text{C}}\text{H-N}$ (BMI <sup>+</sup> )			121,47
14	$\text{N-}\underline{\text{C}}\text{H-N}$ (BMI <sup>+</sup> )			133,90

<sup>a</sup> Sinais sobrepostos.

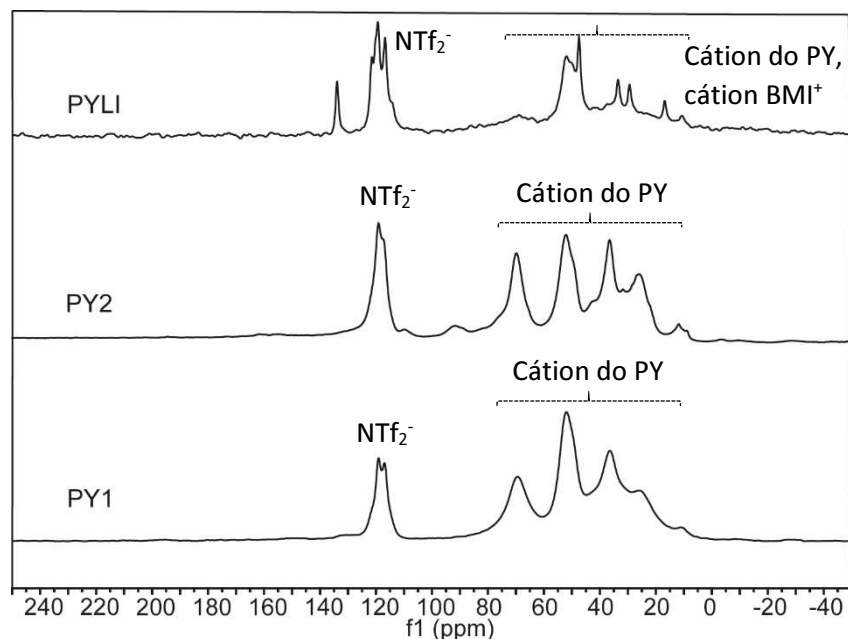


Figura 12: Espectros de  $^{13}\text{C}$  RMN CP-MAS dos suportes PY1, PY2 e PYLI.

Conforme foi verificado nas Figuras 11 e 12, as técnicas de FT-IR e  $^{13}\text{C}$  RMN CP-MAS deram indicativos da eficácia da troca do  $\text{Cl}^-$  (de PYCl) por  $\text{NTf}_2^-$  para formação de PY. Em adição, análises de XPS (Figura 13) permitiram confirmar que essa troca foi completa já que o sinal típico do Cl 2p em 200 eV não foi encontrado nos espectros exploratórios.<sup>98</sup> Os sinais relativos a enxofre, carbono, nitrogênio, oxigênio e flúor, previstos por estarem presentes na estrutura de PY e de  $\text{BMI}\cdot\text{NTf}_2$ , estão devidamente identificados.<sup>98,99</sup> Também foram encontrados nas amostras PY2 e PYLI discretos sinais que podem estar associados ao silício, em aproximadamente 100 eV e 150 eV.<sup>98,100</sup> Essa contaminação pode ser proveniente da placa de petry (de vidro) utilizada no preparo dessas membranas.

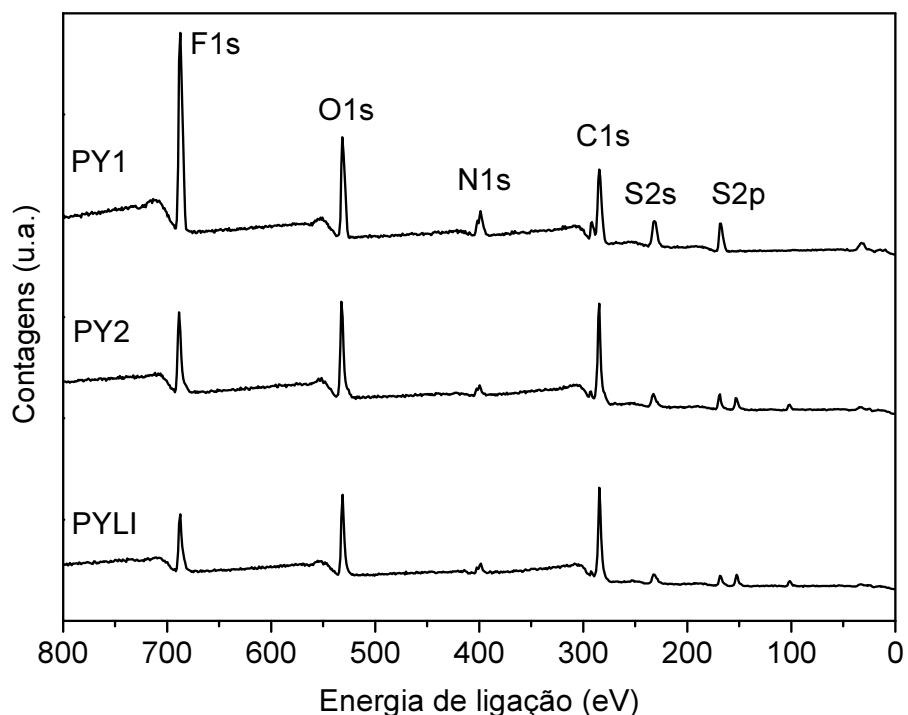


Figura 13: Espectro exploratório de XPS dos suportes PY1, PY2 e PYLI.

A região do N 1s foi analisada em detalhe para as amostras PY1 e PYLI e em ambas foram identificadas duas componentes (Figura 14). Uma delas pode ser relacionada aos nitrogênios quaternários existentes nas estruturas do p(LI) e do LI (aprox. 402 eV), enquanto a outra refere-se ao nitrogênio do ânion  $\text{NTf}_2^-$  (aprox. 399 eV).<sup>101</sup> Porém os espectros diferem na proporção entre as componentes. A superfície do suporte PY1 parece apresentar um pequeno excesso de ânion, já que a relação entre as áreas de  $\text{N}^+$  e  $\text{NTf}_2^-$  foi de 2:3 (Figura 14a). De fato, na troca aniônica para obtenção do p(LI) PY foram adicionados cerca de 2,5 mmol a mais do sal  $\text{LiNTf}_2$  em relação ao  $\text{PYCl}$ , mas as lavagens ao final da síntese deveriam ter removido esse excesso. No suporte PYLI a proporção entre os picos foi de 3:2 (Figura 14b), dentro do que era esperado considerando que essa amostra possui três nitrogênios catiônicos para cada dois aniônicos.



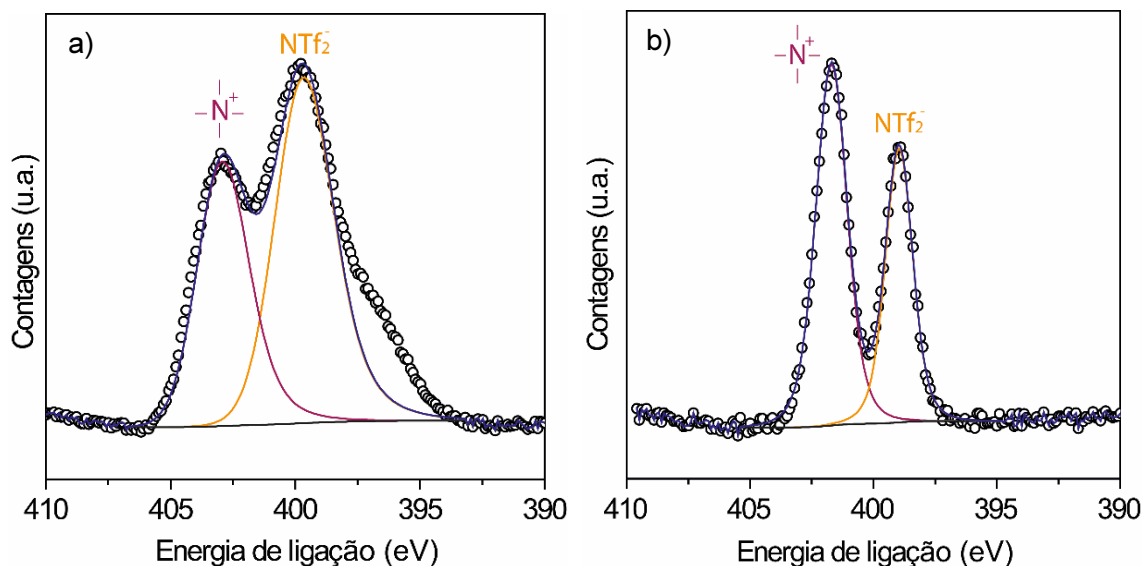


Figura 14: Análises de XPS da região do N 1s para os suportes a) PY1 e b) PYLI. Em preto = background de Shirley, o = dados experimentais, azul = *fitting*.

A região do C 1s também foi investigada para os suportes PY1 e PYLI (Figura 15). Nos dois casos foram identificadas as três componentes esperadas, envolvendo as ligações C-C, C-N e C-F em aprox. 284, 286 e 292 eV respectivamente. Uma componente extra, associada às metilas ligadas ao nitrogênio do anel pirrolidínio de PY, foi encontrada somente em PY1 (283 eV). Os espectros mostram ainda que o pico relativo à ligação C-N é mais evidente em PYLI do que em PY1. Essa mesma configuração da Figura 15b também foi verificada por Blundell e colaboradores<sup>101</sup> ao caracterizarem por XPS Lis contendo cátions do tipo amônio quaternário e ânions  $\text{NTf}_2^-$ . Tanto a saliência da componente C-N quanto a ausência da  $\text{CH}_3$  revelam que o espectro do PYLI apresenta características mais parecidas com o LI do que com o PY. Sendo assim, sugere-se que o  $\text{BMI}\cdot\text{NTf}_2$  pode estar superficialmente localizado no suporte PYLI.

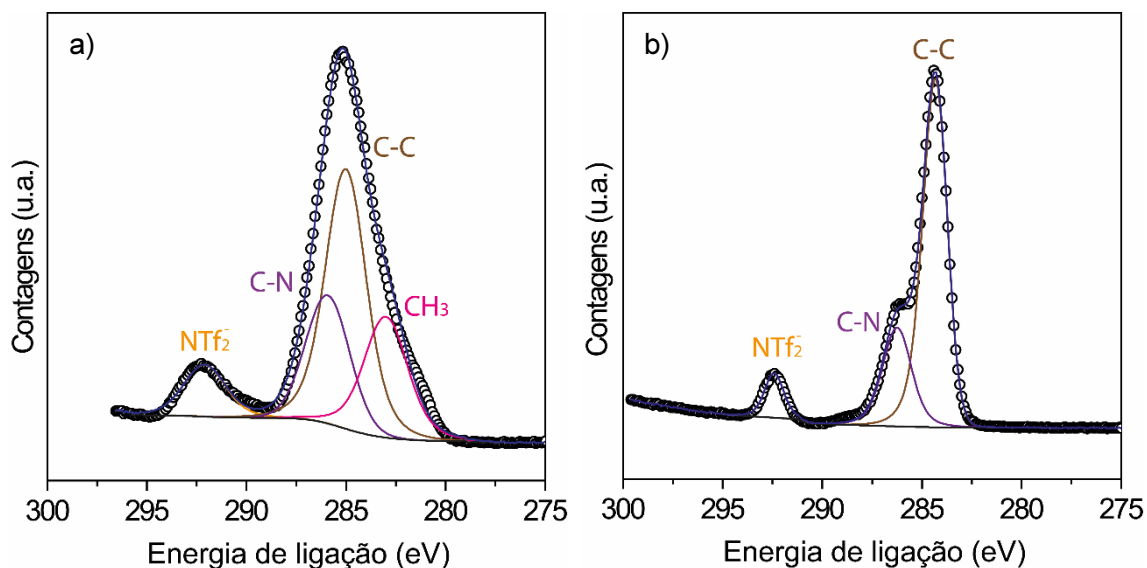


Figura 15: Análises de XPS da região do C 1s para os suportes a) PY1 e b) PYLI. Em preto = background de Shirley, o = dados experimentais, azul = *fitting*.

Os suportes também foram avaliados através de experimentos de adsorção e dessorção de  $N_2$ , a fim de investigar a presença de poros menores do que 50 nm de diâmetro (valor limite da técnica). As isotermas resultantes indicam que os sólidos analisados são não-porosos (Figura 16).<sup>102</sup> Corroborando com as isotermas estão os pequenos valores encontrados para área específica ( $1,60$ ;  $0,16$  e  $0,53 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) e volume de poro ( $2,4 \times 10^{-3}$ ;  $1,0 \times 10^{-4}$  e  $5,0 \times 10^{-4} \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ ) para PY1, PY2 e PYLI, respectivamente. Poucos trabalhos envolvendo p(LI) relatam características semelhantes a essas, sugerindo que os materiais aqui estudados têm comportamento raro. Zhao e colaboradores descreveram blends de p(LI) e ácido poliacrílico com áreas específicas e volumes de poro muito pequenos tais como  $6,0 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  e  $1,0 \times 10^{-2} \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ , respectivamente.<sup>69</sup> Além deles, Kuzmicz e colaboradores relataram volumes de poro na ordem de  $5,0 \times 10^{-2} \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$  ao estudar p(LIs) do tipo copolímero de LI e divinilbenzeno.<sup>103</sup> Os experimentos de adsorção e dessorção de  $N_2$  indicaram ainda que a presença de BMI-NTf<sub>2</sub> na membrana PYLI promoveu um pequeno aumento tanto na área superficial quanto no volume de poro, em comparação com a membrana PY2. A adição de LI também gerou um discreto crescimento na porosidade do suporte PYLI, o que pode ser visualizado na Figura 17.

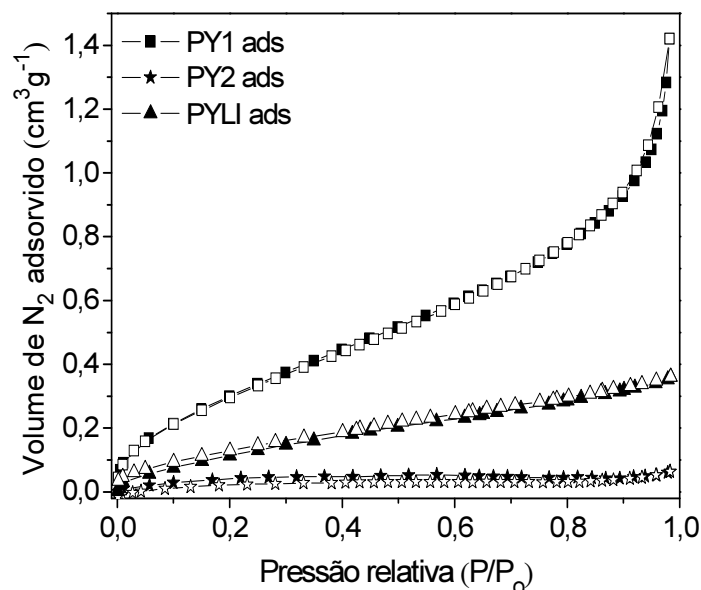


Figura 16: Experimentos de adsorção-desorção de N<sub>2</sub> nos suportes PY1, PY2 e PYLI.

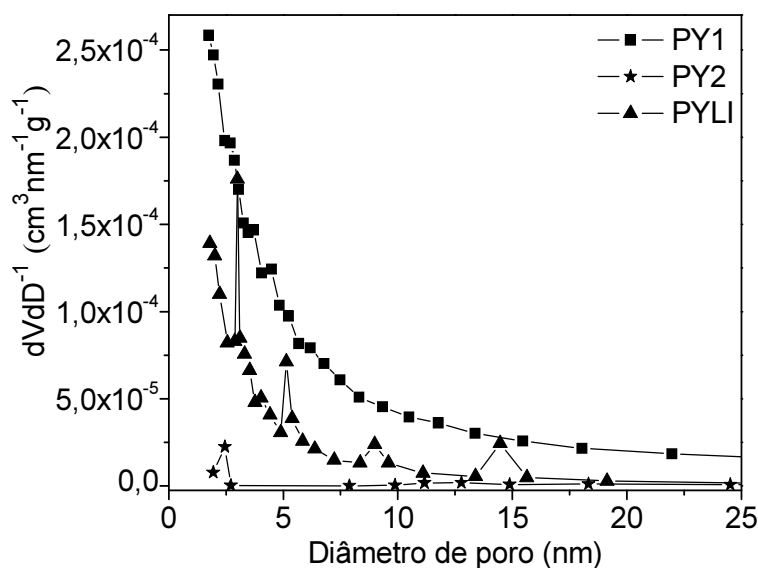


Figura 17: Distribuição dos volumes de poros dos suportes PY1, PY2 e PYLI.

As imagens de MEV (Figura 18) mostram uma clara diferença entre as morfologias do suporte em pó PY1 e das membranas PY2 e PYLI. No primeiro caso, a amostra é composta por agregados de partículas esféricas. Já as demais imagens indicam a formação de uma densa e estruturada superfície, o que está de acordo com o que foi visto em outras membranas poliméricas reportadas.<sup>47,104</sup> Além disso, a semelhança morfológica entre as membranas PY2 e PYLI pode estar relacionada ao emprego da mesma metodologia de preparo para ambas.<sup>47</sup>

Destaca-se ainda a homogeneidade morfológica da amostra PY2 (Figura 18c), que apresenta o mesmo aspecto ao longo de toda sua estrutura interna e externa.

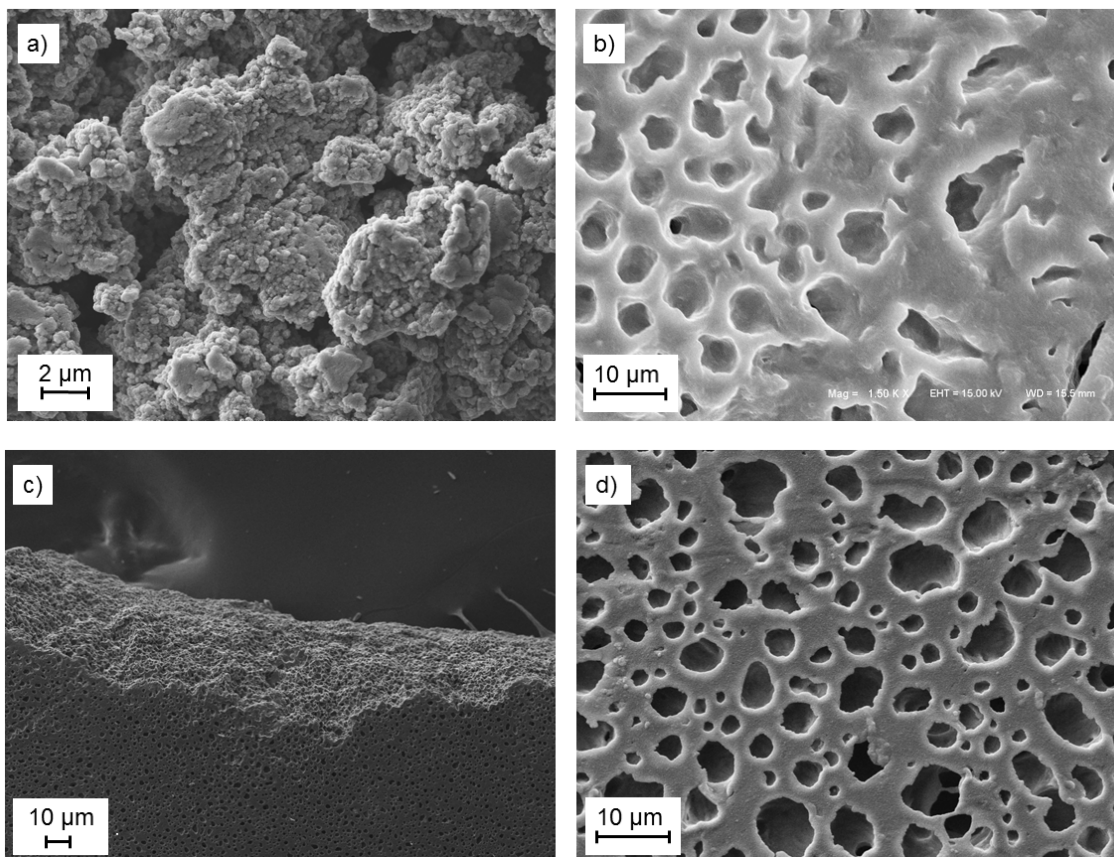


Figura 18: Imagens de MEV dos suportes a) PY1, b) PYLI, c) PY2 (500x de aumento) e d) PY2 (5000x de aumento).

Uma característica comum a todas as amostras, mas mais evidente nas Figuras 18b e 18d, é a presença de macroporosidades com tamanhos aproximados de 1 a 10 μm. Poros com essa magnitude não podem ser detectados por adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> e por isso essa técnica classificou os materiais como não-porosos, conforme descrito acima (Figura 16). Em suma, os suportes analisados possuem escassos poros menores do que 50 nm e muitos poros maiores do que 1 μm. A porosimetria por mercúrio seria a técnica mais indicada para essas amostras pois é capaz de investigar poros entre 3,5 nm e 500 μm.<sup>105</sup>

A estabilidade térmica do suporte PYLI foi avaliada em comparação com PY e BMI·NTf<sub>2</sub>. As análises de TGA revelaram que tanto o p(LI) quanto o suporte foram estáveis até cerca de 300 °C e se decomuseram em uma só etapa (Figura 19). Esses termogramas mostram também um pequeno aumento na estabilidade térmica de PYLI frente à PY, sugerindo que em PYLI houve a formação de um material homogêneo e que os componentes da mistura possuem afinidade. A literatura aponta que nem sempre essa interessante sinergia é verificada e que materiais com menores temperatura de degradação (em comparação aos seus componentes puros) podem ser gerados ao unir polímeros e LI.<sup>106</sup> Os termogramas ainda indicam que PY tem estabilidade térmica menor do que BMI·NTf<sub>2</sub>. Isso é comum na comparação entre p(LI) e LI, segundo relatou Yuan e colaboradores,<sup>10</sup> já que o primeiro pode sofrer despolimerizações e quebras em temperaturas nas quais o segundo resiste.

