

UFAL

INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA

Oxidação do glicerol
empregando catalisadores
bidentados de paládio

ROSALBA RODRÍGUEZ RUÍZ

Universidade Federal de Alagoas

Campus A. C. Simões
Tabuleiro do Martins
57072-970 – Maceió – AL

ROSALBA RODRÍGUEZ RUÍZ

Oxidação do glicerol
empregando catalisadores
bidentados de paládio

Maceió – AL

2014

ROSALBA RODRÍGUEZ RUÍZ

Oxidação do glicerol empregando catalisadores bidentados de paládio

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de mestre na área de Química.

**Orientador: Prof. Dr. Daniel Thiele
Coorientador Dr. Mario Roberto Meneghetti**

Maceió – AL

2014

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico

Bibliotecária Responsável: Maria Auxiliadora G. da Cunha

R9340 Ruíz, Rosalba Rodríguez.
Oxidação do glicerol empregando catalisadores bidentados de paládio
/ Rosalba Rodríguez Ruíz. – 2014.
125 f. : il., tabs. e gráfs.

Orientador: Daniel Thiele.

Co-orientador: Mario Roberto Meneghetti.

Dissertação (mestrado em Química e Biotecnologia) – Universidade
Federal de Alagoas. Instituto de Química e Biotecnologia. Maceió, 2014.

Bibliografia. f. 105-110.

Anexos: f. [111]-125.

1. Complexo de paládio. 2. Oxidação. 3. Ligantes B-diiiminas.
4. Glicerol. I. Título.

CDU: 543.242:546.98



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS

INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA



BR 104 Km14, Campus A. C. Simões
Cidade Universitária, Tabuleiro dos Martins
57072-970, Maceió-AL, Brasil
Fone: (82) 3214-1144
Email: ppgqb.ufal@gmail.com

FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da Comissão Julgadora da defesa de Dissertação da mestranda **Rosalba Rodríguez Ruiz**, intitulada: **“Oxidação do Glicerol Empregando Catalisadores Bidentados de Paládio”**, apresentada ao PPGQB/UFAL em 7 de abril de 2014, as 09:00, na Sala de Reuniões do IQB/UFAL.

COMISSÃO JULGADORA

Daniel Thiele

Orientador - PPGQB/IQB/UFAL

Mário Roberto Meneghetti
Coorientador - PPGQB/IQB/UFAL

Simoni Margareti Rlentz Meneghetti
PPGQB/IQB/UFAL

Antonio Osimar Sousa da Silva
CETEC/UFAL

*A donde quiera que vaya y en el lugar donde este
Dedico mi Tesis de Magister...*

A Dios actor intelectual de mi vida.

A mis Grandes tesoros Ulises R. Rodríguez A ; Rosa Elena Ruiz de R;

A mis Hermanas Rosana R; Rosangela R; Rosa E. R

Sin su ayuda no hubiese logrado realizar mi sueño

Esta conquista es nuestra.

AGRADECIMENTO

Deus nos concede, a cada dia, uma página de vida nova no livro do tempo. Aquilo que colocamos nela corre por nossa conta. “Agradeço a Deus por mais esta página escrita a que vou sempre lembrar saudosamente com muito carinho”

Nesse trabalho contei com o apoio de várias pessoas, sem as quais não conseguiria desenvolver e concluir essa pesquisa. Deixo registrada a minha gratidão por terem me apoiado e orientado naquilo que necessitei. Se esquecer de mencionar alguma colaboração peço que não interpretem como exclusão, uma vez que meus agradecimentos são para todos aqueles que contribuíram direta ou indiretamente para o desenvolvimento dessa pesquisa.

A meu orientador Prof. Dr **Daniel thiele** por seu exemplo, confiança, apoio e sobre tudo por acreditar em mim.

Agradeço à **Universidade Federal de Alagoas “UFAL”** e todos seus professores, que a cada dia esforçam-se para formar profissionais de alta qualidade e ética.

Agradeço ao meu coorientador prof. Dr. **Mario R. Meneghetti** pela orientação, pela ajuda no laboratório e pelas conversas em espanhol.

Agradeço Prof^a. Dr^a. **Simoni M. P. Meneghetti**, ao Prof. Dr. **Antonio Osimar Sousa da Silva** e Prof. Dr. **Mario R. Meneghetti**, por ser parte da banca examinadora.

Meu sincero agradecimento para á **Organização de Estados Americanos “OEA”**, por tão grande privilégio que me permitiu representar meu país no Brasil.

A meu pai **Ulises R. Rodriguez** por ser o melhor pai, exemplo de carinho, amor, fortaleza e por sempre me motivar a seguir adiante. **!Te amo papito!**

A minha querida mãe **Rosa Elena Ruiz** por seu carinho compreensão e por estar sempre presente em minha vida. **!Te amo mamita!**

A minhas irmãs **Rosana, Rosangela e Rosa Elena**, que me incentivaram a continuar com este sonho, sem seu apoio não teria conseguido.

A meu amigo **Edgar Catari**; amigos como você não se conseguem obrigada por sua ajuda, por seus conhecimentos no laboratório, por seus conselhos e por sempre acreditar em mim. Obrigada.

A meu amigo, e auxiliar do laboratório de catálise **Ricardo A. Nogueira dos Santos** por todo seu apoio na realização deste trabalho e da parte experimental, obrigada por ser um excelente amigo.

A minhas queridas amigas **Rossemery Cabeza** que a pesar de estar longe sempre me incentivo a seguir lutando por meus sonho obrigada !AMI!; **Malyuri Guzman**, por o apoio recebido e por todas essas palavras de motivação; **Karol Marcano**; nossa sem você eu não teria participado deste mestrado!**De pana!** Obrigada.

A minhas amigas: **Elianne Alencar**, obrigada por tudo, você chegou na minha vida no momento certo; **Tainã Melo** nossa amiga obrigada por teus conselhos por o carinho e sobre tudo, por sempre estar aí quando mais necessitei; **Elaine Cristina**, exemplo de amizade, obrigada pelo apoio, pelas palavras certas no momento certo, por acreditar em mim, pelas correções feitas na minha dissertação, por tudo !**Gracias amiguita!**...Vocês são mais que amigas, são minhas Irmãs, obrigada.

A **Renara Kariny**; nossa você é única. Pessoa como você não há igual, obrigada por seu apoio nos momentos mais difícil de meu mestrado, por sua amizade, por essas largas jornadas de estudo, por essas conversas a pesar de não entender quase nada. Amiga não vou esquecer-me de você jamais.

A meus colegas de laboratório GCAR, pela ajuda recebida por estarem à disposição quando precisei: **Thatiane, Fabio, Ábner, Daniele, Nágila, Daniela Costa, Nilson, Daisy, Debora Soares** Obrigada.

Andrea Claudia, obrigada por sua amizade e por aceitar ser minha avaliadora do estágio docente; **Monique**, não poderia concluir estes agradecimentos sem agradecer você pela ajuda recebida nas análises de UV-Vis, valeu.

A meus amigos fiéis que sempre me apoiaram em tudo desde longe não tenho palavra para agradecer **Maria J, Alfonso, Claudia, Angélica, Aura**.

A todos obrigada...

*Mas en todas estas cosas somos más
do que vencedores, por aquele que nos amou*

Romanos 8: 37

*“Después del sacrificio,
viene el disfrute del dulce sabor a éxito”....*

Edelys Guzmán

Resumo

O presente trabalho descreve a síntese de β -diiminas de paládio e sua aplicação como catalisadores em reações de oxidação de glicerol. Inicialmente realizou-se a sínteses dos ligantes β -diimina, modificando-se os diferentes substituintes dos anéis aromáticos que foram caracterizados por técnicas de infravermelho(IV) e Análise Termogravimétrica (TGA) e FT-IR. Os complexos de paládio foram testados como catalisadores homogêneos em reações de oxidação de glicerol utilizando-se um reator aço inox; avaliando-se assim o desempenho dos catalisadores em diferentes condições de reação (temperatura, tempo de reação, quantidade de precursor catalítico, estrutura de precursores catalíticos) na distribuição dos produtos e os rendimentos catalíticos. Todos os catalisadores estudados apresentaram atividade para a oxidação de glicerol em meio homogêneo, mostrando-se muito seletivo em alguns experimentos, observando-se a transformação do glicerol em insumos químicos de maior valor agregado, alcançando conversões entre 39% e 82%. Foi observado que os catalisadores Pd(2,6-(iPr)₂C₆H₃ nacnac(OAc) e Pd(2,6-(dimetil)C₆H₃ nacnac(OAc) são muito seletivos na obtenção de ácido oxálico a diferença dos outros catalisadores que apresentam seletividade para outros tipos de produtos. Observando-se que os diferentes substituintes presentes nos anéis aromáticos dos ligantes β -diiminas influenciam fortemente a atividade e seletividade do sistema catalítico.

Palavras-Chave: Complexos de paládio, oxidação, ligantes β -diiminas, glicerol.

Abstract

The following work describes the synthesis of palladium β -diimines and their applications like catalysts in glycerol oxidation reactions. The first part consisted on the synthesis of the β -diimines ligands, varying the different substituents of the aromatic rings which were characterized by Infrared, TGA and FT-IR. The palladium complexes were characterized like homogeneous catalysts in glycerol oxidation reactions using a stainless steel reactor. Their performance as catalysts was evaluated by varying several conditions: temperature, reaction time, catalytic precursor quantity, catalytic precursor structure. The catalysts showed activity for homogenous-media glycerol oxidation reactions. Several observations were made: the catalysts were very selective in some reactions, glycerol was transformed into chemicals of higher market value, and glycerol conversions between 39 and 82% were attained. The 2,6-diisopropyl and 2,6-dimethyl catalysts have high selectivity for the production of oxalic acid; in contrast to other catalysts with selectivity for different products. It must be noted that the different substituents on the aromatic rings of the β -diimines have a strong effect on the activity and selectivity of the catalytic system.

KEY WORDS: Palladium complexes, β -diimines ligands, oxidation ,glycerol .

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1. REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO	19
FIGURA 2. COMPOSTOS ORGANOMETÁLICOS CLÁSSICOS	24
FIGURA 3. COMPLEXOS $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ E $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$	25
FIGURA 4. LIGANTES BIDENTADOS LIGADOS POR COMPLETO A UM ÁTOMO	27
FIGURA 5. LIGANTES BIDENTADOS DE ACORDO COM O ANEL QUELATO.	27
FIGURA 6. LIGANTES B-DICETONA (I), B-ENAMINOCETONA (II) E B-DIIMINA (III).	28
FIGURA 7. GRUPOS R' LIGADOS PELOS GRUPOS R"/R'''	28
FIGURA 8. BASES DE SCHIFF OBTIDAS A PARTIR DO LIGANTE B-DIIMINA.	29
FIGURA 9. ESTRUTURA MOLECULAR DOS COMPLEXOS SINTETIZADO PELO GRUPO DE WIENCKO (WIENCKO, 2003)	30
FIGURA 10. ESTRUTURA MOLECULAR DOS COMPLEXOS SINTETIZADO PELO GRUPO DE ZHANG:.....	30
FIGURA 11. CICLO CATALÍTICO OU AÇÃO DE UM CATALISADOR SOBRE AS REAÇÕES.....	34
FIGURA 12. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO EFEITO DO CATALISADOR NA ENERGIA DE ATIVÇÃO.....	35
FIGURA 13. ESTRUTURA MOLECULAR DO GLICEROL.	42
FIGURA 14. PRINCIPAIS SETORES INDUSTRIAIS DE UTILIZAÇÃO DA GLICERINA.	44
FIGURA 15. PROCESSO DE CONVERSÃO CATALÍTICA DO GLICEROL.	47
FIGURA 16. PRODUTO DE OXIDAÇÃO DO GLICEROL.	51
FIGURA 17. MECANISMO DE DESIDROGENAÇÃO E FORMAÇÃO DO ÍON GLICEROLATO.	52
FIGURA 18. MECANISMO DE REAÇÃO PROPOSTO PARA OXIDAÇÃO NO MEIO BÁSICO.....	53
FIGURA 19. MECANISMO PROPOSTO PARA A FORMAÇÃO DE CETONAS	53
3.2.1 REAGENTES E EQUIPAMENTOS UTILIZADOS.....	60
FIGURA 20 METODOLOGIA PARA A SÍNTESE DOS LIGANTES IMINO-AMINO.....	61
FIGURA 21 REAÇÃO DE PREPARAÇÃO DO LIGANTE 2-(FENIL)AMINO-4-(FENIL)IMINO-2- PENTENO.	63
FIGURA 22 REAÇÃO DE PREPARAÇÃO DO LIGANTE 2-(2-METILFENIL)AMINO-4-(2- METILFENIL)IMINO-2-PENTENO.	64
FIGURA 23. REAÇÃO DE PREPARAÇÃO DO LIGANTE 2-(2,6-DIMETILFENIL)AMINO-4-(2,6- DIMETILFENIL)IMINO-2-PENTENO.....	65

FIGURA 24. REAÇÃO DE PREPARAÇÃO DO LIGANTE 2-(2,4,6-TRIMETILFENIL)AMINO-4-(2,4,6-TRIMETILFENIL)IMINO-2-PENTENO.....	66
FIGURA 25. REAÇÃO DE PREPARAÇÃO DO LIGANTE 2-(2-METOXIFENIL)AMINO-4-(2-METOXIFENIL) IMINO-2-PENTENO.	67
FIGURA 26. REAÇÃO DE PREPARAÇÃO DO LIGANTE 2-(2,6-DIISOPROPILFENIL)AMINO-4-(2,6-DIISOPROPIL FENIL)IMINO-2-PENTENO..	68
FIGURA 27. METODOLOGIA PARA A SÍNTESE DOS COMPLEXOS IMINO-AMINO DE PALÁDIO. ...	69
FIGURA 28 DESIDRATAÇÃO DO SULFATO DE CÁLCIO POR AQUECIMENTO.	69
FIGURA 29. REAÇÃO DE PREPARAÇÃO DO COMPLEXO [Pd(C ₆ H ₅ NACNAC(OAc)) (C1).....	70
FIGURA 30. REAÇÃO DE PREPARAÇÃO DO COMPLEXO [Pd(2-(METIL)C ₆ H ₃ NACNAC(OAc))].	71
FIGURA 31. REAÇÃO DE PREPARAÇÃO DO COMPLEXO [Pd(2,6-(DIMETIL)C ₆ H ₃ NACNAC(OAc))]......	71
FIGURA 32. REAÇÃO DE PREPARAÇÃO DO COMPLEXO [Pd(2,4,6-(TRIMETIL)C ₆ H ₃ NACNAC(OAc))]......	72
FIGURA 33. REAÇÃO DE PREPARAÇÃO DO COMPLEXO Pd(2-(OME)C ₆ H ₃ NACNAC(OAc)) ..	73
FIGURA 34. REAÇÃO DE PREPARAÇÃO DO COMPLEXO [Pd(2,6-(¹ PR) ₂ C ₆ H ₃ NACNAC(OAc))].	73
FIGURA35. CHAPA AQUECEDORA JUNTO COM REATOR INOX.	75
FIGURA 36. DIAGRAMA COM TODOS OS PADRÕES DA CURVA DE CALIBRAÇÃO.	77
FIGURA 37. TERMOGRAMA DO LIGANTE (L3) 2-(2,6-DIMETILFENIL)AMINO-4-(2,6-DIMETILFENIL) IMINO-2-PENTENO.....	79
FIGURA 38. ESPECTRO VIBRACIONAL DO LIGANTE 2-(2,6-DIMETILFENIL) AMINO-4- (2,6-DIMETILFENIL) IMINO-2-PENTENO.....	80
FIGURA 39. ESPECTRO DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE ¹ H DO LIGANTE L6 2-(2,6-DIISOPROPILFENIL) AMINO-4-(2,6-DIISOPROPILFENIL) IMINO-2-PENTENO.....	82
FIGURA 40. TERMOGRAMA DO COMPLEXO [Pd (2-OME)C ₆ H ₃ NACNAC(OAc)] C5.	84
FIGURA 41. TERMOGRAMA DO COMPLEXO[Pd(2,6-(IPR) ₂ C ₆ H ₃ NACNAC(OAc)] C6.....	84
FIGURA 42. ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DO COMPLEXO Pd(2,6-(DIMETIL) C ₆ H ₃ NACNAC (OAc)].....	85
FIGURA 43. ESPECTRO DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE ¹ H DO COMPLEXO Pd(2,6-(DIMETIL) C ₆ H ₃ NACNAC (OAc)]......	86
Figura 44. Espectro Eletrônico na região do UV/VIS dos complexos C1,C2,C3,C4.....	88

FIGURA 45 COMPLEXO C5 [Pd (2-OMe)C ₆ H ₃ NACNAC(OAc)].....	89
FIGURA 46. CROMATOGRAMA OBTIDO POR HPLC EM REAÇÃO REALIZADA NA AUSÊNCIA DE BASE.....	91
FIGURA 47. CROMATOGRAMA DE ANÁLISE DE HPLC USANDO O CATALISADOR C6 [Pd(2,6- (iPr) ₂ C ₆ H ₃ NACNAC)(OAc)].....	92

LISTA DE TABELAS

TABELA 1. Catálise homogênea vs Catálise heterogênea.	39
TABELA 2. Alguns processos Catalíticos Homogêneos.....	41
TABELA 3. Propriedades Físico-química do glicerol.....	43
TABELA 4. Reagentes utilizados e Fornecedores.	60
TABELA 5. Equipamentos Analíticos empregados para realizar as caracterizações dos ligantes, complexos e quantificações das reações de oxidação.....	61
TABELA 6. Padrões de substituição dos ligantes propostos.....	62
TABELA 7. Padrões de substituição para os complexos.....	69
TABELA 8. Identificação dos produtos de oxidação por Hplc.	77
TABELA 9. Principais bandas dos espectros de infravermelho dos ligantes L1 á L6 (SKOOG, 2002).....	81
TABELA 10. Dados de espectros de RMN 1H para o ligante 2-(2,6diisopropilfenil) amino-4-(2,6-diisopropilfenil) imino-2-penteno (L6).....	82
TABELA 11. Decomposição Térmica dos Complexos C1 à C6.	83
TABELA 12. Principais bandas dos espectros de infravermelho dos complexos C1 á C6.....	85
TABELA 13. Dados dos espectros de Ressonância Magnética 1H para os complexos.	86
TABELA 14. Resultados de conversão e frequência de rotação para os testes de oxidação de glicerol.....	90
TABELA 15. Resultados de conversão obtido para reações de oxidação usando o catalisador [Pd(2,6-(iPr)2C6H3 nacnac)(OAc)].....	91
TABELA 16. Resultado da Oxidação do glicerol dos complexos Paládio- β-diimina.	93
TABELA 17. Reações com catalisadores heterogeneizados e Reações com catalisadores de Paládio- β-diimina	99

LISTA DE SIGLAS E ABREVIações

ACAC	Acetilacetato
AHA	Ácido alfa hidróxido
BIPY	Bipiridina
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
CNPE	Conselho Nacional de Política Energética
DHA	Dí-hidroxiacetona
DIEN	Dietilenotriamina
DOU	Diário Oficial da União
DTA	Análise Térmica Diferencial
EM	Etilenodiamina
ETBE	Etil terbutil éter
HPA	Ácido Hidroxipirúvico
IMDA	Iminodiacetato
IUPAC	União Internacional De Química Pura e Aplicada
NACNAC	Ligantes β -diimina
NR	Número de rotações
Pd(OAc) ₂	Acetato de Paládio
PNPB	Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
TA	Ácido Tartônico
TGA	Análise Termogravimétrica
TOF	Frequência <i>de turnover</i>

SUMARIO

1. INTRODUÇÃO.....	19
1.2. OBJETIVOS.....	22
1.2.1 <i>Objetivos Gerais</i>	22
1.2.2 <i>Objetivos Específicos</i>	22
2. Revisão bibliográfica	24
2.1 COMPLEXOS.....	24
2.1.1 <i>Origens dos complexos</i>	24
2.1.2 <i>Ligantes</i>	26
2.2 COMPLEXOS COM LIGANTES B DIIMINAS.....	28
2.2.1 <i>Complexos β-diimina Paládio</i>	32
2.3 CATÁLISE.....	34
2.3.1 <i>Propriedade de um catalisador</i>	36
2.3.2 <i>Classificação dos catalisadores</i>	38
2.4. GLICEROL.....	42
2.4.1 <i>Natureza e característica do glicerol</i>	42
2.4.2 <i>Propriedades físico-químicas do glicerol</i>	43
2.4.3 <i>Aplicações e produtos obtidos por Glicerol</i>	46
2.5 OXIDAÇÃO DO GLICEROL	48
2.5.2.2 <i>Aplicações dos diferentes produtos obtidos pela oxidação do glicerol</i>	54
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	60
3.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS.	60
3.2 MATERIAIS.....	60
3.2.1 <i>Reagentes e equipamentos utilizados</i>	60
3.2.2 <i>Equipamentos</i>	61
3.3 SÍNTESES DOS LIGANTES.	61
3.3.1 <i>Purificação das anilinas</i>	62
3.3.2 <i>Desidratação do ácido p-toluenossulfônico</i>	62
3.3.3 <i>Síntese do ligante 2-(fenil) amino-4-(fenil) imino-2-penteno (L1)</i>	63

3.3.4 Síntese do ligante 2-(2-metilfenil)amino-4-(2-metilfenil)imino-2-penteno (L2).....	64
3.3.5 Síntese do ligante 2-(2,6-dimetilfenil)amino-4-(2,6-dimetilfenil)imino-2-penteno (L3).....	65
3.3.6 Síntese do ligante 2-(2,4,6-trimetilfenil)amino-4-(2,4,6-trimetilfenil)imino-2-penteno (L4).....	66
3.3.7 Síntese do ligante 2-(2-metoxifenil)amino-4-(2-metoxifenil) imino-2-penteno (L5).....	67
3.3.8 Síntese do ligante 2-(2,6-diisopropilfenil)amino-4-(2,6-diisopropil fenil) imino-2-penteno (L6).....	68
3.4. PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES.....	69
3.4.1 Sínteses dos complexos de paládio.....	69
3.4.2 Síntese do complexo [Pd(C ₆ H ₅ nacnac)(OAc)] C1	70
3.4.3 Síntese do complexo [Pd(2-(metil)C ₆ H ₃ nacnac)(OAc)] (C2)	70
3.4.4 Síntese do complexo [Pd(2,6-(dimetil)C ₆ H ₃ nacnac)(OAc)] C3.....	71
3.4.5 Síntese do complexo [Pd(2,4,6-(trimetil)C ₆ H ₃ nacnac)(OAc)] C4	72
3.4.6 Síntese do complexo [Pd(2-(OMe)C ₆ H ₃ nacnac)(OAc)] C5	72
3.4.7 Síntese do complexo [Pd(2,6-(i ^{pr}) ₂ C ₆ H ₃ nacnac)(OAc)] C6.....	73
3.4.8 Caracterização dos complexos.....	73
3.4.8.3. RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR	74
3.4.8.4. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA VISÍVEL (UV-Vis)	74
3.5 METODOLOGIAS PARA A REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DO GLICEROL.....	74
3.5.1 Detalhamento do processo de oxidação.....	75
3.5.2 Caracterização dos produtos de oxidação de glicerol por HPLC.	76
3.5.3 Preparo da amostra para injeção no HPLC.	76
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	79
4.1. CARACTERIZAÇÃO DOS LIGANTES.....	79
4.1.1 Análise Térmica.	79
4.1.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho.....	80
4.2 CARACTERIZAÇÕES DOS COMPLEXOS.....	83
4.2.1 Análise Térmica.	83
4.2.2 Espectroscopia de Infravermelho.....	84
4.2.3. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear ¹ H.	86

4.2.4. Espectroscopia Eletrônica na Região do Ultravioleta/ Visível.	87
4.3 TESTES CATALÍTICOS.....	89
4.3.1 Reações com catalisadores de Paládio- β -diimina.	89
4.3.2 Avaliação dos Complexos de Paládio- β -diimina na reação de oxidação.....	93
5. Conclusões.....	101
REFERÊNCIAS	105
APÊNDICE.....	111

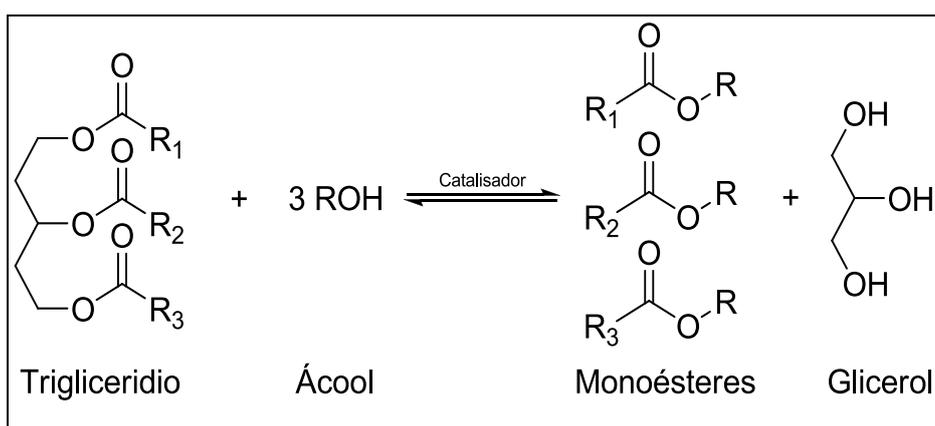
INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1. INTRODUÇÃO

Suprir a demanda energética mundial tem sido um grande desafio para nossa sociedade. A maior parte de energia consumida no mundo é oriunda do petróleo, do carvão e do gás, ou seja, de fontes não renováveis e com previsão de esgotamento no futuro (MACHADO, 2009). Os problemas ambientais causados na produção e consumo destas fontes energéticas, tais como o aquecimento global e a escassez dos recursos naturais, levaram à busca de fontes alternativas de energia.

Neste contexto, os biocombustíveis estão em evidência, pois seu uso geralmente apresenta inumeráveis benefícios, incluindo sustentabilidade, redução dos gases estufa, desenvolvimento regional, social e agrícola; além de ser de origem vegetal e contribuir para o ciclo do carbono na atmosfera e por isto, são considerados renováveis. Dentro dos biocombustíveis se destaca o biodiesel que é oriundo de óleos e gorduras de origem vegetal e animal o qual surgiu como uma alternativa viável em termos de combustível renovável. A principal rota de obtenção é a partir da reação de transesterificação de triglicéridos com álcool de cadeia curta metanol ou etanol, esta reação gera como coproduto o glicerol Figura1(MOTA,2009).

Figura 1. Reação de transesterificação



Fonte: Adaptada de Mota, 2009.

No ano 2004, foi lançado no Brasil, pelo Governo Federal, o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB), que objetiva incentivar a produção e uso do mesmo, com enfoque na obtenção de combustíveis alternativos aos combustíveis fósseis e no desenvolvimento econômico do país. Em 2005, foi

publicada uma lei, de nº 11.097, que dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira, sendo que esta lei se tornou obrigatória para a adição de 2 % de biodiesel ao diesel (B2) até 2008 e no mesmo ano começou a utilização de 3 % em volume na mistura com o diesel, chamado de B3 (MOTA,2006).

Em primeiro de janeiro de 2010, o óleo diesel comercializado em todo o Brasil continha 5% de biodiesel na mistura com o diesel (B5), mistura esta que continua em vigor no Brasil (ANP, 2011). Esta regra foi estabelecida pela Resolução nº 6/2009 do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), publicada no Diário Oficial da União (DOU) em 26 de outubro de 2009, que aumentou de 4% para 5% o percentual obrigatório de mistura de biodiesel ao óleo diesel (ANP, 2009).

O crescimento da produção do biodiesel tem gerado um grande excedente de glicerol, em geral, 10% em massa do produto da reação de transesterificação (CUBAS, 2010).

Em função do aumento na demanda desse biocombustível, surge a necessidade de estudos para novas aplicações desse subproduto, por este motivo o glicerol veio a tornar-se um problema para este método de produção, já que o mercado atual não absorve todo este volume e este não pode ser descartado ao meio ambiente, pois é altamente poluente (ANTUNES,2011)

Ao mesmo tempo, o glicerol é uma matéria-prima versátil, pois pode ser utilizado como um bloco de construção para obtenção de compostos de maior valor agregado (PAINTER, 2010; ZHOU, 2008; BEHR,2008.)

Atualmente, são diversas as pesquisas que têm sido realizadas sobre a conversão do glicerol através de processos catalíticos, tais como: reação de reforma líquida e gasosa (MARTINS; SOARES, 2009, TOLEDO; SUARES, 2011), oxidação (ZIOLEK et.al 2010), hidrogenólise (YUAN, 2011), esterificação (GONCALVES, 2008) e desidratação (ALHANASH,2010).

Dentro desta grande gama de transformações do glicerol em produto de alto valor agregado, um processo que tem despertado grande interesse envolve a oxidação do glicerol, por ser um processo que gera uma considerável gama de produtos de interesse industrial.

Através da oxidação do glicerol é possível obter produtos tais como: gliceraldeído, ácido glicérico, ácido glicólico, ácido tartárico, ácido hidroxipirúvico, ácido mesoxálico, ácido oxálico, ácido láctico, ácido glicólico, di-hidroxiacetona e

água. (PAGLIARO, 2008). Tipicamente, as reações de oxidação estudadas ocorrem em meio heterogêneo (VILLA, 2012; PESTANA, 2013), havendo apenas poucos exemplos de estudos em meio homogêneo.

O presente trabalho tem como objetivo a transformação do glicerol em insumos químicos de maior valor agregado, sendo que a transformação se dará pela reação de oxidação do glicerol empregando complexos bidentados de paládio como catalisadores.

1.2. OBJETIVOS

1.2.1 Objetivos Gerais

Síntese de ligantes bidentados imino-amino e seu emprego na preparação de catalisadores de paládio, caracterização dos catalisadores por técnicas espectroscópicas e posterior aplicação em reações de oxidação do glicerol.

1.2.2 Objetivos Específicos

- ✓ Síntese e caracterização dos ligantes.
- ✓ Síntese e caracterização dos complexos de paládio.
- ✓ Realização de experimentos de oxidação do glicerol utilizando os complexos bidentados de paládio como catalisadores.
- ✓ Avaliação da influência das condições de reação no perfil dos produtos formados e os rendimentos catalíticos.
- ✓ Avaliação da influência da estrutura do catalisador sobre a atividade e seletividade.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

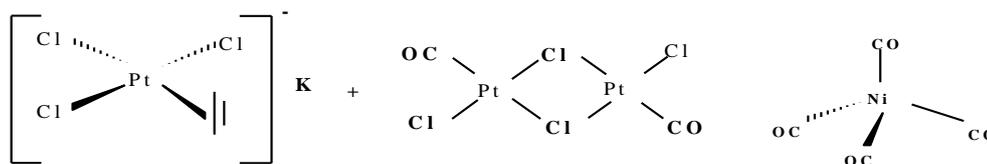
2.1 Complexos

2.1.1 Origens dos complexos

A essência dos complexos começou antes do químico Danes S.M. Jorgensen (1837-1914) iniciar seus estudos sobre as sínteses dos compostos “complexos”, onde se sabia que haletos metálicos e outros sais poderiam originar compostos com moléculas neutras e que muitos destes compostos eram formados facilmente em soluções aquosas (COTTON, 1986).