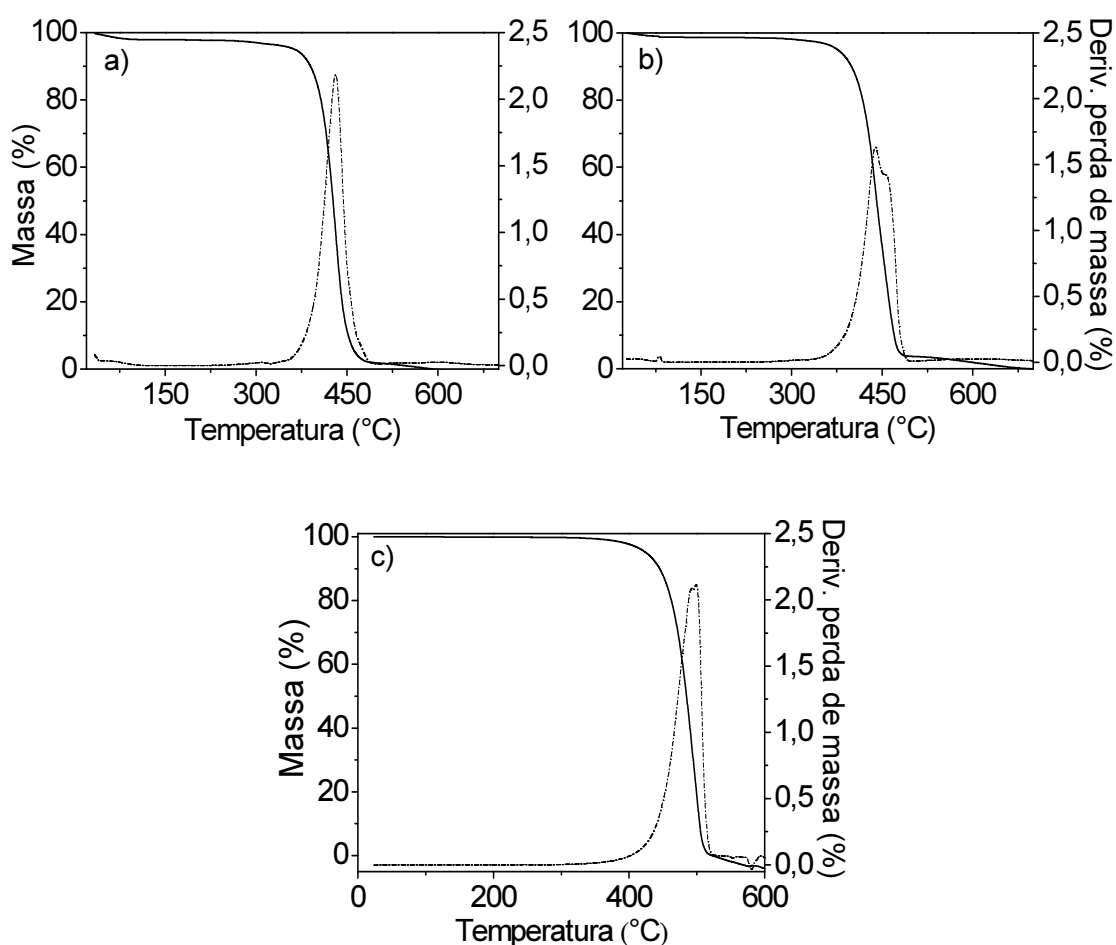
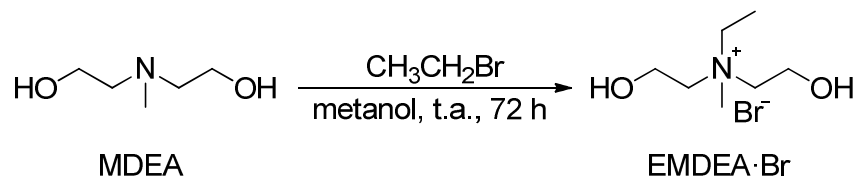


Figura 19: Termogramas a) do p(LI) PY, b) do suporte PYLI e c) do LI BMI·NTf<sub>2</sub>.

## 5.2 Síntese e caracterização do suporte PU

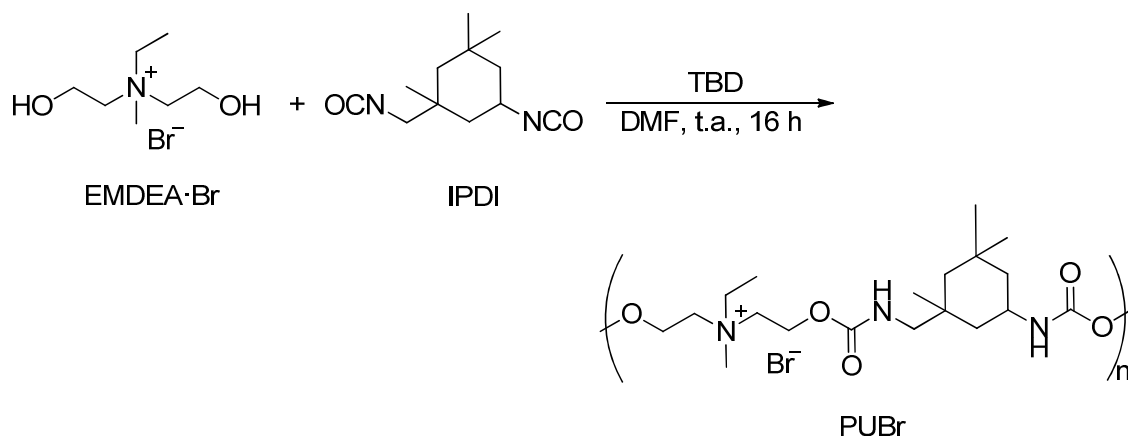
O PU é um p(LI) dentre uma série de outros desenvolvidos durante período de doutorado sanduíche realizado em 2014. Essa oportunidade de intercâmbio pessoal e de atividades veio através do Marie Skłodowska-Curie *Actions*, em especial do programa *International Research Staff Exchange Scheme*. O projeto inscrito foi denominado IORUN (*Innovative Ionic polymers from Natural Sources for Energy & Environment*), teve duração de 4 anos (2012-2016) e envolveu as seguintes universidades, além da UFRGS: *University of the Basque Country* (Espanha), *University Cergy-Pontoise* (França), *University Nova of Lisbon* (Portugal), *Russian Academy of Sciences* (Rússia), *Vellore University* (Índia), *Soochow University* (China), *Scientific and Technical Research Council* (Argentina). O IORUN tinha diversos objetivos voltados para produção e aplicação de novos polímeros iônicos e optou-se por participar das etapas de síntese de p(LIs), preparo de membranas e emprego dessas em sistemas de permeabilidade de CO<sub>2</sub>. Os dois primeiros meses de investigação em torno das sínteses dos p(LIs) foram realizados na Universidade do País Basco. A partir do LI EMDEA·Br, dos diisocianatos HDI, TDI e IPDI e de diferentes percentuais de polietilenoglicol, foram desenvolvidos cerca de 20 p(LIs) do tipo poliuretanos. Esses novos materiais deveriam ser capazes de formar membranas mecanicamente estáveis, pré-requisito necessário para os testes com CO<sub>2</sub>. Entretanto, os ensaios feitos durante o tempo restante de intercâmbio na Universidade Nova de Lisboa mostraram que nenhum dos p(LIs) apresentou as características ideais, exibindo aparência excessivamente viscosa, quebradiça ou rígida. Após o retorno ao Brasil, algumas tentativas de síntese do polímero mais promissor (isto é, com IPDI e na ausência de polietilenoglicol) foram realizadas, através de modificações nas condições reacionais. Mas as dificuldades para obtenção do IPDI e da amina precursora MDEA, ambos de utilização e comércio controlados pelo exército brasileiro por serem considerados agentes de guerra, impediram a continuação do projeto. De qualquer maneira, buscou-se uma nova aplicação para esse polímero promissor. Dado que a versão trazida da Espanha se tratava de um pó, surgiu a possibilidade de utilizá-lo como suporte para nanopartículas metálicas.

A síntese desse p(LI), denominado PU, exigiu três etapas reacionais. A primeira etapa consistiu na síntese do monômero EMDEA·Br, a partir da alquilação da amina comercial MDEA (Esquema 5).



Esquema 5: Síntese do monômero EMDEA·Br.

Na segunda etapa foi realizada a reação de polimerização entre o monômero EMDEA·Br e o diisocianato IPDI, empregando organocatalisador básico TBD (Esquema 6). Os catalisadores mais usuais na formação dos PUs são organometálicos de estanho, mas optou-se por não utilizá-los pois sua remoção do polímero final frequentemente não é completa.<sup>107</sup> O TBD é uma guanidina que age ativando a hidroxila presente na estrutura do monômero, promovendo assim o ataque ao carbono eletrofílico do grupo isocianato para a formação da ligação uretânica. O <sup>1</sup>H RMN da Figura 20 confirma a existência da nova ligação, através do sinal característico dos uretanos em 4,55 ppm.<sup>108</sup> Esse pico é resultado do deslocamento dos hidrogênios 1 e 4, que aparecem no monômero em 4,08 ppm (Anexo 3).



Esquema 6: Síntese do p(LI) PUBr.

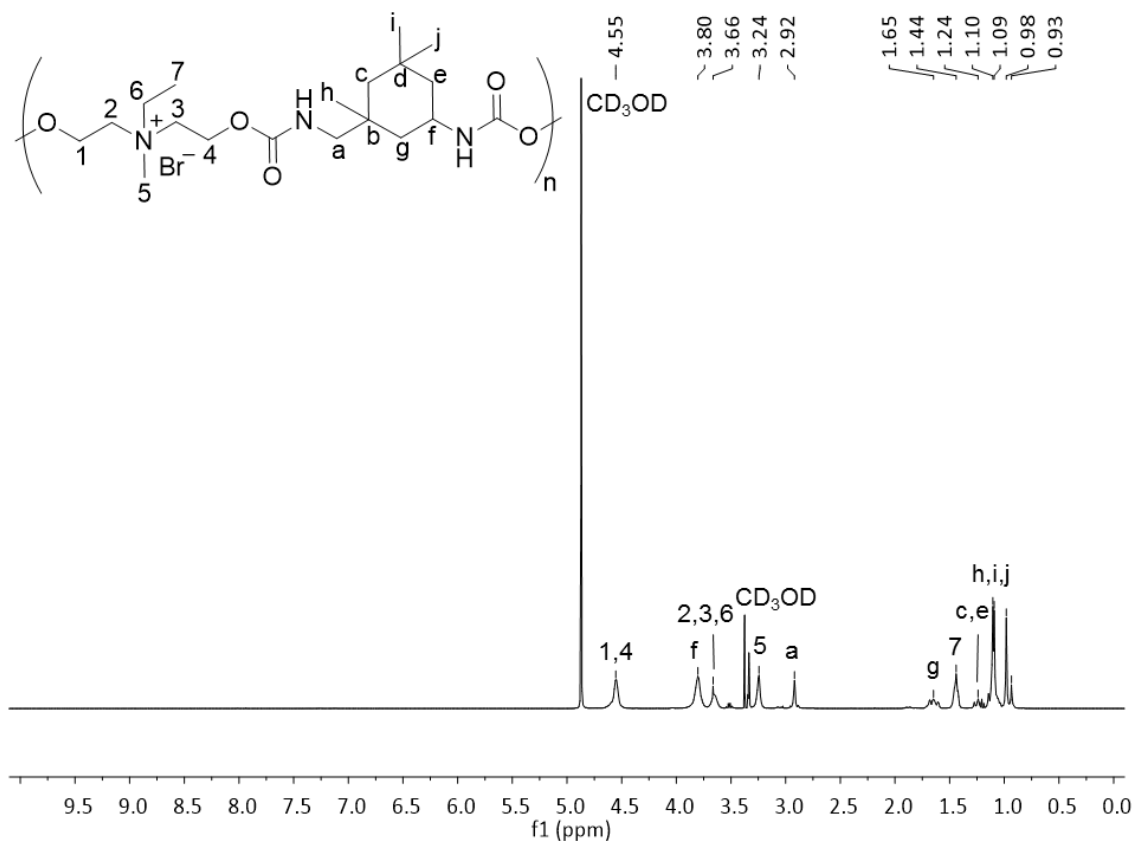
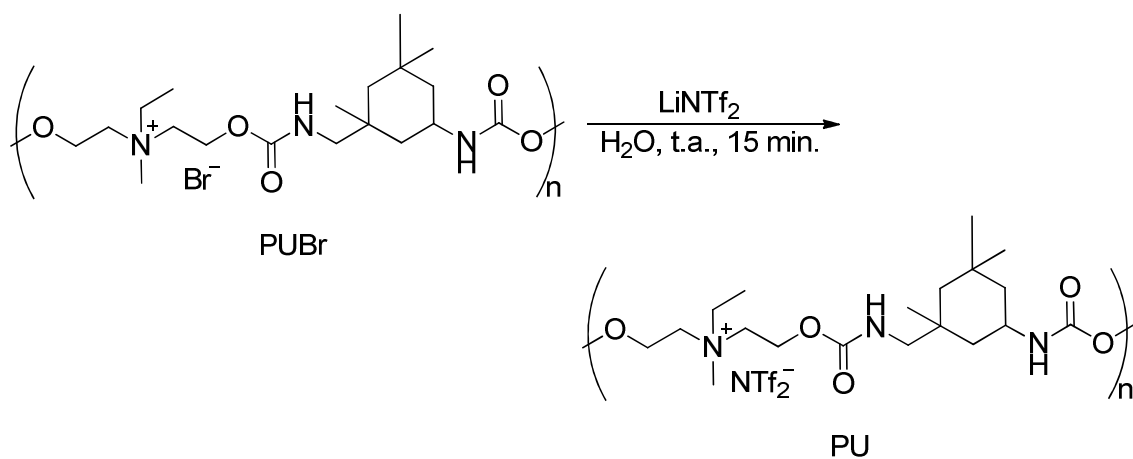


Figura 20: Espectro de  $^1\text{H}$  RMN do p(LI) PUBr.

A terceira e última etapa consistiu na substituição do ânion  $\text{Br}^-$  por  $\text{NTf}_2^-$  em presença de  $\text{LiNTf}_2$  em meio aquoso, empregando o mesmo método descrito para obtenção do PY (Esquema 7).



Esquema 7: Troca aniônica para obtenção do p(LI) PU.



Uma amostra de PU foi analisada através da técnica de FT-IR (Figura 21). Foram identificadas bandas características dos uretanos, relacionadas a estiramentos de N-H ( $3384\text{ cm}^{-1}$ ), estiramentos de C=O ( $1710\text{ cm}^{-1}$ ), deformações angulares de N-H ( $1528\text{ cm}^{-1}$ ) e estiramentos de C-N ( $1463\text{ cm}^{-1}$ ).<sup>77,108</sup> A ausência da banda relacionada à ligação N=C=O do isocianato, que deveria aparecer em aproximadamente  $2260\text{ cm}^{-1}$ , confirma que a reação de polimerização foi completa.<sup>108</sup> Outros sinais marcantes no espectro são aqueles relativos aos estiramentos assimétricos de CH<sub>2</sub> e CH<sub>3</sub> ( $2960\text{ cm}^{-1}$ ), às deformações angulares de CH<sub>3</sub> ( $1327\text{ cm}^{-1}$ ) e aos estiramentos de C-O ( $1229\text{ cm}^{-1}$ ).<sup>61</sup> As bandas em  $1346$ ,  $1181$ ,  $1132$  e  $1052\text{ cm}^{-1}$  correspondem aos estiramentos de S=O assimétrico, C-F assimétrico, S=O simétrico e S-N-S, respectivamente, e estão associados ao ânion NTf<sub>2</sub><sup>-</sup>.<sup>96</sup>

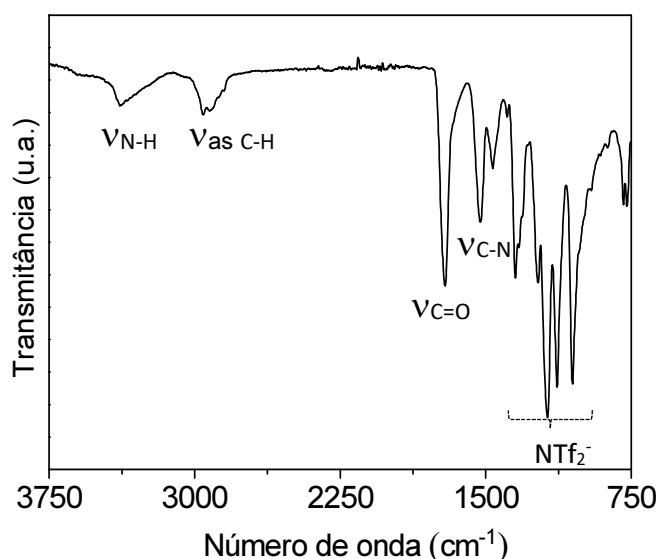


Figura 21: Espectro de FT-IR do p(LI) PU.

O espectro exploratório de XPS do PU (Figura 22) comprova que a reação de troca aniônica foi completa, já que o sinal característico do Br 3d em  $70\text{ eV}$ <sup>98</sup> não está presente. Ao mesmo tempo, observam-se os picos do F 1s ( $687,6\text{ eV}$ ) e do S 2s ( $231,1\text{ eV}$ )<sup>98</sup> proveniente do ânion NTf<sub>2</sub><sup>-</sup>. Um pequeno pico em aproximadamente  $350\text{ eV}$  indica que o CaH<sub>2</sub> utilizado na secagem da EMDEA·Br não foi completamente removido. Outros dois sinais excedentes em  $151,3\text{ eV}$  e  $100,1\text{ eV}$ <sup>98,100</sup> podem estar associados à contaminação da amostra por silício, do mesmo modo que ocorreu com PY2 e PYLI.

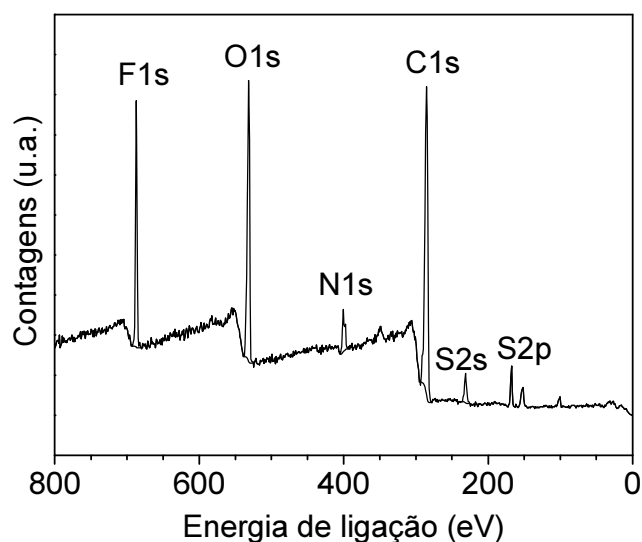


Figura 22: Espectro exploratório de XPS do p(LI) PU.

O pico relativo ao N 1s pode ser resolvido em outros três. Com base nas energias de ligação de cada um, atribui-se essas componentes a nitrogênios quaternários (409,8 eV), nitrogênios ligados a hidrogênios (406,9 eV) e nitrogênios pertencentes ao ânion  $\text{NTf}_2^-$  (401,7 eV) (Figura 23a). A relação entre as áreas foi de 1:2:1 para  $\text{N}^+$ , N-H e N-S, respectivamente, dentro do que era esperado considerando a estrutura do PU. A região do C 1s, quando explorada, apresenta sinais associados às seguintes ligações: C-F presente no ânion  $\text{NTf}_2^-$  (293,7 eV), C-O/C=O e C-N dos grupos uretanos (292,3 eV e 289,7 eV respectivamente), e C-C da cadeia polimérica (285,3 eV). Já a resolução do pico do O 1s resulta em componentes que podem ser relacionadas às ligações O=S do ânion  $\text{NTf}_2^-$  (532,7 eV) e aos grupos uretânicos C=O-O e C=O (535,9 e 539,7 respectivamente). Todas as componentes identificadas na Figura 23 estão de acordo com a estrutura do PU (Esquema 7) e corroboram com os resultados reportados por Blundell e colaboradores.<sup>101</sup>

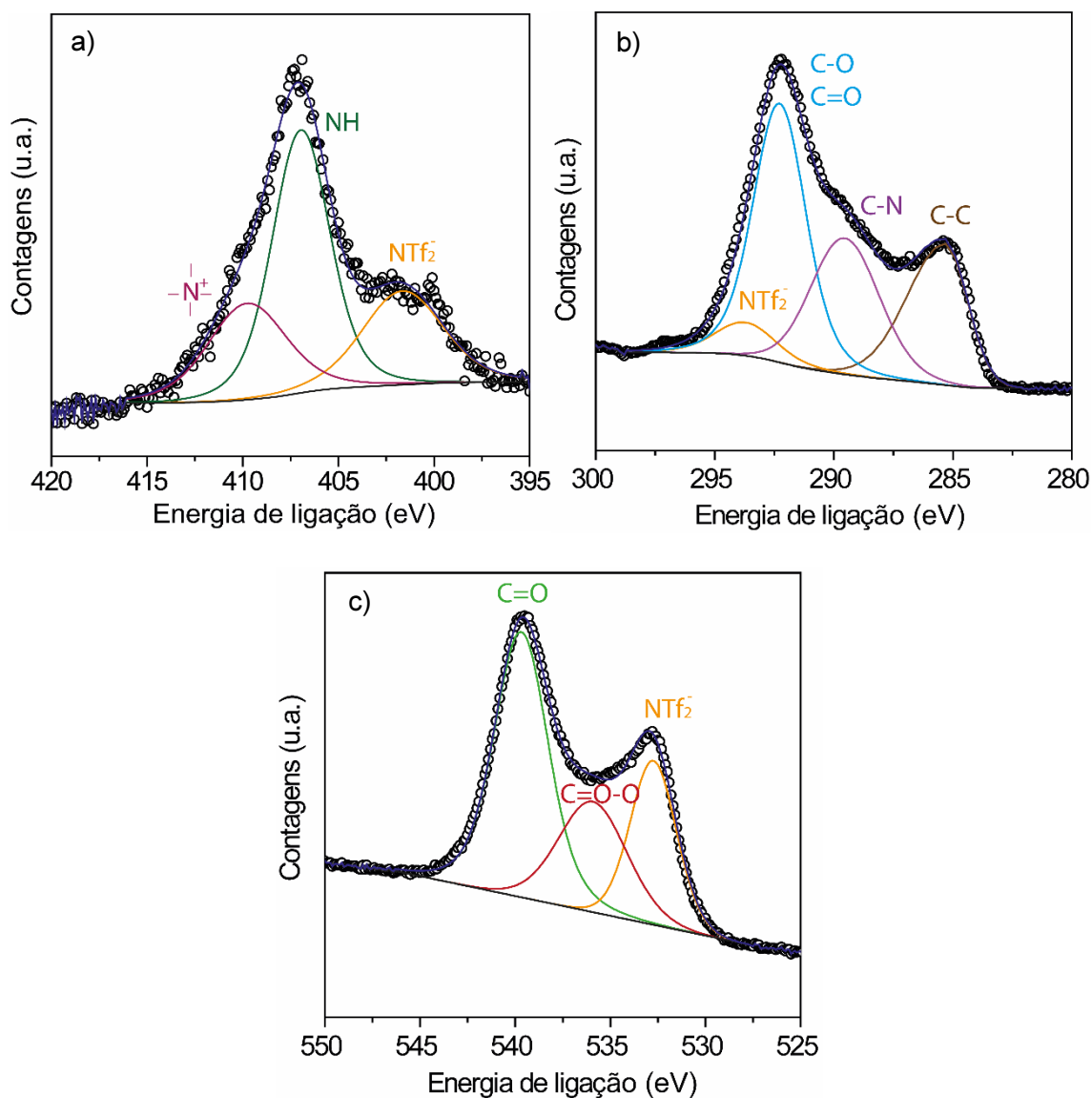


Figura 23: Análises de XPS das regiões a) N 1s, b) C 1s e c) O 1s do suporte PU. Em preto = background de Shirley, o = dados experimentais, azul = *fitting*.

EMDEA·Br e PU foram analisados por TGA a fim de conhecer o perfil de degradação térmica de cada um. Através da Figura 24, observa-se que ambos são estáveis até cerca de 150 °C. Com o aumento da temperatura, os compostos analisados passaram a se comportar de maneira diferente. O monômero se decompôs em uma só etapa e antes de 400 °C já estava completamente decomposto. Já o p(LI) apresentou três estágios de degradação, assim como ocorre com os poliuretanos convencionais. O primeiro estágio ocorre entre 180 °C e 320 °C e a perda de massa deve estar relacionada com a quebra da ligação uretânica<sup>109</sup> e com a decomposição do LI. O segundo e terceiro estágio são

resultado da degradação das diversas partes do p(LI), isto é, isocianatos, álcoois, aminas e olefinas.<sup>78,109</sup>

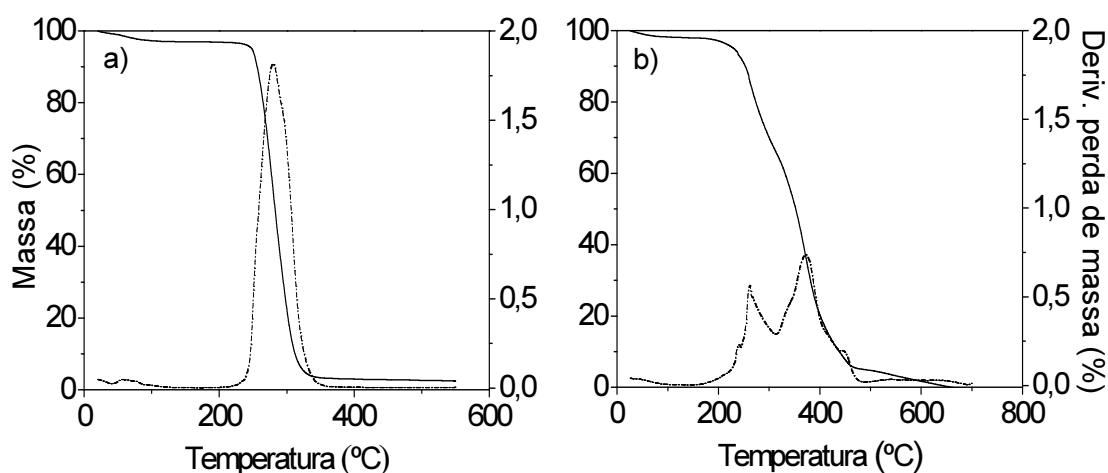


Figura 24: Termogramas a) do monômero EMDEA·Br e b) do p(LI) PU.

PU foi macerado, objetivando a formação de um suporte mais homogêneo. Em seguida, foi analisado por MEV.

A morfologia revelada por MEV na Figura 25a indica certa semelhança entre os pós PY1 (Figura 18a) e PU, de forma que ambos são aparentemente compostos por agregados de partículas. Entretanto, os agregados constituintes de PU possuem tamanhos mais irregulares do que aqueles encontrados em PY1. Essa irregularidade morfológica de PU pode ser melhor observada na análise de outra região da amostra (Figura 25b). Ela apresentou, além dos agregados particulares, regiões densas e também macroporosidades a partir de 1  $\mu\text{m}$ . Polímeros com partículas amorfas e esféricas são os mais comumente obtidos, segundo relatos da literatura.<sup>8</sup>

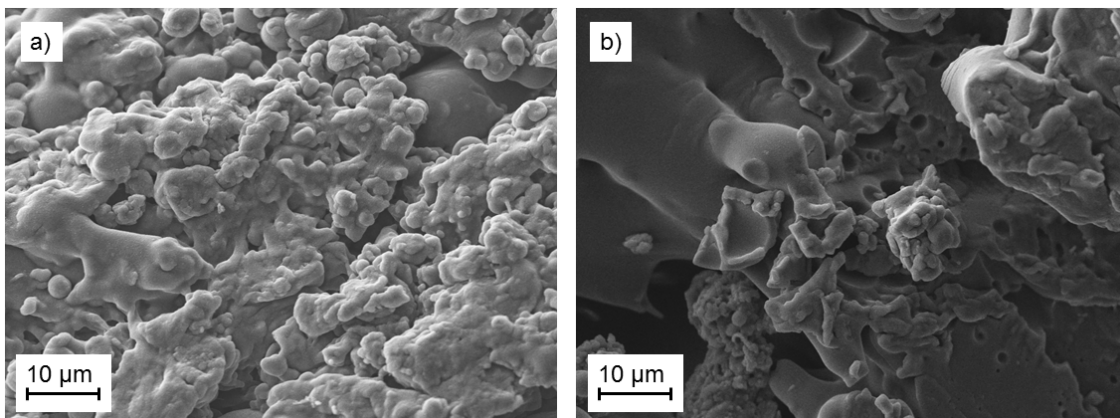
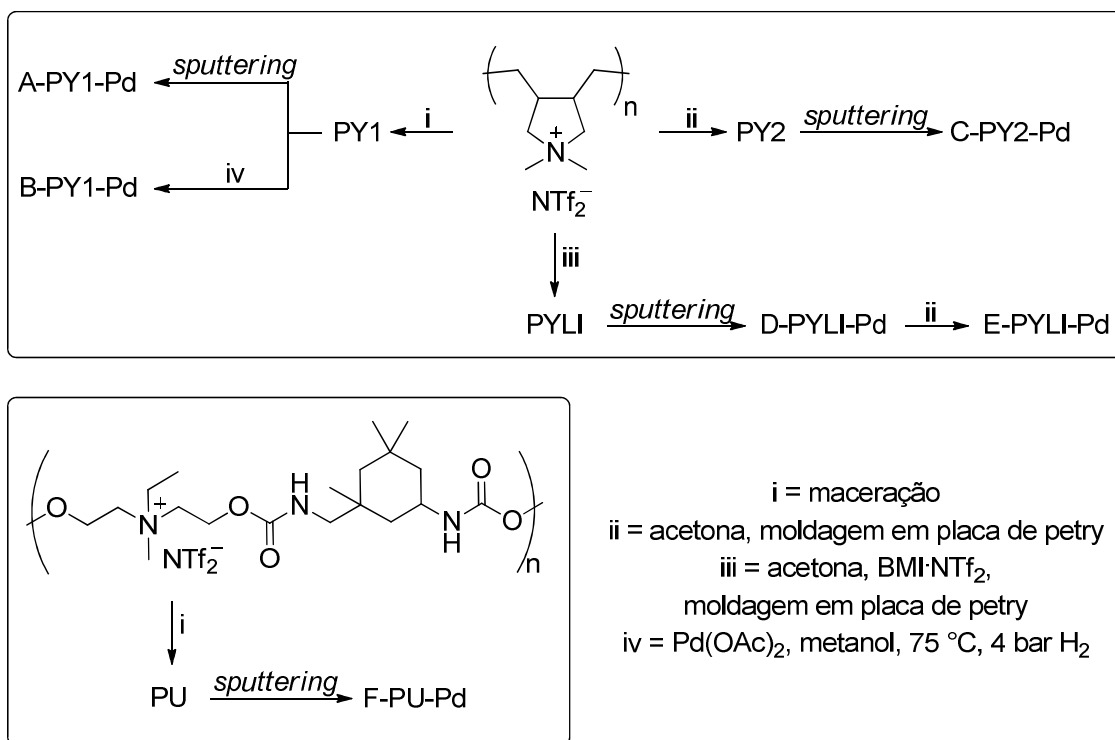


Figure 25: Imagens de MEV do suporte PU em diferentes regiões da amostra.

### 5.3 Síntese e caracterização dos catalisadores p(LI)-Pd

PdNPs foram depositadas por *sputtering* sobre cada um dos suportes, gerando assim 4 catalisadores (A-PY1-Pd, C-PY2-Pd, D-PYLI-Pd e F-PU-Pd). O suporte PY1 também foi metalizado por método químico de redução de Pd(OAc)<sub>2</sub>, dando origem ao catalisador B-PY1-Pd. Além disso, um catalisador do tipo D-PYLI-Pd foi redissolvido em acetona e refeito em formato de membrana, constituindo um novo catalisador, o E-PYLI-Pd. O Esquema 8 resume as condições utilizadas na preparação de cada catalisador, desde a formação dos suportes até a obtenção das PdNPs.



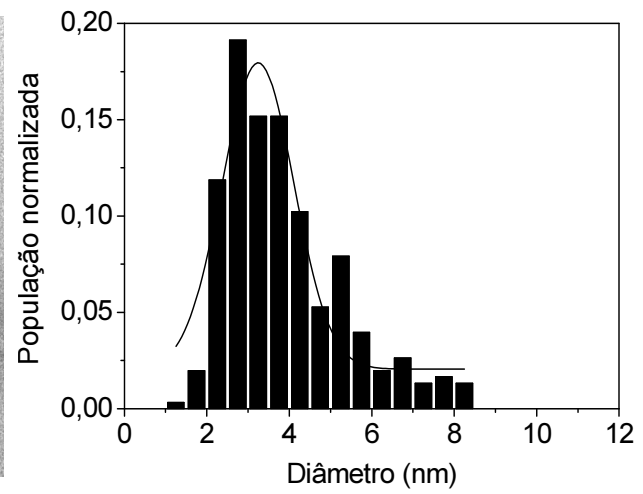
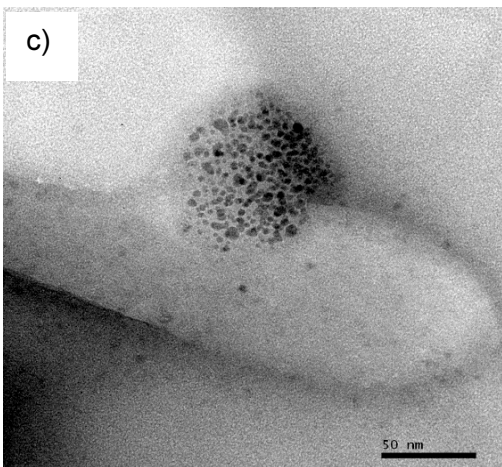
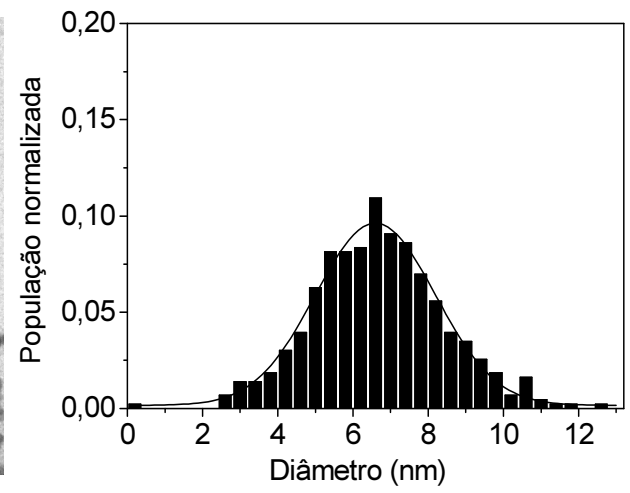
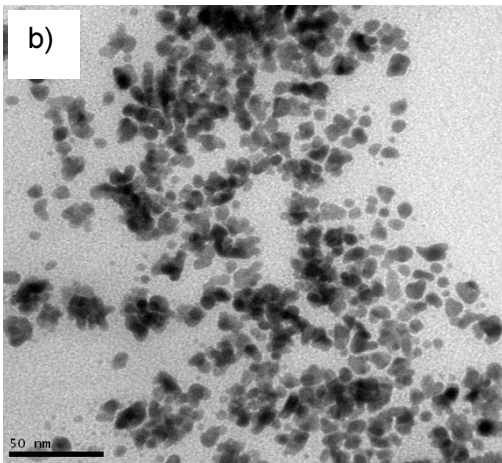
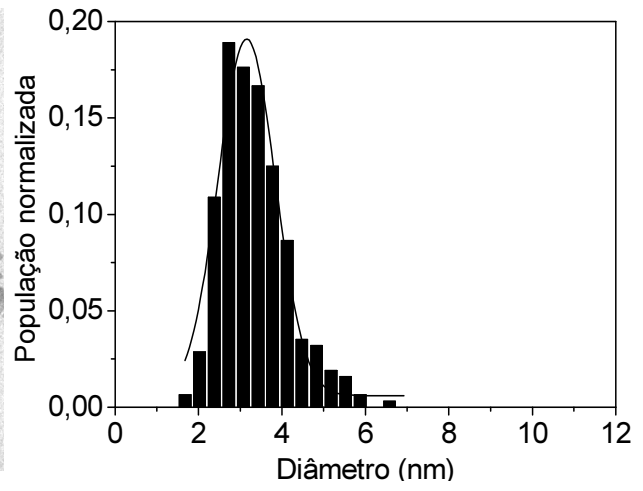
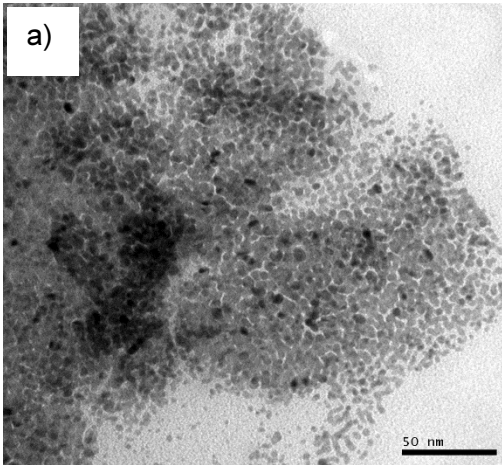
Esquema 8: Condições utilizadas na preparação dos catalisadores.

A concentração de Pd nos catalisadores foi determinada por ICP-OES e os resultados estão na Tabela 9. Em relação aos catalisadores obtidos por *sputtering*, os valores retrataram o que era esperado em cada caso, considerando as relações entre massa de suporte e tempo de deposição, e que a mesma corrente foi usada para todos.<sup>59</sup> Além disso, verificou-se a uniformidade da deposição ao avaliar a concentração de metal em diferentes partes de um catalisador do tipo D-PYLI-Pd. Em relação a B-PY1-Pd, o valor de 1,50% de Pd em princípio surpreendeu, já que os cálculos iniciais para sua preparação pretendiam obter 1%, conforme mostrou a seção 4.6.2. Acredita-se que parte do suporte PY1 tenha se degradado e/ou dissolvido devido às condições utilizadas na redução. Na sequência, essa fração deve ter sido removida nas lavagens com metanol, concentrando as PdNPs no sólido restante. Esse fato trouxe à tona uma desvantagem do método químico em relação ao método físico de obtenção de MNPs e mostrou que os suportes empregados no primeiro caso devem ser cuidadosamente selecionados.

Tabela 9: Condições utilizadas na formação das PdNPs dos diferentes catalisadores p(LI)-Pd.

Catalisador	Massa de suporte (g)	Método de obtenção de NPs	Tempo de deposição (s)	Concentração de Pd (%)
A-PY1-Pd	0,60	<i>sputtering</i>	360	0,33
B-PY1-Pd	0,50	redução	-	1,50
C-PY2-Pd	0,15	<i>sputtering</i>	150	0,17
D-PYLI-Pd	0,30	<i>sputtering</i>	200	0,18
E-PYLI-Pd	0,30	<i>sputtering</i>	250	0,30
F-PU-Pd	0,50	<i>sputtering</i>	240	0,12

A formação de pequenas PdNPs foi confirmada por MET e as imagens obtidas estão na Figura 26. Os valores encontrados foram:  $3,2 \pm 1,3$  nm para A-PY1-Pd;  $6,6 \pm 3,2$  nm para B-PY1-Pd;  $3,2 \pm 1,7$  nm para C-PY2-Pd;  $3,2 \pm 1,0$  nm para D-PYLI-Pd;  $3,8 \pm 1,8$  nm para E-PYLI-Pd e  $3,9 \pm 1,8$  nm para F-PU-Pd. Observou-se que método de *sputtering* gerou NPs de tamanhos médios bastante semelhantes (3,2-3,9 nm) e com distribuição regular, segundo indicaram os histogramas. Outros trabalhos também verificaram essas tendências, válidas sempre que as mesmas condições de deposição são utilizadas.<sup>29,60,62</sup> Destacaram-se as NPs de B-PY1-Pd, por terem o dobro do tamanho médio das demais. Como essas foram as únicas obtidas por redução, de imediato tentou-se associar o crescimento ao método de obtenção. Entretanto, não foram encontrados relatos da literatura que estabeleçam essa relação, uma vez que cada método tem suas especificidades e diferentes formas de controlar o tamanho de suas NPs.<sup>4</sup> O único trabalho encontrado que também faz uso das duas metodologias para obtenção de NPs pertence ao nosso grupo de pesquisa. Nele, sugere-se que uma elevada concentração de metal poderia gerar NPs de tamanho maior, o que condiz com os dados do presente trabalho.<sup>110</sup> Prabhu e colaboradores também fizeram tal observação ao preparar NPs de Ag com diferentes percentuais de precursor.<sup>9</sup>





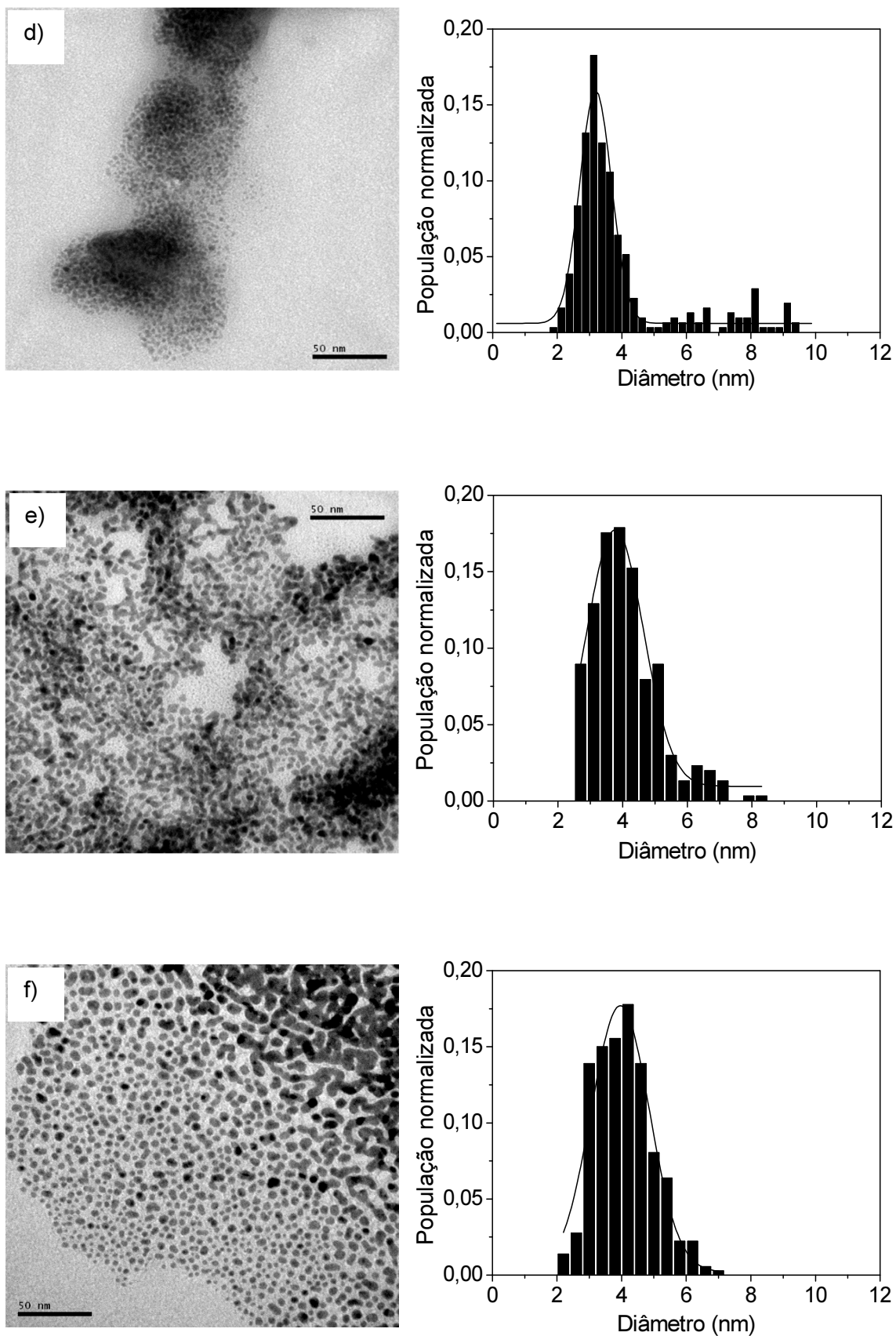


Figura 26: Imagens de MET e histogramas dos catalisadores a) A-PY1-Pd, b) B-PY1-Pd, c) C-PY2-Pd, d) D-PYLI-Pd, e) E-PYLI-Pd e f) F-PU-Pd.