Schutzenberger, sintetizou os primeiros complexos de carbonila metálicas $[\text{Pt}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$ e $[\text{Pt}(\text{CO})\text{Cl}_2]_2$ (1868-1870), e vinte anos depois sintetizou as carbonilas metálicas binários $\text{Ni}(\text{CO})$ e $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Alguns compostos organometálicos clássicos são apresentados na figura 2 (DIDIER, 2000).

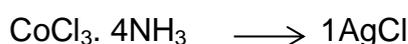
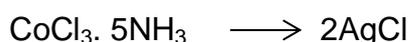
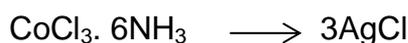
Figura 2. Compostos organometálicos clássicos



Fonte: Adaptado de Dupont 2005

Porém, o reconhecimento da verdadeira natureza dos “complexos” começou com Alfred Werner (1866-1919). Como foi exposto em sua obra clássica, *Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie* (1906), (HEDLEY, 1911) ganhando o prêmio Nobel em 1913. (COTTON, 1986).

Werner tratou soluções de uma série de compostos de coordenação, a frio, com excesso de nitrato de prata, e pesou o cloreto de prata que precipitou em cada caso:



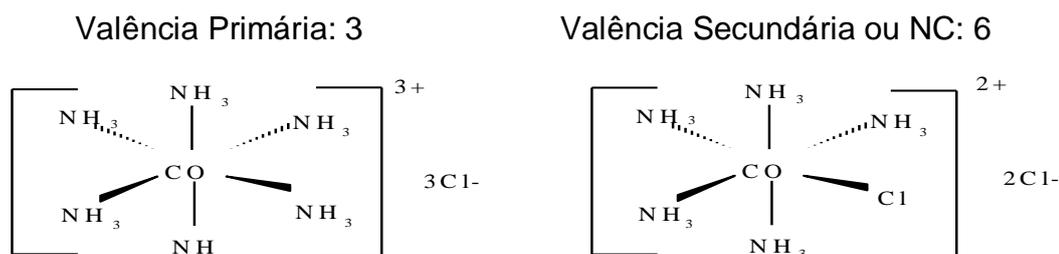
Concluindo que os complexos podem apresentar dois tipos de valência:

1. Uma valência primária, ou dissociável: Interações não direcionais, relacionadas com a carga do íon complexo (essas cargas devem ser contrabalançadas por íons de carga contrária). Hoje natureza iônica.

2. Uma valência secundária não dissociável: Interações direcionais, relacionadas ao número de átomos ligantes coordenados ao metal. Hoje natureza covalente e número de coordenação do complexo (JUERGEN, 1980).

Werner deduziu que no $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ os três cloros atuam como tendo valência primária, e as seis moléculas de amônia com valência secundária. Em termos atuais, os três cloros são iônicos, ou seja, íons cloreto, por isso precipitam como AgCl ; os seis ligantes NH_3 formam ligações coordenadas com o íon Co^{3+} , originando o íon complexo $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ mostrado na seguinte figura (JUERGEN, 1980).

Figura 3. Complexos $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ e $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$



Fonte: Adaptado Juergen H 1980.

Além deste, Werner deduziu que $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ poderia ser obtido do $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, por perda de uma molécula de amônia com a simultânea transformação de um cloro de valência primária para um cloro de valência secundária. Assim, somente dois Cl^- são iônicos podendo precipitar com AgNO_3 na forma de AgCl , portanto, cinco moléculas de amônia e um íon cloreto formam valências secundárias (ligações coordenadas) a um íon Co^{3+} , formando o íon complexo $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$, como foi mostrado na figura 3 (JUERGEN, 1980). Todas estas deduções feitas por Werner eram contrárias às ideias de grandes personalidades da época, em especial, as de Jorgensen, que afirmou que os ligantes se ligavam uns aos outros formando cadeias e que só os extremos da cadeia se ligavam ao metal (DIDIER, 2000).

Mais tarde, os estudos da estereoquímica de Werner foram seguidos pelas ideias de G.N. Lewis e N.V. Sidgwick, que propõem que uma ligação química teria

que compartilhar um par de elétrons. Isto levou ao conhecimento que uma molécula neutra com par de elétrons (base de Lewis) pode doar estes elétrons ao íon metálico e o outro aceitar elétrons (ácido de Lewis) (COTTON, 1986). As descobertas dos diferentes complexos foram ocorrendo no transcorrer do tempo durante a evolução da química de coordenação e organometálica, permitindo conhecer e estudar diferentes tipos de processos gerados por uma variedade de complexos estudados.

Os complexos são espécies estequiométricas substrato-ligante definidas, que podem ser formadas em um processo de equilíbrio em solução, existindo também em estado sólido (BLACKWELL, 2006).

2.1.2 Ligantes

Entende-se por ligante qualquer íon ou molécula unida, ou ligada diretamente a um íon em átomo (ou grupo de átomos) metálico. Os tipos de ligantes são íons negativos ou moléculas neutras. Estas moléculas quase sempre são aquelas que possuem um ou mais pares de elétrons não compartilhados (NH_3 , H_2O e CO) (ORGEL, 1970).

Os ânions ou moléculas que atuam como ligantes devem ter elementos que tenham ao menos um par de elétrons de valência não compartilhados. Estes elementos encontram-se no lado superior direito da tabela periódica, sendo os mais importantes o nitrogênio e o oxigênio, seguido pelo carbono, fósforo, enxofre, cloro, flúor, entre outros (COTTON, 1986).

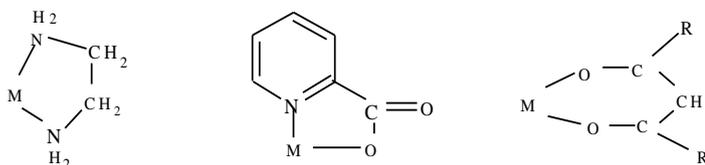
Os ligantes podem ser classificados estruturalmente de acordo com o número de átomos doadores como:

- ✓ Monodentados: Quando um ligante está ligado ao átomo central através de um único átomo doador. Exemplos: Cl^- , H_2O , NH_3 , entre outros.
- ✓ Bidentados: Quando um ligante encontra-se ligado ao átomo central através de dois átomos doadores. Exemplos: etilenodiamina (En) $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$, (bipy) bipyridina, (acac) acetilacetato.
- ✓ Polidentado: Quando vários átomos doadores se encontram presentes em um mesmo ligante. Exemplo: Dietilenotriamina (dien) $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2$, (imda) Iminodiacetato $\text{OOC}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{COO}$ (COTTON, 1986).

Quando um ligante bi ou polidentado está ligado a um único átomo central, diz-se que ele forma um complexo “Quelato”, de maior estabilidade do que as moléculas

dotadas de um único grupo funcional análogo (ORGEL, 1970). Podemos observar isto na Figura 4.

Figura 4. Ligantes bidentados ligados por completo a um átomo

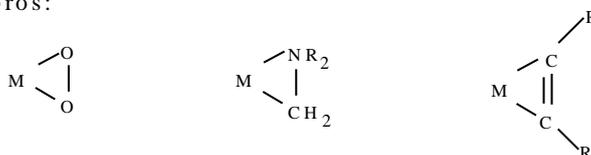


Fonte: Adaptado de Cotton 1986.

Na figura 5, são mostrados os tipos de ligantes bidentados mais comuns que podem se classificar de acordo com o tamanho do anel Quelato formado: de três membros, de quatro, de cinco ou de seis membros.

Figura 5. Ligantes bidentados de acordo com o anel quelato.

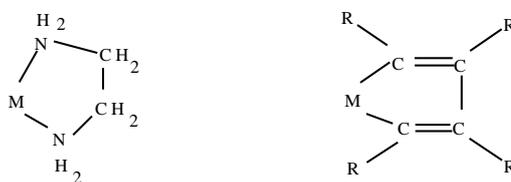
De três membros:



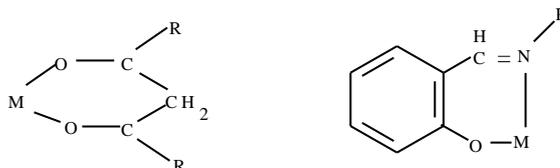
De quatro membros:



De cinco membros:



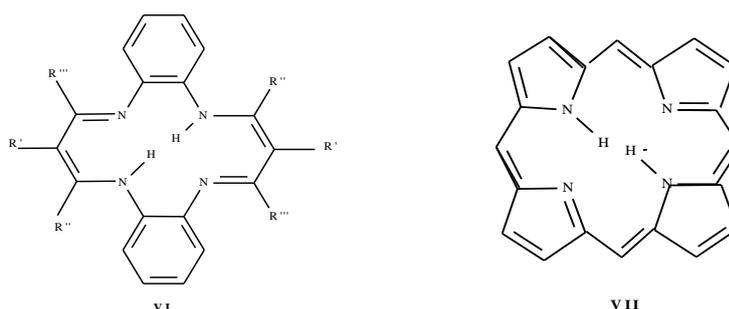
De seis membros:



Fonte: Adaptado de Cotton 1986.

Claramente os β -diiminas guardam relação com as sínteses de compostos macrocíclicos, como as bases de Schiff, representadas na figura 8. O ligante VI é preparado por reações de condensação entre um complexo bis (β -dicetona) níquel ou 2,4-pentanodiona com o-fenilenodiamina. Estes complexos metálicos permitiram dar origem às porfirinas VII (LAURENCE, 2002).

Figura 8. Bases de Schiff obtidas a partir do ligante β -diimina.



Fonte: Adaptado de Laurence, 2002.

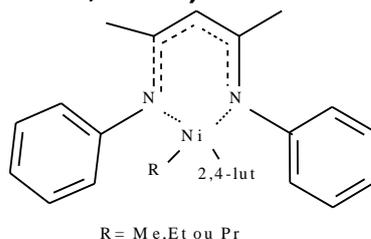
As β -diimina, também conhecidas como “nacnac” tem um papel importante como “*ligand spectator inductor*” pela sua natureza (monoaniônica e quelante). O grande interesse por estes ligantes deriva do fato de que suas propriedades eletrônicas e estéricas podem ser facilmente ajustadas, escolhendo os substituintes apropriados no átomo doador de nitrogênio. Além disto, os ligantes nac-nac têm a habilidade de estabilizar estados de oxidação incomuns e geométricos (HADZOVIC; SONG, 2008). Porém, a utilização dos complexos β -diimina foi aumentando, fazendo com que estes se tornem um campo totalmente amplo.

Segundo um artigo publicado em 2002 por Bourget - Merle et al., que mostra que dos 166 artigos publicados na seção 5, 150 são pesquisas inéditas. Estas numerações são evidenciadas por 32 publicações anteriores a 1990, 49 entre 1994 e 1999, 20 em 2000 e 38 em 2001. Dados para 475 artigos contendo complexos β -diimina que são apresentados na tabela 1 do artigo chemistry of β -Diketiminatometal complexes (LAURENCE, 2002).

Posteriormente no ano 2002, foram encontrados na literatura outros estudos empregando estes tipos de complexos que apresentam atividade catalítica em diferentes reações, reforçando a grande versatilidade deste ligante.

Para o ano 2003, Wiencko et al. trabalha com complexos de Ni- β -diimina e seu emprego em reações de oligomerização; empregou os complexos de $[\text{Me}_2\text{NN}] \text{Ni}(\text{R})(2,4\text{-lutidina})$, $\text{R}=\text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}$ e $\text{Me}_2\text{NN} = 2,6\text{-MePhNC}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\text{NPh-2,5-Me}$ (Figura 9) e obtiveram oligômeros altamente ramificados (WIENCKO, 2003).

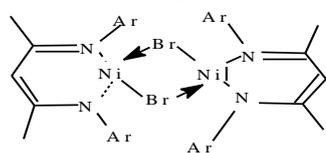
Figura 9. Estrutura molecular dos complexos sintetizado pelo grupo de Wiencko (WIENCKO, 2003)



Fonte: Adaptado de WIENCKO, 2003

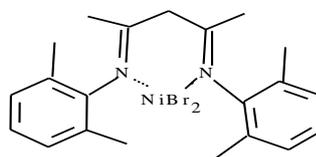
Zhang et al. em 2005, sintetizaram o ligante β -diimina $\text{Ni}\{(\text{N}(\text{C}_6\text{H}_3\text{R}_2,6)\text{C}(\text{Me})_2\text{CH})\text{Br}\}$ (a, $\text{R}=\text{isopropil}$; b, $\text{R}=\text{metil}$) (Figura 10a), para isomerização e oligomerização de 1-hexeno utilizando MAO como ativador, onde foi observado uma alta tendência para isomerização de olefina. Também Zhang et al. para o ano 2006, fizeram uso dos complexos $\text{Ni}\{(\text{N}(\text{Ar})\text{C}(\text{Me})_2\text{CH})\text{Br}\}$, $\text{Ni}\{(\text{N}(\text{Ar})\text{C}(\text{Me})_2\text{CH})\text{Pph}_3\text{Br}\}$, $\text{Ni}\{(\text{N}(\text{Ar})\text{C}(\text{Me})_2\text{CH}_2)\text{Br}_2\}$, $\text{Ar} = 2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$ ou $2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$ (Figura 10b) obtendo polietileno de alto peso molecular e oligômeros na faixa C4-C8, simultaneamente (ZHANG, 2005; ZHANG, 2006).

Figura 10. Estrutura molecular dos complexos sintetizado pelo grupo de Zhang:



1. Ar = isopropil
2. Ar = metil

a) Zhang 2005



b) Zhang 2006

Fonte: Adaptado de a) Zhang, 2005 ; b) Zhang, 2006.

Xin Tian 2006, reportaram a sínteses e propriedades de uma serie de complexos Pd(II) nacnac, usando iPr_2 - nacnac e ligando Ar_2 -nacnac ($Ar = C_6H_3-2,6-iPr_2$) onde o aspecto interessante foi a inédita isomerização de um ligando k^2 N,N-nacnac em ligando K^2C,N - nacnac criando um centro quiral, e o efeito anisotrópicos dos substituintes $C_6H_3-2,6-iPr_2$ nos espectros de RMN (XIN TIAN 2006).

Caroline Guterres 2008 trabalhou na utilização do método sol gel aplicado à produção de precursores catalíticos de níquel- β -diimina suportados em materiais híbridos. Este método sol-gel, usando níquel - β -diimina mostrou ser um método satisfatório, pois permitiu a obtenção da sílica hibrida contendo o complexo heterogeneizado ativo na polimerização de eteno na presença de MAO (GUTERRES,2008).

Marcela Caovilla, 2010 aplicou cobalto- β -diimina em reações de oligomerização de eteno homogênea e heterogeneizada, concluindo que catalisadores homogêneos mostram-se muito ativos obtendo-se atividades de até $122 \times 10^3 \text{ mol (molCo.h)}^{-1}$ o que representou um resultado dez vezes maior de atividade comparado com alguns resultados da literatura, também observou-se que os diferentes substituintes presentes nos anéis aromáticos dos ligantes β -diimina influenciavam fortemente na atividade apresentada por cada precursor catalítico (CAOVILLA,2010).

Jéssica Pletsch, em 2012, realizou um trabalho de investigação sobre oligomerização de propeno empregando complexo de cobalto β -diimina imobilizados em líquidos iônicos, onde o objetivo foi estudar o comportamento de dois complexos de Co- β -diimina(dicloro-1,5-bis(fenil)pentano diiimina cobalto(II) e dicloro 1,5-bis(2,6-dimetil fenil pentano diimina cobalto (II)) na oligomerização de propeno. concluindo que o sistema catalítico que utiliza complexos de Co- β -diimina imobilizado em liquido iônico tetracloroaluminato de 1-butil-3-metil imidazólio de caráter ácido se apresenta ativo e seletivo para a dimerização de propeno (PLETSCH,2012).

Distintamente outros trabalhos utilizam os complexos β -diimina empregando diversos metais (Ni, Pd, Ti, V, Cr, Zr, Rh, Mg, Zn, Pt, La ,Al, Gd, Nd) e inúmeras as variações dos substituintes R que são encontrados para estes ligantes. Sendo que foram encontrados na literatura diversos trabalhos usando ligantes similares aos utilizados neste projeto. Ligante 2-(fenil)amino-4-(fenil)imino-2-penteno, em

diferentes complexos, e ligantes 2-(2,6-diisopropilfenil) amino-4- (2,6- diisopropilfenil) imino-2-penteno, 2-(2,6-dimetilfenil)amino-4-(2,6-dimetilfenil) imino-2-penteno e 2-(2,4,6- trimetil fenil)amino-4-4(2,4,6-trimetil fenil)imino-2-penteno. Usados em reações de copolimerização de CO₂ e epóxidos, desidrogenação de alcanos, isomerização de alcanos, oligomerização de olefinas e polimerização do isopreno.

2.2.1 Complexos β -diimina Paládio

Ligantes β -diimina ou ligantes nacnac tem uma grande variedade de ligantes bidentados, monoaniônicos N-doadores, entre eles, aqueles derivados do acetilacetato (acac) (HADZOVIC; SONG 2008).

Complexos nacnac continuaram sendo de interesse, uma vez que se observou que eles estabilizavam metais em estado de oxidação incomum e ambientes de coordenação, encontrando utilização em sistemas catalíticos ativos (VINCENT, 2011).

O maior interesse pela química de ligantes Pd-nacnac decorre diretamente dos trabalhos de Brookhart e colaboradores que desenvolveram uma família de catalisadores para a polimerização de olefinas, onde o paládio é estabilizado por ligantes α -diimina, sendo que estes catalisadores são úteis para a copolimerização de ésteres olefínicos e olefinas não polares (HADZOVIC; SONG 2008).

Fiedman e colaboradores descobriram os catalisadores de níquel e paládio do tipo Brookhart para polimerização. Por causa destes, os complexos β -diimina se tornaram mais populares (FELDMAN; RAHIM 1997). Estes sintetizaram o primeiro complexo de Pd- β -diimina através da reação entre β -imino amina e [Pd(MeCN)₄] [BF₄]₂.

Jeremi e colaboradores, sintetizaram um novo ligante volumoso acetato β -diketiminato paládio (II) empregando 2nacnac (iPr₂Ph) como ligante, resultando em uma espécie mononuclear com quelantes nacnac monoaniônicos e ligantes acetato. Investigações preliminares em polimerização de norborneno usando BF₃OET₂ como ativador resultaram em um sistema de catalisadores que exibiram uma atividade relativamente modesta em comparação aos outros sistemas de Pd (II), lembrando que catalisadores à base de paládio geralmente polimerizam norborneno através de um mecanismo de adição de vinílica (JEREMI, 2008).

Entre os muitos metais de transição utilizados em sínteses orgânicas, o paládio é essencialmente útil e versátil por várias razões. Em primeiro lugar, pela possibilidade diferente para formação de ligações carbono-carbono fornecida por este metal. Em segundo lugar, pela tolerância que estes apresentam para diversos grupos funcionais, permitindo que as reações transcorram sem necessidade de proteger tais grupos, embora as reações envolvidas devam ser cuidadosas, já que reagentes e/ou catalisadores podem ser sensíveis ao oxigênio, à umidade e aos ácidos (TSUJI,1995)

Além do paládio ser um metal nobre e caro, é mais viável economicamente que o ródio, o platina e o ósmio, e sua toxicidade não é dos mais elevados.

Os compostos de paládio usados em síntese orgânica como catalisadores são de dois tipos: sais de paládio(II) e complexos de paládio(0). Geralmente os complexos de paládio(II) são mais estáveis que os de paládio(0), em reações onde requer o metal nesse estado de oxidação para iniciar o processo catalítico (BALBOA, 1996)

Pesquisadores como Gallezot, Hutchings, Prati, Claus e Davis estudaram a oxidação seletiva do glicerol sobre catalisadores mono ou bi-metálicos de Pd, Pt e Au em presença ou não de suportes, usando oxigênio como agente oxidante.

Os trabalhos realizados por Gallezot et.al., mostram que em pH básico, foi obtido ácido glicólico e ácido tartônico e para um pH pouco ácido, foi obtido ácido hidroxipirúvico via Diidroxiacetona, já para o pH ácido foi obtido Diiidroxiacetona, ácido hidroxipirúvico, via ácido glicólico, e ácido mesoxálico (GALLEZOT,1997;GARCIA,1995; FORDHAM,1997). Para os catalisadores de Pd e Pt obteve uma conversão de 100% em ambos casos, com seletividade de 70% e 35% de ácido glicólico e ácido hidroxipirúvico.

Prati, estudou os catalisadores bi metálicos de Pd e Au e estes apresentaram uma grande de conversão de glicerol de (100%) e uma alta seletividade de ácido glicólico(>45%).

O estudo feito por Davis et al (KETCHIE,2007). Avaliou nanopartículas mono e bimetalica de Au e Pd na oxidação em fase líquida de glicerol mostrando que os catalisadores monometálicos de ouro exibem maior frequência de rotação (TOF) embora a maior seletividade para o ácido glicérico é alcançada por o Pd.

2.3 Catálise

No início do século XIX, foi observada que a ocorrência de um número de reações químicas estava condicionada à presença de pequenas quantidades de substâncias que não faziam parte da reação diretamente: “os catalisadores”. A palavra catálise foi empregada pela primeira vez em 1836 por J. J. Berzelius (BERZELIUS,1836), para explicar diversas reações de decomposição e transformação.

Em 1895, Ostwald formulou a definição de catalisador que, todavia, é considerada válida: um catalisador é a substância que altera a velocidade da reação e não aparece como produto final (AVERY, 1982).

Anos depois, Paul Sabatier(1902), descobriu que a hidrogenação dos hidrocarbonetos é catalisada por níquel (Ni). Isto foi um dos grandes avanços para a área catalítica, pois, até então, acreditava-se que somente metais nobres poderiam ser utilizados como catalisadores (DIDIER, 2000).

O papel do catalisador é acelerar as reações diretas e inversas na mesma proporção e, como consequência, diminuir o tempo que tarda em alcançar o equilíbrio (AVERY 1982). Porém, para acelerar uma reação química, o catalisador forma ligações com as moléculas reagentes, permitindo que as mesmas reajam entre si, formando o produto, que se separa do catalisador que, por sua vez, é liberado inalterado e disponível para participar de uma próxima reação. Sendo assim, pode-se descrever a reação catalítica como um evento cíclico no qual o catalisador participa e é recuperado na forma original no final do ciclo (BENEDITO, 2011). A figura 11 mostra a forma como ocorre esta reação catalítica.

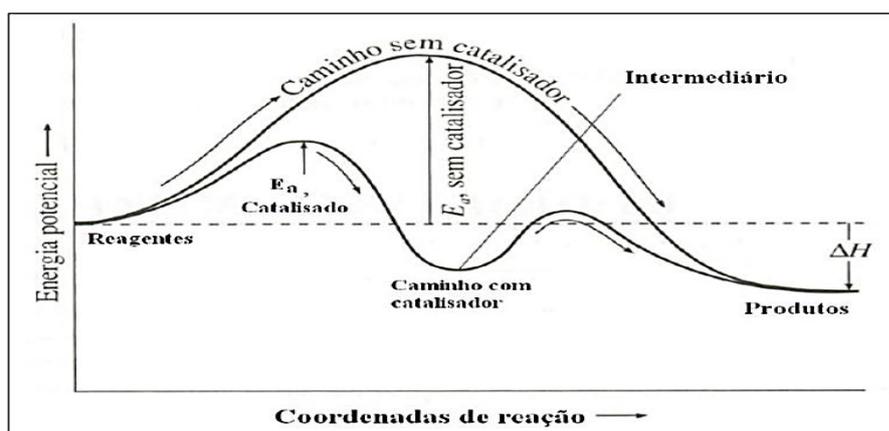
Figura 11. Ciclo catalítico ou ação de um catalisador sobre as reações.



Fonte: http://en.wikipedia.org/wiki/Catalytic_cycle.

O processo pelo qual o catalisador acelera a velocidade de uma reação ou a catalisa é chamado de catálise. Para ilustrar e discutir como o catalisador acelera uma determinada reação $A + B \longrightarrow C + D$, pode-se usar um diagrama de energia potencial, como se observa na figura 12, na qual se comparam os caminhos da reação com catalisador e sem catalisador.

Figura 12. Representação esquemática do efeito do catalisador na energia de ativação.



Fonte: Adaptado Russel, 1994.

Sem o catalisador a reação ocorre quando A e B colidem entre si com energia suficiente para sobrepor a energia de ativação, resultando numa variação da energia livre de Gibbs entre os reagentes A e B e os produtos C e D, igual a ΔH . Com o catalisador, a reação começa pela ligação espontânea dos reagentes A e B ao catalisador, formando um complexo que libera energia, diminuindo a energia livre. Ligados ao catalisador, A e B reagem para formar C e D, mas com energia de ativação muito menor do que aquela necessária para a reação sem catalisar. Finalmente, os produtos C e D são separados do catalisador em uma etapa endotérmica (BENEDITO, 2011).

Além de acelerar as reações, os catalisadores tem outra propriedade muito importante: podem influenciar na seletividade das reações químicas, de forma que pode-se obter outros tipos de produtos completamente diferentes a partir de um determinado precursor ao mudar o sistema catalítico.

2.3.1 Propriedade de um catalisador

Como propriedades fundamentais, podem ser citadas (LE PAGE, 1978; HEUMANN, 1982):

1. Eficiência e atividade catalítica:

A eficiência catalítica é, geralmente, expressa pelo número de rotações (NR), que significa o número de vezes que um catalisador completa o ciclo catalítico, e é calculada da seguinte maneira (HEUMANN,1982).

$$NR = \frac{\text{número de mols do substrato convertido}}{\text{número de mols do catalisador}} \quad \text{Eq. 1}$$

Um catalisador tem que sobreviver a um número de rotações elevado para ser economicamente viável. Entretanto, ele pode ser destruído por reações secundárias ou pela presença de pequenas quantidades de impurezas nos materiais de partida. Por maior que seja a vida útil do catalisador, ele acabará sendo desativado (HEUMANN,1982).

Considerando o tempo de reação, a atividade catalítica é, geralmente, expressa pela frequência de rotação (FR), e é calculada da seguinte maneira (HEUMANN,1982):

$$FR = \frac{\text{número de mols do substrato convertido}}{\text{número de mols do catalisador} \times \text{tempo}} \quad \text{Eq. 2}$$

2. Conversão:

Quantidade de substrato que foi convertida em função da quantidade de substrato inicial.

$$\% C = \frac{\text{número de mols do substrato convertido}}{\text{número de mols do substrato inicial}} \times 100 \quad \text{Eq. 3}$$

3. Seletividade:

A seletividade é a fração do substrato convertido que foi direcionada para o produto desejado.

$$\% S = \frac{\text{número de mols do produto desejado}}{\text{número de mols do substrato convertido}} \times 100 \quad \text{Eq.4}$$

Um catalisador seletivo produz uma proporção elevada do produto desejado com quantidades mínimas de produtos secundários. Uma boa seletividade permite obter um bom rendimento do produto desejado e impedir a formação dos indesejáveis. Ser seletivo é direcionar a reação para o mecanismo de interesse e conseguir obter maior quantidade do produto formado, podendo ser expressa em mols de produto desejado por mol de reagente convertido. A alta seletividade reduz o custo de separação, purificação e tratamento dos rejeitos (LE PAGE ,1978).

4. Rendimento:

O rendimento é a fração do substrato inicial que foi convertida no produto desejado.

$$\% R = \frac{\text{número de mols do produto desejado}}{\text{número de mols do substrato inicial}} \times 100 \quad \text{Eq.5}$$

OU

$$\% R = (\% C \times \% S) / 100 \quad \text{Eq.6}$$

5. Estabilidade:

Uma boa estabilidade do catalisador está relacionada com a quantidade de produto químico processado durante sua vida útil. Atualmente, sabe-se que o catalisador permanece inalterado apenas teoricamente, pois, na realidade durante a sua utilização industrial ocorrem diminuições da atividade e seletividade. Um catalisador deve sobreviver a um número grande de ciclos catalíticos (LE PAGE, 1978).

A grande importância que tem os catalisadores na indústria química é devido ao fato de a maioria dos produtos químicos serem obtidos com ajuda dos catalisadores. Muitos dos compostos intermediários orgânicos necessários para a produção de plásticos, fibras sintéticas, produtos farmacêuticos, tintas, resinas e pigmentos, só podem ser fabricados mediante processos catalíticos; também os processos petroquímicos, tais como purificação, refinamento e transformações químicas. Assim como estes, muitos outros processos requerem o uso de catalisadores.

2.3.2. Classificação dos catalisadores

A catálise envolve a preparação do catalisador ótimo para determinadas reações, procurando sua forma e composição ótimas, sendo muito usual classificar a catálises em diferentes tipos: homogêneo, heterogêneo e biocatálise.

Numa catálise homogênea, reagentes e catalisadores se encontram na mesma fase proporcionando melhor interação entre esses componentes e, conseqüentemente, resultando em melhor rendimento de reação, permitindo que as transformações químicas sejam efetuadas de maneira controlada (estéreo e quimiosseletiva) (FLAVIANA, 2012).

Na catálise heterogênea, o catalisador está numa fase distinta. De modo geral, o catalisador é um sólido e os reagentes são gases ou líquido. A catálise heterogênea é, sem dúvida, o tipo de catálise mais importante na indústria química, especialmente nas sínteses de muitos compostos químicos (CHANG, 2006).

Os catalisadores que merecem uma menção à parte são os biocatalisadores, entre os quais, os mais importantes são as enzimas. As enzimas são proteínas de tamanho coloidal que podem classificar-se entre os catalisadores homogêneos moleculares e os catalisadores heterogêneos macroscópicos.

Dos tipos de catálises mencionadas anteriormente, se prestará maior atenção ao processo de catálise homogênea, já que, do ponto de vista prático, são atrativas e altamente seletivas para a formação do produto desejado, sendo preferidas para alguns processos industriais em grande escala.

Na tabela 1, é apresentada uma série de vantagens e desvantagens que mostram os processos catalíticos homogêneos e heterogêneos. Na catálise

homogênea, a seletividade, a alta atividade e as suaves condições de reação são as vantagens mais destacadas.

Tabela 1. Catálise homogênea vs Catálise heterogênea.

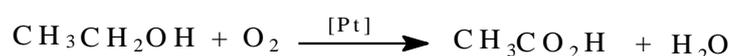
	Homogênea	Heterogênea
Atividade	Alta	Variável
Seletividade	Alta	Variável
Condições de reação	Médias	Grave
Vida do catalisador	Variável	Longo
Envenenamento do catalisador	Baixo	Alta
Problema de difusão	Nenhum	Poderia ser importante
Recuperação do catalisador	Caro	Fácil
Variabilidade das propriedades estéricas e eletrônicas	Possível	Difícil
Mecanismo	Acessível	Menos acessível

Fonte: autora desta dissertação 2014.

O fato de trabalhar em meio homogêneo permite uma fácil dispersão do calor em reações altamente exotérmicas. Estas reações são principalmente controladas pela cinética e, em menor medida, pelo transporte de massa, já que o transporte dos reagentes ao catalisador ocorre prontamente (LUÍS, 2000).

A primeira reação de oxidação de álcool catalisada por metal de transição é atribuída a Davy, no esquema 1, que oxidou etanol para ácido acético em presença de platina no ano de 1820.

Esquema 1. Reação de oxidação de etanol para ácido acético em presença de platina.

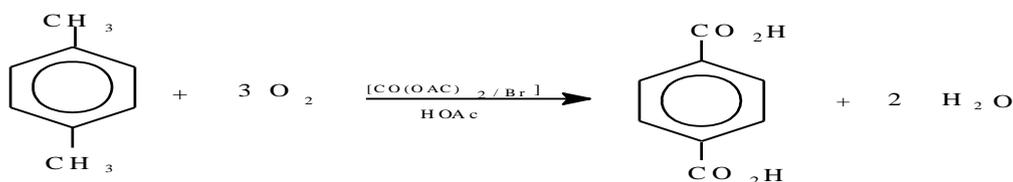


Fonte Adaptada de: Sheldon, 1981.

Quase todos estes processos foram realizados empregando catalisadores heterogêneos. Apenas na década de 50, surgiram processos empregando catálises homogêneas. Dentro destes processos, podemos citar “Midcentury”, para a

produção de ácido tereftálico, como observado no esquema 2, e o processo para a obtenção de acetaldeído, observado no esquema 3 (SHELDON,1981).

Esquema 2. Reação de ácido tereftálico.



Fonte Adaptada de: Sheldon, 1981.

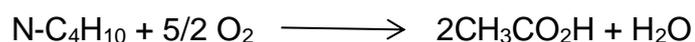
Esquema 3. Reação para obtenção de acetaldeído.



Fonte Adaptada de: Sheldon, 1981.

O processo celanese para a oxidação de n-butano a ácido acético, esquema 4, também desenvolvido na década de 50, é ainda empregado atualmente.

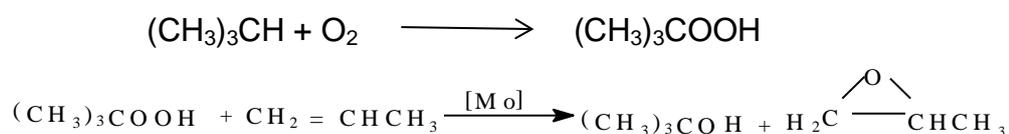
Esquema 4. Reação de oxidação n-butano para ácido acético.



Fonte Adaptada de: Sheldon, 1981.

Na década de 70, surgiram processos eficientes para a epoxidação de olefina, onde a reação ocorria em duas etapas, mostrado no esquema 5.

Esquema 5. Reação de epoxidação de olefinas.

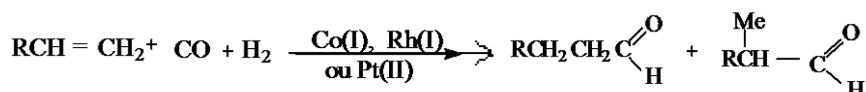


Fonte Adaptada de: Sheldon, 1981.

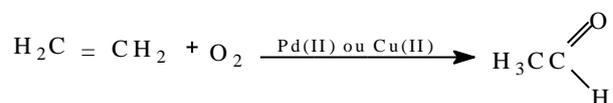
Oxidações seletivas catalisadas por metais têm sido desenvolvidas ao longo dos anos e uma grande variedade de metais e agentes oxidantes vem sendo empregados (SHARPLESS,1979). A tabela 2 apresenta alguns processos catalíticos homogêneos que até agora estão sendo usados.

Tabela 2. Alguns processos Catalíticos Homogêneos

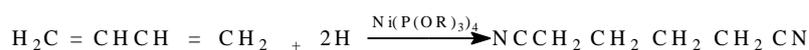
Hidroformilação de Alcenos (Processo Oxo)



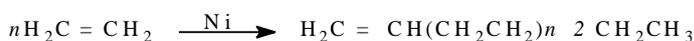
Oxidação de alcenos (Processo Wacker)



Hidrocianação de butadieno para adiponitrila



Oligomerização de eteno



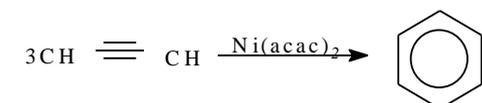
Dismutação de alceno (metatase de Olefina)



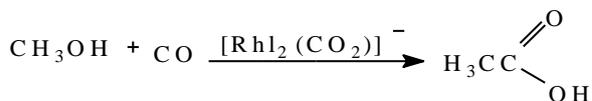
Hidrogenação assimétrica de alcenos pró-quirais



Ciclotrimerização de acetileno



Carbonilação de metanol a ácido acético (Processo Monsanto)



Fonte: Adaptado de J. Halpern, Inorg. Chim. Acta 50,11(1981).

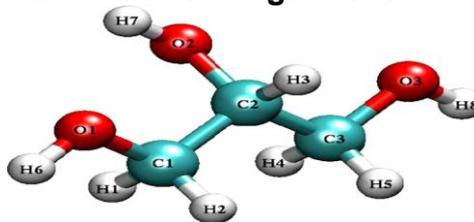
Segundo a Revista Virtual de Química, em seu artigo publicado em 24 de Dezembro de 2012, intitulado como Visão Geral dos Diferentes Tipos de Catálise em Síntese Orgânica, uma das mais importantes contribuições da catálise homogênea na área industrial foi descrita por Knowles, que envolveu a reação de hidrogenação de alcenos, empregando catalisadores de Wilkinson modificados por fosfinas opticamente ativas, tornando-se assim, a base do primeiro processo industrial envolvendo catálises assimétricas para a produção de (L)-DOPA (3,4-dihidroxifenilalanina), fármaco usado em doenças de Parkinson. A síntese desta substância foi patenteada pela empresa Monsanto (FLAVIANA, 2012).

2.4. Glicerol

2.4.1 Natureza e característica do glicerol.

Quimicamente, o glicerol é um tri-álcool com três carbonos, tendo como nome sistemático, segundo a (IUPAC) 1,2,3-propanotriol. Sua estrutura é mostrada na Figura 13. Possui massa atômica de 92,09 é um líquido incolor, com gosto adocicado, sem cheiro e muito viscoso, derivado de fontes naturais ou petroquímicas, e seu nome deriva da palavra grega glykys, que significa doce (ADILSON, 2011).

Figura 13. Estrutura molecular do glicerol.



Fonte: Adaptado Adilson, 2011.

O glicerol é uma das mais versáteis e valiosas substâncias químicas conhecidas pelo homem. Comercialmente, o glicerol recebe o nome frequentemente de glicerina (ADILSON, 2011). Foi descoberto pela primeira vez por Carl W. Scheele, em 1779, mediante o aquecimento de óleo de oliva com litargírio (PbO), usado no esmalte para cerâmicas. Na lavagem com água, obteve-se uma solução adocicada. Com a evaporação da água, obteve-se um líquido pesado e viscoso, denominado como “o princípio doce das gorduras” (ADILSON, 2011).

No entanto, esta descoberta não teve impacto na investigação científica ou de uso industrial por um longo tempo, sendo que em 1811 o químico Michel Eugene Chevreul deu o nome do glicerol (ARNO 2007). Em 1846, Ascanio Sobrero, químico italiano, produziu pela primeira vez trinitrato de glicerol ou a chamada nitroglicerina, e em 1867, Alfred Nobel absorveu-a em ditomita, tornando seu manuseio seguro como dinamite (KATHA1999; ARAUJO; LIMA 2011).

Hoje em dia, a produção do glicerol a partir de gorduras e óleo é realizada por saponificação, produzindo glicerol e sabões, ou por *transesterificação* com metanol, originando o glicerol e os ésteres metílicos dos ácidos graxos (ARNO 2007). Na natureza, o glicerol existe em vegetais (soja, mamona, babaçu, girassol, palma, algodão, coco, dendê, pinhão-manso) e animais, em formas combinadas de glicerina com ácidos graxos (JUAN, 2010).

Suas propriedades físicas podem ser bem entendidas a partir da sua estrutura molecular, que permite uma série de ligações de hidrogênio: uma molécula de água pode realizar até três ligações de hidrogênio, enquanto uma molécula de glicerol pode realizar até seis dessas ligações. Além disso, a presença de um grupo OH ligado a cada um dos três átomos de carbono faz do glicerol um potencial candidato para uma grande variedade de reações químicas (ADILSON, 2011).

2.4.2 Propriedades físico-químicas do glicerol

Tabela 3. Propriedades Físico-química do glicerol.

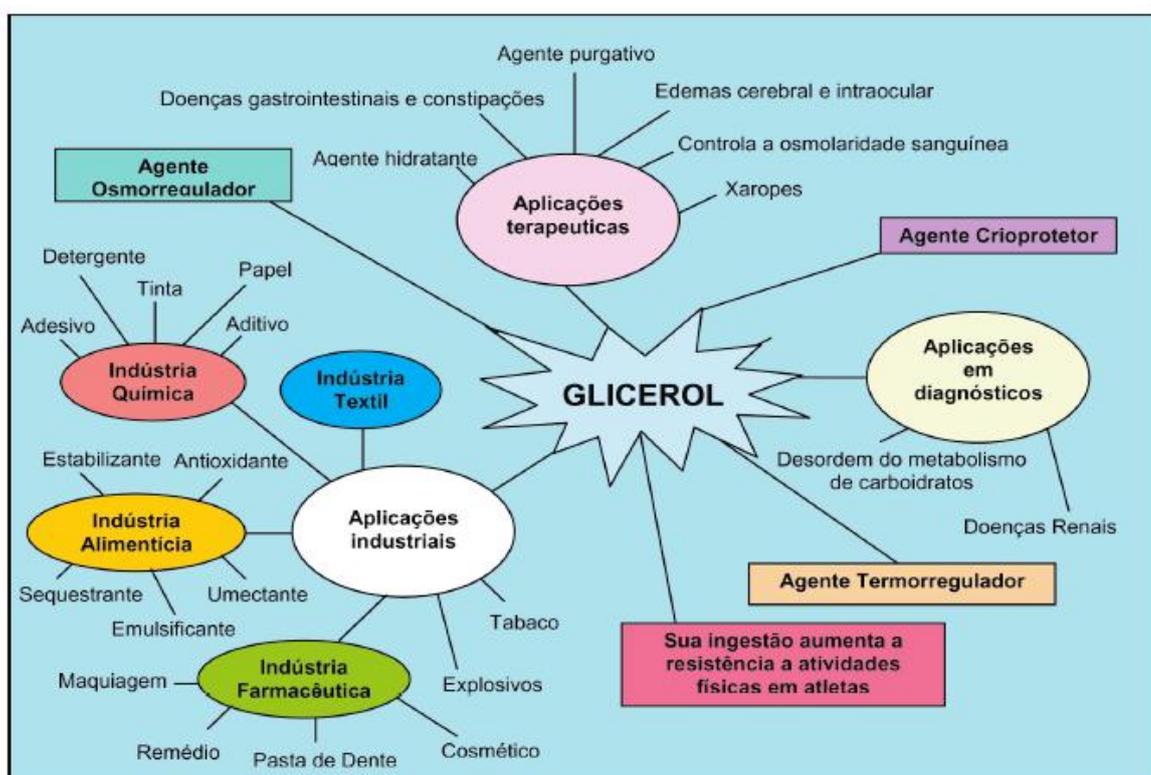
Propriedade	Valor
Peso Molecular	92,09
Densidade	1,261 g cm ⁻³
Ponto de fusão	18,2 °C
Viscosidade	1,5 Pa s
Ponto de ebulição	290°C
Tensão superficial	63,4 mN/m
Calor específico	2,435 J/g
Calor de dissolução	5,8 KJ/mol
Calorias	4,32Kcal g ⁻¹
Calor de formação	667,8KJ/mol
Condutividade térmica	0,28 W/(m.K)

Fonte: Adaptada por autora desta dissertação 2014.

Devido às suas características físicas e químicas, e ao fato de ser inócuo, o glicerol puro apresenta diferentes aplicações na indústria de cosméticos, farmacêuticas, detergentes, na fabricação de resinas e aditivos, e na indústria de alimentos (JUAN, 2010).

A glicerina participa da composição de embalagens e de fármacos, nos cosméticos, loções e sabonetes; já nos tecidos, amacia e flexibiliza as fibras; nos explosivos, faz parte da nitroglicerina usada na fabricação de dinamite; também é usada como plastificante para elevar a resistência e a maleabilidade do papel; serve como lubrificante de máquinas e equipamentos industriais; está presente nas tintas, na composição de vernizes e detergentes, também é empregado para produção de resinas e poliésteres devido a sua reatividade polifuncional, e também como lubrificante na indústria têxtil (CHUN, 2007). A Figura 14 mostra uma distribuição das aplicações mais usuais da glicerina no setor industrial.

Figura 14. Principais setores industriais de utilização da glicerina.



Fonte: Adaptada Arruda 2006

Nos últimos anos, devido à maior importância dada ao processo de produção de biodiesel, com seu acelerado crescimento, gerou-se um incremento na produção do glicerol, fazendo-se necessário uma análise das alternativas existentes e o desenvolvimento de novas alternativas para convertê-lo em produto de maior valor agregado (CARRAZO, 2008).

No ano de 2004, foi lançado no Brasil, pelo Governo Federal, o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB), que objetiva incentivar a produção e uso do mesmo, com enfoque na obtenção de combustíveis alternativos aos combustíveis fósseis e no desenvolvimento econômico do país. Em 2005, foi publicada uma lei, de nº 11.097, que dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira, sendo que esta lei se tornou obrigatória para a adição de 2 % de biodiesel ao diesel (B2) até 2008, e a adição de 5 % (B5) até o ano de 2013. Já em 2008, o diesel comercializado no Brasil passou a conter 3 % de biodiesel (B3) (MOTA, 2006).

Em primeiro de janeiro de 2010, o óleo diesel comercializado em todo o Brasil continha 5% de biodiesel na mistura com o diesel (B5), mistura esta que continua em vigor no Brasil (ANP, 2011). Esta regra foi estabelecida pela Resolução nº 6/2009 do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), publicada no Diário Oficial da União (DOU) em 26 de outubro de 2009, que aumentou de 4% para 5% o percentual obrigatório de mistura de biodiesel ao óleo diesel (ANP, 2009).

Apesar das especulações existentes, o biodiesel é considerado uma fonte de energia renovável ambientalmente correta, observando-se ao longo do tempo que sua produção está em contínuo crescimento em tudo o mundo. Países pertencentes à União Européia, os Estados Unidos, Japão, China, Brasil, entre outros, são destacados como os maiores produtores de biodiesel e incentivadores do uso deste (LIMA, 2008).

Como foi mencionado, o crescimento da produção do biodiesel, tem gerado um grande excedente de glicerol, em geral, 10% em massa do produto da reação de transesterificação, surgindo a necessidade de novas aplicações de transformação desse subproduto, por este motivo, o glicerol veio a tornar-se um problema para este método de produção, já que o mercado atual não absorve todo o volume e este não pode ser descartado ao meio ambiente, pois é altamente poluente (CUBAS,2010; ANTUNES,2011).

O aumento do glicerol motivou as universidades nacionais brasileiras a desenvolver pesquisas de novas aplicações. Por exemplo, a Universidade Federal da Paraíba, estuda a produção de substâncias bióticas, como antibióticos, analgésicos e leishmanicidas, com base na glicerina. A Universidade Federal do Paraná estuda a obtenção de plastificantes para PVC utilizando o mesmo material, e o Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro tem um grupo de pesquisas em biodiesel, dedicado ao aproveitamento da glicerina.

O Instituto de Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas vem participando ativamente de pesquisas importantes em setores estratégicos para o país, como a produção de combustíveis limpos, menos poluentes e que sejam originados de fontes renováveis, como matérias-primas concentradas na produção de nanopartículas para a oxidação do glicerol (LENILDA, 2012)

2.4.3 Aplicações e produtos obtidos por Glicerol

A aplicação de matéria-prima renovável é essencial para o desenvolvimento sustentável da sociedade. Neste sentido, muita atenção tem sido dada à aplicação de processos catalíticos verdes para converter matérias-primas renováveis em comodites químicas. Entre essas matérias-primas, o glicerol tem se destacado por ser amplamente disponível e rico em funcionalidades. Seu uso para a síntese de produtos químicos de valor agregado é de importância industrial, devido não somente à sua grande disponibilidade, mas também porque o glicerol é atóxico, comestível, sustentável e biodegradável (OLIVEIRA, 2006). A figura15 mostra os principais processos envolvendo a geração de produtos a partir do glicerol.

Figura15. Processo de Conversão Catalítica do Glicerol.

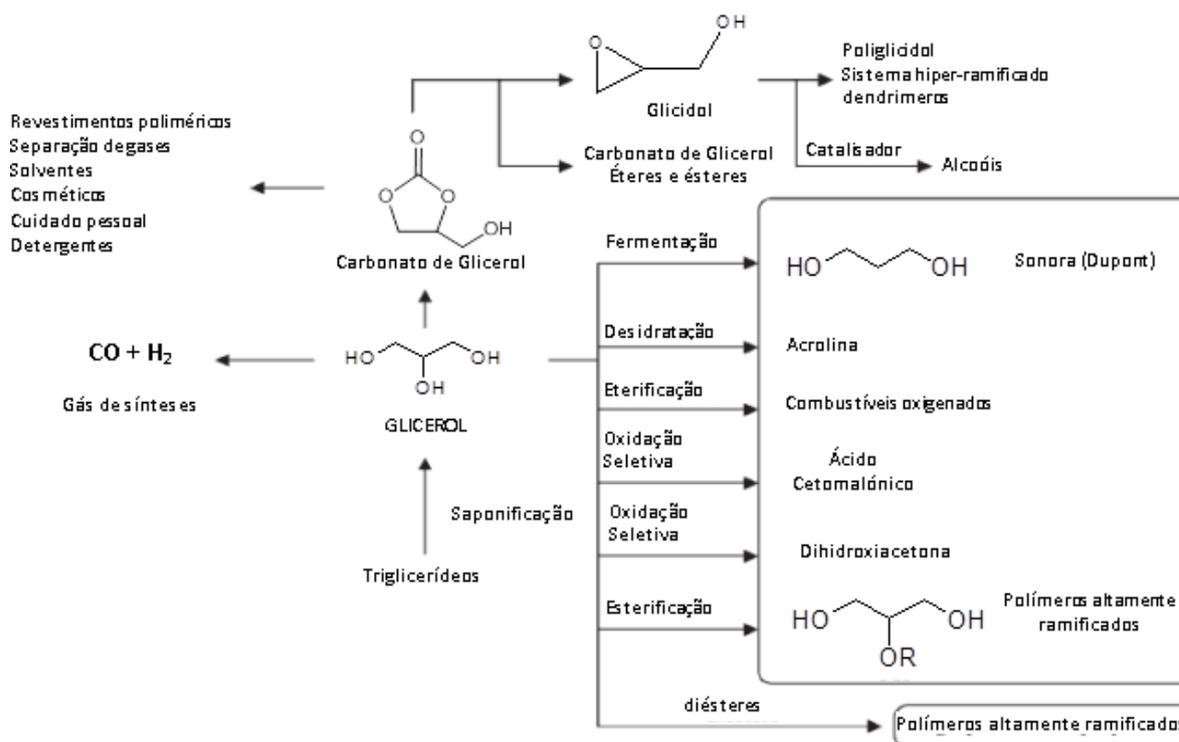


Figura Adaptada: M. Pagliaro, 2007.

Nos últimos anos, tem sido relatado um grande potencial para o estabelecimento de uma variedade de novos processos catalíticos para a geração de produtos a partir do glicerol (ZHOU, 2008). A figura mostrada anteriormente apresenta os diferentes tipos de processos de transformação e seus principais produtos para cada processo.

Atualmente, são diversas as pesquisas que têm sido realizadas sobre a conversão do glicerol através de processos catalíticos, tais como: reação de reforma líquida e gasosa (MARTINS; SOARES, 2009, TOLEDO; SUARES, 2011), oxidação (ZIOLEK, 2010), hidrogenólise (YUAN, 2011), esterificação (GONCALVES, 2008) e desidratação (ALHANASH,2010).

Dentro desta grande gama de transformações do glicerol em produto de alto valor agregado, um processo que tem despertado grande interesse envolve a oxidação do glicerol, por ser um processo que gera uma considerável gama de produtos de interesse industrial.

2.5 Oxidação do Glicerol

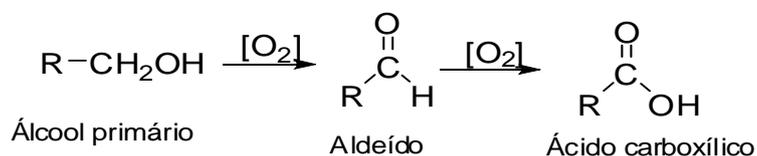
2.5.1 Métodos de oxidação não catalíticos.

Os processos de oxidação do glicerol envolvem uma série de reações que levam à formação de aldeídos, ácidos carboxílicos e cetonas, tanto de três como de dois carbonos (BENJAMIN, 2011). Como já mencionado, a maioria destes produtos derivados é de grande importância para a indústria cosmética e química fina, com aplicações nas sínteses de compostos farmacêuticos específicos, devido à alta compatibilidade biológica dos mesmos. Existem vários reagentes capazes de realizar a oxidação de álcoois, porém serão discutidos de uma forma breve os principais.

2.5.1.1 Oxidações de Álcoois Primários em Aldeídos.

Álcoois primários geram aldeídos que podem seguir oxidando ao respectivo ácido carboxílico, dependendo do agente oxidante que se empregue. A Esquema 6 mostra a reação de oxidação de álcoois formando aldeídos e depois oxidando mais uma vez a ácido carboxílico.

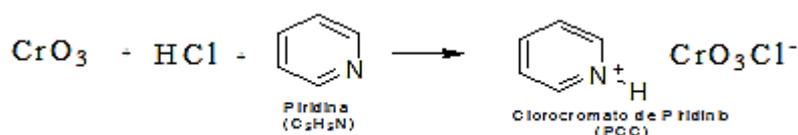
Esquema 6 Reação de oxidação de álcoois para aldeído e ácido carboxílico.



Adaptado de: SOLOMONS, 2004.

São reportados vários métodos que empregam reagentes específicos para a oxidação de álcoois primários para aldeído sem que este siga oxidando ao correspondente ácido carboxílico, um dos reagentes mais empregados no processo de oxidação de álcoois primários para a formação de aldeídos é o clorocromato de piridínio melhor conhecido como (PCC). Esse composto é formado a partir de CrO_3 dissolvido em ácido clorídrico e tratado com piridina, mostrado no Esquema 7 (SOLOMONS, 2004).

Esquema 7: Reação de CrO₃ dissolvido em HCl tratado com piridina formando PCC.

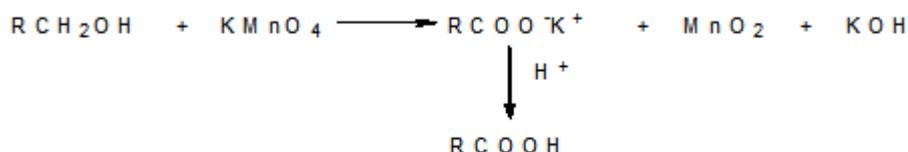


Adaptado de: (SOLOMONS, 2004).

2.5.1.2 Oxidações de Álcoois Primários em Ácidos Carboxílicos:

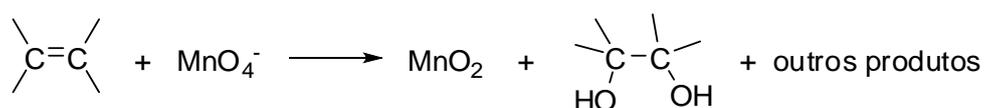
Os álcoois primários saturados podem ser oxidados a ácidos carboxílicos com permanganato de potássio (KMnO₄), mostrado no Esquema 8, sendo que o KMnO₄ ataca também ligações duplas, deste modo ele não pode ser empregado como reagente em substratos insaturados.

Esquema 8: Reação de álcoois primários saturados oxidados a ácidos carboxílicos com (KMnO₄).



O KMnO₄, só pode ser empregado em álcoois contendo funções aromáticas e alílicas, conforme esta mostrado no Esquema 9.

Esquema 9: Oxidação de ligações C=C.

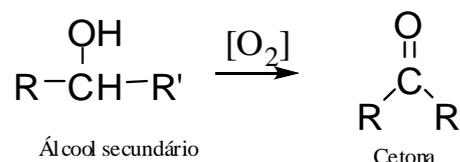


Contudo, o dióxido de manganês não ataca os álcoois comuns, entretanto, ele oxida os álcoois benzílicos e alílicos sem afetar suas ligações duplas.

2.5.1.3 Oxidação de Álcoois Secundários em Cetonas:

Os álcoois secundários podem ser oxidados a cetonas conforme mostra o Esquema 10, a reação normalmente acaba nesse estágio, pois para prosseguir requer a quebra da ligação C-C (ALDABE, 2004).

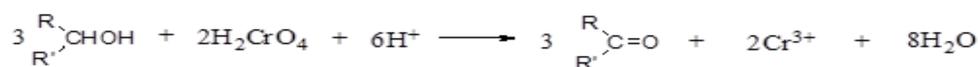
Esquema 10: Reação geral de oxidação de álcoois secundários a cetona.



Fonte: Adaptado de SOLOMONS, 2004.

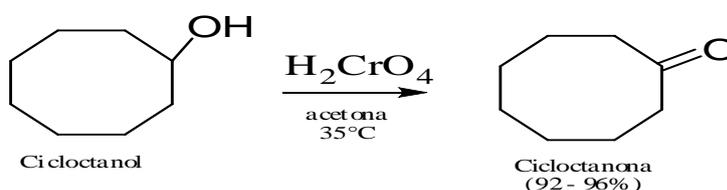
O álcool secundário oxida a cetona com a presença dos compostos de cromo (VI), sendo a fonte mais utilizada o ácido crômico (H_2CrO_4) e diferente do que ocorre com os álcoois primários e os aldeídos. Sua preparação ocorre adicionando-se CrO_3 ou dicromato de sódio ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) ao ácido sulfúrico, sendo adicionado acetona ou soluções de ácido acético como solvente mostrado no Esquema 11.

Esquema 11: Oxidação de álcoois secundários a cetona com a presença dos compostos de cromo (VI).



O uso de CrO_3 em solução aquosa de acetona é conhecido como oxidação de Jones (ou oxidação pelo reagente de Jones). Este procedimento raramente afeta as ligações duplas presentes na molécula. Um exemplo, é a oxidação do cicloctanol em cicloctanona (SOLOMONS, 2004). O Esquema 12 mostra um exemplo dessa reação de oxidação.

Esquema 12: Oxidação do Cicloctanol



Fonte: Adaptado de SOLOMONS, 2004.

Segundo Firouzabadi, a oxidação é uma das classes mais importantes de reações orgânicas, do ponto de vista acadêmico, industrial e farmacêutico (FIROUZABADI, 1992). Já está descrito na literatura, um grande número de reagentes para a oxidação de álcoois, porém muitos desses reagentes, principalmente aqueles à base de cromo, como $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, Cr_3O , apesar de proporcionarem bons rendimentos, vêm sendo substituídos por outros que não

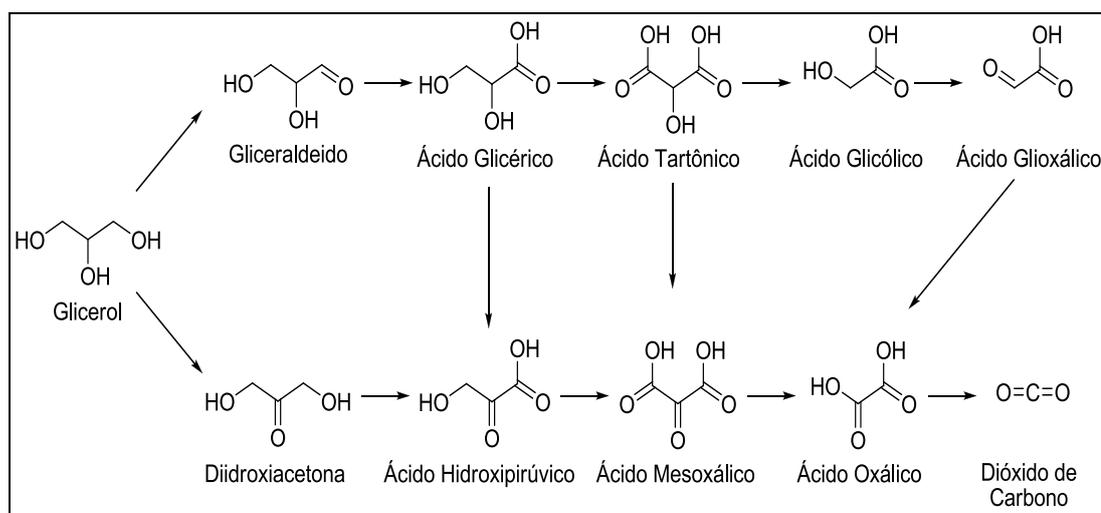
ofereçam riscos ao meio ambiente e à saúde humana, como as oxidações alternativas usando catálise (SANTOS, 2009).

2.5.2 Oxidação Catalítica do Glicerol.

2.5.2.1. Produtos de oxidação do glicerol.

Os principais produtos que podem ser obtidos a partir do glicerol, por via oxidativa, são mostrados na Figura 16. São eles: gliceraldeído, ácido glicérico, ácido glicólico, ácido tartárico, ácido hidroxipirúvico, ácido mesoxálico, ácido oxálico, ácido láctico, ácido glioxílico, di-hidroxiacetona e água. Quando existe rompimento de alguma ligação C-C, é possível obter produtos como formaldeídos, ácido acético, ácido fórmico, CO e CO₂ (PAGLIARO, 2008).

Figura 16. Produto de oxidação do glicerol.



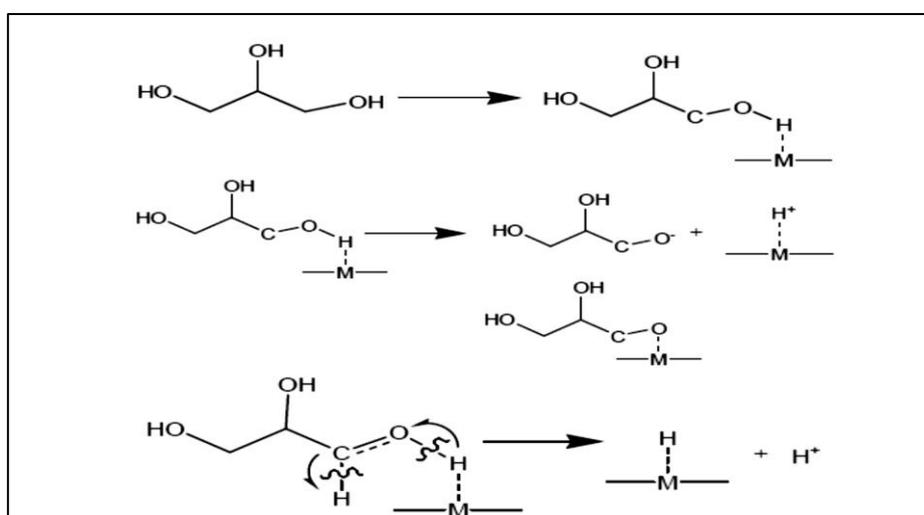
Fonte: Adaptado Wenbin, 2010

Cada um dos produtos mencionados acima pode ser obtido por diversos caminhos, porém estes caminhos podem variar em função das condições de reação e da seletividade do catalisador utilizado; daí a importância de encontrar e estudar estruturas catalíticas que permitam obter altas seletividades para os produtos desejados, permitindo orientar as atividades relativas do sistema catalítico para as oxidações do álcool primário ou do álcool secundário (ALEXANDRE P, 2013).