Os catalisadores foram caracterizados por XPS para avaliar a composição química de suas superfícies. O espectro exploratório (Figura 27a) revelou em todas as amostras a presença de F, O, N, C e S, corroborando com os elementos identificados nos suportes (Figuras 13 e 22). Suas energias de ligação estão de acordo com os valores reportados na literatura.<sup>98,99</sup> Além disso, observou-se o sinal relativo ao Pd em todos os casos, com exceção de E-PYLI-Pd. Isso é um indicativo de que as NPs desse catalisador estão cobertas pelo suporte e por isso não puderam ser acessadas pelo feixe de elétrons. O alcance da técnica de XPS para fotoelétrons gerados a partir de Pd 3d em 1840 eV é em torno de 4 nm,<sup>49</sup> e assim é possível afirmar que as NPs de E-PYLI-Pd estão localizadas em profundidades maiores do que essa. Vale ressaltar ainda que o sinal de Pd é menos evidente em B-PY1-Pd quando comparado aos demais catalisadores, sugerindo NPs pouco expostas. Esse resultado está relacionado com a dissolução do suporte no meio reacional durante a síntese das NPs, conforme sugerido anteriormente. Após o término da reação e consequente resfriamento do sistema, o p(LI) pode ter precipitado ao redor das partículas metálicas recém formadas, cobrindo-as.

A região do Pd 3d foi explorada em detalhe. Destaca-se a predominância de Pd metálico nos catalisadores preparados por *sputtering* contendo suportes do tipo PY (A-PY1-Pd, C-PY2-Pd e D-PYLI-Pd) (Figura 27 b-e). Na amostra A-PY1-Pd somente a espécie Pd(0) foi identificada, enquanto em C-PY2-Pd e D-PYLI-Pd um pequeno percentual de Pd-O também foi encontrado. Já em B-PY1-Pd, 85% da amostra analisada é composta por essa espécie. A presença de Pd-O pode ser resultado da exposição da amostra ao ar.<sup>35</sup> Mas como todos os catalisadores foram igualmente armazenados e manipulados, o elevado percentual em B-PY1-Pd deve estar associado a outros fatores. Um deles é o método de obtenção das PdNPs, uma vez que esse foi o único catalisador preparado por redução. Nesse sentido, uma contaminação de água no etanol usado como solvente pode ter contribuído para a formação de espécies oxidadas de paládio. Em adição, Burguete e colaboradores verificaram que a presença de metanol durante a obtenção PdNPs suportadas em p(LI) parece ter contribuído para a formação de catalisadores com percentuais acima de 70% para Pd(II).<sup>111</sup>

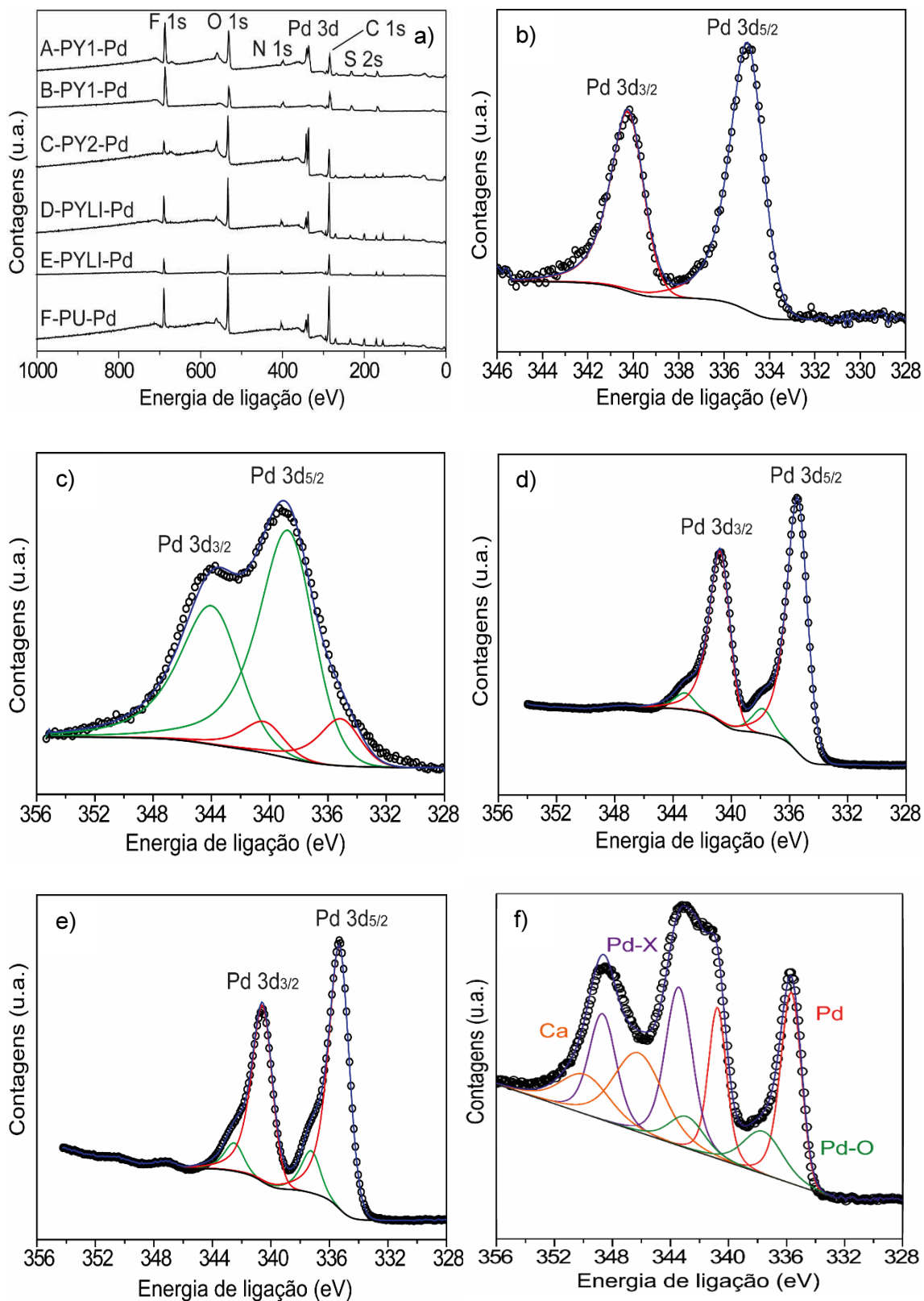


Figura 27: Análises de XPS dos catalisadores p(LI)-Pd: a) espectros exploratórios; e da região do Pd 3d para b) A-PY1-Pd, c) B-PY1-Pd, d) C-PY2-Pd, e) D-PYLI-Pd e f) F-PU-Pd. Em preto = background de Shirley, o = dados experimentais, azul = *fitting*, vermelho = Pd(0) e verde = Pd-O.

É interessante observar, ainda nos espectros da região Pd 3d, que a predominância do caráter metálico das PdNPs não se repete quando o suporte é PU, mesmo com o uso do *sputtering*. Isso pode ser verificado principalmente ao comparar A-PY1-Pd e F-PU-Pd (Figuras 27b e f e Tabela 10, entradas 1 e 6), catalisadores que se distinguem apenas na estrutura química do seu suporte, sendo idênticos nos outros aspectos (suporte em pó, ausência de BMI·NTf<sub>2</sub>, NPs formadas por *sputtering*). Enquanto o primeiro não possui espécies Pd-O e Pd-X, o segundo tem até 60% delas. Esse elevado percentual é principalmente devido à componente Pd-X (43%), que não foi mensurável nos demais catalisadores. Nesse sentido, e sabendo que PU e PY possuem o mesmo ânion, sugere-se a existência de interações entre o metal e o polícatión do PU, onde X pode ser N ou O.<sup>23,49</sup>

Quanto à posição das bandas encontradas e explicitadas na Tabela 10, todas estão de acordo com os valores reportados na literatura.<sup>98</sup> As pequenas variações que podem ser observadas são indicativos de que as espécies de Pd estão em diferentes ambientes químicos, influenciados pela composição de cada amostra.<sup>111</sup>

Tabela 10: Bandas de XPS na região do Pd 3d observadas nos catalisadores p(LI)-Pd.

Entrada	Catalisador	Pd-O : Pd-X : Pd(0) (%)	Pd 3d <sub>5/2</sub> <sup>a</sup>		Pd 3d <sub>3/2</sub> <sup>a</sup>	
			Pd-O	Pd(0)	Pd-O	Pd(0)
1	A-PY1-Pd	0 : 0 : 100	-	334,9	-	340,2
2	B-PY1-Pd	85 : 0 : 15	339,0	335,7	344,2	341,0
3	C-PY2-Pd	9 : 0 : 91	337,8	335,4	343,1	340,7
4	D-PYLI-Pd	13 : 0 : 87	337,3	335,3	343,7	341,5
5	E-PYLI-Pd	-	-	-	-	-
6	F-PU-Pd	17 : 43 : 40	337,6	335,5	342,9	340,8

<sup>a</sup> Valores em eV.

Pequenos deslocamentos de sinais foram identificados ainda na região do F 1s quando suportes e catalisadores foram comparados. Conforme indica a Figura 28, variações acima do erro associado à medida (0,3 eV) foram observadas nas amostras que continham LI (0,9 eV e 1,1 eV para D-PYLI-Pd e E-PYLI-Pd, respectivamente). Esse pode ser um indício da existência de interações entre o flúor do ânion do BMI-NTf<sub>2</sub> e as PdNPs. A influência do LI no ambiente químico das PdNPs também foi verificada através de resultados de XPS em outras investigações.<sup>19,49,60</sup> O mesmo ocorreu para F-PU-Pd mas em menor proporção (variação de 0,5 eV).

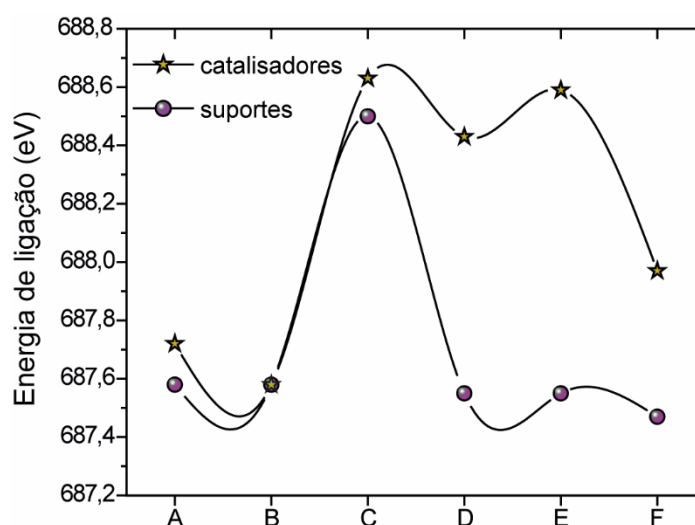


Figura 28: Deslocamentos identificados em medidas de XPS na região do F 1s para catalisadores e seus respectivos suportes.

Através dos resultados alcançados na caracterização dos suportes, aliados ao entendimento acerca dos métodos de obtenção das NPs e dos procedimentos gerais utilizados no preparo dos catalisadores, foi possível traçar um perfil para cada um dos 6 sistemas estudados. Nesse sentido, a ilustração da Figura 29 representa cada catalisador, com destaque para a posição das NPs em relação aos diferentes suportes. Os efeitos dessas configurações sobre os resultados catalíticos serão discutidos nas seções 5.4.1 e 5.4.2.

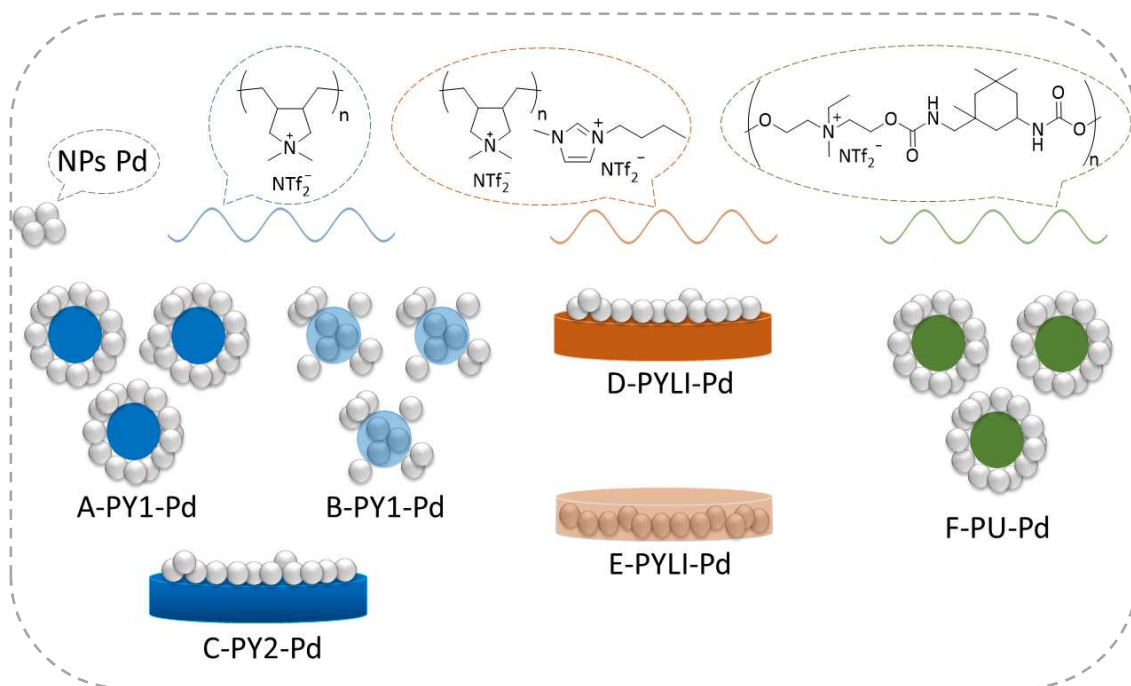


Figura 29: Representação proposta para os catalisadores p(LI)-Pd.

#### 5.4 Testes catalíticos

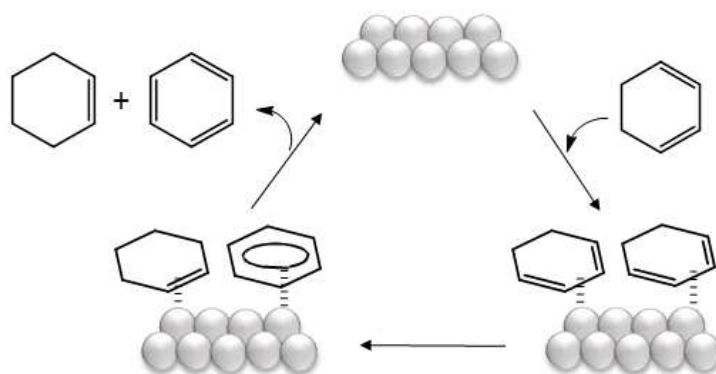
Os catalisadores p(LI)-Pd foram testados em reações de hidrogenação seletiva do 1,3-ciclohexadieno (13CHD) e da 2-ciclohexen-1-ona (CHN). O catalisador de melhor desempenho D-PYLI-Pd foi avaliado perante outros dienos e compostos carbonílicos  $\alpha,\beta$ -insaturados. Além disso, a cinética da reação de hidrogenação da CHN empregando D-PYLI-Pd foi investigada em detalhes.

As condições reacionais selecionadas para a realização desses testes (40 °C e 4 bar H<sub>2</sub>) são comumente utilizadas em outros estudos envolvendo PdNPs como catalisadores para hidrogenações.<sup>29,61</sup> A massa de catalisador utilizada em cada teste foi calculada com base nos resultados obtidos por ICP-OES (Tabela 9), de forma que todas as reações contivessem a mesma concentração de Pd.

Reações realizadas sem catalisador ou somente com suporte (sem PdNPs) não apresentaram conversão.

#### 5.4.1 Hidrogenação do 1,3-ciclohexadieno utilizando catalisadores p(LI)-Pd

Na hidrogenação do 1,3-CHD, os produtos formados podem ser ciclohexano (CHA), ciclohexeno (CHE), benzeno (BZN) e 1,4-ciclohexadieno. As seletividades observadas nessas reações estão fortemente ligadas a características intrínsecas de cada sistema catalítico, no que diz respeito à formação de espécies homotópicas (moleculares, sítio ativo único) ou heterotópicas (múltiplos sítios ativos, típico de superfícies metálicas). Assim, por exemplo, a presença de BZN indica a atuação de catalisadores heterotópicos, num processo denominado desproporção. Nele, duas moléculas de 1,3-CHE se coordenam à superfície da NP, transferem hidrogênio de uma para outra e formam BZN e CHE (Esquema 9).<sup>61,112</sup>



Esquema 9: Mecanismo proposto para desproporção do 1,3-ciclohexadieno.<sup>61</sup>

Para fins de otimização, alguns solventes foram testados nas reações de hidrogenação do 1,3-CHD utilizando D-PYLI-Pd, entre eles tetrahidrofurano, butanol, isopropanol, dimetilsulfóxido (DMSO), diclorometano (DCM), tolueno e etanol. Nos dois primeiros casos houve problemas de sobreposição dos sinais no CG, e no terceiro o substrato foi insolúvel. Entre os testes com respostas relevantes, etanol se mostrou mais ativo, alcançando TOF de  $95 \text{ min}^{-1}$  (Tabela 5, entradas 1-4). Outros trabalhos envolvendo hidrogenação e catalisadores de Pd também reportaram aumento na resposta do sistema em meio alcoólico.<sup>7,86,113,114</sup> Em todos os casos verificou-se que a solubilidade do  $\text{H}_2$  não é um fator determinante, apesar desse gás apresentar relativa solubilidade em solventes

polares. Alguns autores tentaram relacionar as polaridades de solvente e substrato, sob o argumento de que meios polares não interagem com substratos apolares, de forma a facilitar a adsorção do substrato no catalisador.<sup>113,114</sup> Porém essa ideia não se aplica aqui, visto que DCM também é polar e seus resultados não se assemelham aos do etanol. Sendo assim, acredita-se que possa haver alguma interação entre solvente e catalisador, em especial com o suporte, conforme sugeriu Nikoshvili e colaboradores em seu estudo envolvendo PdNPs estabilizadas em polietileno.<sup>7</sup> Observou-se também que a elevada atividade da reação em etanol (Tabela 11, entrada 1) veio acompanhada da queda na seletividade para CHE.

Tabela 11: Resultados obtidos para hidrogenação do 1,3-ciclohexadieno a partir da variação do solvente utilizado.<sup>a</sup>

Ent.	Catalisador	Solvente	Conversão (%)	BZN (%)	CHE (%)	CHA (%)	TOF (min <sup>-1</sup> ) <sup>b</sup>
1	D-PYLI-Pd	Etanol	99	2	84	14	95,8
2	D-PYLI-Pd	Tolueno	50	8	89	1	17,1
3	D-PYLI-Pd	DCM	31	10	89	1	9,9
4	D-PYLI-Pd	DMSO	11	24	75	1	1,6
5	C-PY2-Pd	DMSO	12	40	59	1	1,9
6	F-PU-Pd	DMSO	8	35	64	1	2,3

<sup>a</sup>Condições: 0,5 mmol de 1,3-ciclohexadieno, 0,26 μmol de Pd, 10 mL de solvente, 4 bar H<sub>2</sub>, 40 °C, 4 h de reação. <sup>b</sup>TOF: mols de 1,3 ciclohexadieno convertido/(mol de Pd da superfície.tempo), calculado a partir da inclinação da curva de TON em função do tempo a 20% de conversão.

Em relação às reações realizadas em DMSO (Tabela 11, entradas 4-6), destaca-se o elevado percentual de BZN. Cabe relatar que o DMSO dissolveu completamente os suportes PYLI, PY2 e PU nas quais as PdNPs estavam suportadas, gerando um sistema visualmente homogêneo de hidrogenação. Acredita-se que essa ausência de suporte pode ter promovido desestabilização das NPs e obtenção de aglomerados.<sup>5</sup> Em adição, Leal e colaboradores relacionam a formação de BZN com a utilização de NPs com diâmetros “grandes”



e também aglomerados.<sup>115</sup> Nessa configuração deve haver mais espaço sobre a superfície da NP, favorecendo a coordenação das duas moléculas de 13CHE necessárias para que ocorra a desproporção e, por consequência, a formação de BZN (ver Esquema 9). Durante a revisão bibliográfica, foi encontrado somente um trabalho que relatou seletividade superior a 25% para BZN em reações de hidrogenação de 13CHD com catalisadores de Pd. Interessantemente, tal estudo também envolveu dissolução polimérica (copolímero de poli(4-vinilpiridina) e poliestireno) no meio reacional.<sup>116</sup> A diminuição da atividade observadas nas entradas 4-6 também podem ser resultado da aglomeração do metal.<sup>5</sup>

Por apresentar melhor atividade catalítica, o etanol foi selecionado para dar continuidade aos testes com os demais catalisadores. Os resultados obtidos estão na Tabela 12.

Tabela 12: Resultados obtidos para hidrogenação do 1,3-ciclohexadieno utilizando os catalisadores p(LI)-Pd.<sup>a</sup>

Ent.	Catalisador	Conversão (%)	BZN (%)	CHE (%)	CHA (%)	TOF (min <sup>-1</sup> ) <sup>b</sup>
1	A-PY1-Pd	74	2	94	4	36,7
2	B-PY1-Pd	76	2	92	6	39,7
3	C-PY2-Pd	50	2	95	3	35,3
4	D-PYLI-Pd	99	2	84	14	95,8
5	E-PYLI-Pd	84	1	89	10	39,5
6	F-PU-Pd	99 <sup>c</sup>	2	92	6	175,1

<sup>a</sup>Condições: 0,5 mmol de 1,3-ciclohexadieno, 0,26 µmol de Pd, 10 mL de etanol, 4 bar H<sub>2</sub>, 40 °C, 4 h de reação. <sup>b</sup>TOF: mols de 1,3 ciclohexadieno convertido/(mol de Pd da superfície.tempo), calculado a partir da inclinação da curva de TON em função do tempo a 20% de conversão. <sup>c</sup>Em 1h.

Em relação aos valores de TOF dos catalisadores baseados em PY, a seguinte tendência foi observada: A-PY1-Pd ~ C-PY2-Pd < B-PY1-Pd ~ E-PYLI-Pd < D-PYLI-Pd. Quando esse comportamento é avaliado com base na Figura 29, nota-se que as reações de hidrogenação do 13CHD parecem ser influenciadas pela disposição das NPs em relação aos seus suportes. Nesse

sentido, os catalisadores baseados em PY (Tabela 12, entradas 1-5) podem ser divididos em: (i) aqueles que possuem NPs expostas, sem LI no suporte; (ii) aqueles que possuem NPs cobertas por p(LI); e (iii) aquele que possui NPs expostas, com LI no suporte.