É importante esclarecer que, para que ocorra uma oxidação total em alguns destes álcoois primários ou secundários, é necessária a clivagem das ligações C-H e C-C. Estas ligações são muito cruciais nas moléculas orgânicas. Além de não ter uma certeza do mecanismo de oxidação de álcoois e poliólcoois com fase ativa de metais nobres como Pt, Pd e Au, o mais aceito é a desidrogenação oxidativa (BESSON, 2000; KOROVCHENKO,2007).

Neste processo, o primeiro passo é o ataque nucleofílico por parte dos sítios eletrodeficiente da superfície do catalisador, que desprotona ao grupo hidróxido ou ao grupo carbonila da molécula por transferência de um hidrogênio ao sítio ativo livre da superfície, formando uma ligação metal –H. Uma vez que o hidrogênio é extraído, é possível que se forme um intermediário alcóxido absorvido (íon glicerolato), o qual continua desidrogenando-se para aldeído. Na figura a seguir, é mostrado o sistema mecanístico da desidrogenação e formação do íon glicerolato.

Figura 17. Mecanismo de desidrogenação e formação do íon Glicerolato.



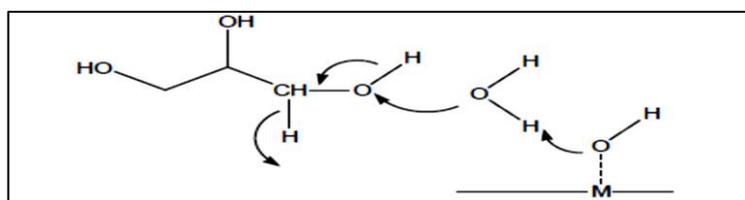
Fonte: Adaptada de Aguirre, 2010.

Aguirre D (2010) Estudou a influência do método de síntese nas propriedades catalíticas do ouro suportado na ativação do glicerol. (Dissertação de mestrado, Universidade Nacional de Colombia). O hidrogênio que é absorvido reage com oxigênio sobre a superfície para formar uma espécie M-OH, que posteriormente reagem com outro –H para formar água. Embora, em alguns casos, a espécie absorvida M-OH possa ser novamente oxidada para formar M-OOH, que continua

reagindo até peróxido de hidrogênio. A reação é geralmente endotérmica, além da exotermicidade da reação de formação da água que compensa a demanda de energia.

As altas concentrações dos grupos OH, seja no meio da reação ou formados sobre a superfície, favorecem a desidrogenação que é o passo que controla este mecanismo. Neste caso, a desidrogenação do grupo álcool não está dada sobre a superfície, mas sim através do ataque dos grupos M-OH, como será mostrado na figura 18.

Figura 18. Mecanismo de reação proposto para oxidação no meio básico.

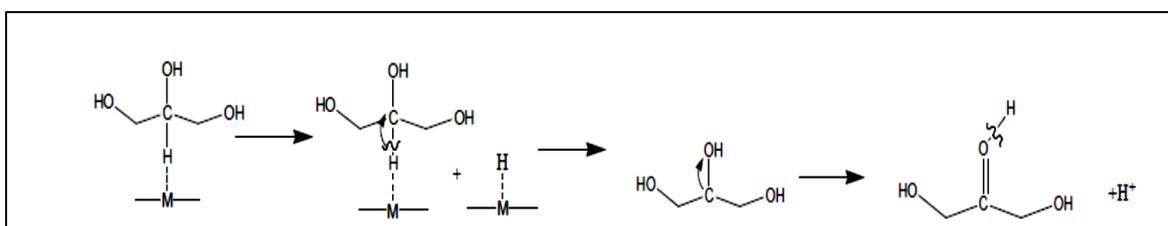


Fonte: Adaptada de Aguirre, 2010.

A desidrogenação do álcool e a redução do oxigênio pode se dar em sítios diferentes, onde o catalisador atuará como um pequeno circuito, que permitirá que os elétrons sejam transferidos através do metal e os prótons através da superfície.

Finalmente, para a formação de cetonas, o mecanismo pode começar por uma clivagem homolítica da ligação C-H (Carbono do grupo alcoólico secundário), formando radicais, ou por um rompimento heterolítico formando um par ácido-base, gerando uma espécie M-H, que reage com o oxigênio para formar um grupo M-OH, e posteriormente H₂O, onde o carbânion adsorvido ao sítio ativo transfere sua carga para formar uma ligação dupla com o oxigênio do grupo hidroxila e assim liberar outro hidrogênio (HABER, 2002), como está mostrado na figura 19.

Figura 19. Mecanismo proposto para a formação de cetonas



Fonte: Adaptada de Aguirre, 2010.

De forma geral, podemos dizer que a oxidação preferencial dos álcoois primários conduz à formação de gliceraldeído, ácido glicérico e ácido hidroxipirúvico, e a oxidação do álcool secundário conduz à formação de di-hidroxiacetona. A oxidação combinada dos álcoois primário e secundário leva à formação de ácidos mesoxálico, tartônico etc. Produtos como o ácido oxálico, o ácido glicólico e o ácido fórmico, são obtidos pela quebra da ligação carbono-carbono. Todos esses produtos de oxidação têm maior valor agregado que o glicerol (MOTA, 2011).

A grande importância de se obter todos estes produtos é que cada um deles é amplamente usado na indústria de alimentos como aditivos e como agentes de processamento. Eles são adicionados para controlar a alcalinidade de muitos produtos, podendo agir como tampões ou simplesmente como agentes neutralizantes.

2.5.2.2 Aplicações dos diferentes produtos obtidos pela oxidação do glicerol.

✓ DI-HIDROXIACETONA (DHA)

Entre todos os compostos obtidos por oxidações catalíticas, a di-hidroxiacetona é considerada um dos produtos mais interessantes, devido a sua aplicação em produtos cosméticos, e como agente seguro na coloração da pele (“bronzeadores”); também é usado na produção de polímeros. A di-hidroxiacetona é um monossacarídeo pertencente ao grupo das cetonas. Sua fórmula química é $C_3H_6O_3$, e seu aspecto físico é um pó de coloração branca.

Segundo Pagliaro et al., em reações de oxidações eletrocatalíticas do glicerol, é observado que em um menor tempo de reação, há formação seletiva da DHA, mas com maiores tempos de oxidação, ocorre a formação do ácido hidroxipirúvico (HPA). (BENJAMIN, 2013)

✓ Ácido Glicérico (AG)

O ácido glicérico ou 2,3-di-hidroxiopropanoico, não possui nenhuma aplicação comercial no momento; no entanto, é um importante intermediário para produtos de oxidação, como o ácido tartônico (TA), o ácido mesoxálico ou ácido hidroximalônico (AM) (Mota, 2009).

O ácido glicérico é conhecido como ácido de açúcar natural de três carbonos, sendo o ácido aldônico decorrente da oxidação do gliceraldeído. Este ácido é usado em solventes e também é um intermediário bioquímico na glicose (BENJAMIN, 2013).

✓ **Ácido tartônico (TA)**

Ácido tartônico ou ácido hidroximalônico é utilizado como produto farmacêutico no tratamento da osteoporose e obesidade; também é usado como polímero ou emulsificante biodegradável. Além disso, o ácido tartônico é um agente de proteção anti-corrosiva, utilizado em caldeiras de altas aplicações de temperatura em que o vapor tem que ser verificado. O ácido tartônico também é utilizado como um absorvedor de oxigênio na indústria alimentar. Estes tipos de ácido são conhecidos a mais de 40 anos na dermatologia como o principal agente de descamação (peeling) e emoliente de pele. (BENJAMIN, 2013; NARDIN, 1999)

O ácido tartônico tem um valor muito custoso. Assim, suas aplicações são cada vez mais limitadas, como para uso medicinal. No entanto, pode-se afirmar que o ácido tartônico teria um mercado significativo potencial se pudesse ser produzido a custos muito baixos. (BENJAMIN, 2013).

✓ **Ácido Glicólico**

O ácido glicólico pertence à família dos ácidos alfa hidróxidos (AHA). São encontrados em componentes naturais, sobretudo em açúcares e frutas, sendo sintetizado no laboratório. Estes ácidos são encontrados entre os 20 ácidos alfa hidróxidos (AHA) que existem.

O ácido glicólico que é formado a partir do glicerol via C-C é usado largamente na cosmética e dermatologia, permitindo uma exfoliação mais suave e profunda da pele. Ele diminui a hiperpigmentação, rugas e cicatrizes de acne. Isto se deve ao fato de que este ácido só contém dois átomos de carbono, permitindo a entrada do mesmo mais rápido na pele (MICHALUN, 2011).

✓ **Ácido oxálico**

O ácido oxálico foi descoberto em 1976 por Carl Wilhelm no processo de oxidação do açúcar. É um ácido orgânico saturado de cadeia normal relativamente forte. Sua fórmula química molecular é $C_2H_2O_4$. Embora seja um ácido dicarboxílico tóxico, é encontrado nas plantas, e são muito úteis a níveis industriais, já que é um bom removedor de manchas e ferrugem, sendo usado em várias preparações

comerciais de limpezas; também é usado como padrão alcalimetrias e maganimetrias para a determinação quantitativa do cálcio como oxalato, e como agentes fixos para as tintas (ANTONIO, 2002).

✓ **Ácido acético**

Tal como é conhecido, este ácido é o ingrediente principal do vinagre, usado como condimento e conservante de alimentos. É usado em grande número de sínteses orgânicas.

Para uso industrial e em laboratórios, é comercializado na forma de ácido acético glacial, chamado assim porque em dias frios se solidifica com aspecto de gelo. Também tem aplicações na indústria intimamente ligada a ésteres. Em apicultura, é utilizado no controle de larvas; na medicina, usado como tinta na colposcopia para detectar a infecção com o vírus do papiloma humano. (ANTONIO, 2002).

O ácido acético concentrado obteve significância técnica importante, até que cientistas da época conseguiram obter ácido acético a partir do acetileno e do acetaldeído oxidado (ANTONIO, 2002).

✓ **Ácido láctico**

O ácido láctico conhecido por ácido α -hidroxipropionico ou ácido 2- hidroxipropanoico é um ácido carboxílico alifático de fórmula molecular $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{OH})\text{-COOH}$. Este ácido é empregado na neutralização da cal, no curtimento de couros, como antisséptico em medicina, como conservante e acidificante na indústria alimentar e como componente de fermento químico. (ANTONIO, 2002).

Cada um destes produtos é encontrado no mercado em forma limitada, posto que os processos usados para obter cada um deles são custosos e contaminantes. Existe a necessidade de investigar novos processos de produção a partir do glicerol usando oxidantes limpos como oxigênio molecular, água oxigenada ou inclusive o ar.

Estes processos utilizam derivados de metais como catalisadores heterogêneos, havendo apenas poucos exemplos de estudos em meio homogêneo.

Um estudo com diferentes compostos metálicos revela que catalisadores de platina suportados em carbono ativado são efetivos para oxidação da hidroxila primária, permitindo obter gliceraldeído em quantidade de 55% de seletividade e

90% de conversão em catalisadores de Pt/C; para a DHA a seletividade é muito baixa, apenas 12% (ARNO BEHR, 2007).

Outro composto metálico usado foi o paládio, que demonstrou que o ácido glicérico pode ser obtido em 77% de seletividade e 90% de conversão de glicerol. Outros produtos da reação são a DHA, o ácido tartônico e o ácido oxálico, indicando que ocorre alguma clivagem da ligação C-C nas condições reacionais (MOTA, 2009).

Segundo Besson e Gallezot, catalisadores de Pd e Pt suportados estão entre os mais ativos para a oxidação de álcoois e polióis (BESSON; GALLEZOT, 2000), enquanto outros metais sofrem desativação pelo oxigênio mais rapidamente (GALLEZOT, 1992) dispersos em solução aquosa do glicerol em presença de oxigênio molecular em temperaturas que variam tipicamente entre 50 °C e 100 °C.

Hutchings e colaboradores relataram a oxidação do glicerol com água oxigenada, na presença de metalossilicatos contendo titânio, vanádio e ferro na estrutura porosa. O produto principal, independentemente do grau de conversão, foi o ácido fórmico. Mostrando que estes catalisadores são muito ativos para oxidação do glicerol, levando a produtos de clivagem da ligação C-C (MOTA, 2009).

Estes processos, dependendo das condições na reação (pH, temperatura, substrato com respeito ao metal empregado), podem ajudar no caminho da reação a ser dirigido até a oxidação de grupos primários ou ao grupo da hidroxila secundária.

Outro estudo mostra a oxidação moderada do glicerol à di-hidroxiacetona DHA, sob as condições de reação homogênea, onde foi usado um sistema catalítico homogêneo constituído pelo complexo trietanolamina de cobre (II), onde a aplicação da H_2O_2 como oxidante, foi vantajosa em termos de seletividade e eficiência oxidativa (BÖHMER, 2012).

Prasanna Pullanikat e colaboradores 2013 trabalharam a conversão direta do glicerol em ácido fórmico. Neste trabalho eles usaram o complexo tridentado NHC-amidato-alcóxido Pd (II) e desenvolveram um método catalítico para a oxidação do glicerol na clivagem das ligações C-C permitindo a degradação exclusiva do glicerol para ácido fórmico e CO_2 . Demonstrando com sucesso, um método para produzir ácido fórmico como único produto via clivagem das ligações carbono-carbono usando como agente oxidante peróxido de hidrogênio.

Como se pode observar o glicerol pode ser oxidado usando diferentes vias catalíticas. Neste trabalho será apresentado cada um destes procedimentos, dando maior atenção às reações via catálises homogêneas.

METODOLOGIA

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Considerações iniciais.

Os experimentos de síntese e reação dos catalisadores, juntamente com as reações de oxidação do glicerol estudadas neste trabalho, foram realizados no laboratório do Grupo de Catálise e Reatividade Química do Instituto de Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas (GCaR/IQB/UFAL).

3.2 Materiais

3.2.1 Reagentes e equipamentos utilizados.

Na tabela 4 são mostrados os reagentes e solventes utilizados com seus respectivos fornecedores.

Tabela 4 Reagentes utilizados e Fornecedores.

Reagentes	Fornecedora
Anilina sem substituição	Nuclear
2- metil anilina	Aldrich
2,6 dimetilanilina	Aldrich
2,4,6 trimetil anilina	Aldrich
2,4-pentanodiona	Aldrich
Acido clorídrico	Quimex
Acido p-toluenosulfônico	Vetec
Benzeno	Nuclear
Éter de petróleo	Nuclear
Carbonato de sódio (Na ₂ CO ₃)	Merck
Diclorometano	Nuclear
Metanol	Dinâmica
Glicerol (C ₃ H ₈ O)	Sigma-Aldrich
Hidróxido de Sódio (NaOH)	Dinâmica
Ácido fosfórico (p/Hplc)	Vetec

Fonte: Adaptada por autora desta dissertação 2014

3.2.2 Equipamentos

A Tabela 5 apresenta os diferentes equipamentos utilizados neste trabalho.

Tabela 4. Equipamentos Analíticos empregados para realizar as caracterizações dos ligantes, complexos e quantificações das reações de oxidação.

Analise	Equipamento	Origem
HPLC	Cromatógrafo Varian-356 LC-Refractive Index detector	GCAR/UFAL – Laboratório de Catálise e Reatividade Química
TGA	Shimadzu TGA-50	GCAR/UFAL – Laboratório de Catálise e Reatividade Química
IV	Espectrofotômetro de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) modelo Varian 660 IR	GCAR/UFAL – Laboratório de Catálise e Reatividade Química
RMN	Ressonância Magnética Nuclear Bruker de 400 Hz	Laboratório de RMN UFAL

Fonte: autora desta dissertação 2014.

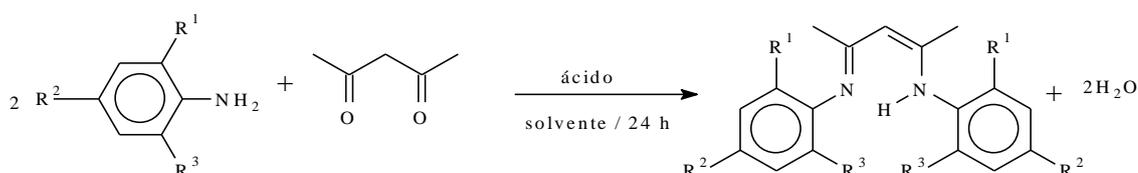
Metodologia

A metodologia experimental foi dividida em três partes: síntese dos ligantes, preparação dos catalisadores e reações de oxidação do Glicerol.

3.3 Sínteses dos ligantes.

Neste projeto, para a síntese de cada ligante, utilizou-se, respectivamente, a anilina, a 2-metil-anilina, 2,6-dimetilanilina, 2,6-isopropilanilina, 2,4,6-trimetilanilinas, além da 2,4-pentanodiona, ácido clorídrico ou ácido *p*-toluenossulfônico, conforme mostrado na figura 20.

Figura 20 Metodologia para a síntese dos ligantes imino-amino.



Na tabela 6, são mostrados os padrões de substituição dos ligantes a serem sintetizados.

Tabela 5. Padrões de substituição dos ligantes propostos.

	L1	L2	L3	L4	L5	L6
R1	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	OMe	lpr
R2	H	H	H	CH ₃	H	H
R3	H	H	CH ₃	CH ₃	H	lpr

Fonte Adaptada: Autor desta dissertação 2014

Para dar início às sínteses dos ligantes, foi necessário realizar uma série de etapas: purificação das anilinas, desidratação do ácido *p*-toluenossulfônico.

3.3.1 Purificação das anilinas

Inicialmente, na etapa de purificação dos reagentes, utilizou-se o método da destilação, por meio do aquecimento e condensação, visando obter um reagente mais puro para dar início à síntese dos ligantes. As anilinas foram destiladas sob pressão reduzida.

3.3.2 Desidratação do ácido *p*-toluenossulfônico

O ácido *p*-toluenossulfônico obtido comercialmente possui uma molécula de água de hidratação. Assim, para uma maior eficiência deste composto como ácido, ele deve passar por um processo de desidratação, por destilação azeotrópica do ácido com benzeno. Para a desidratação do ácido *p*-toluenossulfônico é usado um balão de uma boca, de capacidade de 250 mL, onde foram adicionados 10,0 g (52,6 mmol) de ácido *p*-toluenossulfônico e 125 mL de benzeno. Acoplou-se ao balão um *Dean-Stark* e acima deste, um condensador de refluxo. A solução é mantida em temperatura de refluxo. Na destilação, quando o benzeno atinge seu ponto de ebulição, leva a água presente no ácido, devido ao azeótropo formado, acumulando o solvente no *Dean-Stark* e, conforme a desidratação evolui, formam-se duas fases, permitindo o acompanhamento da eficiência do procedimento. O refluxo é mantido até atingir uma desidratação em torno de 80%.

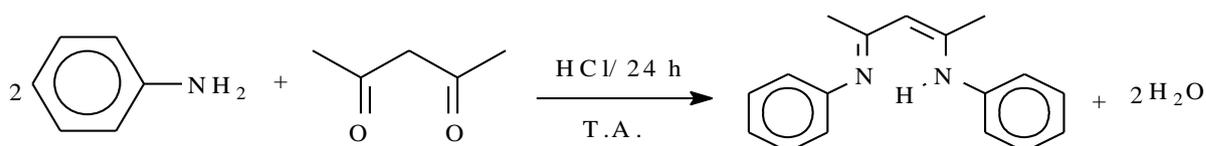
3.3.3 Síntese do ligante 2-(fenil) amino-4-(fenil) imino-2-penteno (L1)

O procedimento de síntese empregado foi proposto por Tang e colaboradores, em 2006 (TANG, 2006).

Em um balão de 250 mL, foram adicionados 10,25 mL (100 mmol) de 2,4-pentanediona e 18 mL (197 mmol) de anilina, sob agitação magnética. Essa mistura foi resfriada em um banho de gelo, seguida da adição lenta de 8,3 mL de ácido clorídrico (HCl) concentrado, com auxílio de um funil de adição. Após o término da adição do ácido, o banho de gelo foi removido e a solução atingiu a temperatura ambiente. A mistura reacional permaneceu sob agitação à temperatura ambiente por 24 horas. Transcorrido este tempo, observou-se a formação de um precipitado amarelo. A mistura reacional foi filtrada e lavada com éter de petróleo. Adicionou-se 10,6g de Na₂CO₃ (100 mmol) em 70 mL de água destilada para a neutralização do ligante e mais 40 mL de diclorometano (CH₂Cl₂). Após total dissolução do sólido, a mistura foi transferida para um funil de separação. A fase orgânica foi coletada e a aquosa extraída três vezes com diclorometano (3x10 mL). As fases orgânicas foram combinadas e o solvente evaporado em evaporador rotatório. Ao óleo obtido, foi adicionado metanol para a precipitação do ligante. O sólido obtido, após a precipitação, foi filtrado e lavado com metanol.

A seguir, foi dissolvido em quantidade mínima de diclorometano e precipitado novamente pela adição de metanol. Seguiu-se mais uma etapa de filtração e lavagem com metanol. O ligante obtido foi seco, sob vácuo, até massa constante. Obteve-se 11,5g (46,1mmol) do ligante com 46% de rendimento. A rota de síntese é ilustrada na figura 21.

Figura 21 Reação de preparação do ligante 2-(fenil)amino-4-(fenil)imino-2-penteno.



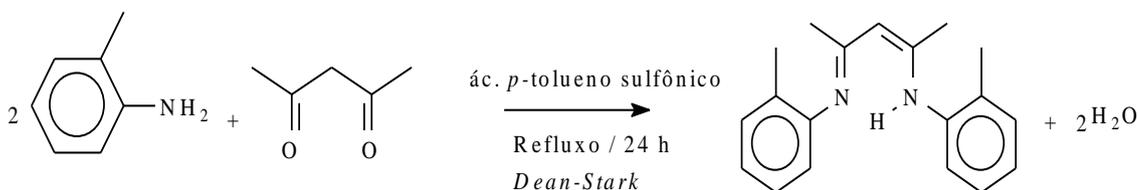
3.3.4 Síntese do ligante 2-(2-metilfenil)amino-4-(2-metilfenil)imino-2-penteno (L2)

A metodologia utilizada foi proposta por Budzelaar e colaboradores (BUDZELAAR,1998).

Em um balão de 250 mL, foram adicionados 1,8 mL (17,6 mmol) de 2,4 pentanodiona e 2,98 g (17,3 mmol) de ácido *p*-toluenossulfônico e 150 mL de benzeno. Acoplou-se ao balão um *Dean-Stark* e, acima deste, um condensador de refluxo. Em seguida, adicionou-se 4,5 mL (41,6 mmol) de 2-metil anilina e a solução foi refluxada por 24h. Após este tempo, a mistura foi neutralizada, adicionando-se 1,84 g de Na₂CO₃ em 80 mL de água para a neutralização, e 60 mL de diclorometano. Após a neutralização, transferiu-se a solução do ligante para um funil de separação. A fase orgânica foi coletada e a fase aquosa foi extraída com 3 alíquotas de 10 mL de diclorometano. As frações contendo a fase orgânica foram combinadas e o solvente removido com auxílio de evaporador rotatório, obtendo-se um material de aspecto oleoso ao fim da operação. Adicionou-se, ao óleo obtido, metanol como agente de precipitação, sendo a solução acondicionada em freezer por 12 horas.

Após este tempo, o ligante foi filtrado, e lavado com metanol. O sólido obtido foi dissolvido, à quente, em metanol e precipitado novamente, repetindo as etapas de filtração e lavagem do sólido obtido. O ligante obtido foi seco, sob vácuo, até massa constante. Obteve-se 10,7g (38,5 mmol) do ligante com 38% de rendimento. A rota de síntese é ilustrada na figura 22.

Figura 22 Reação de preparação do ligante 2-(2-metilfenil)amino-4-(2-metilfenil)imino-2-penteno.



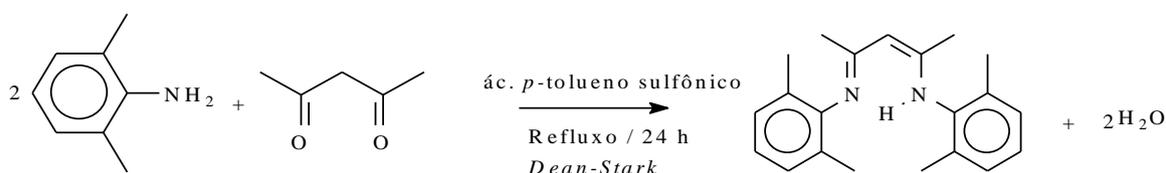
3.3.5 Síntese do ligante 2-(2,6-dimetilfenil)amino-4-(2,6-dimetilfenil)imino-2-penteno (L3)

A metodologia utilizada foi proposta por Budzelaar e colaboradores (BUDZELAAR,1998).

Em um balão de 250 mL, foram adicionados 4,4 mL (42,8 mmol) de 2,4-pentanodiona, 8,1455g (42,8 mmol) de ácido *p*-toluenosulfônico e 100 mL de benzeno. Acoplou-se ao balão um *Dean-Stark* e, acima deste, um condensador de refluxo. Em seguida, adicionou-se 11,1 mL (89,9 mmol) de 2,6-dimetilanilina e a solução foi refluxada por 24h. Após este tempo, a mistura foi neutralizada, adicionando-se 4,53 g (42,8 mmol) de Na₂CO₃ em 80 mL de água para a neutralização, e 60 mL de éter etílico (C₄H₁₀O). Após a neutralização, transferiu-se a solução do ligante para um funil de separação. A fase orgânica foi coletada e a fase aquosa foi extraída com 2 alíquotas de 10 mL de éter etílico . As frações contendo a fase orgânica foram combinadas e o solvente removido com auxílio de evaporador rotatório, obtendo-se um material de aspecto oleoso ao fim da operação. Adicionou-se, ao óleo obtido, metanol como agente de precipitação, sendo a solução acondicionada em freezer por 12 horas.

Após este tempo, o ligante foi filtrado, e lavado com metanol. O sólido obtido foi dissolvido, à quente, em metanol e precipitado novamente, repetindo as etapas de filtração e lavagem do sólido obtido. O ligante obtido foi seco, sob vácuo, até massa constante. Obteve-se 9,1g (30 mmol) do ligante com 70% de rendimento. A rota de síntese é ilustrada na figura 23.

Figura 23. Reação de preparação do ligante 2-(2,6-dimetilfenil)amino-4-(2,6-dimetilfenil)imino-2-penteno



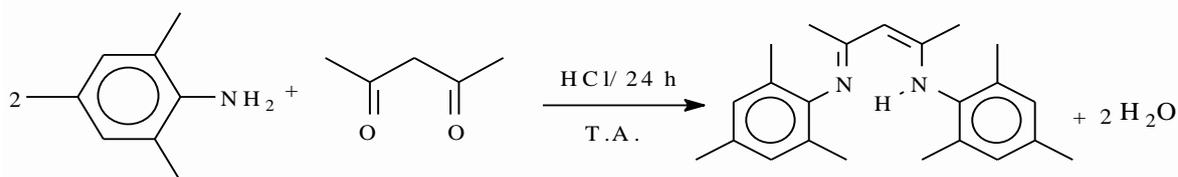
3.3.6 Síntese do ligante 2-(2,4,6-trimetilfenil)amino-4-(2,4,6-trimetilfenil)imino-2-penteno (L4)

O procedimento de sínteses empregado foi proposto por Tang e colaboradores, em 2006 (TANG, 2006).

Em um balão de 250 mL, foram adicionados 4,4 mL (42,8 mmol) de 2,4-pentanodiona e 12,6 mL (89,9 mmol) de 2,4,6-trimetilanilina sob agitação magnética. Essa mistura foi resfriada em um banho de gelo, seguida da adição lenta de 3,5 mL (42,8 mmol) de ácido clorídrico (HCl) concentrado, com auxílio de um funil de adição. Após o término da adição do ácido, o banho de gelo foi removido e a solução atingiu a temperatura ambiente. A mistura reacional permaneceu sob agitação à temperatura ambiente por 24 horas. Transcorrido este tempo, observou-se a formação de um precipitado branco. A mistura reacional foi filtrada e lavada com éter de petróleo. Adicionou-se 4,53 g de Na₂CO₃ (42,8 mmol) em 60 mL de água destilada para a neutralização do ligante, e acrescentou-se 50 mL de diclorometano (CH₂Cl₂), observando-se a formação de um líquido avermelhado. Após total dissolução do sólido, a mistura foi transferida para um funil de separação. A fase orgânica foi coletada e a aquosa extraída três vezes com diclorometano (3 x 15 mL). As fases orgânicas foram combinadas e o solvente evaporado em evaporador rotatório. Ao óleo obtido, foi adicionado metanol para a precipitação do ligante. O sólido obtido após a precipitação foi filtrado e lavado com metanol.

A seguir, foi dissolvido em quantidade mínima de diclorometano e precipitado novamente pela adição de metanol. Seguiu-se mais uma etapa de filtração e lavagem com metanol. O ligante obtido foi seco, sob vácuo, até massa constante. Obtiveram-se 1,95 g (5,8 mmol) do ligante com 13 % de rendimento. A rota de síntese é ilustrada na figura 24.

Figura 24. Reação de preparação do ligante 2-(2,4,6-trimetilfenil)amino-4-(2,4,6-trimetilfenil)imino-2-penteno.



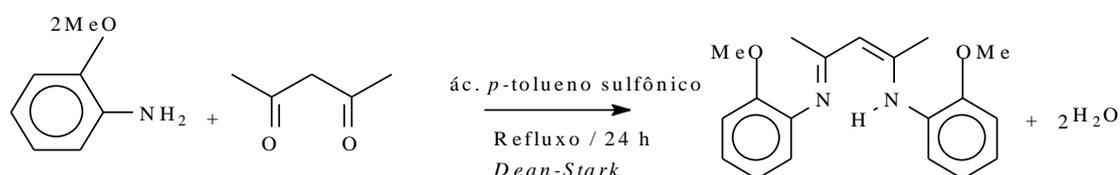
3.3.7 Síntese do ligante 2-(2-metoxifenil)amino-4-(2-metoxifenil) imino-2-penteno (L5)

A metodologia utilizada foi proposta por Budzelaar e colaboradores (BUDZELAAR,1998).

Em um balão de 250 mL, foram adicionados 3,5 mL (34 mmol) de 2,4 pentanodiona e 5,9 g (34 mmol) de ácido *p*-toluenosulfônico e 150 mL de benzeno. Acoplou-se ao balão um *Dean-Stark* e, acima deste, um condensador de refluxo. Acrescentou-se 8,8 g (71 mmol) de 2-metoxianilina. A solução foi aquecida até a temperatura de refluxo e mantida nessa condição por 24h. Transcorrido este tempo, o benzeno foi removido à pressão reduzida.

O sólido residual foi neutralizado pela adição de 60 mL de Na₂CO₃, dissolvidos em 80 mL de água destilada e 60 mL de diclorometano. A suspensão foi agitada até a completa dissolução do sólido. Transferiu-se a mistura para um funil de separação. A fase orgânica foi coletada e a fase aquosa foi extraída com duas alíquotas de 10 mL de diclorometano. As fases orgânicas foram combinadas e o solvente evaporado em rota-evaporador, obtendo-se um óleo viscoso. Adicionou-se metanol, ocorrendo imediata cristalização do ligante. O ligante foi filtrado e lavado com metanol. O sólido obtido foi dissolvido em quantidade mínima de diclorometano, seguido da adição de metanol para nova cristalização. Repetiram-se as etapas de filtração e lavagem do ligante. O sólido foi seco, sob vácuo, até massa constante. Obteve-se um rendimento de 18%. A rota de síntese é ilustrada na figura 25.

Figura 25. Reação de preparação do ligante 2-(2-metoxifenil)amino-4-(2-metoxifenil) imino-2-penteno.



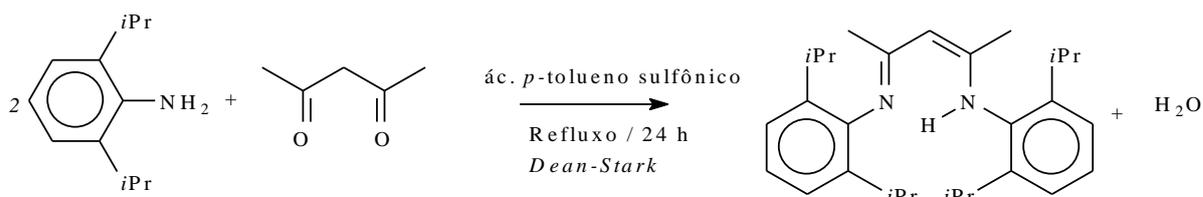
3.3.8 Síntese do ligante 2-(2,6-diisopropilfenil)amino-4-(2,6-diisopropil fenil) imino-2-penteno (L6)

A metodologia utilizada foi proposta por Budzelaar e colaboradores (BUDZELAAR,1998).

Em um balão de 250 mL, foram adicionados 1,6 mL (15 mmol) de 2,4 pentanodiona e 2,5 g (15 mmol) de ácido *p*-toluenosulfônico e 150 mL de benzeno. Acoplou-se ao balão um *Dean-Stark* e, acima deste, um condensador de refluxo. Acrescentou-se 7,4 mL (39,5 mmol) de 2,6-diisopropilanilina. A solução foi aquecida até a temperatura de refluxo e mantida nessa condição por 24h.

Transcorrido este tempo, o benzeno foi removido à pressão reduzida. O sólido residual foi neutralizado pela adição de 1,6 g (15 mmol) de Na₂CO₃, dissolvidos em 80 mL de água destilada e 60 mL de diclorometano. A suspensão foi agitada até a completa dissolução do sólido. Transferiu-se a mistura para um funil de separação. A fase orgânica foi coletada e a fase aquosa foi extraída com duas alíquotas de 10 mL de diclorometano. As fases orgânicas foram combinadas e o solvente evaporado em rota-evaporador, obtendo-se um óleo viscoso. Adicionou-se metanol, ocorrendo imediata cristalização do ligante. O ligante foi filtrado e lavado com metanol. O sólido obtido foi dissolvido em quantidade mínima de diclorometano, seguido da adição de metanol para nova cristalização. Repetiram-se as etapas de filtração e lavagem do ligante. O sólido foi seco, sob vácuo, até massa constante. Obteve-se 1,9 g (4,589mmol) do ligante com 30 % de rendimento. Depois de ter todos os ligantes preparados, a próxima etapa foi a preparação dos catalisadores de paládio. A rota de síntese é ilustrada na figura 26.

Figura 26. Reação de preparação do ligante 2-(2,6-diisopropilfenil)amino-4-(2,6-diisopropil fenil)imino-2-penteno.



3.4. Preparação dos catalisadores.

Os catalisadores bidentados de paládio, empregados para realizar as reações de oxidação do glicerol foram sintetizados no laboratório conforme os procedimentos descritos na literatura por Alen Hazovic e Datong Song, que adotaram o processo experimental para a síntese do complexo $[\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{nacnac})(\text{Oac})]$, base para a preparação dos demais complexos (HADZOVIC, 2008). A Figura 27 mostra esta metodologia.

Figura 27. Metodologia para a síntese dos complexos imino-amino de paládio.

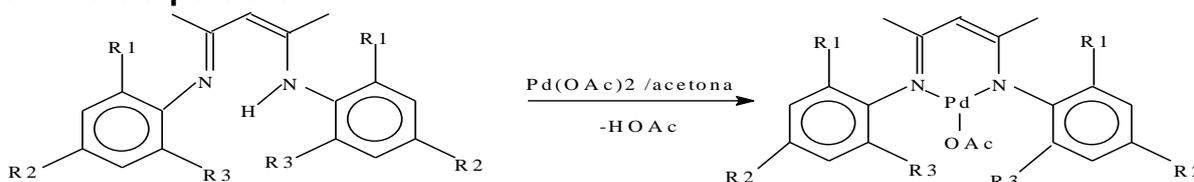


Tabela 6. Padrões de substituição para os complexos.

	C1	C2	C3	C4	C5	C6
R1	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	OMe	ipr
R2	H	H	H	CH ₃	H	H
R3	H	H	CH ₃	CH ₃	H	ipr

Fonte Adaptada: Autor desta dissertação 2014

3.4.1 Sínteses dos complexos de paládio

3.4.1.1 Secagem da Acetona empregada na síntese.

A acetona, produto comercial, possui elevado percentual de água em sua composição, podendo inferir prejudicialmente na síntese dos complexos de Paládio. Para a secagem da acetona, é utilizado sulfato de cálcio (CaSO_4), que também sofre processo de secagem. A seguir, na Figura 28, está mostrada a reação da desidratação de CaSO_4 .

Figura 28 Desidratação do sulfato de cálcio por aquecimento.



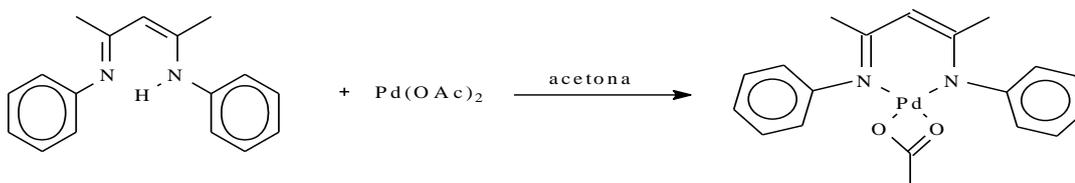
3.4.1.2 Procedimento experimental para secagem da acetona.

Em um balão de duas bocas, vazio, de 500 mL, faz-se um purga. Posteriormente, transfere-se o CaSO_4 (já desidratado) para o balão, acompanhado de 300mL de acetona ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$). Mantêm-se sob agitação por 24 horas. Em seguida, fez-se a transferência da acetona sob atmosfera inerte, com auxílio de uma cânula. Por fim, a acetona foi destilada para se efetuar a síntese do complexo de paládio.

3.4.2 Síntese do complexo $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_5 \text{ nacnac})(\text{OAc})]$ (C1)

Em um balão de Shlenk de 250 mL, depositou-se 0,360g (1,6 mmol) de acetato de paládio ($\text{Pd}(\text{OAc})_2$) e em um outro balão igual, depositou-se 0,405g (1,6 mmol) do ligante 2-(fenil)amino-4-(fenil)imino-2-penteno. Ambos os balões encontram-se sob atmosfera inerte de argônio. No balão com ($\text{Pd}(\text{OAc})_2$), adiciona-se 20 mL de acetona e no balão com o ligante, adiciona-se 80 mL de acetona. Em seguida, misturou-se as duas soluções submetendo-as à agitação por 48h. Depois de 2h, a solução adquiriu uma coloração vermelho escuro. Ao final das 48h, foi seco totalmente sob vácuo. Obteve-se ao final do processo 0,290g (0,7mmol) do complexo com 44% de rendimento. A figura 29 apresenta a rota de síntese para a obtenção deste complexo.

Figura 29. Reação de preparação do complexo $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_5 \text{ nacnac})(\text{OAc})]$ (C1)

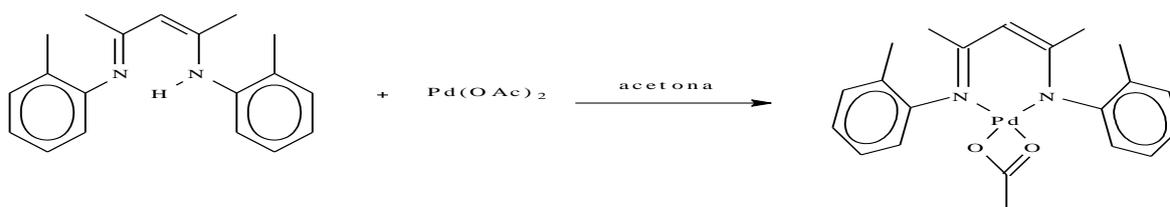


3.4.3 Síntese do complexo $[\text{Pd}(2\text{-(metil)C}_6\text{H}_3 \text{ nacnac})(\text{OAc})]$ (C2)

Em um balão de Shlenk de 250 mL, depositou-se 0,225g (1mmol) de acetato de paládio ($\text{Pd}(\text{OAc})_2$) e em um outro balão igual, depositou-se 0,278g (1mmol) do ligante 2-(2-metilfenil)amino-4-(2-metilfenil)imino-2-penteno. Ambos os balões encontram-se sob atmosfera inerte de argônio. No balão com ($\text{Pd}(\text{OAc})_2$), adiciona-se 20 mL de acetona e no balão com o ligante, adiciona-se 80mL de acetona. Em seguida, misturou-se as duas soluções submetendo-as à agitação por 48h. Depois

de 1h, a solução adquiriu uma coloração vermelho escuro. Ao final das 48h, foi seco totalmente sob vácuo. Obteve-se ao final do processo 0,082g(0,18mmol) do complexo com 18% de rendimento. A figura 30 apresenta a rota de síntese para a obtenção deste complexo.

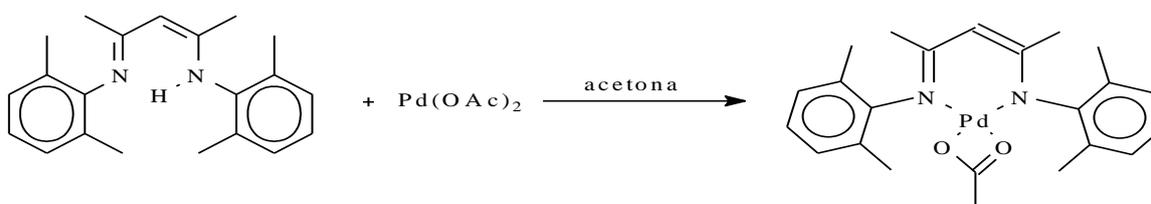
Figura 30. Reação de preparação do complexo [Pd(2-(metil)C₆H₃ nacnac(OAc))].



3.4.4 Síntese do complexo [Pd(2,6-(dimetil)C₆H₃ nacnac)(OAc)] C3

Em um balão de Shlenk de 250 mL, depositou-se 0,225g (1mmol) de acetato de paládio (Pd(OAc)₂) e em um outro balão igual, depositou-se 0,306g (1mmol) do ligante 2-(2,6-dimetilfenil)amino-4-(2,6-dimetilfenil)imino-2-penteno. Ambos os balões encontram-se sob atmosfera inerte de argônio. No balão com (Pd(OAc)₂), adiciona-se 20 mL de acetona e no balão com o ligante, adiciona-se 80 mL de acetona. Em seguida, misturou-se as duas soluções submetendo-as à agitação por 48h. Depois de 30min, a solução adquiriu uma coloração vermelho escuro. Ao final das 48h, foi seco totalmente sob vácuo. Obteve-se ao final do processo 0,428g(0,9mmol) do complexo com 91% de rendimento. A figura 31 apresenta a rota de síntese para a obtenção deste complexo.

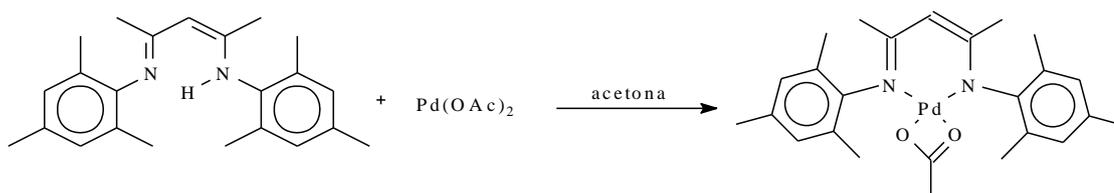
Figura 31. Reação de preparação do complexo [Pd(2,6-(dimetil)C₆H₃ nacnac)(OAc)]



3.4.5 Síntese do complexo [Pd(2,4,6-(trimetil)C₆H₃ nacnac)(OAc)] C4

Em um balão de Shlenk de 250 mL, depositou-se 0,2250g (1 mmol) de acetato de paládio (Pd(OAc)₂) e em um outro balão igual, depositou-se 0,334g (1 mmol) do ligante 2-(2,4,6-trimetilfenil)amino-4-(2,4,6-trimetilfenil)imino-2-penteno. Ambos os balões encontram-se sob atmosfera inerte de argônio. No balão com (Pd(OAc)₂), adiciona-se 20 mL de acetona e no balão com o ligante, adiciona-se 80 mL de acetona. Em seguida, misturou-se as duas soluções submetendo-as à agitação por 48h. Depois de alguns minutos (≈ 10 min), a solução adquiriu uma coloração vermelho escuro. Ao final das 48h, foi seco totalmente sob vácuo. Obteve-se ao final do processo 0,295g(0,6mmol) do complexo com 59% de rendimento. A figura 32 apresenta a rota de síntese para a obtenção deste complexo.

Figura 32. Reação de preparação do complexo [Pd(2,4,6-(trimetil)C₆H₃ nacnac)(OAc)].

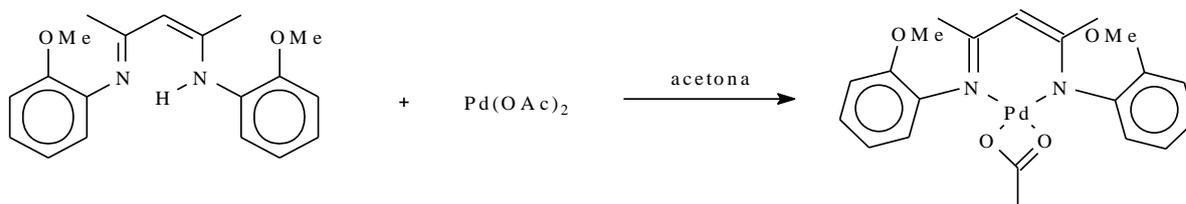


3.4.6 Síntese do complexo [Pd(2-(OMe)C₆H₃ nacnac)(OAc)] C5

Em um balão de Shlenk de 250 mL, depositou-se 0,225 g (1mmol) de acetato de paládio (Pd(OAc)₂) e em um outro balão igual, depositou-se 0,310g (1mmol) do ligante 2-(2-metóxfenil)amino-4-(2-metóxfenil)imino-2-penteno. Ambos os balões encontram-se sob atmosfera inerte de argônio. No balão com (Pd(OAc)₂), adiciona-se 20 mL de acetona e no balão com o ligante, adiciona-se 80 mL de acetona.

Em seguida, misturou-se as duas soluções submetendo-as à agitação por 48h. Depois de 2,5h, a solução adquiriu uma coloração vermelho escuro. Ao final das 48h, foi seco totalmente sob vácuo. A figura 33 apresenta a rota de síntese para a obtenção deste complexo.

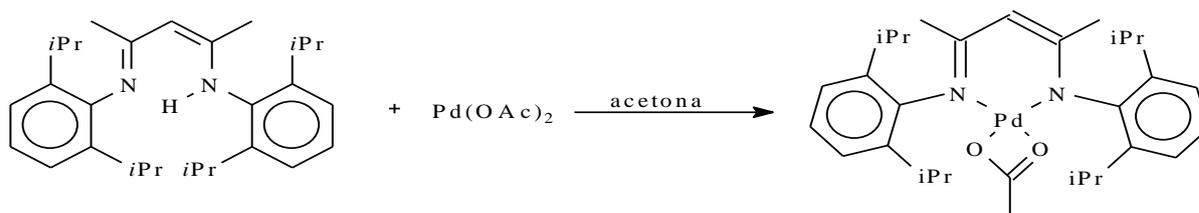
Figura 33. Reação de preparação do complexo $\text{Pd}(2\text{-(OMe)}\text{C}_6\text{H}_3\text{ nacnac(OAc)})$



3.4.7 Síntese do complexo $[\text{Pd}(2,6\text{-}i\text{Pr})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{ nacnac(OAc)}]$ C6

Em um balão de Shlenk de 250 mL, depositou-se 0,225g (1mmol) de acetato de paládio (Pd(OAc)_2), e em um outro balão igual, depositou-se 0,420g (1mmol) do ligante 2-(2,6-diisopropilfenil)amino-4-(2,6-diisopropilfenil)imino-2-penteno. Ambos os balões encontram-se sob atmosfera inerte de argônio. No balão com (Pd(OAc)_2), adiciona-se 20 mL de acetona e no balão com o ligante, adiciona-se 80 mL de acetona. Em seguida, misturou-se as duas soluções, submetendo-as à agitação por 48h,. Depois de 1,5h, a solução adquiriu uma coloração vermelho escuro. Ao final das 48h, foi seco totalmente sob vácuo. Obteve-se ao final do processo 0,470 g (0,8 mmol) do complexo com 80% de rendimento. A figura 34 apresenta a rota de síntese para a obtenção deste complexo.

Figura 34. Reação de preparação do complexo $[\text{Pd}(2,6\text{-}i\text{Pr})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{ nacnac(OAc)}]$.



3.4.8 Caracterização dos complexos

Os complexos foram caracterizados utilizando as seguintes técnicas: Análise Térmica TGA, Espectroscopia Vibracional no Infravermelho, Espectroscopia na região do Ultravioleta Visível (UV-Vis) e Ressonância Magnética Nuclear (RMN).

3.4.8.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) é a técnica na qual a mudança da massa de uma substância é medida em função da temperatura, enquanto esta é submetida a

uma variação de temperatura controlada. Normalmente, com estas análises, é possível obter informações, tais como, estabilidade térmica do catalisador, composição da amostra inicial e determinação da temperatura ideal de calcinação do catalisador.

As análises termogravimétricas foram realizadas sob atmosfera de Nitrogênio, com fluxo de 20 mL/min, numa faixa de temperatura de 25-900 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. O cadinho empregado foi de alumina, o qual é ideal para uso geral em termogravimétrica. A quantidade de amostra empregada oscilou entre 4 a 8 mg. O software empregado para analisar os dados foi o TA60.

3.4.8.2 Espectrometria Vibracional no Infravermelho

Os espectros de infravermelho foram obtidos em um Espectrofotômetro de Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR), IRPrestige (SHIMADZU, 02239), usando pastilhas de KBr como agente dispersante. Inicialmente, foi realizada uma análise do KBr puro, o qual corresponde ao branco ou Background. Em seguida, a amostra foi misturada e pastilhada junto ao KBr e analisada. O software utilizado no tratamento dos dados foi o Shimadzu IR Solution 1.50.

3.4.8.3. Ressonância Magnética Nuclear

Foram preparadas amostras dos diferentes ligantes β -diimina em um tubo para RMN solubilizadas com solvente dimetilsulfóxido deuterado(DMSO). Os espectros foram obtidos em um espectrômetro de RMN Bruker operando na faixa de 400 Hz.

3.4.8.4. Espectroscopia na região do Ultravioleta Visível (UV-Vis)

Foram realizadas análises por espectroscopia na região do Ultravioleta-Visível, utilizou-se um Espectrofotômetro de marca Varian modelo Carey 50. As amostras foram preparadas usando (10 mg) dos diferentes complexos de paládio β -diimina e solubilizadas em clorofórmio (CDCl₃).

3.5 Metodologias para a reação de oxidação do glicerol

As reações de oxidação do glicerol foram realizadas em um reator de aço inox, acoplado a uma chapa aquecedora e um termopar sob agitação e controle de temperatura. Um esquema desta reação apresenta-se na Figura 35.

Foi usado o NaOH como base, em proporções molares Base/Glicerol de 1:2 até 1:4. Foram usadas pressões de oxigênio de 5 bar e temperaturas reacionais de 60°C a 200 °C.

A quantidade de complexo utilizada por reação foi de 5mg (0,0085 mmol), usando-se como solvente água deionizada 10 mL. O tempo de reação foi de 6 h e a quantidade de glicerol foi de 0,783 g (0,62 mL) por reação.

Figura35. Chapa aquecedora junto com reator inox.



Fonte Adaptada: Autor desta dissertação 2014

3.5.1 Detalhamento do processo de oxidação

Primeiramente colocou-se um banho de óleo na chapa, aquecendo-o para introduzir o reator, o mesmo irá atingir temperaturas de: 80°C, 120 °C, 150°C, 170°C e 200°C de acordo com as amostras, logo ao atingir a temperatura indicada, foi introduzido dentro do cilindro do reator 5mg (0,0085 mmol) do complexo, neste caso [Pd(2,6-(ipr)₂C₆H₃ nacnac(OAc))], acrescentando-se 0,62mL (8,5 mmol) de glicerol e NaOH como base, utilizou-se 1,36 g, adicionando-se 10 mL de água deionizada, e por último, adicionou-se nele um agitador magnético que ajudará a reação a manter-se em constante movimento durante as 6h, ajudando na homogeneização da reação. Após estes procedimentos, o cilindro é colocado dentro do reator, sendo fechado e testado com ar sintético para detectar vazamento; logo, este ar é liberado e dentro do reator é colocado oxigênio molecular à pressão de 5 bar, e agitação constante de 3 Rev /min, deixando estas reações no tempo de 6 h cada uma. Ao final deste tempo, a mistura reacional foi colocada em um frasco e levou-se para ser analisada.

Os produtos da oxidação foram analisados por HPLC para estimar a conversão em termos de *frequência de turnover* (TOF), e a distribuição dos produtos em termo de porcentagens molares.

$$TOF = \frac{\text{mols de produto}}{\text{mols de Pd} \times \text{tempo}}$$

3.5.2 Caracterização dos produtos de oxidação de glicerol por HPLC.

Os produtos obtidos da oxidação do glicerol foram analisados por Hplc. O cromatógrafo VARIAN ProStar está equipado com uma coluna de troca iônica Varian® MetaCarb H Plus 300 x7,8mm mantido a 35°C, com um detector de Índice de Refração 356-LC, um split de 20 µL. Como eluente ou fase móvel, foi utilizada uma solução H₃PO₄ 0,01 mol/L (0,2 mL/min); cada corrida cromatográfica teve 60 min. Deve ser enfatizado que cada análise foi precedida da análise de um branco (solvente).

3.5.3 Preparo da amostra para injeção no HPLC.

Para realizar a injeção das amostras obtidas nas reações de oxidação realizadas no laboratório, foi realizada uma diluição, para obter uma concentração final de 3000 µg/mL, que é o valor total permitido para ser injetado no Hplc.

Obtida a concentração inicial da amostra 0,07373 g/mL ou 7373 ppm, que é produto do glicerol usado ao início da reação e o volume total que encontra-se dentro do reator, prossegue-se ao cálculo do volume que será utilizado na preparação da amostra. A quantidade usada em cada amostra foi de (0,4068 mL ou 0,4596 g) ; esta é diluída com ácido fosfórico 0,001 mol/L para a concentração final de 3000µg/mL. Uma vez feita a amostra, esta é agitada para uma total homogeneização, e em seguida, filtrada com um filtro de 0,45 µm da Millipore, para evitar que partículas sólidas da reação entupam o sistema do Hplc.

Uma vez injetada e analisada a mostra no Hplc, foram identificados os produtos obtidos das reações de oxidação do glicerol, assim mostrado na tabela 8. Todos os produtos obtidos apresentam tempos de retenção diferentes, onde são dados em minutos, sendo mostrado na figura 36, a partir de um cromatograma com a mistura de padrões analíticos utilizados para a curva de calibração.

Tabela 8. Identificação dos produtos de oxidação por Hplc.

Tempo de retenção (min)	Composto
19,52	ÁCIDO OXÁLICO
20,65	ÁCIDO MESOXÁLICO
26,79	ÁCIDO TARTÔNICO
40,35	GLICERALDEÍDO
44,24	ACIDO GLICÓLICO
45,66	ÁCIDO LACTICO
47,71	GLICEROL
49,11	DIIDROXI-ACETONA
54,47	ÁCIDO ACETICO

Fonte: autora desta dissertação 2014.

Figura 36. Diagrama com todos os padrões da curva de calibração.

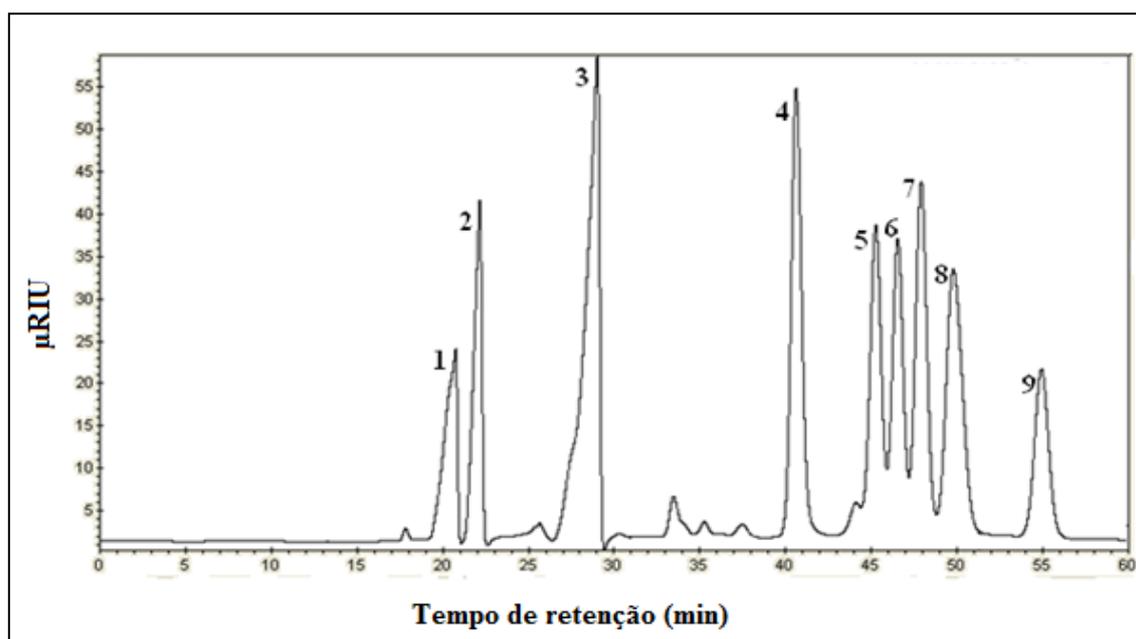


Figura 36: Cromatograma obtido para padrões analíticos 2400 ug/mL, (1) ácido oxálico, (2) ácido mesoxálico, (3) ácido tartônico, (4) gliceraldeído, (5) ácido glicólico, (6) ácido láctico, (7) glicerol, (8) dihidroxiacetona + ácido fórmico, (9) ácido acético.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos nas técnicas de caracterização realizadas, assim como a avaliação catalítica dos diferentes tipos de catalisadores.

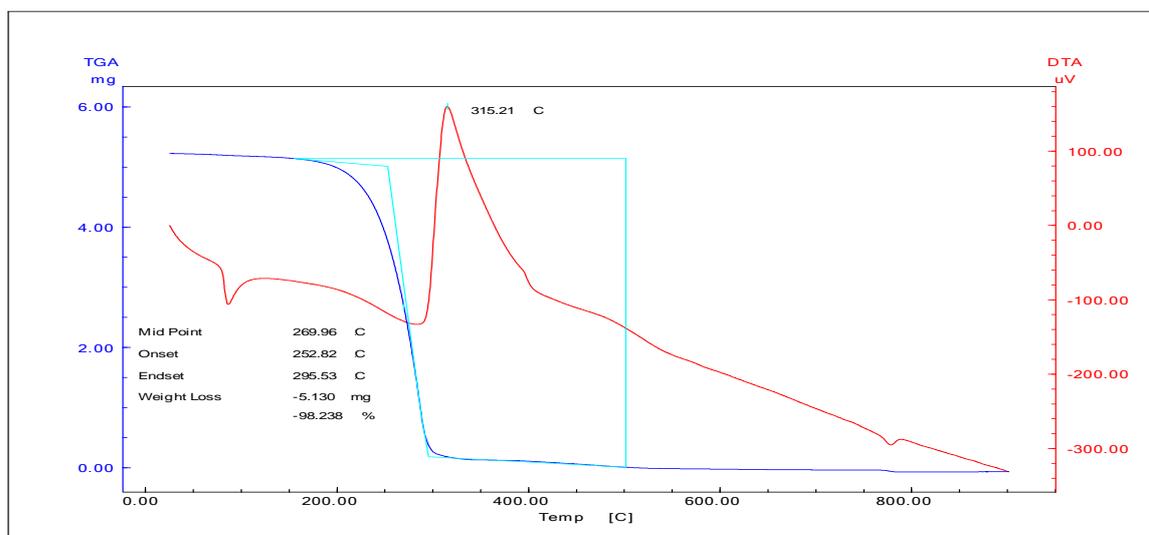
4.1. CARACTERIZAÇÃO DOS LIGANTES

4.1.1 Análise Térmica.

A análise termogravimétrica (TGA) estuda a variação de massa de uma substância em função de uma variação de temperatura, normalmente linear com o tempo. Realizou-se esta análise termogravimétrica com intuito de avaliar as propriedades térmicas dos ligantes e através da decomposição dos produtos gerados pelo aquecimento, é possível calcular a perda de massa de uma amostra, obtendo desta forma uma curva de massa versus temperatura. Na tabela 6 capítulo 3 são apresentados os padrões de substituição de cada ligante que serão analisados termogravimetricamente.

O termograma do ligante L3 é apresentado como exemplo na figura 37. Os termogramas dos ligantes L1, L2, L4, L5, L6 encontram-se no apêndice 1.

Figura 37. Termograma do ligante (L3) 2-(2,6-dimetilfenil)amino-4-(2,6-dimetilfenil) imino-2-penteno.