No primeiro grupo estão os catalisadores A-PY1-Pd e C-PY2-Pd (Tabela 12, entradas 1 e 3), que apresentaram os menores valores de TOF. Os dois se assemelham em termos de composição do suporte (PY puro). Além disso, as NPs de ambos catalisadores foram consideradas expostas ao aliar principalmente resultados de XPS com o método de obtenção do metal particulado (*sputtering*). As NPs superficialmente dispostas e desprotegidas parecem ter aglomerado durante a reação, diminuindo a atividade. As imagens de TEM de amostras extraídas do meio reacional em hidrogenação empregando A-PY1-Pd mostram que o tamanho médio das NPs passou de 3,2 para 7,5 nm (Figura 30).

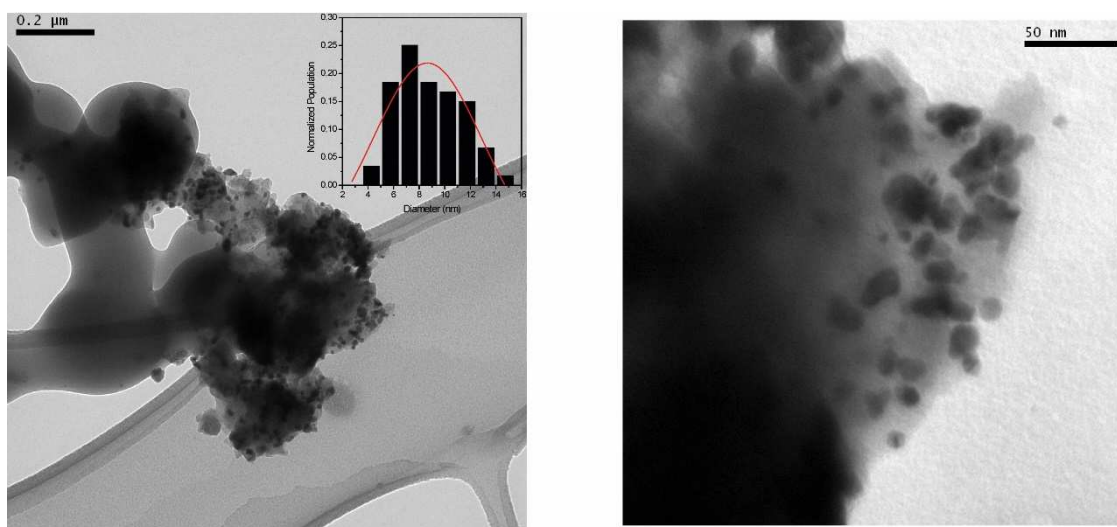


Figura 30: Imagens de MET obtidas a partir de uma alíquota do meio reacional após 8h de reação.

No segundo grupo estão os catalisadores B-PY1-Pd e E-PYLI-Pd, que apresentaram TOF com valores intermediários (Tabela 12, entradas 2 e 5). Apesar de possuírem diferentes suportes e métodos de metalização, eles têm em comum o preparo com auxílio de um solvente. Desse modo, ambos tiveram NPs dispersas em uma solução de p(LI), e sugere-se que após retirada dos solventes parte do metal ficou encoberto por suporte. Tais observações já foram

feitas anteriormente na seção 5.3 e são sustentadas por resultados de XPS. Com essa configuração, menos NPs devem ter aglomerado, justificando as atividades superiores em relação aos catalisadores A-PY1-Pd e C-PY2-Pd. Ao mesmo tempo, certas NPs ficaram inacessíveis ao substrato, levando a valores inferiores ao obtido por D-PYLI-Pd (discussão a seguir).

O catalisador baseado em PY que apresentou melhor resposta para hidrogenação 13CHD foi D-PYLI-Pd. Comparando esse à C-PY2-Pd, percebe-se que a reação estudada foi fortemente influenciada pela presença de BMI·NTf<sub>2</sub> (Tabela 12, entradas 3 e 4). Esse resultado pode estar associado à capacidade que os LIs têm de estabilizar MNPs, através de interações com a superfície metálica.<sup>6</sup> De fato, essas interações foram verificadas por resultados de XPS (Figura 28). Além disso, outras investigações envolvendo a hidrogenação de dienos conjugados em presença de LI também reportaram aumento na atividade do catalisador, quando comparado a testes realizados sem ele.<sup>29,117</sup> Entretanto não foram encontrados trabalhos envolvendo a utilização da mistura de p(LI) e LI como suporte para NPs para fins de uma comparação mais efetiva. Vale recordar que E-PYLI-Pd também possui BMI·NTf<sub>2</sub> na sua composição, porém seu TOF foi prejudicado provavelmente devido à sobreposição das NPs pelo suporte.

Optou-se por avaliar o desempenho do catalisador F-PU-Pd (Tabela 12, entrada 6) separadamente dos demais porque ele se dissolveu completamente no meio reacional. No princípio, buscava-se uma comparação desse com A-PY1-Pd, já que ambos possuem o mesmo perfil em termos de posição das NPs em relação ao suporte (ver Figura 29). Em adição, esperava-se avaliar o efeito da alteração do polícatión empregado (polipirrolidínio *versus* poliuretano) nos resultados catalíticos. Mas a total dissolução de F-PU-Pd em etanol alterou o foco da discussão. Um cenário de agregação das partículas metálicas por ausência de suporte com consequente diminuição na atividade catalítica passou a ser esperado, de acordo com o que ocorreu com DMSO (Tabela 11, entrada 6). Porém o que se observou foi um TOF superior a todos os demais alcançados pelos catalisadores PY-Pd. Esse resultado indica que interações entre o solvente e o PU tem influência sobre as PdNPs presentes no meio reacional. Nesse sentido, acredita-se que o DMSO promova a separação dos pares iônicos do p(LI), desorganizando sua estrutura e impossibilitando a estabilização das NPs,

gerando aglomeração e queda na atividade. De maneira oposta, o etanol deve permitir a conservação do par iônico do p(LI), que continua protegendo as NPs evitando a aglomeração e a diminuição da atividade. Tal hipótese está baseada no estudo de Zanatta e colaboradores,<sup>118</sup> que relaciona a constante dielétrica ( $\epsilon$ ) de alguns solventes com a capacidade de estabilização do par iônico existente em LIs. Segundo eles, o DMSO ( $\epsilon_{\text{DMSO}} = 47$ ) não é capaz de manter os íons dos LIs unidos quando estão em solução diluída abaixo de 4% (a dissolução de F-PU-Pd forma uma solução 0,2%). O etanol não faz parte do estudo, mas pode ser comparado à acetonitrila ( $\epsilon_{\text{etanol}} = 30,0$ ;  $\epsilon_{\text{acetonitrila}} = 37,5$ ), que conserva o par iônico. De fato, a aglomeração das NPs em DMSO pode ser verificada ao comparar imagens de MET (Figura 31) de amostras extraídas do meio reacional das reações com F-PU-Pd em ambos solventes (Tabelas 11 e 12, entradas 6).

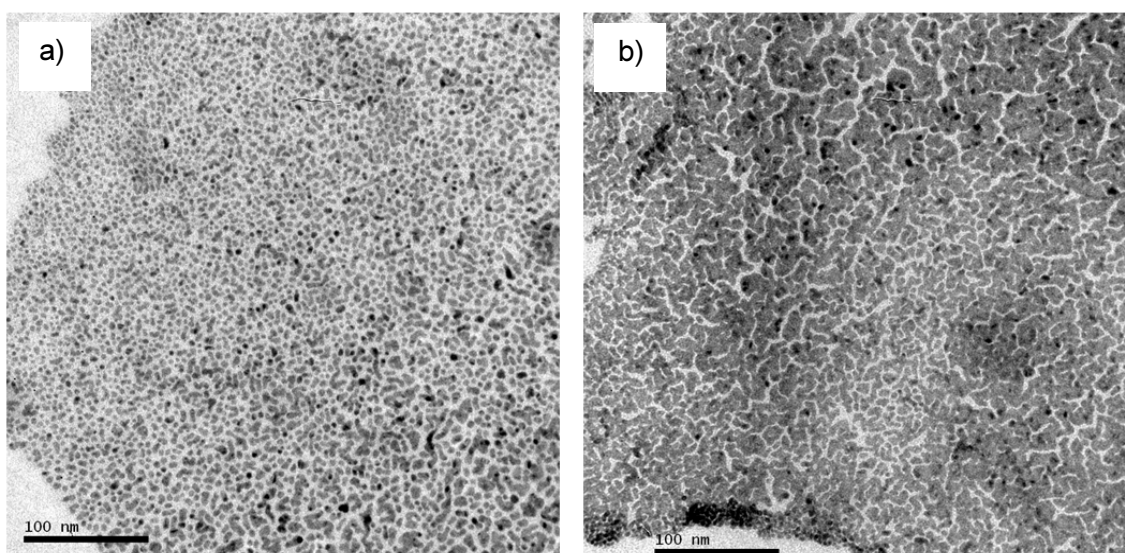


Figura 31: Imagens de MET obtidas a partir de alíquotas do meio reacional de reações com catalisador F-PU-Pd em a) etanol e b) DMSO.

#### 5.4.2 Hidrogenação da 2-ciclohexen-1-ona utilizando catalisadores p(LI)-Pd

Nos testes para hidrogenação da CHN foram mantidas as condições reacionais aplicadas para 13CHD. Uma reação em tolueno apresentou somente 5% de conversão após 8 h, e por isso o etanol foi empregado novamente como solvente.

A hidrogenação da CHN pode gerar os produtos ciclohexanona ( $\text{CHN}_H$ ), ciclohexanol ( $\text{CHN}_{H-OL}$ ) e 2-ciclohexen-1-ol ( $\text{CHN}_{OL}$ ), de acordo com o

mecanismo de coordenação na superfície de NPs sugerido na Figura 9.<sup>34,85</sup> Ficou claro através da revisão bibliográfica que alguns grupos de pesquisa realizam a hidrogenação desse substrato utilizando elevada concentração de metal (relação substrato/metalo = 100). Na presente tese, bons resultados de conversão e seletividades superiores a 99% para CHN<sub>H</sub> foram alcançadas para todos os catalisadores testados com relação substrato/Pd de 1900.

Em relação à atividade dos catalisadores baseados em PY (Tabela 13, entradas 1-5), foi identificada a seguinte tendência: A-PY1-Pd ~ C-PY2-Pd < B-PY1-Pd ~ E-PYLI-Pd < D-PYLI-Pd. Esse foi o mesmo comportamento observado nas reações de hidrogenação do 13CHD (Tabela 12), sugerindo mais uma vez que os resultados catalíticos são dependentes da composição do suporte e também da posição das NPs em relação a ele (Figura 29). Assim, os catalisadores formados por NPs desprotegidas e suportadas em PY puro (C-PY2-Pd e A-PY1-Pd) estão em desvantagem frente aos demais por apresentarem problemas de agregação. Já os catalisadores que possuem metal protegido por uma camada de PY apresentaram TOF intermediários (E-PYLI-Pd e B-PY1-Pd), sugerindo que o acesso controlado às NPs pode ser benéfico em termos de atividade. E catalisador que apresentou melhor resposta mais uma vez foi D-PYLI-Pd. A reação de hidrogenação da CHN já foi testada por outros autores com NPs suportadas em LI imobilizado em sílica e também dispersas em puro LI. Em todos os casos, o uso do LI provou ser eficiente para aumento de atividade e estabilização do metal.<sup>88,119</sup>

A fim de obter mais detalhes sobre a ação de D-PYLI-Pd na hidrogenação da CHN (Tabela 13, entrada 5), uma reação com C-PY2-Pd e adição de BMI·NTf<sub>2</sub> no meio reacional (em quantidade equivalente a existente em D-PYLI-Pd) foi realizada. O TOF obtido foi de 3 min<sup>-1</sup>, o mesmo reportado para C-PY2-Pd sem o aditivo. Isso sugere que a importante atividade alcançada por D-PYLI-Pd deve ser resultado de um efeito sinérgico entre PY e BMI·NTf<sub>2</sub>.

A partir de uma comparação geral das Tabelas 12 e 13, é possível constatar que F-PU-Pd não exibiu o desempenho esperado na hidrogenação da CHN. Para a reação com CHN, esse catalisador apresentou um TOF cinco vezes menor do que D-PYLI-Pd, embora para reação com 13CHD seja quase duas vezes maior. Considerando que as condições reacionais foram as mesmas,

percebe-se nesse caso uma forte influência do substrato utilizado no resultado obtido para atividade.

A fim de verificar a ação de F-PU-Pd sem que ocorresse sua dissolução no meio reacional, uma reação foi feita em hexano, mas não houve conversão mesmo após 8 h.

Tabela 13: Resultados obtidos para hidrogenação da 2-ciclohexen-1-ona utilizando os catalisadores p(LI)-Pd.<sup>a</sup>

Entrada	Catalisador	Conversão (%)	TOF (min <sup>-1</sup> ) <sup>b</sup>
1	A-PY1-Pd	54	4,3
2	B-PY1-Pd	63	8,7
3	C-PY2-Pd	32	3,6
4	D-PYLI-Pd	99	21,1
5	E-PYLI-Pd	44	8,6
6	F-PU-Pd	38	4,2

<sup>a</sup>Condições: 0,5 mmol de 2-ciclohexen-1-ona, 0,26 μmol de Pd, 10 mL de etanol, 4 bar H<sub>2</sub>, 40 °C, 8 h de reação. <sup>b</sup>TOF: mols de CHN convertido/(mol de Pd da superfície.tempo), calculado a partir da inclinação da curva de TON em função do tempo a 20% de conversão.

A capacidade de reciclagem do catalisador D-PYLI-Pd foi avaliada através de sucessivos experimentos de hidrogenação de CHN. Após 5 recargas de substrato, a seletividade para ciclohexanona manteve-se acima de 99%, mas a conversão caiu de 99% para 34% (Figura 32). A provável causa dessa queda é a degradação do catalisador.

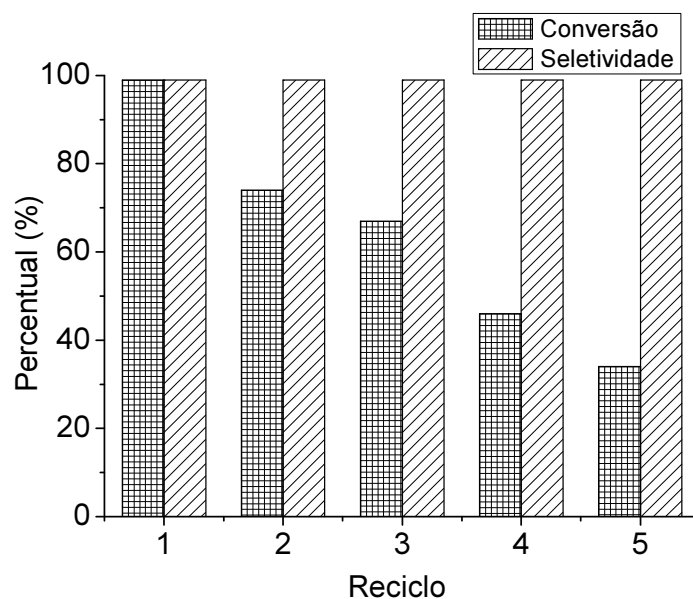


Figura 32: Reações de reciclagem para a hidrogenação da 2-ciclohexen-1-ona utilizando o catalisador D-PYLI-Pd. Condições: 0,5 mmol de 2-ciclohexen-1-ona, 0,26  $\mu$ mol de Pd, 10 mL de etanol, 4 bar H<sub>2</sub>, 40 °C, 8 h.

#### 5.4.3 Estudo cinético da hidrogenação da 2-ciclohexen-1-ona

Um estudo cinético sobre a hidrogenação da CHN foi realizado com objetivo de obter informações sobre o seu mecanismo. O catalisador D-PYLI-Pd foi selecionado para o desenvolvimento dessa etapa, por ser um dos mais ativos e insolúvel no meio reacional. Além disso, manteve-se o emprego de 0,26  $\mu$ mol de Pd e 10 mL de solução de etanol. Os valores de velocidade inicial ( $V_0$ ) foram obtidos em conversões abaixo de 20%.

Inicialmente foi avaliado o comportamento do sistema frente à variação da concentração do substrato em diferentes temperaturas. Observou-se que  $V_0$  cresce de forma não linear com aumento da concentração e da temperatura, apresentando um perfil de saturação (Figura 33, pontos experimentais representados por estrelas).

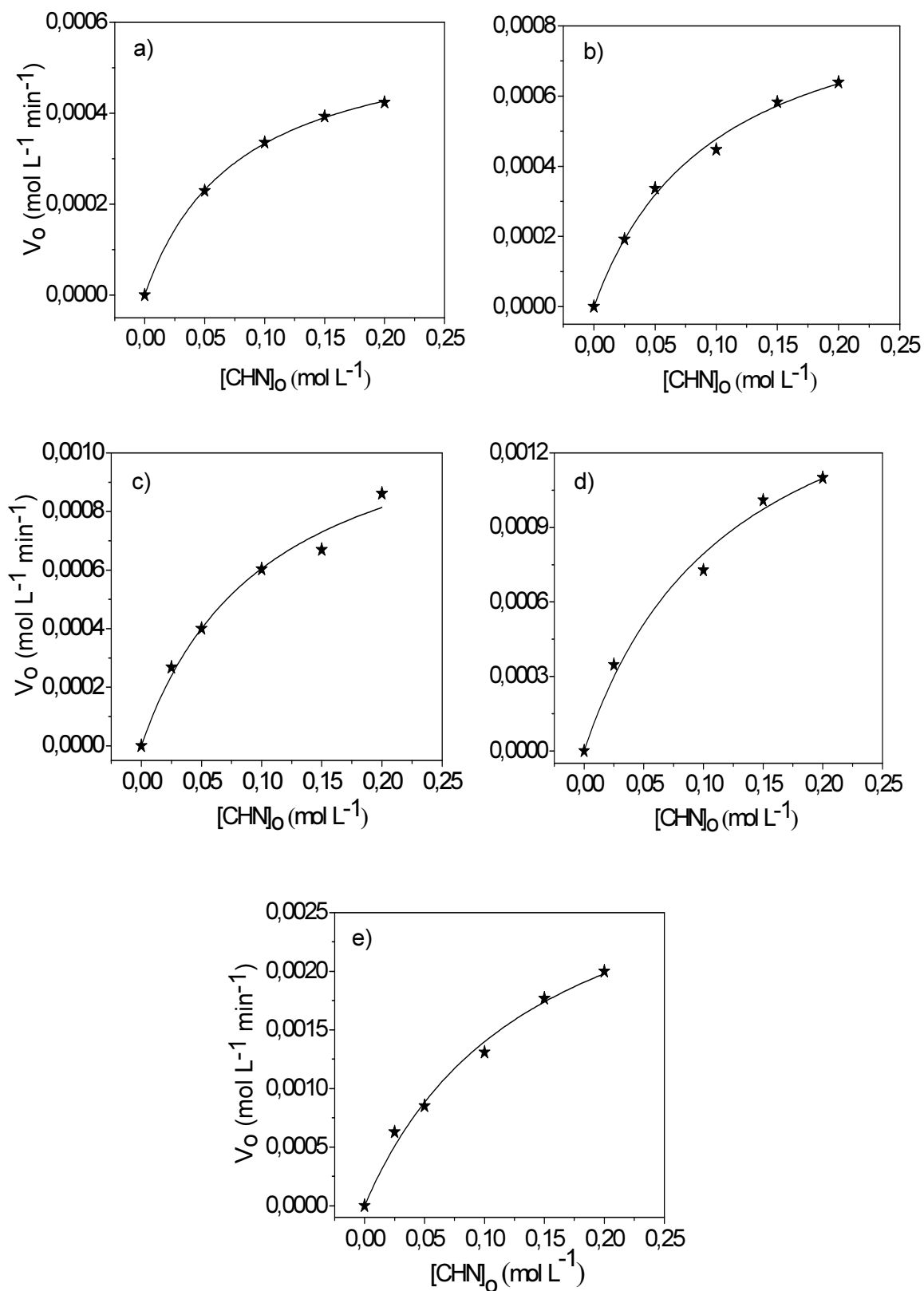


Figura 33: Velocidade inicial em função da concentração de 2-ciclohexen-1-ona para a reação de hidrogenação nas temperaturas de a) 20 °C; b) 40 °C; c) 60 °C; d) 70 °C e e) 80 °C. Condições: 0,26  $\mu\text{mol}$  de Pd, 4 bar de  $\text{H}_2$ , 10 mL de etanol.



Em seguida, o comportamento de  $V_0$  em relação à pressão de  $H_2$  utilizada nas reações foi analisado. Nos seis testes realizados, manteve-se constante a concentração do substrato ( $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ ) e a temperatura ( $40 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Os resultados obtidos mostram uma tendência de aumento nos valores de  $V_0$  ao elevar a pressão de gás (Figura 34).

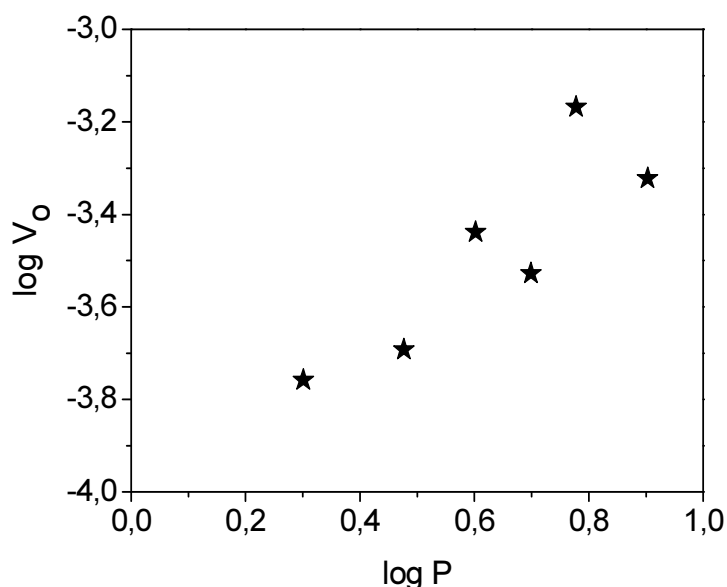
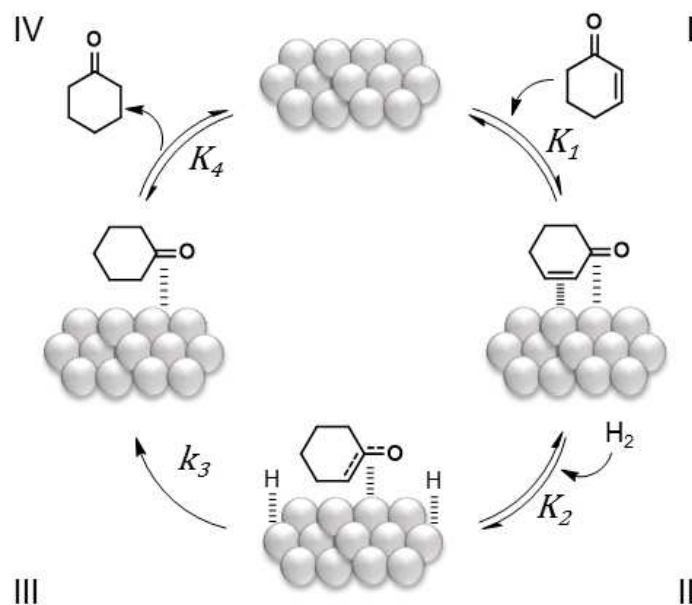


Figura 34: Velocidade inicial em função da pressão de  $H_2$  para a reação de hidrogenação da 2-ciclohexen-1-ona utilizando o catalisador D-PYLI-Pd. Condições: 0,5 mmol de 2-ciclohexen-1-ona, 0,26  $\mu\text{mol}$  de Pd,  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ , 10 mL de etanol.

Os experimentos apresentados nas Figuras 33 e 34 evidenciam que tanto a adsorção do substrato quanto a adsorção do  $H_2$  têm influência sobre a velocidade da reação estudada. Assim, o modelo teórico ideal para avaliação da cinética dessa hidrogenação deve contemplar esses dois comportamentos. Nesse sentido, foi selecionado o modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood.<sup>20,120-123</sup> Ele propõe algumas etapas elementares para as reações de hidrogenação em geral, sendo elas: I - adsorção do substrato; II - adsorção do  $H_2$ ; III - reação na superfície do catalisador entre reagentes adsorvidos; e IV - dessorção do produto formado. A partir dessas informações, sugere-se o seguinte mecanismo simplificado para a hidrogenação da CHN (Esquema 10):



Esquema 10: Mecanismo simplificado proposto para hidrogenação da 2-ciclohexen-1-ona utilizando catalisadores p(LI)-Pd.

O modelo cinético de Langmuir–Hinshelwood também possibilita meios para investigar a etapa limitante da reação estudada, ao associar uma determinada equação a cada etapa elementar da hidrogenação. Para isso, é necessário aplicar os dados do estudo de variação de pressão nas formas lineares das equações propostas e em seguida avaliar os coeficientes de correlação ( $R^2$ ) obtidos. A etapa lenta deve ser aquela na qual os dados apresentarem melhor ajuste. Para que o modelo pudesse ser aplicado na investigação cinética da hidrogenação da CHN, algumas pequenas adaptações foram feitas, conforme sugeriram Sun e colaboradores.<sup>20</sup> Entre elas está a subdivisão da etapa III, de forma que possa abranger duas situações frequentemente citadas na literatura: (a) adsorção competitiva<sup>17,60,122,124</sup> e (b) adsorção não-competitiva<sup>20,121,123,125,126</sup> entre substrato e  $H_2$  nos sítios ativos da superfície do catalisador. Além disso, a possibilidade da dessorção do produto  $CHN_H$  ser a etapa lenta da reação foi descartada devido ao pequeno percentual dele no meio reacional durante a determinação das velocidades de reação (conversões abaixo de 20%). A Tabela 14 detalha as etapas que foram levadas em conta na presente investigação, as equações correspondentes e os  $R^2$  obtidos.

Tabela 14: Modelo de Langmuir–Hinshelwood para hidrogenação da 2-ciclohexen-1-ona utilizando o catalisador D-PYLI-Pd.

Entr.	Etapa determinante da reação	Equações do modelo <sup>a</sup>	Equações linearizadas	R <sup>2b</sup>
1	Adsorção da CHN	$r = \frac{k_1 \cdot C}{1 + K_2 \frac{1}{2} \cdot P^{\frac{1}{2}}}$	$r^{-1} = a \cdot P^{\frac{1}{2}} + b$	0,7904
2	Adsorção do H <sub>2</sub>	$r = \frac{k_2 \cdot P}{(1 + K_1 \cdot C)^2}$	$r = a \cdot P$	0,5739
3	Reação na superfície com adsorção competitiva	$r = \frac{k_3 \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot C \cdot P}{\left(1 + K_1 \cdot C + K_2 \frac{1}{2} \cdot P^{\frac{1}{2}}\right)^3}$	$\left(\frac{P}{r}\right)^{\frac{1}{3}} = a \cdot P^{\frac{1}{2}} + b$	0,0581
4	Reação na superfície com adsorção independente	$r = \frac{k_3 \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot C \cdot P}{(1 + K_1 \cdot C) \cdot \left(1 + K_2 \frac{1}{2} \cdot P^{\frac{1}{2}}\right)^2}$	$r^{-\frac{1}{2}} = a \cdot P^{-\frac{1}{2}} + b$	0,8069

<sup>a</sup>C = concentração de 2-ciclohexen-1-ona; P = pressão de H<sub>2</sub>; k<sub>1</sub> = constante cinética de adsorção da 2-ciclohexen-1-ona; k<sub>2</sub> = constante cinética de adsorção do H<sub>2</sub>; k<sub>3</sub> = constante cinética da reação de superfície; K<sub>1</sub> = constante de equilíbrio da adsorção da 2-ciclohexen-1-ona; K<sub>2</sub> = constante de equilíbrio da adsorção do H<sub>2</sub>. <sup>b</sup>O coeficiente de correlação foi obtido por regressão linear.

A partir da verificação dos coeficientes de correlação, sugere-se que a etapa determinante do sistema estudado é a reação entre CHN e H<sub>2</sub>, adsorvidos de maneira independente na superfície do catalisador D-PYLI-Pd (Tabela 14, entrada 4). Para confirmar essa indicação, alguns experimentos extras foram realizados.

O primeiro teste buscou um possível efeito isotópico cinético, através da repetição de uma reação de comportamento conhecido, mas sob pressão de deutério (condições reacionais nas notas da Tabela 13). A razão H<sub>2</sub>/D<sub>2</sub> dos TOF foi calculada em 1,1, apontando para um efeito isotópico do tipo secundário.<sup>49,60</sup> Esse comportamento sugere que a ativação de H<sub>2</sub> ou D<sub>2</sub> não é a etapa lenta da reação, corroborando com o resultado proposto pelo modelo de Langmuir–Hinshelwood. Vale destacar que a seletividade para o produto CHN<sub>H</sub>

continuou acima de 99%, conforme mostrado na análise de  $^2\text{H}$  RMN para uma amostra dessa reação (Anexo 7).

Os demais testes experimentais extras estão relacionados com a dessorção do produto. Mesmo que essa etapa não tenha sido levada em consideração no modelo cinético modificado, os testes foram feitos para fins de confirmação. Eles consistiram na adição de quantidades conhecidas do produto no meio reacional, a fim de verificar se as velocidades iniciais das reações seriam afetadas. Segundo aponta a Figura 35, o excesso de ciclohexanona não diminuiu as velocidades estudadas, um indício de que a dessorção não pode ser a etapa lenta. Esse resultado sugere que produto não compete pelo sítio ativo do catalisador, ou seja, não tem preferência por ficar ligado nessa posição, e assim que hidrogena deve dessorver rapidamente.

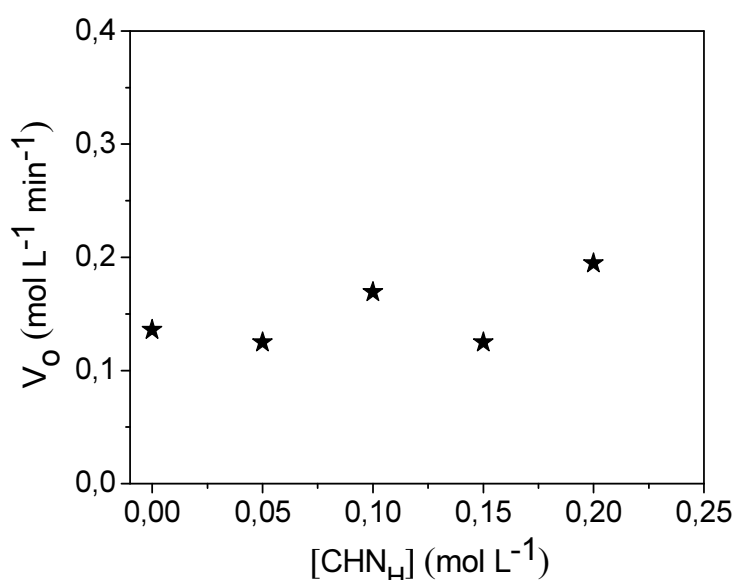


Figura 35: Velocidade inicial da reação em função da adição de produto ciclohexanona para a hidrogenação da 2-ciclohexen-1-ona através do catalisador D-PYLI-Pd. Condições: 0,5 mmol de substrato, 0,26  $\mu\text{mol}$  de Pd, 4 bar de  $\text{H}_2$ , 40  $^\circ\text{C}$ , 10 mL de etanol.

A possibilidade de a adsorção do substrato ser a etapa lenta da reação estudada também pode ser refutada por outro meio, diferente da avaliação de  $R^2$  do ajuste linear de dados de variação de pressão. Uma análise mais cuidadosa das informações disponíveis permite verificar que os dados experimentais mostrados na Figura 33 indicam um perfil de saturação para a

adsorção do substrato no catalisador, enquanto a equação proposta por Langmuir–Hinshelwood para esse passo reacional tem forma linear (Tabela 14, entrada 1). Sendo assim, a etapa I também não pode ser aquela que determina a velocidade da reação.

As etapas referentes à reação de superfície não puderam ser avaliadas de outras maneiras, mas a relevante diferença entre seus coeficientes de correlação aponta, de fato, para um comportamento não competitivo entre CHN e H<sub>2</sub>.

A equação sugerida pelo modelo cinético de Langmuir–Hinshelwood para sistemas em que a etapa lenta é a reação de superfície com adsorção independente de reagentes (Tabela 14, entrada 4) foi utilizada para determinação da constante da reação de superfície ( $k_3$ ), da constante de equilíbrio da adsorção da CHN ( $K_1$ ) e da constante de equilíbrio da adsorção do H<sub>2</sub> ( $K_2$ ). O ajuste não linear dos gráficos da Figura 33 (linha sólida) forneceu as constantes investigadas. Os valores obtidos podem ser visualizados na Tabela 15.

Tabela 15: Parâmetros cinéticos para hidrogenação da 2-ciclohexen-1-ona catalisada por D-PYLI-Pd em diferentes temperaturas.<sup>a,b</sup>

Entrada	Temperatura (°C)	$k_3 \times 10^{-3}$ (mol L <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	$K_1$	$K_2$
1	20	0,8887	12,8	5,0
2	40	1,318	10,1	6,9
3	60	1,684	9,5	8,8
4	70	2,407	8,1	9,3
5	80	4,503	7,1	10,7

<sup>a</sup>Condições: 0,26 μmol de Pd, 10 mL de etanol, 4 bar de H<sub>2</sub>. <sup>b</sup>Determinada por ajuste matemático não linear com *software* MATLAB R2015a, utilizando a equação do modelo de Langmuir–Hinshelwood correspondente a etapa III (a) (Tabela 14, entrada 4).

A partir dos valores de  $k_3$  (Tabela 15), foi possível obter o gráfico de Arrhenius (ln  $k_3$  vs 1/T) e determinar a energia de ativação ( $E_a$ ) para a hidrogenação da CHN (Figura 36). A plotagem com melhor ajuste linear mostra

que há duas tendências para  $E_a$  sob as condições testadas. Aquela referente à temperaturas mais elevadas ( $48 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) está de acordo com os reportes da literatura ( $36\text{-}57 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) para hidrogenação de compostos  $\alpha,\beta$ -insaturados utilizando catalisadores de Pd.<sup>127,128</sup> Entretanto, a reta associada à temperaturas mais baixas ( $13 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) resultou em uma  $E_a$  menor do que a esperada. Isso pode estar associado à entalpia da reação, que será discutida a seguir.

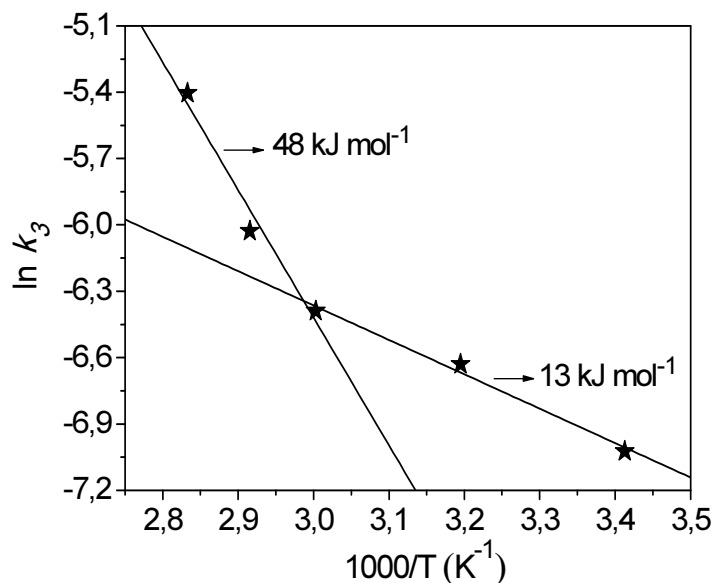


Figura 36: Gráfico de Arrhenius para a hidrogenação da 2-ciclohexen-1-ona através do catalisador D-PYLI-Pd.

Os valores de  $K_1$  e  $K_2$  (Tabela 15) possibilitaram a obtenção das entalpias de adsorção da CHN e do  $\text{H}_2$  ( $\Delta H_1$  e  $\Delta H_2$ , respectivamente), através do gráfico de Van't Hoff ( $\log K$  vs  $1/T$ ).  $\Delta H_1$  foi calculado em  $-8 \text{ kJ mol}^{-1}$ , mostrando que a adsorção do substrato na superfície do catalisador D-PYLI-Pd é um processo de natureza exotérmica (Figura 37a). O baixo valor entálpico é típico de fisissorção, e também foi observado por outros autores que estudaram sistemas semelhantes, como Zaramello e colaboradores ( $\Delta H = -6 \text{ kJ mol}^{-1}$  para adsorção de chalcona em NiNPs),<sup>17</sup> e Luza e colaboradores ( $\Delta H = -14 \text{ kJ mol}^{-1}$  para adsorção de 1,3-ciclohexadieno em PdNPs).<sup>49</sup> Já o valor calculado para  $\Delta H_2$  foi de  $11 \text{ kJ mol}^{-1}$ , concordando com a fisissorção mas indicando a ocorrência de um processo endotérmico (Figura 37b).

Esse comportamento distinto entre adsorção de CHN e de  $\text{H}_2$  é condizente com o mecanismo independente proposto para a reação. Além disso, pode

justificar as duas tendências observadas no gráfico de Arrhenius (Figura 36): em temperatura mais baixas, a reação exotérmica de adsorção da CHN deve ser favorecida, gerando uma  $E_a$  de valor inferior; porém, em temperaturas mais elevadas, a reação endotérmica de adsorção de  $H_2$  é beneficiada, e o efeito é uma  $E_a$  maior. O mesmo foi observado por Vincent e Gonzalez para hidrogenação do acetileno com catalisador Pd-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e em presença de um carbonáceo.<sup>124</sup>

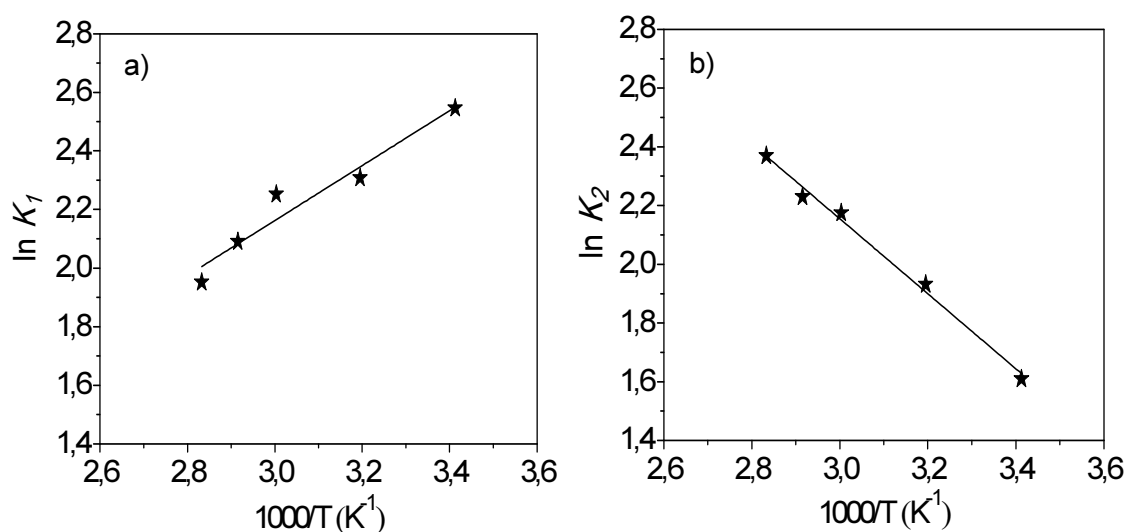
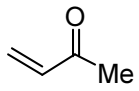
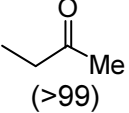
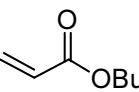
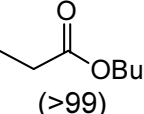
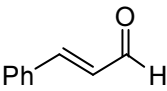
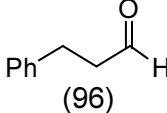
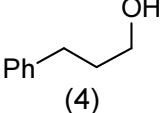
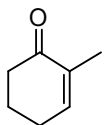

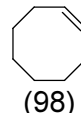
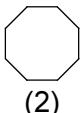
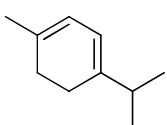
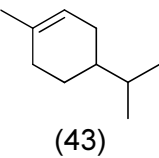
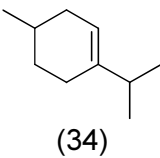
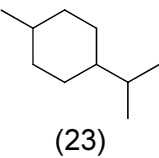
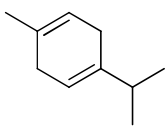


Figura 37: Gráficos de Van't Hoff a) para a constante de equilíbrio da 2-ciclohexen-1-ona ( $K_1$ ) e b) para constante de equilíbrio do  $H_2$  ( $K_2$ ) obtidas para a reação de hidrogenação desse substrato com o catalisador D-PYLI-Pd.

#### 5.4.4 Hidrogenação de substratos diversos utilizando o catalisador D-PYLI-Pd

A performance do catalisador D-PYLI-Pd foi investigada perante outros substratos insaturados. Os resultados estão apresentados na Tabela 16.

Tabela 16: Hidrogenação de substratos diversos promovida pelo catalisador D-PYLI-Pd.<sup>a</sup>

Entr.	Substrato	Conv. (%)	TOF <sup>b</sup> (min <sup>-1</sup> )	Produtos (% seletividade)		
1		>99 <sup>c</sup>	99	 (>99)	-	-
2		>99 <sup>d</sup>	80	 (>99)	-	-
3		90 <sup>e</sup>	10	 (96)	 (4)	-
4		<1	-	-	-	-
5		68	9	 (98)	 (2)	-
6		71	10	 (43)	 (34)	 (23)
7		<1	-	-	-	-

<sup>a</sup>Condições: 0,5 mmol de substrato, 0,26 μmol de Pd, 10 mL de etanol, 40 °C, 4 bar H<sub>2</sub>, 8 h de reação. <sup>b</sup>TOF: mols de CHN convertido/(mol de Pd da superfície.tempo), calculado a partir da inclinação da curva de TON em função do tempo a 20% de conversão. <sup>c</sup>2 h. <sup>d</sup>5 h. <sup>e</sup>0,5 μmol de Pd, 80 °C.

É notável que os substratos com menor impedimento estérico na ligação C=C alcançaram excelentes conversões e seletividades através de reações rápidas (Tabela 16, entradas 1 e 2). Ao mesmo tempo, a presença de grupos substituintes nessa ligação requer condições mais vigorosas para alcançar



conversões similares aos demais. Caso contrário, a reação não é favorável (Tabela 16, entradas 3 e 4). Entre os dienos conjugados, moderadas a excelentes conversões e atividades foram obtidas (Tabela 16, entradas 5 e 6). Diferente do 13CHD (Tabela 16, entrada 4), no  $\alpha$ -terpineno (Tabela 16, entrada 6) não ocorre a reação de desproporção, provavelmente porque os grupos metila e isopropila impedem a transferência de hidrogênio entre as moléculas.

É importante destacar, em relação aos dienos conjugados, os elevados valores de seletividade alcançados para monoenos. Há indícios de que esses resultados estejam relacionados com a estrutura do catalisador D-PYLI-Pd, constituído por BMI·NTf<sub>2</sub> suportado no PY. Sabe-se que LIs suportados podem controlar o acesso ou a remoção de reagentes, intermediários e produtos dos sítios cataliticamente ativos.<sup>49,129</sup> Em adição, é conhecido que dienos são mais solúveis em LIs do que monoenos.<sup>84</sup> Esses são indicativos de que a camada de BMI·NTf<sub>2</sub> presente em D-PYLI-Pd favorece a reação com dienos, mas bloqueia o monoeno resultante a continuar a reação para formação de produtos totalmente hidrogenados. O dieno não-conjugado  $\gamma$ -terpineno, assim como os monoenos, não é reativo em presença de D-PYLI-Pd (Tabela 16, entrada 7).

## 6. CONCLUSÕES

Nesse trabalho foram preparados seis catalisadores baseados em p(LI)s diferentes entre si (i) na estrutura do polícatión que compõe o suporte (polipirrolidínio ou poliuretano), (ii) na presença (ou não) de LI, (iii) no formato (pó ou membrana) e (iv) no método usado para obtenção de PdNPs (químico ou físico). Os catalisadores e seus respectivos suportes foram analisados através de diversas técnicas em cada fase de suas preparações. Com as análises de FT-IR e  $^{13}\text{C}$ -RMN CP-MAS foi possível identificar diversos grupos funcionais que confirmaram a estrutura química dos suportes. Por MEV e BET, aspectos morfológicos das amostras como a presença de macroporosidades em torno de 1  $\mu\text{m}$  e a ausência de poros inferiores a 50 nm foram reveladas. As técnicas de MET e XPS forneceram informações acerca das PdNPs contidas nos catalisadores. NPs expostas, com estreita distribuição de tamanhos e compostas principalmente por Pd(0) foram produzidas por *sputtering* sobre suportes do tipo PY. Em contraste, NPs cobertas, com larga distribuição de tamanhos e alto percentual de Pd-O foram obtidas por redução de Pd(OAc)<sub>2</sub>. Além disso, o suporte PU pareceu ter maior interação com as PdNPs do que PY. De modo geral, foi possível relacionar alguns dados extraídos nessa etapa de caracterização com os resultados obtidos nos testes catalíticos.