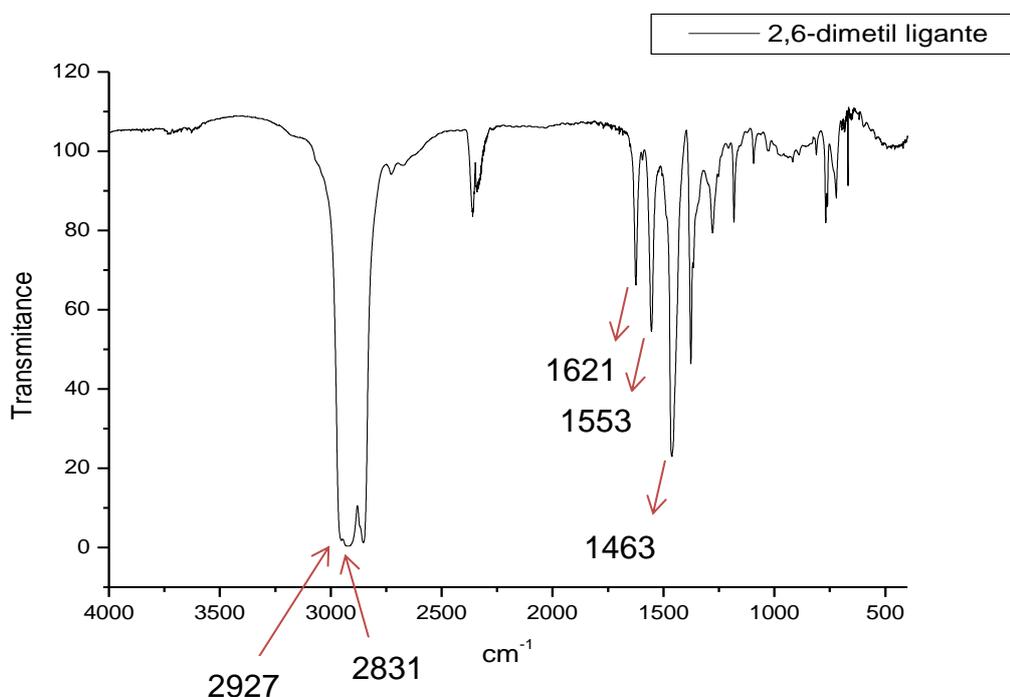
Fonte: autora desta dissertação 2014.

Através dos termogramas obtidos observou-se que os seis ligantes apresentaram o mesmo comportamento térmico onde a perda de massa dos ligantes relacionadas com sua degradação ocorre entre os intervalos de 170 e 300 °C.

4.1.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho.

Esta técnica foi utilizada para determinar a presença dos grupos funcionais que compõem as moléculas. Na figura 38 é mostrado o espectro do ligante L3, os espectros dos ligantes L1, L2, L4, L5, L6 encontram-se no apêndice 2.

Figura 38. Espectro Vibracional do ligante 2-(2,6-dimetilfenil) amino-4- (2,6-dimetilfenil) imino-2-penteno.



Fonte: autora desta dissertação 2014.

Na Tabela 9 são mostrados os valores das bandas de absorção de energia dos espectros do infravermelho para estes ligantes, observando a presença das bandas referentes às ligações C=N, C=C e N-H para todos os ligantes.

Observou-se que a presença das metilas ligadas aos anéis aromáticos C-H são identificadas pelas bandas entre 2900 (cm^{-1}) e 2934 (cm^{-1}) para todos os ligantes, enquanto que nos ligantes L5 e L6 não foi observada uma destas bandas. A presença dos grupos C=N, C=C e N-H são identificados pelas bandas entre 1613

(cm^{-1}) a 1630 (cm^{-1}) correspondente ao estiramento C=N de todos os ligantes, sendo que para a deformação angular C=C as bandas observadas foram entre 1450 (cm^{-1}) e 1553 (cm^{-1}), no entanto para o grupo N-H referente as deformações angulares observou-se bandas entre 1365 (cm^{-1}) e 1468 (cm^{-1}). Para o ligante L5, as bandas referentes ao grupo metoxi são indicadas em 1369 (cm^{-1}) e 1019 (cm^{-1}).

Tabela 9. Principais bandas dos espectros de infravermelho dos ligantes L1 á L6 (SKOOG, 2002).

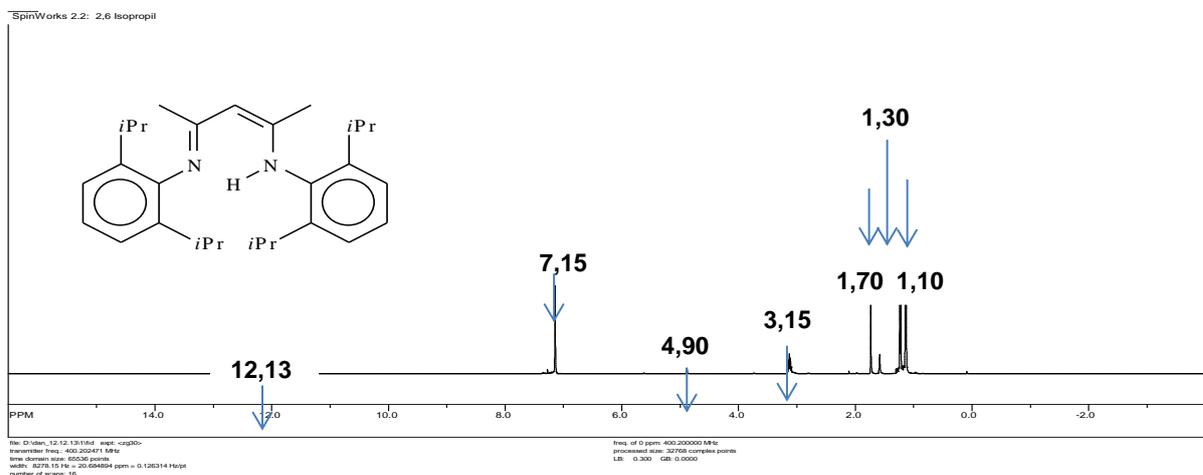
Tipo de ligante	Estiramento axial de C-H de aromático $\bar{\nu}$ (cm^{-1})	Estiramento axial de C-H de metilas $\bar{\nu}$ (cm^{-1})	Estiramento axial de C=N $\bar{\nu}$ (cm^{-1})	Deformação angular simétrica C=C $\bar{\nu}$ (cm^{-1})	Estiramento axial assimétrica de C-O-C	Estiramento axial simétrica de C-O-C	Deformação angular N-H $\bar{\nu}$ (cm^{-1})
L1	2913	2850	1615	1546			1456
L2	2927	2852	1615	1553			1450
L3	2927	2831	1621	1553			1463
L4	2924	2843	1630	1549			1468
L5	2934		1613	1453	1369	1019	
L6	2900		1625	1450			1365

Fonte: autora desta dissertação 2014.

4.1.3. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear ^1H .

A Figura 39 mostra o espectro do ligante L6, que apresenta os valores atribuídos aos hidrogênios, sendo empregado como solvente para estas análises o Dimetilsulfóxido deuterado (DMSO). Esta análise permitiu fornecer informação acerca do número e o tipo de hidrogênio presente na molécula do ligante, sendo que através dos valores de deslocamento químico e da integração obtida para cada sinal dos espectros, pode-se confirmar a estrutura do ligante.

Figura 39. Espectro de ressonância Magnética Nuclear de ^1H do ligante L6 2-(2,6-diisopropilfenil) amino-4-(2,6-diisopropilfenil) imino-2-penteno.



Fonte: autora desta dissertação 2014.

Os valores obtidos são apresentados na Tabela 10, onde também são encontrados os valores descritos na literatura (Feldman,1997; Budzelaar, 1998). Observou-se que para o ligante 2-(2,6diisopropilfenil) amino-4-(2,6-diisopropilfenil) imino-2-penteno (L6), foram observados todas as sinais referentes aos hidrogênios presentes neste ligante e claramente observa-se a presença do sinal em 12,12 ppm, atribuído ao átomo de nitrogênio ligado ao hidrogênio (próton), indicando que este ligante apresenta um equilíbrio deslocado para a forma isomérica conformacional enamina.

Tabela 10. Dados de espectros de RMN ^1H para o ligante 2-(2,6diisopropilfenil) amino-4-(2,6-diisopropilfenil) imino-2-penteno (L6).

Atribuições	Valores Experimentais	Valores da Literatura
1H (N-H)	12,13	12,12
6H, aril	7,15	7,12
1H (β -H)	4,90	4,84
4H CHMe2	3,15	3,10
6H (σ -Me)	1,70	1,72
12H,CHMEME	1,30	1,22
12H,CHMEME'	1,10	1,12

Fonte: autora desta dissertação 2014.

4.2 CARACTERIZAÇÕES DOS COMPLEXOS

A síntese dos complexos homogêneos de paládio foi realizada pela reação de coordenação dos ligantes L1 à L6, ao centro metálico de paládio. Os complexos de paládio foram caracterizados por análise Termogravimétrica (TGA), Espectroscopia de Infravermelho e Ressonância Magnética Nuclear (RMN).

4.2.1 Análise Térmica.

Foram realizadas análise termogravimétrica dos complexos C1 à C6 onde foi obtida uma curva de massas versus temperatura observando a decomposição térmica dos ligantes. Valores apresentados na tabela 11.

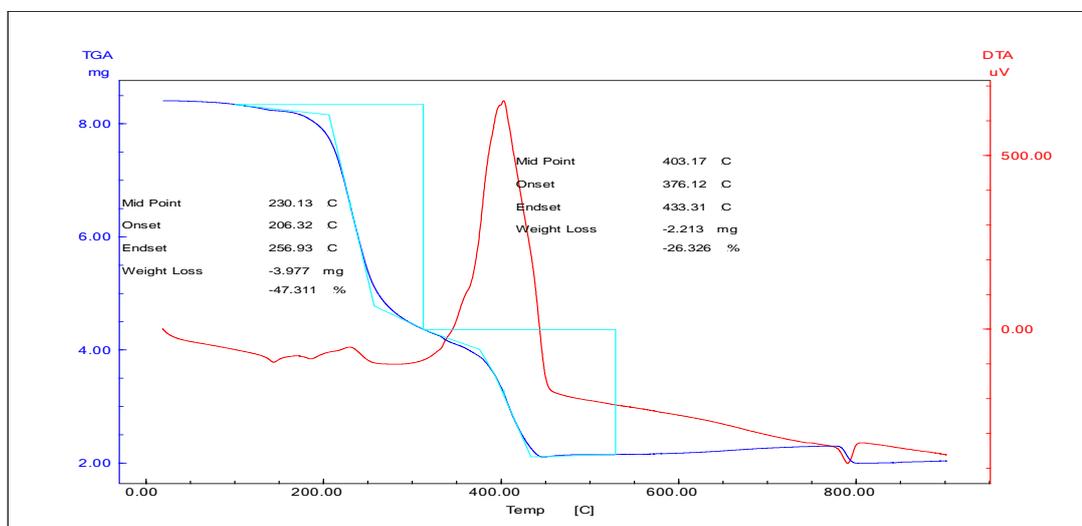
Tabela 11. Decomposição Térmica dos Complexos C1 à C6.

Complexo	Início (°C)	Final (°C)
C1	170	400
C2	170	400
C3	170	400
C4	170	400
C5	70	350
C6	170	400

Fonte: autora desta dissertação 2014.

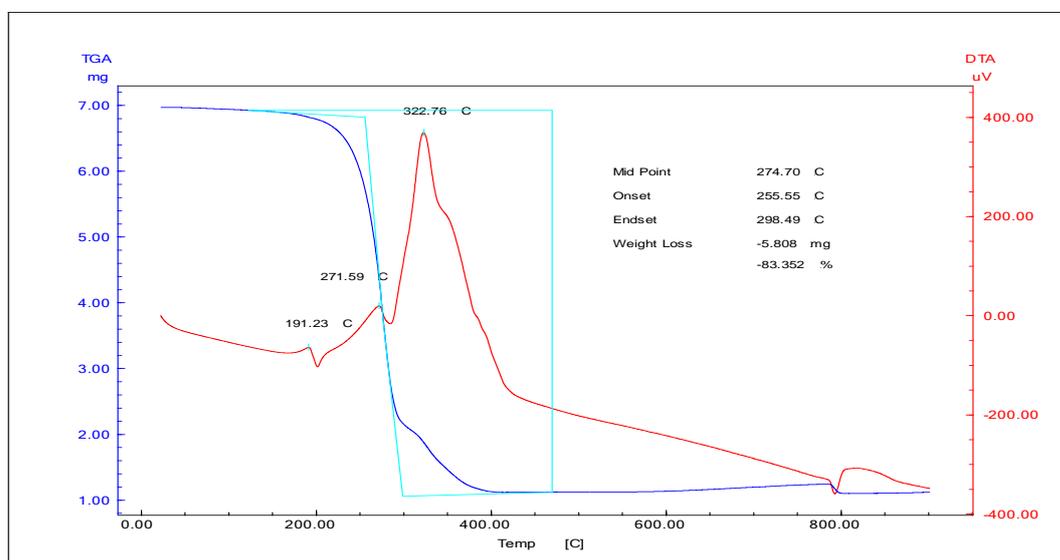
Foi observado na tabela 11 que a perda de massa para os complexos C1 à C4 iniciou-se cerca de 170 °C e finalizou por volta de 400 °C, para o catalisador C5 a perda de massa iniciou próxima a 70 °C e finalizou por volta de 350 °C. O termograma do complexo C5 e C6 é apresentado como exemplo nas figuras 40 e 41. Os termogramas dos Complexos C1, C2, C3, C4, encontram-se no apêndice 3.

Figura 40. Termograma do Complexo [Pd (2-OMe)C₆H₃nacnac(OAc)] C5.



Fonte: autora desta dissertação 2014.

Figura 41. Termograma do Complexo [Pd(2,6-(ipr)₂C₆H₃nacnac(OAc)] C6.



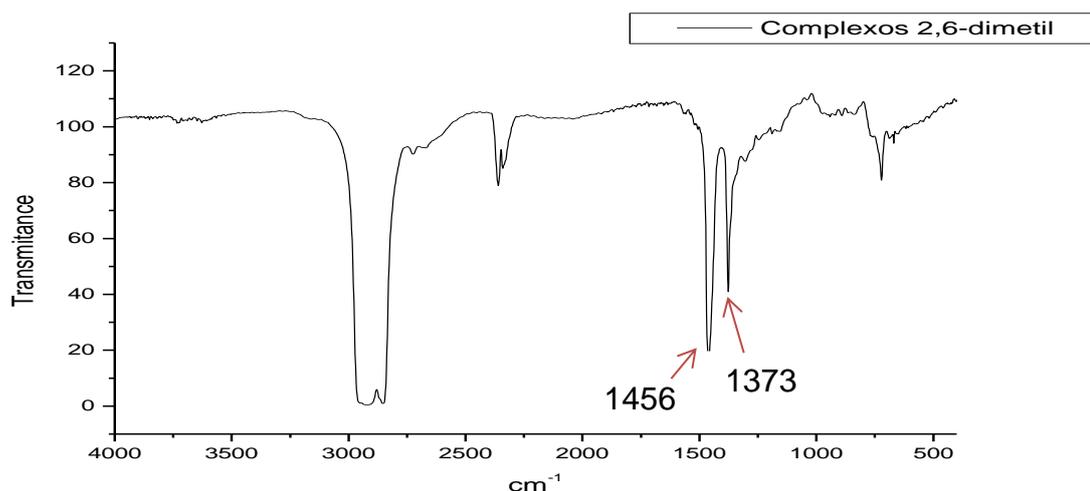
Fonte: autora desta dissertação 2014

4.2.2 Espectroscopia de Infravermelho

Todos os complexos foram submetidos a análise de espectroscopia no infravermelho. As análises dos espectros no infravermelho serviram para determinar

o tipo específico de ligação que compõem as moléculas, a fim de comparar os resultados obtidos com os espectros dos ligantes. Na figura 42 é apresentado o espectro do complexo C3, os demais espectros dos complexos encontram-se no apêndice 4.

Figura 42. Espectro de infravermelho do complexo Pd(2,6-(dimetil) C₆H₃ nacnac (OAC)]



Fonte: autora desta dissertação 2014.

Os espectros de infravermelho dos ligantes L1 à L6 apresentaram uma banda intensa de absorção na ligação C=N nas faixas de 1615 a 1630 cm^{-1} . A diferença dos complexos onde foi observado um deslocamento da banda referente à ligação C=N nas faixas de 1456 e 1615 cm^{-1} apresentado na Tabela 12. Observa-se um deslocamento para valores de frequências menores comparados com os respectivos ligantes, indicando uma mudança na estrutura do ligante quando coordenado ao metal.

Tabela 12. Principais bandas dos espectros de infravermelho dos complexos C1 à C6.

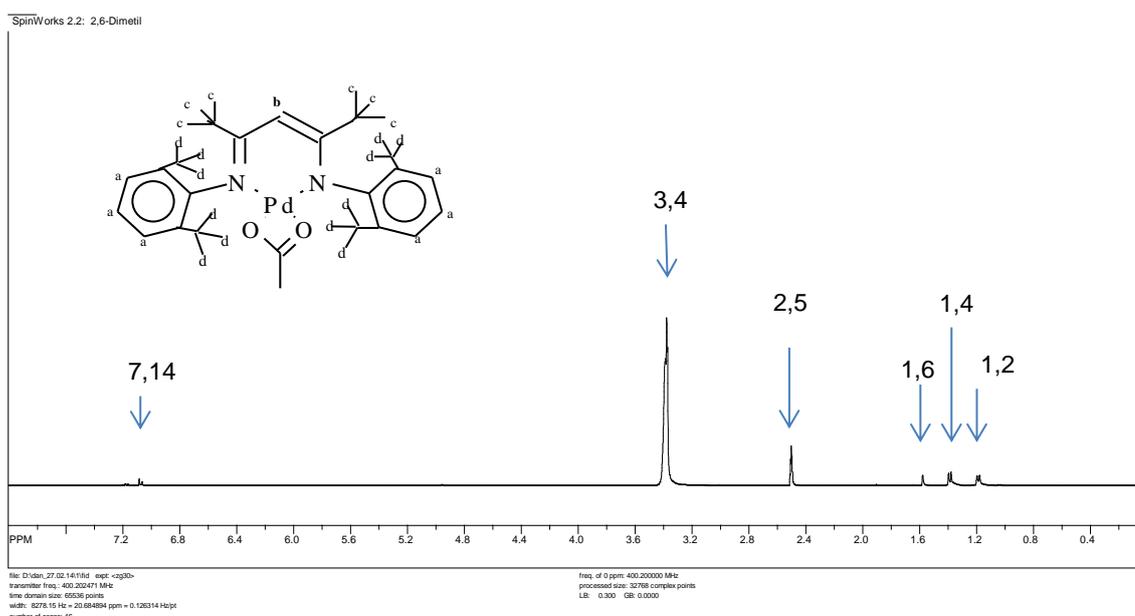
Tipo de ligante	Estiramento axial de C=N $\bar{\nu}$ (cm^{-1})	Deformação angular simétrica C=C $\bar{\nu}$ (cm^{-1})
C1	1463	1367
C2	1463	1380
C3	1456	1373
C4	1615	1553
C5	1461	1372
C6	1456	1367

Fonte: autora desta dissertação 2014.

4.2.3. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear ^1H .

Na Tabela 13 são apresentados os valores atribuídos aos hidrogênios presentes em cada espectro, estes valores serão comparados com os resultados que apresenta a literatura quanto aos ligantes (Feldman, 1997; Budzelaar, 1998). A figura 43 apresenta o espectro do complexo C3, onde claramente foi observado desaparecimento do grupo N-H do ligante para formar a ligação com o paládio; observou-se também para todos estes complexos a presença dos grupos $\sigma\text{-CH}_3$ e H- β . Os espectros dos complexos C1, C2, C4, C5, C6 são apresentados no apêndice 5.

Figura 43. Espectro de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H do Complexo Pd(2,6-(dimetil) C₆H₃ nacnac (OAc)].



Fonte: autora desta dissertação 2014.

Tabela 13. Dados dos espectros de Ressonância Magnética Nuclear ^1H para os complexos.

Atribuições	Valores Experimentais	Valores da Literatura
COMPLEXO	[Pd (C₆H₅nacnac)(OAc)] C1	
6H ($\sigma\text{-Me}$)	2,58	1,72
1H, (H- β)	3,42	4,84
10H, H aril	7,15	7,12
COMPLEXO	[Pd (2-(metil)C₆H₃nacnac)(OAc)] C2	
6,H ($\sigma\text{-CH}_3$)	2,3	1,72

6H, Me	2,5	3,10
1H (β -H)	3,4	4,84
8H, H aril	6,98	7,12
COMPLEXO [Pd (2,6-(dimetil)C₆H₃nacnac)(OAc)] C3		
6H, (σ -CH ₃)	1,2	1,72
12H,CH ₃	1,4	2,31
1H (β -H)	1,6	4,84
6H, aril	7,14	
COMPLEXO [Pd (2,4,6-(trimetil)C₆H₃nacnac)(OAc)] C4		
9H(CH ₃)	2,3	1,72
6H, (σ -CH ₃)	2,5	2,31
1H, (β -H)	3,45	4,84
4H, aril		
COMPLEXO [Pd (2-(OMe)C₆H₃nacnac)(OAc)] C5		
6H (σ -CH ₃)	2,5	1,72
1H (β -H)	3,4	4,84
6H, OMe	6,80	
8H, H aril	6,90	
COMPLEXO [Pd (2,6-(<i>i</i>-pr)₂C₆H₃nacnac)(OAc)] C6		
6H, aril	7,15	7,12
1H (β -H)	4,90	4,84
4H CHMe ₂	3,15	3,10
6H (σ -Me)	1,70	1,72
12H,CHMEME'	1,30	1,22
12H,CHMEME'	1,10	1,12

Fonte: autora desta dissertação 2014.

4.2.4. Espectroscopia Eletrônica na Região do Ultravioleta/ Visível.

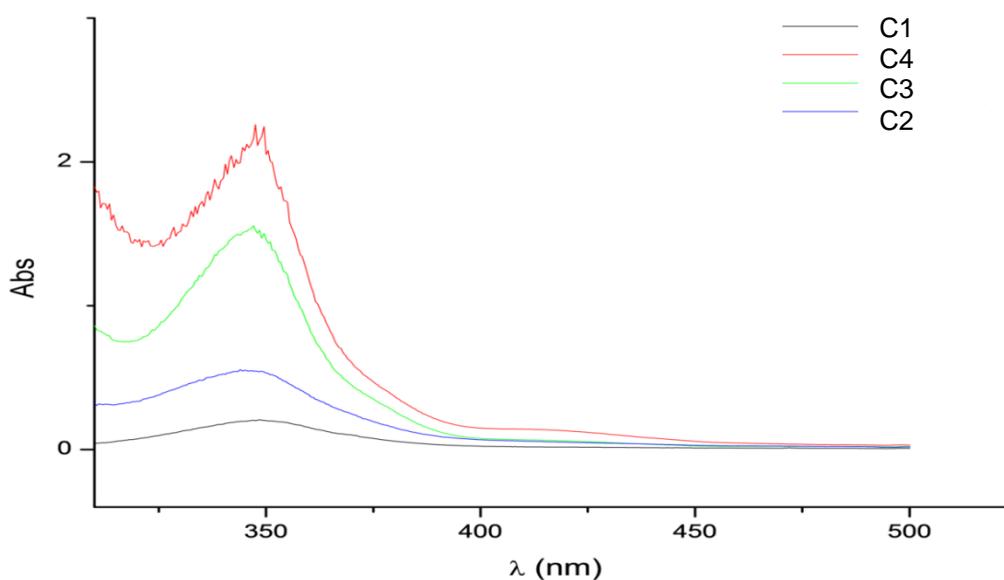
A espectroscopia de absorção molecular permite identificar grupos funcionais em uma molécula. A região ultravioleta do espectro é geralmente considerada na faixas de 200 a 400 nm, e a região visível entre 400 a 800 nm. Geralmente, a absorção de radiação ultravioleta ou visível é o resultado da excitação de elétrons de ligação (SKOOG, 2009).

Na figura 44 mostra um espectro na região Ultravioleta-Visível (UV-VIS) dos complexos C1, C2, C3, C4, onde claramente foi observada para cada um destes complexos uma banda característica em 348 nm atribuída à transição intramolecular (π - π^*) onde um elétron de um orbital π (ligante) é excitado π^* (antiligante) correspondente á absorção de radiação.

Os orbitais π requerem a presença de grupos funcionais insaturados, neste caso N=C e C=C, os quais são denominados como grupos cromóforos, onde os

elétrones π , tornam-se ainda mais deslocalizados por conjugação ocasionando um abaixamento do nível de energia do orbital π^* e a promoção de um caráter menos antiligante para este orbital. A capacidade de absorção destes complexos se deve a um processo de transferência de carga, onde um componente deve ter atuado como doador de elétron e o outro como receptor.

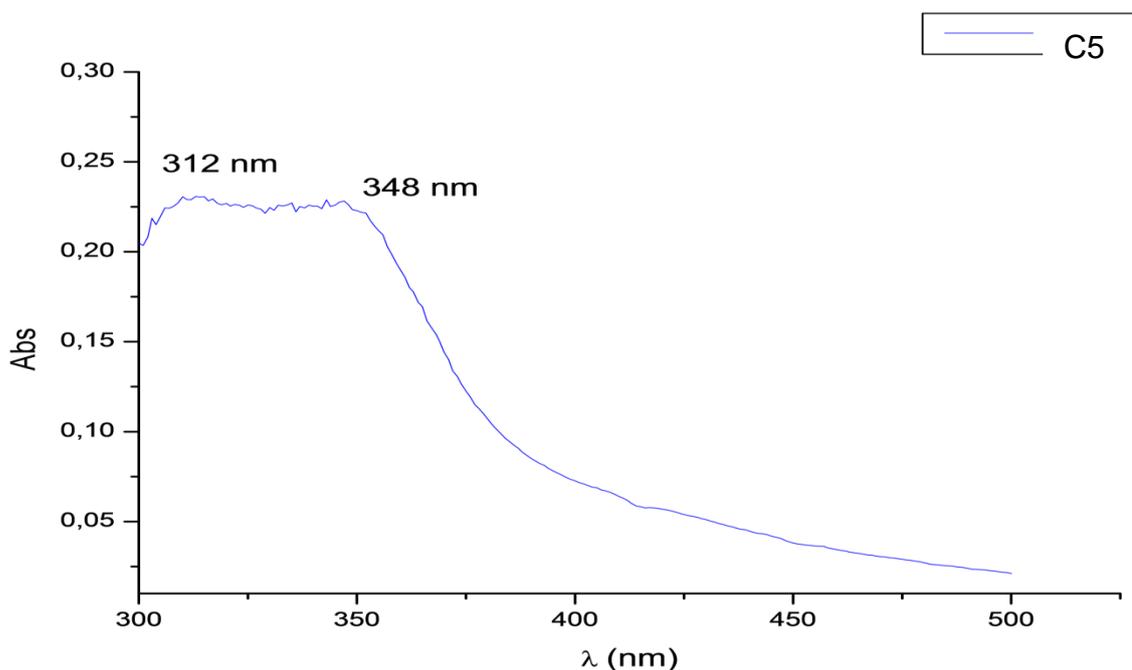
Figura 44. Espectro Eletrônico na região do UV/VIS dos complexos C1,C2,C3,C4.



Fonte: autora desta dissertação 2014.

Na figura 45, observou-se a presença de duas bandas (312 nm e 348 nm) uma referente aos grupos funcionais insaturados, atribuída à transição intramolecular (π - π^*) correspondente á absorção de radiação e outra banda identificada em 348 nm. Comprovando a existência dos grupos auxócromos (metila e metoxi) que são substituintes dos cromóforos. Tais substituintes tem em geral, o efeito de deslocar as bandas de absorção para comprimento de onda maiores e mudar seus valores de absorvância a longitude de onda maiores, produto do efeito batocrômico presente nos grupos auxócromos (EWING,2004).

Figura 45. complexo C5 [Pd (2-OMe)C₆H₃nacnac(OAc)].



Fonte: autora desta dissertação 2014.

4.3 Testes catalíticos

4.3.1 Reações com catalisadores de Paládio- β-diimina.

Como um dos objetivos deste estudo foi avaliar o efeito da variação de substituintes R do ligante na atividade e seletividade catalítica, todos os complexos foram trabalhados sob as mesmas condições nas reações de oxidação.

Os testes catalíticos foram realizados empregando-se os diversos complexos de paládio C1 à C6 apresentados na Tabela 7 no capítulo 3.

4.3.1.1 Catalisador [Pd(2,6-(ipr)₂C₆H₃ nacnac(OAc)] (C6)

O catalisador C6 foi o primeiro a ser estudado o qual apresentou atividade para a oxidação de glicerol. Tanto a atividade quanto a seletividade observadas foram fortemente dependente da temperatura na qual foi realizado o experimento.

As temperaturas avaliadas variaram de 60 a 200 °C. Não foi observada conversão do glicerol na temperatura de 60 °C, sendo omitido da tabela 14. Para as temperaturas indicadas na tabela 14, houve aumento da conversão até a temperatura de 170 °C onde atingiu seu valor máximo de 75 %. Conforme observado

na análise de TGA, essa é a temperatura na qual se inicia a decomposição térmica dos complexos de paládio, o que sugere apenas uma parte do complexo esteja em sua forma ativa para temperaturas inferiores já que à temperaturas superiores possivelmente estaria atuando só o metal não permitindo que exista uma maior conversão do glicerol após esta temperatura.

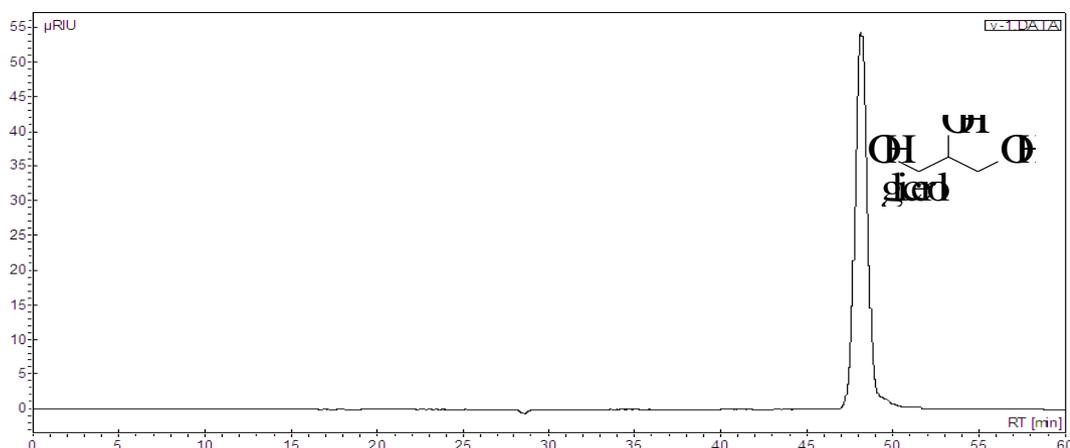
Tabela 14. Resultados de conversão e frequência de rotação para os testes de oxidação de glicerol.

Experimento	Tempo	Temperatura/°C	TOF ^{h⁻¹}	Conversão/%
1	6h	80	12	7
2	6h	100	36	21
3	6h	120	110	67
4	6h	150	85	51
5	1h	150	239	24
6	6h	170	123	75
7 *	6h	170	0	0
8	6h	200	61	37

Condições reacionais para o catalisador $Pd(2,6-(pr)_2C_6H_3nacnac)(OAc)$: 5 atm de pressão oxigênio, 10 ml de água, glicerol 8,5 mmol, relação substrato/ base 1:4 (molar); catalisador C6: 0,0085mmol;* sem base.

Foi observado na tabela 14, no experimento 7, que na ausência de base com catalisador não houve atividade para a conversão do glicerol, Figura 45, indicando que a coordenação do glicerol ao paládio deve acontecer, somente após do ataque da base às hidroxilas do glicerol, demonstrando também que para que ocorra a oxidação do glicerol não é possível só utilizando a fase líquida em contato com a gasosa. Este análise também permitira demonstrar que a base não atua como um catalisador, pois como é sabido que esta age proporcionando uma desprotonação inicial do glicerol facilitando a reação de oxidação, segundo reação da figura 18 no capítulo 2 (Aguirre, 2010).

Figura 46. Cromatograma obtido por Hplc em reação realizada na ausência de base.



Fonte: autora desta dissertação 2014.

No que tange a seletividade dos produtos de oxidação indicados pela Tabela 15, houve uma grande variação com a temperatura. Para as temperaturas de 80-150 °C, com tempo de reação de 6 horas de 5 a 7 produtos foram detectados: ácido oxálico, ácido tartônico, gliceraldeído, ácido glicólico, ácido láctico e di-hidroxiacetona, sendo formados preferencialmente gliceraldeído e ácido láctico, exceto na temperatura de 150 °C, onde houve formação majoritária de ácido tartônico e gliceraldeído, em ordem decrescente. Para os experimentos a temperaturas de 170 e 200 °C, os produtos formados foram: ácido oxálico, ácido tartônico e gliceraldeído apresentado na figura 47.

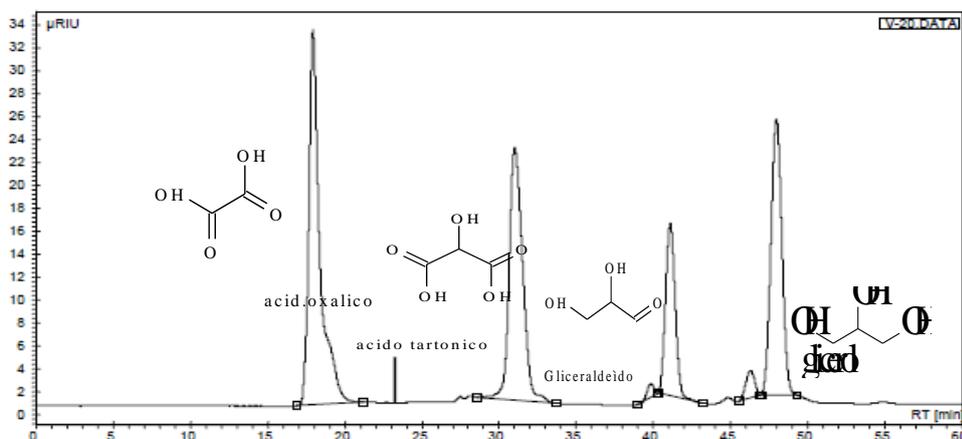
Tabela 15. Resultados de conversão obtido para reações de oxidação usando o catalisador C6 [Pd(2,6-(iPr)₂C₆H₃ nacnac)(OAc)].

Compostos	Temperatura (°C)					
	80	100	120	150	170	200
Ácido Oxálico	0	0	3	2	56	52
Ácido Mesoxálico	0	0	1	0	0	0
Ácido Tartônico	22	45	19	52	24	13
Gliceraldeído	42	28	42	21	14	35
Acido Glicólico	12	27	7	16	0	0
Ácido láctico	24	0	26	5	7	0
Di-hidroxiacetona	0	0	3	1	0	0
Ácido Acético	0	0	10	4	0	0

Fonte: autora desta dissertação 2014.

Com a finalidade de saber qual foi o caminho que este catalisador utilizou para obtenção do ácido oxálico foram estudados os diferentes caminhos de oxidação das hidroxilas primárias e secundárias do glicerol, como mostrado na figura 16. O primeiro caminho estudado foi a oxidação da hidroxila primária obtendo o gliceraldeído, oxidando os ácidos carboxílicos (glicérico e tartônico) oxidando o ácido mesoxálico até a obtenção do ácido oxálico, este primeiro caminho estudado não foi o caminho que este catalisador utilizou para oxidar o ácido oxálico, já que o ácido mesoxálico não foi obtido pelo catalisador Pd(2,6-(iPr)₂C₆H₃ nacnac)(OAc). Outro caminho estudado foi o da hidroxila secundária, que é impossível acontecer, já que este catalisador não oxida produtos como cetonas. Por último, novamente foi estudado o caminho da hidroxila primária, mas oxidando o gliceraldeído, os ácidos carboxílicos e o ácido tartônico até se obter o ácido oxálico.

Figura 47. Cromatograma de análise de Hplc usando o catalisador C6 [Pd(2,6-(iPr)₂C₆H₃ nacnac)(OAc)].



Fonte: autora desta dissertação 2014.

Para fins de comparação, o sistema reportado na literatura (PAINTER, 2010) baseado em complexos nitrogenados usando catalisadores de paládio apresentou como produto di-hidroxiacetona com seletividade de 92%, sendo comparados com este catalisador β-diimina de paládio, observou-se que este catalisador a diferença dos catalisadores nitrogenados, apresentam seletividade para oxidações da hidroxila primária, obtendo os respectivos ácidos carboxílicos.

Devido ao fato que a melhor conversão foi obtida na temperatura de 170 °C e 6 horas de reação, a mesma foi adotada para a continuidade dos testes com os demais catalisadores.

4.3.2 Avaliação dos Complexos de Paládio- β -diimina na reação de oxidação.

Foram avaliados os complexos de Paládio- β -diimina C1 à C6 na reação de oxidação. De forma que os resultados obtidos entre os testes dos diferentes catalisadores fossem comparativos. Empregou-se a mesma quantidade de catalisador em cada teste 5 mg e devido ao fato que as melhores conversões foram obtidas na temperatura de 170 °C e 6 horas de reação, a mesma foi adotada para a continuidade dos testes com os demais catalisadores.

Os diferentes catalisadores estudados C1 à C6 mostram-se ativos para a oxidação de glicerol em meio homogêneo e seus desempenhos são afetados pela estrutura dos complexos e pelas condições reacionais aos quais cada um deles foram avaliados. A Tabela 16 apresenta os resultados obtidos para oxidação do glicerol.

Tabela 16. Resultado da Oxidação do glicerol dos complexos Paládio- β -diimina.

Produto	Fenil C1	2-Metil C2	2,6 dimetil C3	2,4,6-Trimetil C4	metoxi C5	2,6 diisopropil C6
Ácido Oxálico	0	0	55	0	3	56
Ácido Mesoxálico	1	0	0	0	2	0
Ácido Tartônico	46	44	17	30	45	24
Gliceraldeído	15	11	13	7	13	14
Acido Glicólico	11	20	2	20	8	0
Ácido láctico	21	18	10	31	24	7
Dihidroxi acetona	6	8	2	11	6	0
Ácido Acético	0	0	1	2	0	0
Conversão	44	44	82	53	39	75
TOF ^{h⁻¹}	72	73	136	65	88	123

** C1 = Pd(C6H5nacnac)(OAc); C2 = Pd(2-(metil)C6H3 nacnac)(OAc); C3 = Pd(2,6-(dimetil)C6H3nacnac)(OAc); C4 = Pd(2,4,6-(trimetil)C6H3 nacnac) (OAc); C5 = Pd(2-(OME) C6H3 nacnac) (OAc); C6 = Pd(2,6-(pr)₂C6H3 nacnac)(OAc).
Condições reacionais: 5 atm. de pressão de oxigênio, 10 mL de água deionizada, NaOH 1:4 base/Glicerol , Glicerol 0,62mL, temperatura de 170 °C ,Tempo de 6 horas; Catalisador 5mg.

A variação dos substituintes resultou em uma variação na conversão de cada complexo. Observou-se que o grupo metila presente no complexo C3 aumenta a atividade catalítica de forma proporcional ao aumento destes substituintes nas

posições *orto* dos anéis arila. Para fins de comparação foi avaliado o complexo C6 o qual tem presente o grupo isopropil nas mesmas posições que o complexo C3 notando que a atividade catalítica para este complexo foi um pouco menor em comparação ao complexo C3 que apresentou conversões na faixa de 82% diferente do C6 que apresentou uma conversão de 75%.

No entanto, observou-se que o complexo substituído no grupo OMe (C5) apresentou a mais baixa conversão 39%. Esperava-se que para o complexo C4 a conversão aumentaria em comparação ao complexo C3 produto do incremento no grupo metila, mas a conversão foi muito mais baixa: 53%. O incremento nas posições *orto* e *para* possivelmente não permitem que exista um aumento na conversão. Foram avaliados outros dois complexos cuja faixa de conversão foi igual para os dois complexos podendo notar que o complexo C2 que tem um grupo metila na posição *orto* obteve uma conversão muito menor 44% e o complexo C1 que não teve nenhuma substituição apresentou a mesma conversão.

Com base no mencionado, observou-se que ligantes que contem o grupo metila apresentam maior conversão só quando estes se encontram ocupando as duas posições *orto*, e não quando estes tem maior ou menor quantidade de grupos metila presentes nos grupos arila. Pode-se claramente afirmar que a variação dos substituintes resultou em uma variação na conversão de cada complexo.

Para o complexo C5, que apresentou menor conversão foram detectados 7 produtos mostrados na Tabela 16 onde claramente pode-se observar uma maior seletividade para o ácido tartônico (45%) continuando com o ácido láctico (24%) e o Gliceraldeído (13%). Mediante uma comparação com os complexos C1 e C2, claramente pode-se observar uma semelhança na seletividade do ácido tartônico, gliceraldeído e ácido láctico, para os outros 4 produtos obtidos nestes complexos observou-se que os mesmos não apresentaram alta seletividade. Possivelmente o aumento do ácido tartônico pode ser devido à oxidação nas hidroxilas primárias e secundárias, onde o glicerol foi desidrogenado para formar gliceraldeído, pela rota da hidroxila primária ou di-hidroxiacetona, pela rota da hidroxila secundária. Possivelmente o gliceraldeído foi oxidado, formando ácido glicérico permitindo obter ácido tartônico em proporções majoritárias.

Para os complexos C3, C4, Tabela 16, os valores de seletividade foram diminuindo; observando para o complexo C3 a formação de 7 produtos onde o ácido

oxálico apresenta uma seletividade muito alta 55% a diferença do complexo C4 que não apresentou seletividade para este produto. O complexo C4 apresentou uma seletividade para o ácido glicólico de 20% ácido láctico 31% e di-hidroxiacetona 11% diferente do complexo C3 que apresentou seletividade muito menor para estes produtos. Por meio da figura 16 pode-se observar que os complexos C3 e C5 são favorecidos pelo caminho da oxidação da hidroxila primária, para o complexo C4 observou-se a oxidação combinada dos álcoois primário e secundário que levou à formação de gliceraldeído, ácido láctico, ácidos tartônico e di-hidroxiacetona. Produtos como o ácido oxálico, ácido glicólico foram obtidos pela quebra da ligação carbono-carbono.

No estudo destes seis complexos notou-se que foram obtidos 4 produtos que apresentaram maiores seletividades: Ácido tartônico, Gliceraldeído, Ácido Glicólico e Ácido láctico. Observou-se também que o complexo C4 apresentou uma pequena formação de di-hidroxiacetona 11%. Notando também que em nenhum destes testes catalíticos usando estes catalisadores observou-se a formação de ácido mesoxálico e o ácido acético.

Claramente, na tabela 16 foi observado que os catalisadores que apresentaram maior atividade foram o C3 e C6, com conversão de 82% e 75 % respectivamente. A particularidade que apresentam estes dois complexos, além de sua elevada atividade é a oxidação de um novo produto em elevada seletividade 55 e 56 % respectivamente de ácido oxálico. Possivelmente a formação do ácido oxálico, nestes dois catalisadores ocorre: pela clivagem nas ligações C-C, pela presença dos grupos metílicos e isopropílicos nas posições *orto* ou pela temperatura, notando que em temperaturas menores a 170 °C este produto apareceu em proporções muito baixas. Notando também que o efeito estérico e densidade eletrônica, ocasionados pelos substituintes do grupo aromático do complexo, possibilitam uma variabilidade de produtos, neste caso o ácido oxálico.

4.3 Reações com catalisadores heterogeneizados usando metais de transição.

Com o fim de fazer uma comparação entre os resultados obtidos dos complexos de Paládio- β -diimina com diversos catalisadores heterogêneos usando

metais de transição como (ouro, paládio e platina), foram encontrados na literatura trabalhos usando estes metais para reações de oxidação do glicerol (tabela 17).

Bianchi e colaboradores reportaram que usando catalisadores monometálicos e bimetálicos com metais de ouro, paládio e platino suportado em carbono a temperaturas de 30 e 50°C com pressões de 3 atmosferas, mostra que catalisadores monometálicos de 1% Au/C-50°C ; 1%Pd/C-50°C e 1%Pt/C-50°C e catalisadores bimetálicos (Au-Pd)/C-50°C, (Au-Pt)/C-50°C em reações de oxidação de glicerol, obteve-se a formação de ácidos carboxílicos com diferentes seletividade de acordo ao metal empregado (tabela 17) (BIANCHI, 2005).

Behr e colaboradores, realizaram comparações entre catalisadores monometálicos e bimetálicos, suportados em carbono (Pt/C, Pd/C, Au/C e Au-Pd/C, Au-Pt/C) em reações de oxidação a 50°C obtendo produtos como ácido glicérico, ácido glicólico, ácido oxálico e ácido tartônico com conversões de 50% de glicerol, tabela 17 (BEHR,2008).

Dimitratos e colaboradores reportaram que na atividade e seletividade de catalisadores monometálicos de Au, Pd e bimetálicos Au-Pd suportados, preparados pelo método de impregnação, na reação de oxidação do glicerol em fase líquida, a presença de um segundo metal também afeta a atividade catalítica do ouro. Estudos com catalisadores bimetálicos de ouro e paládio mostram uma maior atividade deste em relação aos catalisadores monometálicos onde só os catalisadores bimetálicos (Au-Pd) mostraram-se tão ativos como o catalisador de referência Au/TiO₂ diferentemente dos catalisadores monometálicos Au ou Pd (DIMITRATO, 2009).

Besson e colaboradores demonstraram que para obter uma alta seletividade para o ácido glicérico, são necessárias condições básicas de reação, e que o uso do carvão como suporte catalítico favorece o desenvolvimento do catalisador independentemente do metal nobre usado. Tem sido reportado catalisadores de Pt/C que exibem uma seletividade de 55% para o ácido glicérico com uma conversão de 90% do glicerol. Catalisadores de Pd/C mostraram uma maior seletividade em comparação ao catalisador Pt/C de até 77% e com conversões similares (BESSON, 1995).

Aguirre, estudo como a variação da temperatura de reação afeta as conversões e seletividade obtidas por catalisadores 2%Au/TiO₂, notando que um aumento na temperatura da reação incrementa a velocidade da reação, mas afeta a seletividade

promovendo a produção de espécies mais oxidadas como ácido hidroxipirúvico, glicólico e glicérico. À medida que a temperatura aumenta, a seletividade para o ácido glicérico diminui, aumentando a seletividade para o ácido glicólico e para o ácido tartônico e oxálico ocorre um aumento de seletividade de 2% e 4%

Não entanto, foi descoberto que metais, como o ouro, apresentam um grande potencial catalítico quando as partículas estão em dimensões nanométricas. O ouro, na forma de nanopartículas suportadas em diferentes matrizes, torna-se um catalisador muito eficaz na oxidação de monóxido de carbono, além de uma série de reações orgânicas. Quando se combina paládio e ouro em um sistema catalítico observa-se um aumento considerável da atividade (RODRIGUEZ, 2010).

Benjamin, e colaboradores demonstraram que usando nanopartículas de ouro suportadas em TiO_2 , a temperaturas de 60°C , 6 bar de pressão e a 5 horas de reação, exibem conversão de glicerol de 91 % apresentando seletividade de 38% de ácido glicólico, 7% de ácido tartônico, 4% de ácido glicérico, 3% de ácido fórmico e 2% de ácido oxálico (BENJAMIN, 2011).

Na tabela 17 foi observado que catalisadores de paládio suportados em carbono ativado são seletivos para a oxidação da hidroxila primária obtendo ácidos carboxílicos, estes catalisadores heterogeneizados foram comparados com os catalisadores de Paládio- β -diimina observando que estes catalisadores também são seletivos para ácidos carboxílicos, notando também, de forma geral que os catalisadores de Pd/C apresentam seletividade para gliceraldeído de 81%, 77% e 64 %, a diferença dos catalisadores de Paládio- β -diimina que são menos seletivos para este produto. Observou-se que em diversos estudos usando este tipo de suporte, o ácido glicérico apresenta alta seletividade (produto que não é observado usando catalisadores β -diimina). Os catalisadores β -diimina como é observado na tabela 17 apresentam seletividade maiores para produto como ácido tartônico, ácido láctico e ácido oxálico.

Foram realizadas outras comparações usando outro tipo de metal suportado em carbono ativo, o seguinte estudo mostrou que catalisadores de Pt são seletivos para ácido oxálico, gliceraldeído e ácido glicólico, outro estudo usando este mesmo metal, mostrou que quando é obtido ácido glicérico em seletividade alta não ocorre a formação do ácido oxálico. Em outro estudo usando outro tipo de metal como o ouro

foi observado que estes eram seletivos para ácidos carboxílicos. Obtendo altas seletividade para gliceraldeído e ácido glicérico.

Com base nos resultados obtidos sobre as diferentes pesquisas, observou-se que a natureza do suporte influi na seletividade alcançada, embora sejam suportes que podem apresentar certo tipo de acidez.

Tabela 17. Reações com catalisadores heterogeneizados e Reações com catalisadores de Paládio- β -diimina.

Produto	(1)				(2)					(3)		(4)	(5)		Paládio- β -diimina					
	Au/C	Pd/C	Pt	Au-Pd/C	Pt/C	Pd/C	Au/C	AuPt/C	Au-Pd/C	Pt/ C	Pd/C	TiO ₂	2% Au/ TiO 60/90		C1	C2	C3	C4	C5	C6
Ácido Oxálico	10	0	58	0	8	0	10	1	0				6	9	0	0	55	0	3	56
Ácido Mesoxálico			0	0											1	0	0	0	2	0
Ácido Tartônico	10	14	6	18	6	14	9	8	18			7	23	22	46	44	17	30	45	24
Gliceraldeído	64	81	42	77											15	11	13	7	13	14
Acido Glicólico	12	3	31	4	31	3	12	18	5			38	11	19	11	20	2	20	8	0
Ácido láctico		1	2	3											21	18	10	31	24	7
Diidroxiacetona		8	2	1											6	8	2	11	6	0
Ácido Acético		0	1	2											0	0	1	2	0	0
Acido Glicérico				8	42	81	65	72	77	55	77	4	42	13						
Ac.Hidroxi pirúvico	3	2	0	0										3						

** C1 = Pd(C6H5nacnac)(OAc); C2 = Pd(2-(metil)C6H3 nacnac)(OAc); C3 = Pd(2,6-(dimetil)C6H3nacnac)(OAc); C4 = Pd(2,4,6-(trimetil)C6H3 nacnac) (OAc); C5 = Pd(2-(OME) C₆H₃ nacnac)(OAc);

C6 = Pd (2,6-(pr)₂ C₆H₃ nacnac) (OAc). Condições reacionais: 5 atm. de pressão de oxigênio, 10 mL de água deionizada, NaOH 1:4 base/Glicerol , Glicerol 0,62mL, temperatura de 170 °C ,

Tempo de 6 horas; Catalisador 5mg. Au/C, Pd/C , Pt/C : Temperatura de 50°C, pressões de 3e 5 bar.

1. Bianchi, 2005
2. Behr, 2008
3. Besson, 1995
4. Kat, 2011
5. Aguirre, 2010

CONCLUSÃO

4. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos e discutidos neste estudo mostram que os catalisadores β -diimina de paládio são ativos na reação de oxidação do glicerol. Vários produtos foram observados, sendo a seletividade fortemente dependente da temperatura na qual o experimento foi realizado.

Pôde-se observar também que os diferentes substituintes presentes nos anéis aromáticos dos ligantes β -diimina influenciam fortemente na atividade e seletividade apresentada por cada precursor catalítico.

Os catalisadores que apresentaram maior atividade foram o C3 e C6 com conversão de 82% e 75% respectivamente. Notando que o efeito estérico e densidade eletrônica, ocasionados pelos substituintes do grupo aromático do complexo C3 e C6, possibilitam uma variabilidade de produtos.

O catalisador $[\text{Pd}(2,6\text{-}(\text{iPr})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{nacnac OAc}]$ mostrou-se mais seletivo para os produtos ácido oxálico, ácido tartônico e gliceraldeído, para as temperaturas de 170 e 200 °C, apresentando seletividade de 56% para o ácido oxálico, 14% para o gliceraldeído e 24% para o ácido tartônico.

Observou-se também que na ausência de NaOH não ocorre reação de oxidação, pois o glicerol apresenta maior dificuldade de desprotonar e formar os subprodutos correspondentes na reação, principalmente, pela sua viscosidade. Por conta disso, é essencial a presença de NaOH, para ativar o glicerol para a reação com o oxigênio molecular.

Em temperaturas superiores a 170 °C o catalisador não atua em sua forma ativa.

PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTURO

PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS

- ✓ Como continuidade deste trabalho pretende-se aperfeiçoar o processo para que o mesmo seja mais ativo, seletivo e rápido.
- ✓ Escolher dos catalisadores que se comportaram bem diferentes em seletividade e testa-lo em diferentes tempos reacionais.
- ✓ Testar estes catalisadores em reações de oxidação de álcool benzílico.
- ✓ Testar o efeito da pressão de oxigênio sobre a atividade e seletividade das reações de oxidação usando estes complexos.

REFERÊNCIAS

REFERÊNCIAS

ADILSON, B.; YARA, A.; DENIS, P. Glicerol: Um breve histórico e aplicação de síntese estereosseletiva. **Quim. Nova**. Mato Grosso do Sul, v. 34, No. 2, p. 306-319, 2011.

AGUIRRE.D. **Estudio de la Influencia del Método de Síntesis en las propiedades Catalíticas del oro soportado en la activación del glicerol**. Tesis (Magister en Engenharia Química) – Universidade Nacional de Colombia, Bogotá, D.C,2010.

ALHANASH, A. et al. Gas - phase dehydration of Glycerol to acrolein catalyzed by cesium heteropoly salt. *Applied catalysts A Geral*. **Science direct**, v. 378, p11-18. 2010.

ANP- Agência Nacional Do Petróleo, Gás Natural E Biocombustíveis. Resolução nº 7, de 19.3.2008-DOU 20. 3 2008. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/>>. Acesso em: 10. fev. 2013.

ANP- Agência Nacional Do Petróleo, Biocombustíveis e Gás Natural, 2011. disponível em: <<http://www.anp.gov.br/>>. Acesso em: 15 ago. 2013.

ANP- Agência Nacional Do Petróleo, Gás Natural E Biocombustíveis. Resolução nº 6, de 16.9.2009- DOU 26.10.2009. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/>>. Acesso em: 20 fev.2014.

ANTUNES, F.A.F. Condições de pré-tratamento do glicerol proveniente da produção de biodiesel utilizando planejamento experimental plackett burman. In: Encontro Latino Americano de Iniciação Científica – INIC,15.; 2011, Lorena. **Anais**. Lorena, SBME, 2011.

ARNO, B. et al. Improved utilization of renewable resources: New important derivatives of glycerol. **Green Chem**. V.10, p.13–30. 2008.

AVERY H.E. **Cinética Química Básica e Mecanismo de reacción**. Barcelona, Reverte S.A, 1982.

BALBOA, S. **Química de coordinación de iones metálicos en estado de oxidación II**.1996.Tese (Doutorado em Farmacia) – Universidad de Santiago de Compostela, Madrid, 1996.

BENEDITO, I; SILVEIRA, J. Produção de Biodiesel: Analises e projeto de reatores químicos. São Paulo: **Copyringht** 2011.

BENJAMIN,K. et al. Selective Catalytic Oxidation of Glycerol; perpectives forhigh value chemicals. **Journal Royal Society of Chemistry**. 13, 1960–1979. 2011.

BESSON, M; GALLEZOT,P. Catal. Today **Science direct**. V.81, n 4, p 57-127. 2000.

Besson, P. R. Garcia, M. Gallzot, *Appl. Catal. A-General*, 1995, 127, 165

BERZELIUS J; JAHRESBERICHTE F. In: Jahresbericht uber die fortschritte der physischen wissens chaften p. 237, v.15. 1836.

Bianchi.C ,Canton. P, Dimitratos. N, Porta. F, Prati. L Catalysis Today. **Science direct** 102–103 2005 203–212.

Behr. A. Et.al. Improved utilisation of renewable resources: New important derivatives of glycerol .**Journal Royal Society of Chemistry**. 10, 13-30, 2007.

BUDZELAAR, P.H.M; GELDER.R; GAL, A.W, **Organometallics**. A Stable three-Coordinate Rhodium (I) Olefin Complex. 1998, v.17, 4121-4123.

Caovilla M. **Oligomerização de Eteno Empregando Complexos de Cobalto- β -diimina, Homogêneos e heterogeneizados**. 2010. 118 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande Do Sul, 2010.

CHANG,R. **Química Geral** 4 ed.São Paulo: Mc Graw Hill. 2006.

CARRAZO, P.; GONZALEZ, E.; VIRGINIA, P. **Avaliação de processos de transformação de glicerina**. 2008.

COTTON, F; WILKINSON, G. **Inorg Chem**. J Chem. Educ. v 66, n 3, p.85 – 86. D.F Mexico. 1986.

CUBAS, J.L. Neutralização da Glicerina Bruta obtida pela Transesterificação dos Óleos de crambe, cárcamo e soja. In: Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel, 7, 2010, Belo Horizonte. **Anais**. Belo Horizonte: UFLA, 2010.

DIDIER, A. **Organometallics Chemistry and Catalysis**. Francia Springer, p.17-545, 2000.

DUPONT, J. A Catálise no Brasil nos últimos 25 anos: uma história de sucesso.**Química Nova**, v.25, p.12-13, 2002.

Disponível em: <http://en.wikipedia.org/wiki/Catalytic_cycle>.Acesso 04-3- 2014.

Disponível em: <<http://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/virttxtjml/spectrpy/uv-vis/spectrum.htm>> Acesso 13-03-2014.

EWING.G. **Métodos Instrumentais de Análise Química**. Edgard blucher Ltda. V1. 2004. p 42-43.

FELDMAN, J.; MCLAIN,S.J.; PARTHASARATHY, A.; MARSHALL,W.J.; CALABRESE,J.C.; ARTHUR,S.D.; **Organometallics**,1997.16,1514.

FIROUZABADI, H.; BALTORK, I.; BISMUTHA, L. The Zn (BiO₃)₂ a useful oxidizing agente for the eficiente oxidation of organic compounds bull. **Chem Soc**. p 65, 1992.

GUTERRES C; **Síntese de um Catalítico Ni- β -diimina- Heterogeneizado a partir do Método Sol-gel e sua Utilização em Reações de Polimerização de Eteno.** 2008. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande Do Sul. Rio Grande Do Sul, 2008.

HABER J.; WITKO M. Oxidation catalysis - electronic theory. **Journal of Catalysis**. May–Jun 2003, Volume 216, P. 416-424.

HADZOVIS, A.; SONG, D. Synthesis, structure, and reactivities of novel palladium β -Diiminato-acetate complex Inorg.Chem, article, **university of Toronto** 47, 12010-12017 (2008).

HEUMANN, A.; RÉGLIER, M.; WAEGELL, B. **Oxidation with Palladium Salts: Stereo- and Regiospecific Acetoxylation of 4-Vinylcyclohexene Derivatives.** Angewandte Chemie International. 1982. vol. 21, p. 366-367.

Jeremi O. et al. Synthesis structure and norbornene polymerization activity of a bulky β - diketiminato palladium (II) complex. Saskatchewan Canada, **Journal Elsevier** 2008.

J. Halpern, **Inorganica Chim. Ver. Acta** 50,11 (1981).

JINGJING LIU, L VIEILLE-PETIT, ANTHONY LINDEN, X LUAN, R DORTA. Synthesis and structural characterization of Li(I), ZN(II), Cd (II), and H (II), complexes containing a fluorinated β - diketiminato ligand. **Journal of organometallic Chem.** 719. p.80-86, 2012.

J.TSUJI. **Palladium Reagents and Catalysts: Innovations in Organic Synthesis**, John Wiley & Sons, New York. (1995).

JUAN, R. et al. Estratégia biotecnológicas para o aproveitamento do glicerol gerado da produção de biodiesel. São Paulo: **Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento - nº 37.** 2010.

JUERGEN,H.; **Química Inorganica:**“Novo texto conciso”. 3.ed. Inglaterra. 1980.

LAURENCE, B.; MICHAEL, F.; JOHN, R. The chem of β - Diketiminatometal complexes. **Chem, Rev.** 2002.102, p.3031-3066.

Lenilda Luna – **jornalista**. Alternativas para utilização do co-produto da produção de biodiesel são importantes para viabilizar a cadeia produtiva. 2012. <<http://www.ufal.edu.br/noticias/divulgacao-cientifica/pesquisadores-alagoanos-participam-de-pesquisas-estrategicas-para-o-aproveitamento-de-glicerol>>.

LE PAGE, J.F. **Catalyse de contact- conception:** preparation et mise em oeuvre des catalyseurs industriels. Paris: Technip, 1978. p. 622.

LIMA, D.O; SOGABE, V. P; CALARGE, T.C.C **Uma Análise sobre o Mercado Mundial do Biodiesel.** Congresso da Sociedade Brasileira de Economia, Administração e Sociologia Rural. Rio Branco – Acre-Brasil, P. 1-22, 2008.

Luis M. Introducción a la Catálisis Heterogénea. Bogota-Colombia. Copyrighted. 2002.

MACHADO, A; **Determinação de Glicerol através da Cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrometria de massas.** Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal da Bahia - Salvador/Bahia, 2009.

Marcelo, F. "Crescimento do biodiesel provoca inundação no mercado da glicerina" Revista Química e derivados ed. **QD**. P1-22 .2007. [http:// www. quimica. Com .br/ revista/qd419/graxo1.htm](http://www.quimica.com.br/revista/qd419/graxo1.htm) (1 de 5) Acesso: 27/8/2007.

MARTINS D.; SOARES R. **Contribuição ao estudo da reforma a vapor do glicerol em catalisadores Pt/C: efeito do tamanho de partículas Pt e do Ph da solução de alimentação**, 2009. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Uberlândia, 2009.

MICHALUN, V; MICHALUN, N. **Dicionário de Ingredientes para Cosmética e cuidados da pele.** 3 ed. Sao Paulo: Senac. 2011.

Mota, C.J.A; Da silva, C X. A; GONCALVES,V. Gliceroquímica: Novos produtos e processos a partir da Glicerina de produção de biodiesel. **Quim. Nova**, Rio de Janeiro – RJ, Brasil, Vol. 32, No. 3, 639-648, 3. 2009.

Mota, C.J.A. Gliceroquímica: A Petroquímica Renovável. **Periódico Tchê Química**. Gliceroquímica., Porto Alegre - RS. Brasil, V. 3, n.6, p. 26-31, 2006.

MOTA, C.; PESTANA, C. Co-produtos da Produção de Biodiesel. **Revista Virtual de Química**. 20 de out de 2011, p. 416-425.ISSN 1984-6835.

NARDIN, P.; GUTERRES, S. **Alf-hidroxiacido aplicações cosméticas e dermatologia**. Caderno de farmacia. v.15, n.1. p.7-14. 1999. Disponível em [http// www.lume. Ufrgs .br/ bits tream/ handle/10183/19373/000 296082](http://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/19373/000296082).