Os catalisadores p(LI)-Pd se mostraram ativos para a hidrogenação seletiva de diversos substratos do tipo dienos e compostos carbonílicos  $\alpha,\beta$ -insaturados. Os valores de TOF variaram de 3 a 175  $\text{min}^{-1}$ , dependendo do catalisador e do substrato utilizado. Os dienos apresentaram seletividades a partir de 77% para monoenos. Já os compostos carbonílicos  $\alpha,\beta$ -insaturados foram hidrogenados principalmente nas suas ligações C=C, com seletividades acima de 96%. As condições reacionais empregadas foram brandas em comparação a outros trabalhos e o uso de etanol como solvente promoveu aumento na atividade e na conversão. Além disso, foi identificado certo padrão de comportamento nas hidrogenações de 13CHD e CHN empregando catalisadores com suporte PY, e a ordem relativa encontrada para a atividade foi: catalisadores com NPs expostas e suportadas em p(LI) puro < NPs cobertas < NPs expostas e suportadas em mistura de p(LI) e LI. Esses resultados indicam que a presença de LI tem grande influência sobre a atividade e a estabilidade

das PdNPs. Em adição, mostram que o p(LI) pode impor uma barreira física para os substratos no acesso aos sítios ativos.

O estudo cinético da hidrogenação da CHN usando o catalisador D-PYLI-Pd, com base no mecanismo de Langmuir-Hinshelwood, mostrou que a etapa determinante é a hidrogenação do intermediário  $\pi$ -alila na superfície do catalisador, precedida da adsorção independente dos substratos. Corroborando com a adsorção independente proposta, os gráficos de Van't Hoff sugerem que a adsorção da CHN na superfície do catalisador é um processo exotérmico, enquanto a adsorção de H<sub>2</sub> ocorre por um processo endotérmico. Isso também justifica as duas tendências observadas para o gráfico de Arrhenius: em baixas temperaturas, a adsorção exotérmica da CHN deve ser favorecida, gerando um baixo valor de E<sub>a</sub>; entretanto, em altas temperaturas, a adsorção endotérmica do H<sub>2</sub> é promovida e o efeito é a elevação da E<sub>a</sub>.

Sendo assim, conclui-se que efeitos relacionados aos suportes influenciaram fortemente as propriedades estruturais e eletrônicas e, por consequência, o desempenho catalítico de PdNPs estabilizadas por p(LIs).

O desenvolvimento de catalisadores formados por MNPs suportadas em misturas de p(LIs) e LIs ainda pode ser amplamente explorado por outros pesquisadores. A variação da estrutura química dos suportes, bem como a alteração do metal utilizado, deve resultar em materiais com distintas características. Sendo assim, acredita-se que a presente investigação abre caminhos para novos projetos envolvendo p(LIs) e LIs.

## 7. REFERÊNCIAS

- (1) Rosi, N. L.; Mirkin, C. A. *Chem. Rev.* **2005**, *105* (4), 1547–1562.
- (2) Tarascon, J.-M.; Poizot, P.; Laruelle, S.; Grugeon, S.; Dupont, L. *Nature* **2000**, *407* (6803), 496–499.
- (3) Suib, S. L. In *New and Future Developments in Catalysis*; 2013.
- (4) Wender, H.; Migowski, P.; Feil, A. F.; Teixeira, S. R.; Dupont, J. *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257* (17–18), 2468–2483.
- (5) Venkatesan, R.; Pechtl, M. H. G.; Scholten, J. D.; Pezzi, R. P.; Machado, G.; Dupont, J. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21* (9), 3030.
- (6) Scholten, J. D.; Leal, B. C.; Dupont, J. *ACS Catal.* **2012**, *2* (1), 184–200.
- (7) Nikoshvili, L.; Shimanskaya, E.; Bykov, A.; Yuranov, I.; Kiwi-Minsker, L.; Sulman, E. *Catal. Today* **2014**, *241*, 179–188.
- (8) Zhao, H.; Li, L.; Wang, Y.; Wang, R. *Sci. Rep.* **2014**, *4*, 1–7.
- (9) Prabhu Charan, K. T.; Pothanagandhi, N.; Vijayakrishna, K.; Sivaramakrishna, A.; Mecerreyes, D.; Sreedhar, B. *Eur. Polym. J.* **2014**, *60*, 114–122.
- (10) Yuan, J.; Mecerreyes, D.; Antonietti, M. *Prog. Polym. Sci.* **2013**, *38* (7), 1009–1036.
- (11) Roduner, E. *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35* (7), 583.
- (12) Astruc, D. *Transition - metal Nanoparticles in Catalysis: From Historical Background to the State - of - the Art*; 2008.
- (13) Jortner, J. *Zeitschrift für Phys. D Atoms, Mol. Clust.* **1992**, *24* (3), 247–275.
- (14) Roduner, E. *Nanoscopic Materials*; Royal Society of Chemistry: Cambridge, 2006.
- (15) Moravec, P.; Smolík, J.; Keskinen, H.; Mäkelä, J. M.; Bakardjieva, S.; Levdansky, V. V. *Mater. Sci. Appl.* **2011**, *2* (4), 258–264.
- (16) Burda, C.; Chen, X.; Narayanan, R. *Chemistry and Properties of Nanocrystals of Different Shapes*; 2005; Vol. 105.
- (17) Zaramello, L.; Albuquerque, B. L.; Domingos, J. B.; Philippot, K.; Li, Y.; Fu, Z.; Su, Y.; Dupont, J.; Jellinek, J.; Shevchenko, E. V.; Zhao, X. *Dalt. Trans.* **2017**, *46* (15), 5082–5090.
- (18) Sun, Y.; Xia, Y. *Science* **2002**, *298* (5601), 2176–2179.
- (19) Fonseca, G. S.; Machado, G.; Teixeira, S. R.; Fecher, G. H.; Morais, J.;

- Alves, M. C. M.; Dupont, J. J. *Colloid Interface Sci.* **2006**, *301* (1), 193–204.
- (20) Sun, K. Q.; Hong, Y. C.; Zhang, G. R.; Xu, B. Q. *ACS Catal.* **2011**, *1* (10), 1336–1346.
- (21) Blatchford, C. G.; Campbell, J. R.; Creighton, J. A. *Surf. Sci.* **1982**, *120* (2), 435–455.
- (22) Bagal, D. B.; Bhanage, B. M. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 32834–32839.
- (23) Li, L.; Zhao, H.; Wang, J.; Wang, R. *ACS Nano* **2014**, *8* (5), 5352–5364.
- (24) Polte, J. *CrystEngComm* **2015**, *17* (36), 6809–6830.
- (25) Kim, J.; Kim, D.; Veriansyah, B.; Won Kang, J.; Kim, J. D. *Mater. Lett.* **2009**, *63* (21), 1880–1882.
- (26) Gelesky, M. A.; Umpierre, A. P.; Machado, G.; Correia, R. R. B.; Magno, W. C.; Morais, J.; Ebeling, G.; Dupont, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (13), 4588–4589.
- (27) Li, Q.; Chen, Y.; Luo, L.; Wang, L.; Yu, Y.; Zhai, L. *J. Alloys Compd.* **2013**, *560*, 156–160.
- (28) Suzuki, S.; Ohta, Y.; Kurimoto, T.; Kuwabata, S.; Torimoto, T. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13* (30), 13585–13593.
- (29) Luza, L.; Gual, A.; Rambor, C. P.; Eberhardt, D.; Teixeira, S. R.; Bernardi, F.; Baptista, D. L.; Dupont, J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16* (34), 18088.
- (30) Asanithi, P.; Chaiyakun, S.; Limsuwan, P. *J. Nanomater.* **2012**, *2012*.
- (31) Kraynov, A.; Müller, T. *Appl. Ion. Liq. Sci. Technol.* **2011**, 1–27.
- (32) Aiken, J. D.; Finke, R. G. *J. Mol. Catal. A Chem.* **1999**, *145* (1–2), 1–44.
- (33) Merk, V.; Rehbock, C.; Becker, F.; Hagemann, U.; Nienhaus, H.; Barcikowski, S. *Langmuir* **2014**, *30* (15), 4213–4222.
- (34) Musselwhite, N. E.; Wagner, S. B.; Manbeck, K. A.; Carl, L. M.; Gross, K. M.; Marsh, A. L. *Appl. Catal. A Gen.* **2011**, *402*, 104–109.
- (35) Gniewek, A.; Trzeciak, A. M.; Ziólkowski, J. J.; Kępiński, L.; Wrzyszczyk, J.; Tylus, W. *J. Catal.* **2005**, *229* (2), 332–343.
- (36) Koczur, K. M.; Mourdikoudis, S.; Polavarapu, L.; Skrabalak, S. E. *Dalt. Trans.* **2015**, *44* (41), 17883–17905.
- (37) Kyrychenko, A.; Korsun, O. M.; Gubin, I. I.; Kovalenko, S. M.; Kalugin, O. N. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119* (14), 7888–7899.
- (38) Jana, N. R.; Gearheart, L.; Murphy, C. J. *Adv. Mater.* **2001**, *13* (18), 1389–

1393.

- (39) Esumi, K.; Isono, R.; Yoshimura, T. *Langmuir* **2004**, *20* (1), 237–243.
- (40) Mei, Y.; Lu, Y.; Polzer, F.; Ballauff, M.; Drechsler, M. *Chem. Mater.* **2007**, *19* (5), 1062–1069.
- (41) Pfeiffer, C.; Rehbock, C.; Huhn, D.; Carrillo-Carrion, C.; de Aberasturi, D. J.; Merk, V.; Barcikowski, S.; Parak, W. J. *J. R. Soc. Interface* **2014**, *11* (96), 20130931–20130931.
- (42) Mody, V. V.; Siwale, R.; Singh, A.; Mody, H. R. *J. Pharm. Bioallied Sci.* **2010**, *2* (4), 282–289.
- (43) Jain, P. K.; Huang, X.; El-sayed, I. H.; El-sayed, M. A. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41* (12), 7–9.
- (44) Peiris, S.; McMurtrie, J.; Zhu, H. *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6* (2), 320–338.
- (45) Lara, L. R. S.; Zottis, A. D.; Elias, W. C.; Faggion, D.; Maduro de Campos, C. E.; Acuña, J. J. S.; Domingos, J. B.; Liu, C.; Wang, Y.; Zhao, D. Y. *RSC Adv.* **2015**, *5* (11), 8289–8296.
- (46) Yuan, J.; Wunder, S.; Warmuth, F.; Lu, Y. *Polymer (Guildf).* **2012**, *53* (1), 43–49.
- (47) Domènech, B.; Muñoz, M.; Muraviev, D. N.; Macanás, J. *Catal. Today* **2012**, *193* (1), 158–164.
- (48) Luza, L.; Gual, A.; Dupont, J. *ChemCatChem* **2014**, *6* (3), 702–710.
- (49) Luza, L.; Rambor, C. P.; Gual, A.; Bernardi, F.; Domingos, J. B.; Grehl, T.; Bruner, P.; Dupont, J. *ACS Catal.* **2016**, *6* (10), 6478–6486.
- (50) Harraz, F. A.; El-Hout, S. E.; Killa, H. M.; Ibrahim, I. A. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2013**, *370*, 182–188.
- (51) Teo, B. K.; Sloane, N. J. A. *Inorg. Chem.* **1985**, No. 24, 4545–4558.
- (52) Umpierre, A. P.; DeJesús, E.; Dupont, J. *ChemCatChem* **2011**, *3* (9), 1413–1418.
- (53) Wasserscheid, P.; Keim, W. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2000**, *39* (21), 3772–3789.
- (54) Dupont, J.; De Souza, R. F.; Suarez, P. A. Z. *Chem. Rev.* **2002**, *102* (10), 3667–3692.
- (55) Dupont, J. *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44* (11), 1223–1231.
- (56) Dupont, J. *J. Braz. Chem. Soc.* **2004**, *15* (3), 341–350.
- (57) Redel, E.; Thomann, R.; Janiak, C.; Otf, B.; Bmim, N. *Inorg. Chem.* **2008**,

- 47 (1), 2007–2009.
- (58) Gutel, T.; Santini, C. C.; Philippot, K.; Padua, A.; Pelzer, K.; Chaudret, B.; Chauvin, Y.; Basset, J.-M. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19* (22), 3624.
- (59) Wender, H.; Gonçalves, R. V.; Feil, A. F.; Migowski, P.; Poletto, F. S.; Pohlmann, A. R.; Dupont, J.; Teixeira, S. R. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115* (33), 16362–16367.
- (60) Luza, L.; Rambor, C. P.; Gual, A.; Alves Fernandes, J.; Eberhardt, D.; Dupont, J.; Fernandes, J. A. *ACS Catal.* **2017**, 2791–2799.
- (61) Luza, L.; Gual, A.; Eberhardt, D.; Teixeira, S. R.; Chiaro, S. S. X.; Dupont, J. *ChemCatChem* **2013**, *5* (8), 2471–2478.
- (62) Foppa, L.; Luza, L.; Gual, A.; Weibel, D. E.; Eberhardt, D.; Teixeira, S. R.; Dupont, J. *Dalton Trans.* **2015**, *44* (6), 2827–2834.
- (63) Ruta, M.; Laurency, G.; Dyson, P. J.; Kiwi-Minsker, L. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112* (46), 17814–17819.
- (64) Gelesky, M. A.; Scheeren, C. W.; Foppa, L.; Pavan, F. A.; Dias, S. L. P.; Dupont, J. *Biomacromolecules* **2009**, *10* (7), 1888–1893.
- (65) Manojkumar, K.; Sivaramakrishna, A.; Vijayakrishna, K. *J. Nanoparticle Res.* **2016**, *18* (4), 1–22.
- (66) Yuan, J.; Antonietti, M. *Polymer (Guildf)*. **2011**, *52* (7), 1469–1482.
- (67) Montolio, S.; Vicent, C.; Aseyev, V.; Alfonso, I.; Burguete, M. I.; Tenhu, H.; García-Verdugo, E.; Luis, S. V. *ACS Catal.* **2016**, *6* (10), 7230–7237.
- (68) Jovanovski, V.; Marcilla, R.; Mecerreyes, D. *Macromol. Rapid Commun.* **2010**, *31* (18), 1646–1651.
- (69) Zhao, Q.; Zhang, P.; Antonietti, M.; Yuan, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (29), 11852–11855.
- (70) Mecerreyes, D. *Prog. Polym. Sci.* **2011**, *36* (12), 1629–1648.
- (71) Chen, H.; Elabd, Y. A. *Macromolecules* **2009**, *42* (April), 3368–3373.
- (72) Nakamura, K.; Saiwaki, T.; Fukao, K. *Macromolecules* **2010**, *43* (14), 6092–6098.
- (73) Qian, W.; Texter, J.; Yan, F. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 1124–1159.
- (74) Marcilla, R.; Alcaide, F.; Sardon, H.; Pomposo, J. A.; Pozo-Gonzalo, C.; Mecerreyes, D. *Electrochem. commun.* **2006**, *8* (3), 482–488.
- (75) Tomé, L. C.; Gouveia, A. S. L.; Freire, C. S. R.; Mecerreyes, D.; Marrucho, I. M. *J. Memb. Sci.* **2015**, *486* (July 2015), 40–48.

- (76) Tomé, L. C.; Aboudzadeh, M. A.; Rebelo, L. P. N.; Freire, C. S. R.; Mecerreyes, D.; Marrucho, I. M.; Vidal, F.; Okatova, O. V.; Pavlov, G. M.; Wandrey, C.; Godovikov, I. A.; Vygodskii, Y. S. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1* (35), 10403.
- (77) Bernard, F. L.; Polesso, B. B.; Cobalchini, F. W.; Donato, A. J.; Seferin, M.; Ligabue, R.; Chaban, V. V.; do Nascimento, J. F.; Dalla Vecchia, F.; Einloft, S. *Polym. (United Kingdom)* **2016**, *102*, 199–208.
- (78) Rojas, M. F.; Bernard, F. L.; Aquino, A.; Borges, J.; Vecchia, F. D.; Menezes, S.; Ligabue, R.; Einloft, S. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2014**, *392*, 83–88.
- (79) Liu, G.; Hou, M.; Song, J.; Jiang, T.; Fan, H.; Zhang, Z.; Han, B. *Green Chem.* **2010**, *12* (1), 65–69.
- (80) Dupont, J.; Silva, D. D. O. In *Nanoparticles and Catalysis*; Astruc, D., Ed.; 2008; pp 195–218.
- (81) Campbell, P. S.; Santini, C. C.; Bayard, F.; Chauvin, Y.; Collière, V.; Podgoršek, A.; Costa Gomes, M. F.; Sá, J. *J. Catal.* **2010**, *275* (1), 99–107.
- (82) Hirai, H.; Chawanya, H.; Toshima, N. *React. Polym. Ion Exch. Sorbents* **1985**, *3* (2), 127–141.
- (83) Dash, P.; Dehm, N. A.; Scott, R. W. J. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2008**, *286* (1–2), 114–119.
- (84) Umpierre, A. P.; Machado, G.; Fecher, G. H.; Morais, J.; Dupont, J. *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347* (10), 1404–1412.
- (85) Delbecq, F.; Sautet, P. *Journal of Catalysis*. Academic Press April 1, 1995, pp 217–236.
- (86) Zhang, Y.; Quek, X.; Wu, L.; Guan, Y.; Hensen, E. J. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2013**, *379* (0), 53–58.
- (87) Bagal, D. B.; Bhanage, B. M. *RSC Adv.* **2014**, *4* (62), 32834–32839.
- (88) Hu, Y.; Yang, H.; Zhang, Y.; Hou, Z.; Wang, X.; Qiao, Y.; Li, H.; Feng, B.; Huang, Q. *Catal. Commun.* **2009**, *10* (14), 1903–1907.
- (89) Dash, P.; Dehm, N. A.; Scott, R. W. J. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2008**, *286* (1–2), 114–119.
- (90) Pont, A. L.; Marcilla, R.; De Meazza, I.; Grande, H.; Mecerreyes, D. *J. Power Sources* **2009**, *188* (2), 558–563.
- (91) Dasgupta, A.; Das, D.; Das, P. K. *Biochimie* **2005**, *87* (12), 1111–1119.



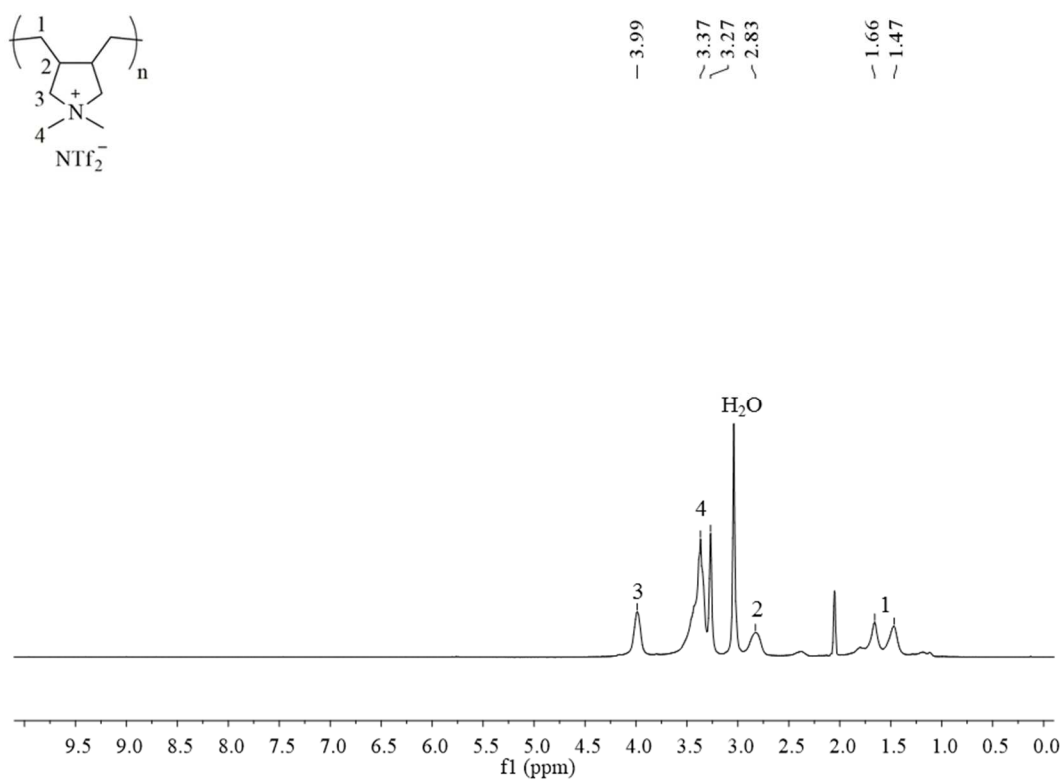
- (92) Cassol, C. C.; Ebeling, G.; Ferrera, B.; Dupont, J. *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348* (1–2), 243–248.
- (93) Shaplov, A. S.; Morozova, S. M.; Lozinskaya, E. I.; Vlasov, P. S.; Gouveia, A. S. L.; Tomé, L. C.; Marrucho, I. M.; Vygodskii, Y. S. *Polym. Chem.* **2016**, *7* (3), 580–591.
- (94) Kauling, A.; Ebeling, G.; Morais, J.; Pádua, A.; Grehl, T.; Brongersma, H. H.; Dupont, J. *Langmuir* **2013**, *29* (46), 14301–14306.
- (95) Pont, A.-L.; Marcilla, R.; De Meazza, I.; Grande, H.; Mecerreyes, D. *J. Power Sources* **2009**, *188* (2), 558–563.
- (96) Wang, Y.; Maksimuk, S.; Shen, R.; Yang, H. *Green Chem.* **2007**, *9* (10), 1051.
- (97) Michez, R.; Doneux, T.; Buess-Herman, C.; Luhmer, M. *ChemPhysChem* **2017**, 1–10.
- (98) X-Ray Photoelectron Spectroscopy: An Introduction to Principles and Practices - van der Heide - Wiley Online Library <http://onlinelibrary.wiley.com/book/10.1002/9781118162897> (accessed Jan 27, 2016).
- (99) Wang, S.; Yu, D.; Dai, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (14), 5182–5185.
- (100) Tao, R.; Miao, S.; Liu, Z.; Xie, Y.; Han, B.; An, G.; Ding, K. **2009**, 96–101.
- (101) Blundell, R. K.; Delorme, A. E.; Smith, E. F.; Licence, P. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18* (8), 6122–6131.
- (102) S. J. Gregg, K. S. W. S. In *Academic Press*; Wiley - VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 1982; Vol. 86.
- (103) Kuzmicz, D.; Coupillaud, P.; Men, Y.; Vignolle, J.; Vendraminetto, G.; Ambrogi, M.; Taton, D.; Yuan, J. *Polymer (Guildf)*. **2014**, *55* (16), 3423–3430.
- (104) Ulbricht, M. *Polymer (Guildf)*. **2006**, *47* (7), 2217–2262.
- (105) Giesche, H. *Part. Part. Syst. Charact.* **2006**, *23* (March), 9–19.
- (106) Liang, L.; Gan, Q.; Nancarrow, P. *J. Memb. Sci.* **2014**, *450*, 407–417.
- (107) Sardon, H.; Pascual, A.; Mecerreyes, D.; Taton, D.; Cramail, H.; Hedrick, J. L. *Macromolecules* **2015**, *48* (10), 3153–3165.
- (108) Xu, Q.; Sardon, H.; Chan, J. M. W.; Hedrick, J. L.; Yang, Y. Y. *Polym. Chem.* **2015**, *6* (11), 2011–2022.
- (109) Sui, H.; Ju, X.; Liu, X.; Cheng, K.; Luo, Y.; Zhong, F. *Polym. Degrad. Stab.*

- 2014**, 101, 109–113.
- (110) Luza, L. Nanocatalisadores de paládio em líquidos iônicos suportados: síntese e aplicação em reações de hidrogenação seletiva do 1,3-ciclohexadieno. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2012.
- (111) Burguete, M. I.; García-verdugo, E.; Garcia-villar, I.; Gelat, F.; Licence, P.; Luis, S. V.; Sans, V. *J. Catal.* **2010**, 269 (1), 150–160.
- (112) Carr, S.; Beltrame, P.; Ragaini, V. *J. Catal.* **1964**, 3 (4), 353–362.
- (113) Michalska, Z. M.; Ostaszewski, B.; Zientarska, J.; Sobczak, J. W. *J. Mol. Catal. A Chem.* **1998**, 129 (2–3), 207–218.
- (114) Khodadadi-Moghaddam, M.; Habibi-Yangjeh, A.; Gholami, M. R. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2009**, 306 (1), 11–16.
- (115) Leal, B. C.; Consorti, C. S.; Machado, G.; Dupont, J. *Catal. Sci. Technol.* **2015**, 5 (2), 903–909.
- (116) Seregina, M. V.; Bronstein, L. M.; Platonova, O. a; Chernyshov, D. M.; Valetsky, P. M.; Wenz, E.; Antonietti, M. *Chem. Mater.* **1997**, 9 (14), 923–931.
- (117) Dupont, J.; Suarez, P. A. Z.; Umpierre, A.; De Souza, R. F. *J. Braz. Chem. Soc.* **2000**, 11 (3), 293–297.
- (118) Zanatta, M.; Girard, A. L.; Simon, N. M.; Ebeling, G.; Stassen, H. K.; Livotto, P. R.; Dos Santos, F. P.; Dupont, J. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2014**, 53 (47), 12817–12821.
- (119) Wang, L.; Shylesh, S.; Dehe, D.; Philippi, T.; Dörr, G.; Seifert, A.; Zhou, Z.; Hartmann, M.; Klupp Taylor, R. N.; Jia, M.; Ernst, S.; Thiel, W. R. *ChemCatChem* **2012**, 4 (3), 395–400.
- (120) Mäki-Arvela, P.; Hájek, J.; Salmi, T.; Murzin, D. Y. *Appl. Catal. A Gen.* **2005**, 292 (1–2), 1–49.
- (121) Vernuccio, S.; Goy, R.; Meier, A.; Rudolf von Rohr, P.; Medlock, J. *Chem. Eng. J.* **2017**, 316, 121–130.
- (122) Crespo-Quesada, M.; Grasemann, M.; Semagina, N.; Renken, A.; Kiwi-Minsker, L. *Catal. Today* **2009**, 147 (3–4), 247–254.
- (123) Pachulski, A.; Schödel, R.; Claus, P. *Appl. Catal. A Gen.* **2012**, 445–446, 107–120.
- (124) Vincent, M. J.; Gonzalez, R. D. *Appl. Catal. A Gen.* **2001**, 217 (1–2), 143–

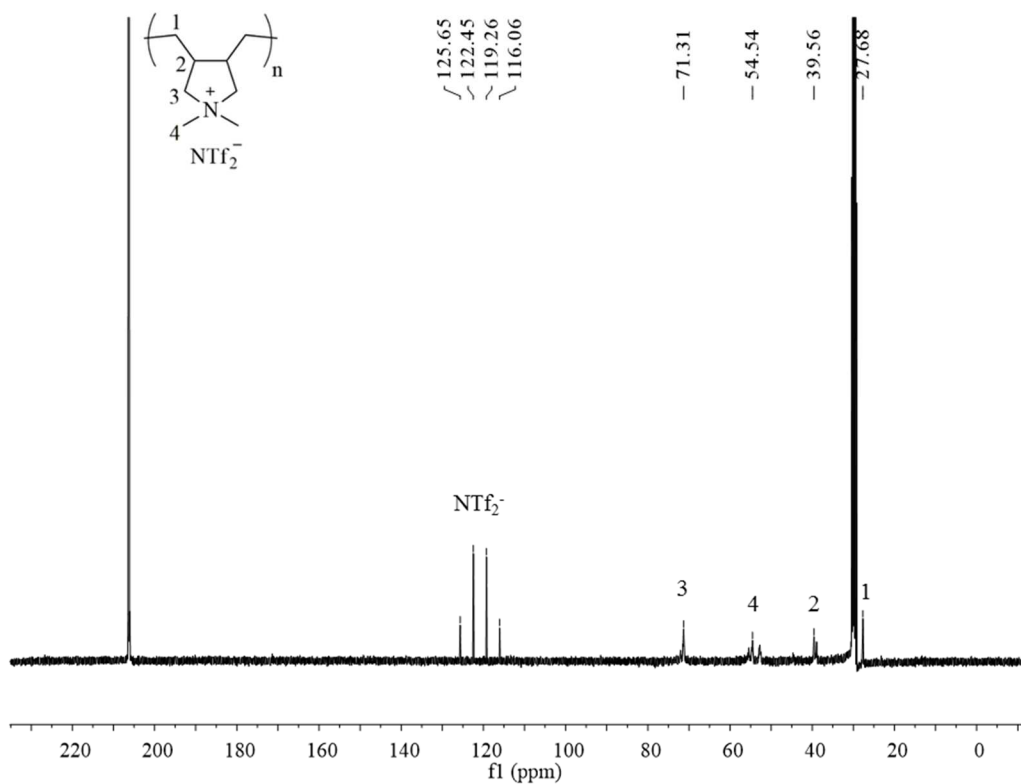
156.

- (125) Alves, J. A.; Bressa, S. P.; Martínez, O. M.; Barreto, G. F. *Chem. Eng. Res. Des.* **2011**, *89* (4), 384–397.
- (126) Cazaña, F.; Jimaré, M. T.; Romeo, E.; Sebastián, V.; Irusta, S.; Latorre, N.; Royo, C.; Monzón, A.; Caza, F. *Catal. Today* **2015**, *249*, 127–136.
- (127) Zhang, L.; Winterbottom, J. M.; Boyes, A. P.; Raymahasay, S. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **1998**, *72*, 264–272.
- (128) Yang, X.; Chen, D.; Liao, S.; Song, H.; Li, Y.; Fu, Z.; Su, Y. *J. Catal.* **2012**, *291*, 36–43.
- (129) Silveira, E. T.; Umpierre, A. P.; Rossi, L. M.; Machado, G.; Morais, J.; Soares, G. V.; Baumvol, I. J. R.; Teixeira, S. R.; Fichtner, P. F. P.; Dupont, J. *Chem. - A Eur. J.* **2004**, *10* (15), 3734–3740.

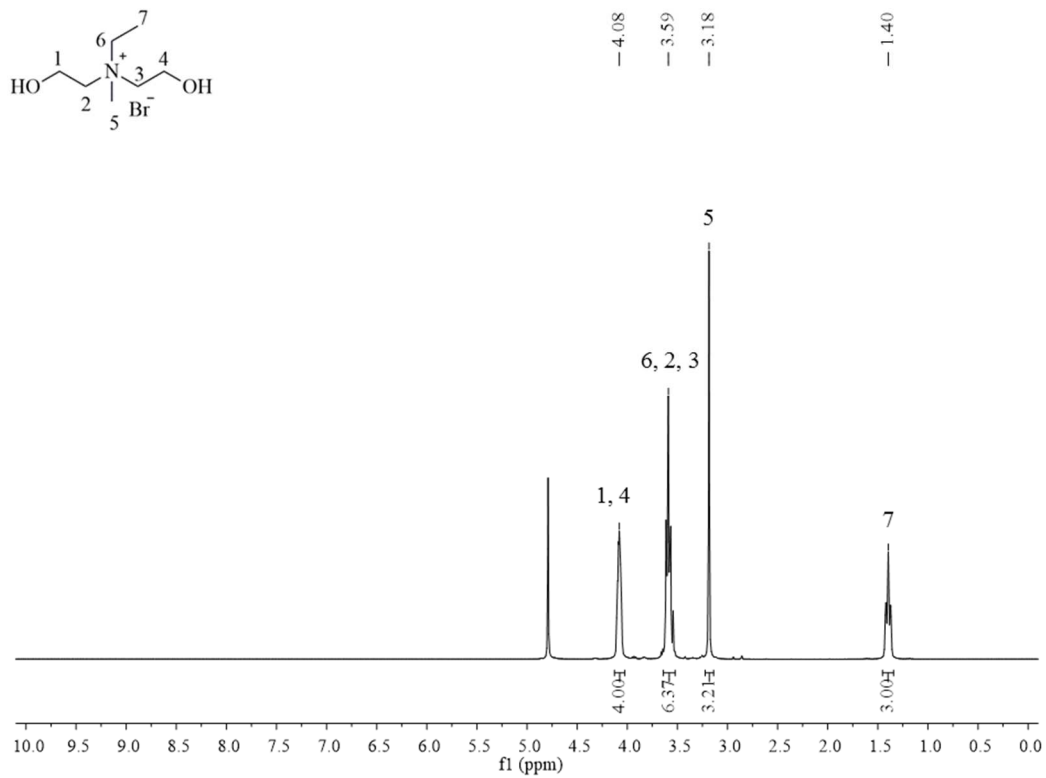
## 8. ANEXOS



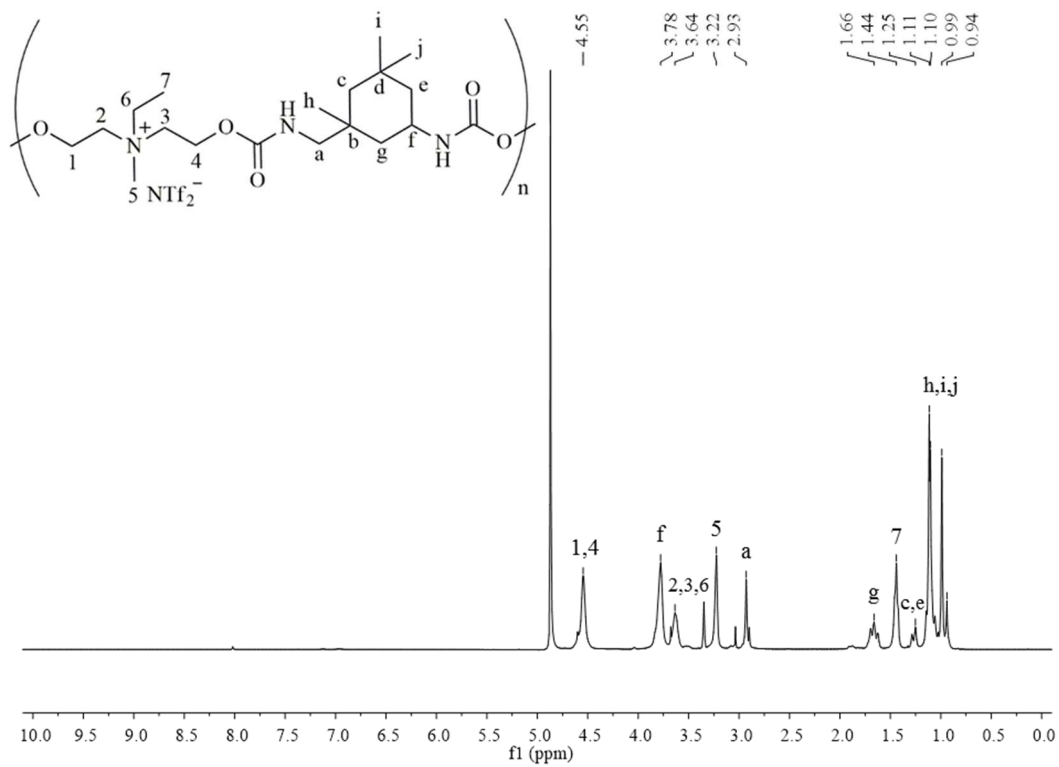
Anexo 1:  $^1\text{H}$  RMN (400 MHz, 25 °C,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ) do p(LI) PY.



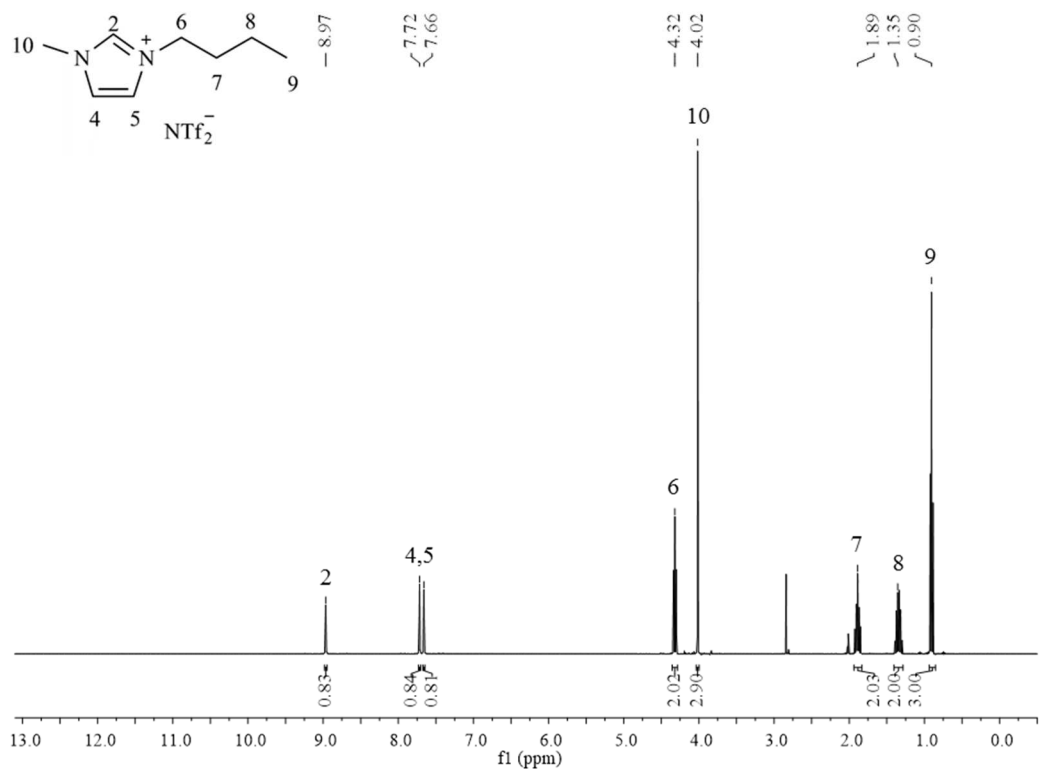
Anexo 2:  $^{13}\text{C}$  RMN (100 MHz, 25 °C,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ) do p(LI) PY.



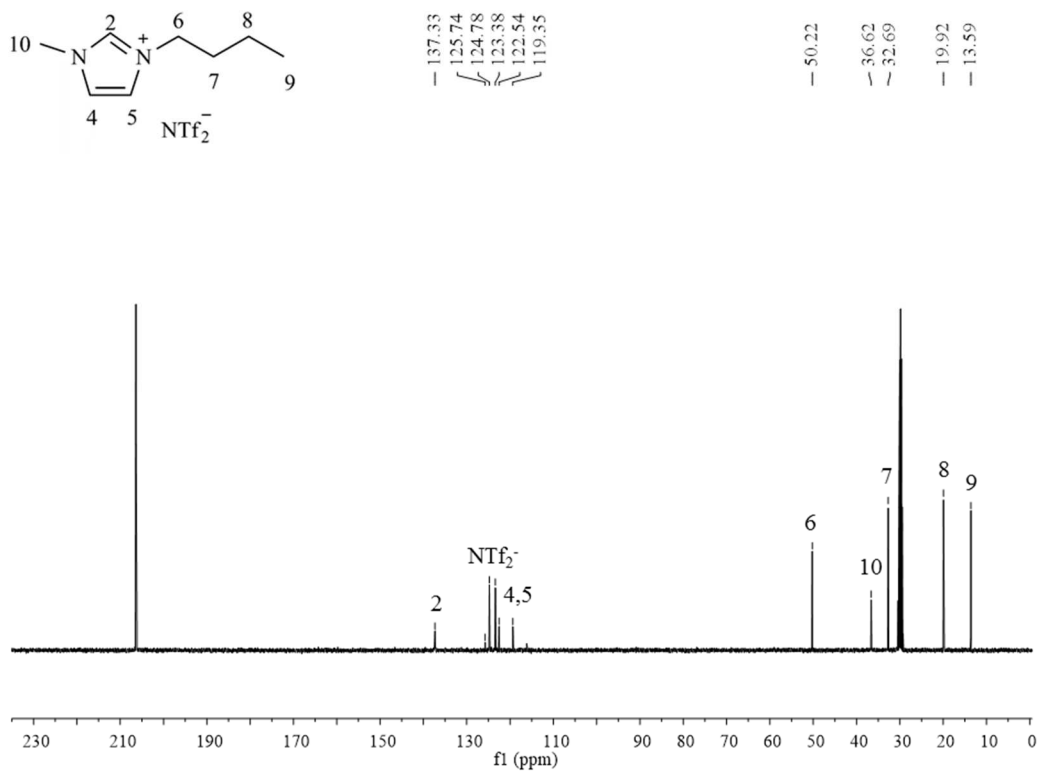
Anexo 3: <sup>1</sup>H RMN (400 MHz, 25 °C, D<sub>2</sub>O) do monômero EMDEA·Br.



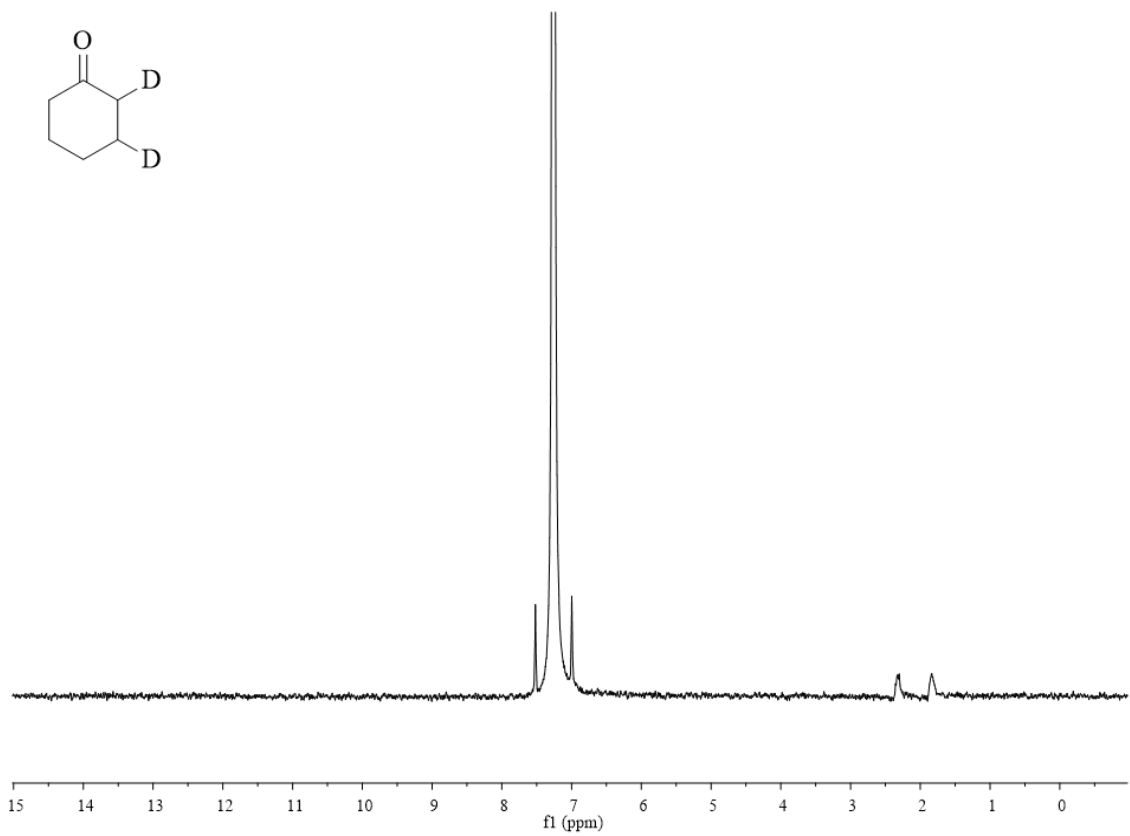
Anexo 4: <sup>1</sup>H RMN (400 MHz, 25 °C, CD<sub>3</sub>OD) do p(LI) PU.



Anexo 5:  $^1\text{H}$  RMN (400 MHz, 25 °C,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ) do  $\text{LI BMI} \cdot \text{NTf}_2$ .



Anexo 6:  $^{13}\text{C}$  RMN (100 MHz, 25 °C,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ) do  $\text{LI BMI} \cdot \text{NTf}_2$ .



Anexo 7: <sup>2</sup>H RMN (400 MHz, 25 °C, CDCl<sub>3</sub>) do produto da reação de deuteração da 2-ciclohexen-1-ona.