OLIVEIRA,I.;MUYLEAERT,M.;BARRATA,M.;ROVERE,E.Renew.Sust.Energ.Rev. DOI:10.1016/J.rser.2006.10.013

PAGLIARO, M; ROSSI, M. **The Future of Glycerol-New uses of a versatile raw material**, RSC Publishing: Cambridge, 2008.

PAINTER. R.M; PEARSON. D.M ; WAYMOUTH, R.M, **Angew. Chem.** Int. Ed. 2010, 49, 9456-9459.

PESTANA, C.F.M. et al. Oxidative Dehydration of Glicerol to Acrylic Acid over Vanadium-Impregnated Zeolite Beta. J.Braz.**Chem.Soc**,V.24, Nº 1, p.100-105, 2013.

PLETSCH J. **Oligomerização de Propeno Empregando Complexos de Cobalto β -diimina Imobilizados em líquidos iônico.** 2012. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande Do Sul. 2012.

Rodríguez. J.A. et.al. Role of Au–C Interactions on the Catalytic Activity of Au Nanoparticles Supported on TiC (001) toward Molecular Oxygen Dissociation. **Journal of the American Chemical Society**.132 (9), 3177-3186, 2010.

RUSSEL, J. B. **Química Geral**. v. 2. São Paulo: Makron Books:1994. 1268 p.

Santos, A. et al. Oxidação do borneol à canfora com água sanitária-um experimento simples, de baixo custo e limpo. **Química nova**, vol. 32, p.1667-1669. 2009.

SHRIVER E ATKINS. **Química inorgânica**: Porto Alegre: bookman. 4 ed. p.622-624. 2003.

SKOOG, D. A; HOLLER F.J.;NIEMAN,T.A. **Princípios de Análise Instrumental**, Bookman, 2002.

Solomons, T.W.G; Fryhle. C.B; **Química Orgânica**; 8 ed; Rio de Janeiro; Editora LTC; v. 1, p. 519, 2004.

TANG.L; DUAN.Y; LI X; LI.Y. Organometal. Chem. **2006**, 691,2023.

TOLEDO L.; SOARES R. **Efeito promotor do rênio ao catalisador PT/C na reforma líquida do glicerol**. 2011. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Uberlândia. 2011..

VILLA. A. PLEBANIA. M; SCHIAVONIA. M; MILONEB. C; PRATI .L. **Catal. Today**. v.186, p.76– 82. **2012**.

VINCENT T. et al. Palladium b-diiminate chemistry: Reactivity towards monodentate ligands and arylboronic acids. **Inorg. Chimica Acta**. v. 380, p.308–321 2011. Ontario, Canada

Wenbin Hu, Daniel Knight, Brian Lowry, Arvind Varma. *Selective Oxidation of Glycerol to Dihydroxyacetone over Pt-Bi/C Catalyst*. Ind. Eng. **Chem. Res.** 2010, 49, 10876–10882.

WIENCKO H.; KOGUT E.; WARREN H. **Inorg. Chim. Acta**. p. 199. 2003.

XIN T.; GODDARD, R.; PORSCHKE, K. Palladium Complexes, **Organometallics**. 2006. p. 5854-5862.

Yuan, Z. et al. **Hydrogenolysis of glycerol over homogenously dispersed copper on solid catalysts Applied Catalysis B: Environmental**. 2011. p.431-440.

ZHANG,J.; KE, Z.; BAO, F.; LONG, J.; GAO, H.; ZHU, F.; WU, Q.; J. **Mol. Catal. A: Chem.** 2005, 231, 27.

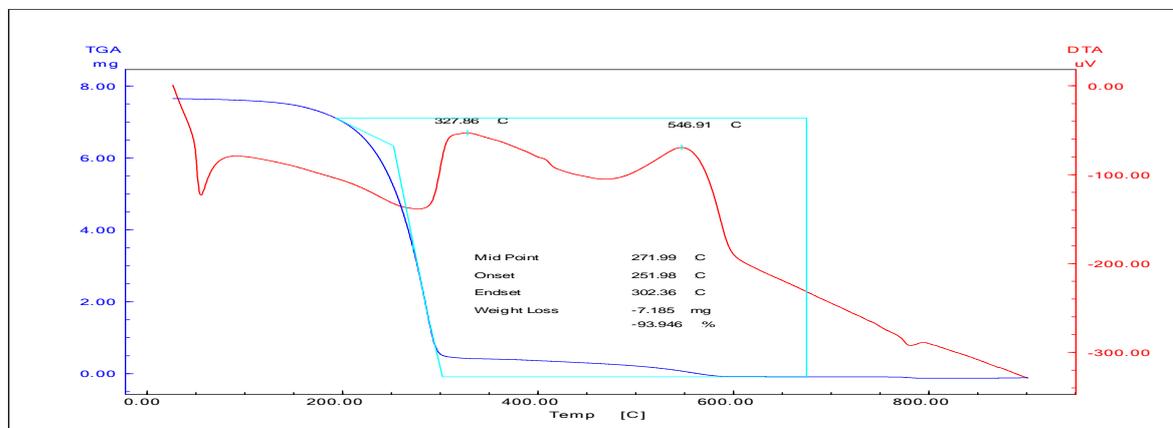
ZHANG J.; KE, Z.; BAO, F.; LONG J.; GAO, H.; ZHU, F.; WU, Q.; J. **Mol. Catal. A: Chem.** 2006, 249, 31.

ZHOU,X.et al. Chemoselective Catalytic conversion of glycerol as biorenewable source to valuable commodity chemicals. **Chem Soc Rev.** v.37. p 527-549. 2007-2008.

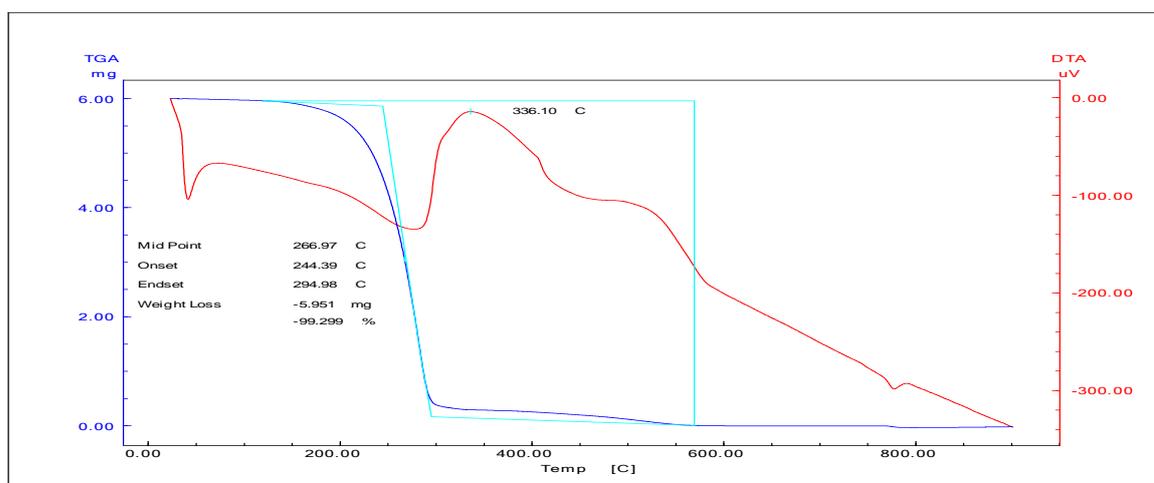
APÉNDICE

Apêndice 1

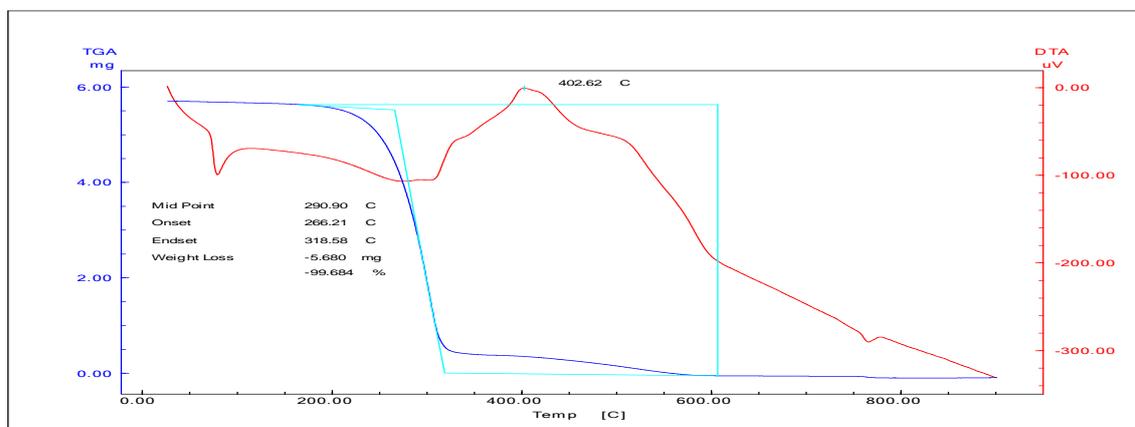
a) Termograma do ligante (L1) 2-(fenil) amino- 4-(fenil) imino-2-penteno.



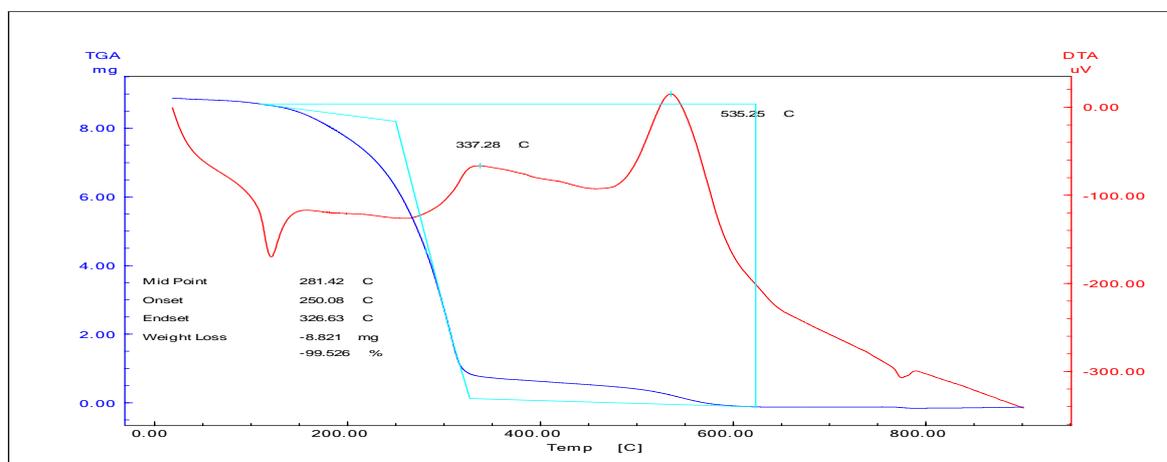
b) Termograma do ligante (L2) 2-(2-metilfenil) amino- 4-(fenil) imino-2-penteno.



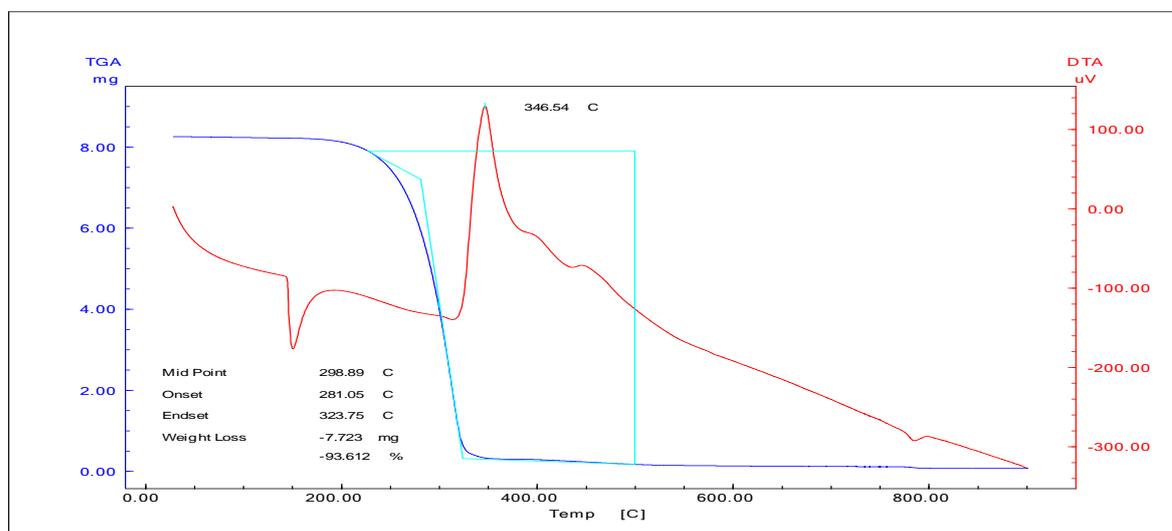
c) Termograma do ligante (L4) 2-(2,4,6-trimetilfenil) amino- 4-(2,4,6-trimetilfenil) imino-2-penteno.

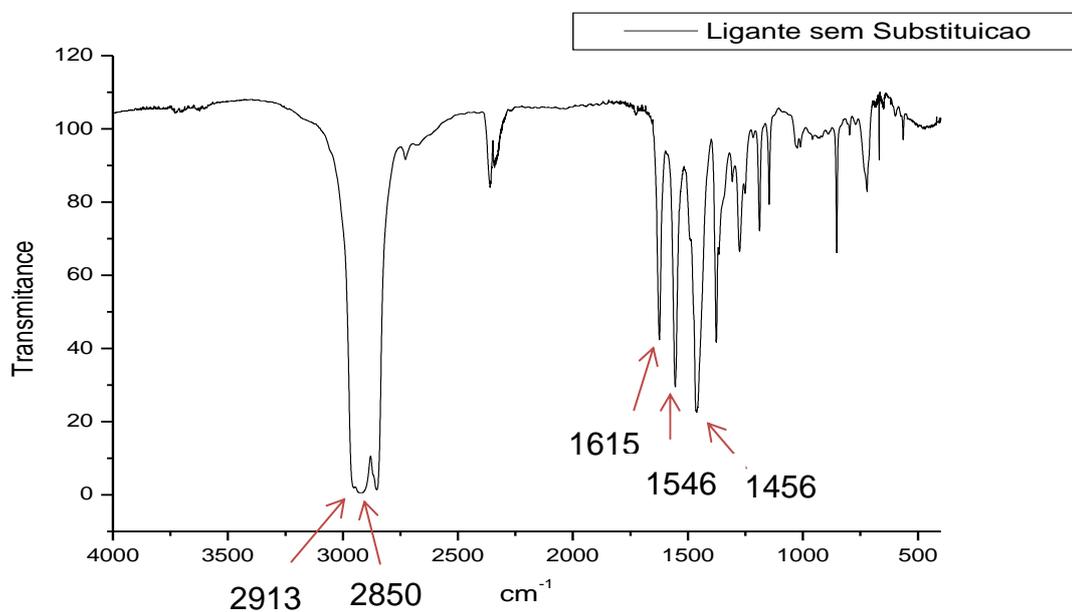
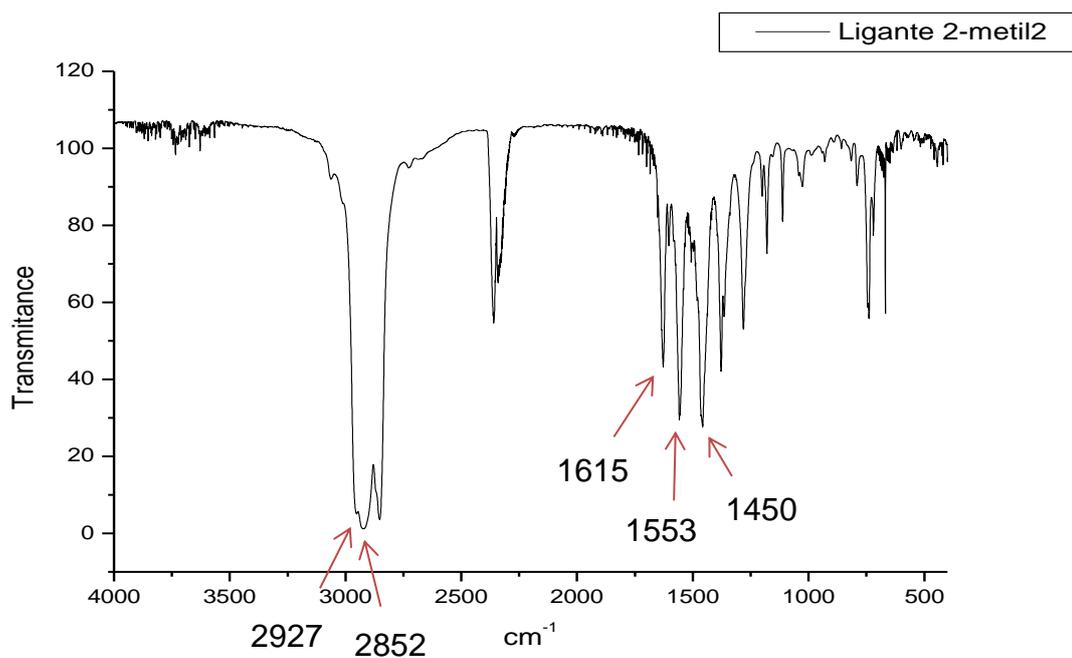


d) Termograma do ligante (L5) 2-(2-metoxifenil)amino-4-(2-metoxifenil) imino-2-penteno .

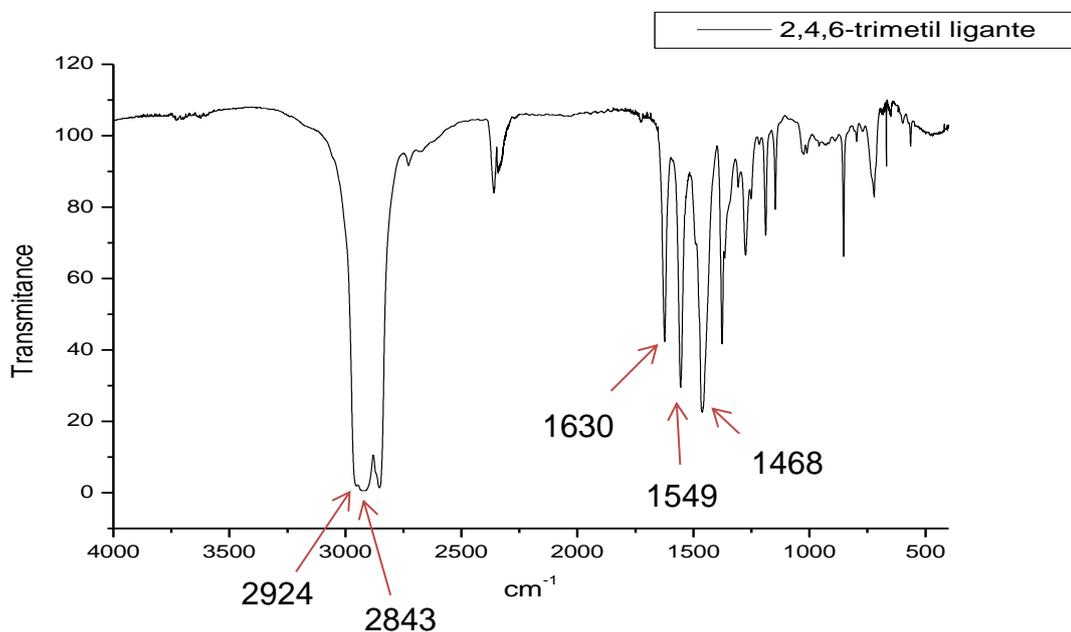


e) Termograma do ligante (L6) 2-(2,6-diisopropilfenil) amino- 4-(2,6-diisopropilfenil) imino-2-penteno.

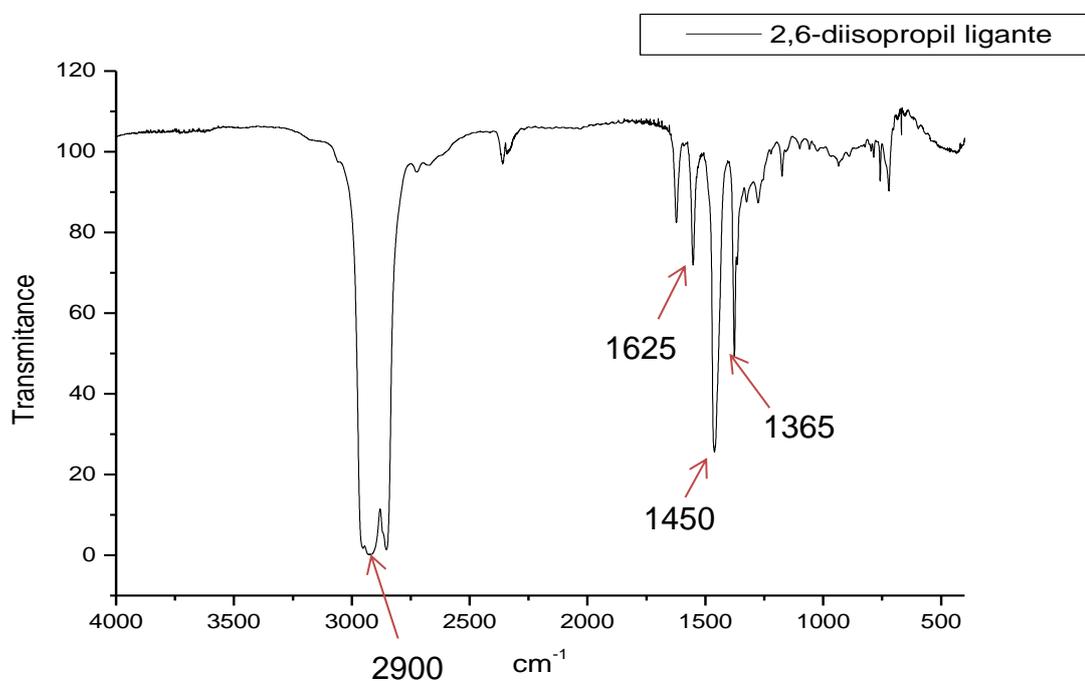


Apêndice 2.**a) Espectro Vibracional do ligante 2-(fenil) amino- 4-(fenil) imino-2-penteno (L1).****b) Espectro Vibracional do ligante 2-(2-metilfenil) amino- 4-(2-metilfenil) imino-2-penteno (L2).**

c) Espectro Vibracional do ligante 2-(2,4,6-trimetilfenil) amino-4-(2,4,6-trimetilfenil) imino-2-penteno (L4).

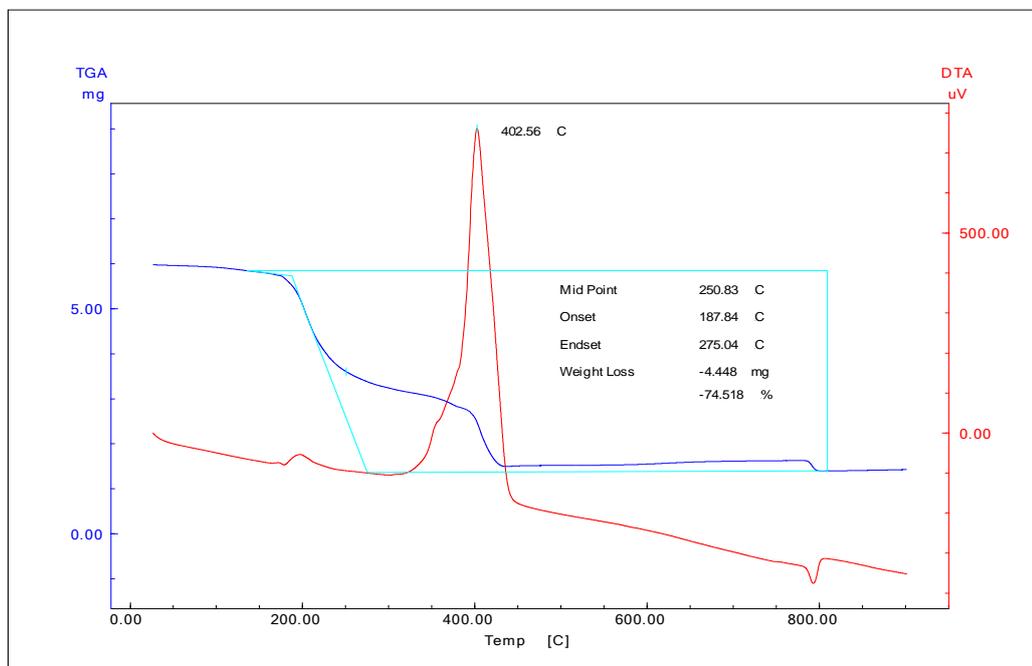


d) Espectro Vibracional do ligante 2-(2,6-diisopropilfenil) amino 4 (2,6diisopropilfenil) imino-2-penteno (L6).

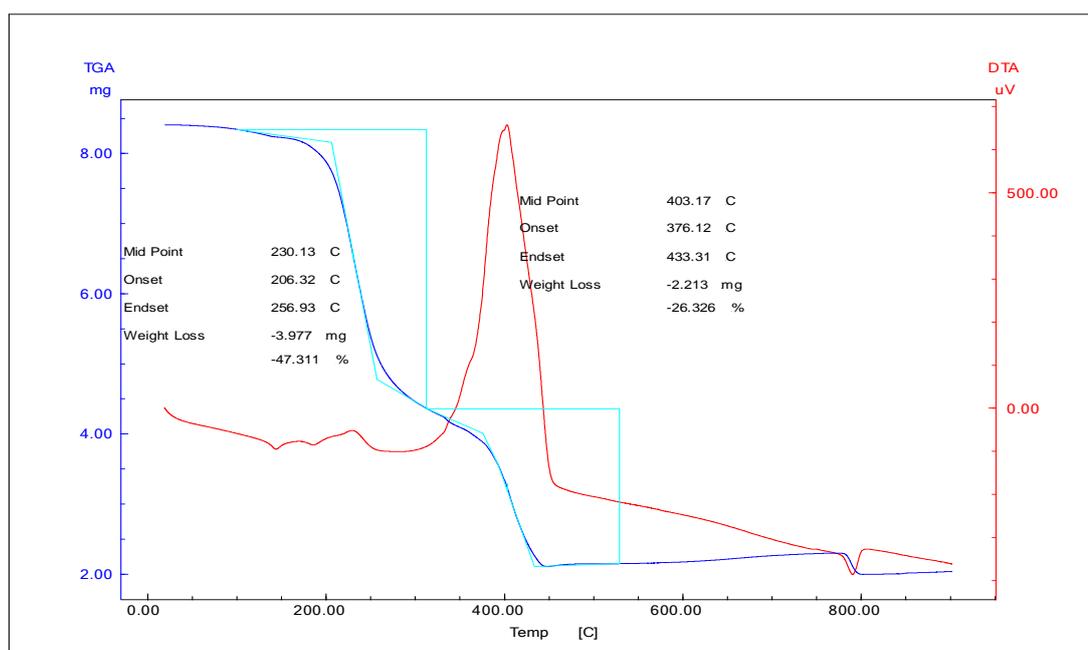


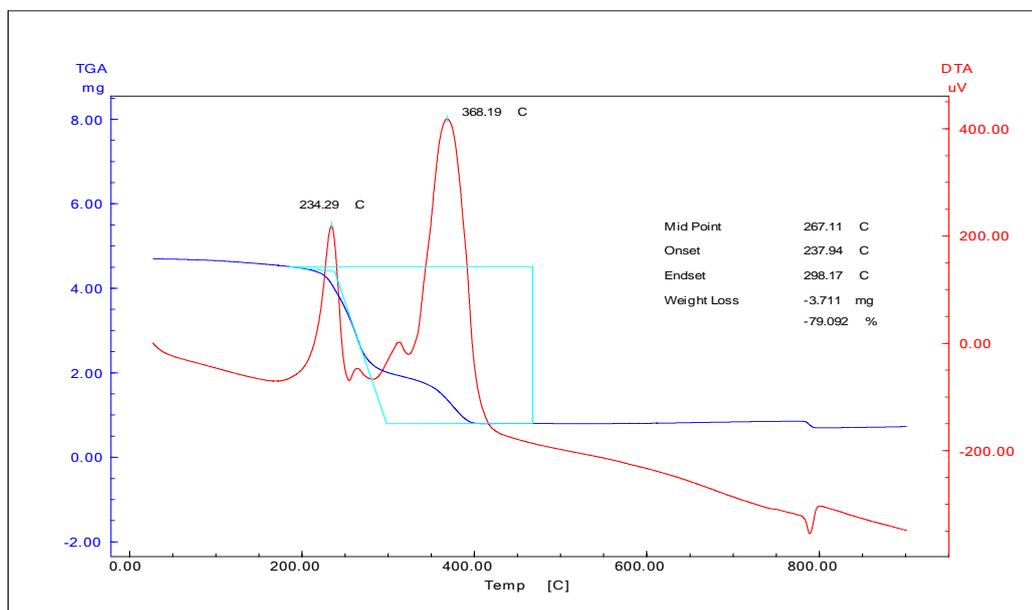
Apêndice 3.

a) Termograma do Complexo $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_5 \text{ nacnac}(\text{OAc}))]$ (C1)

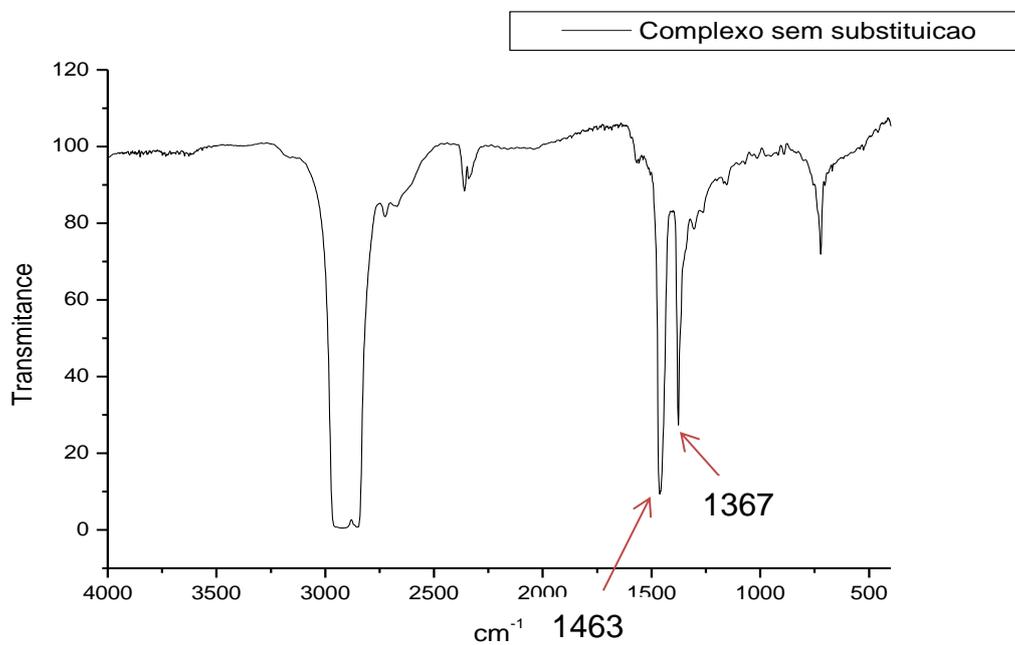
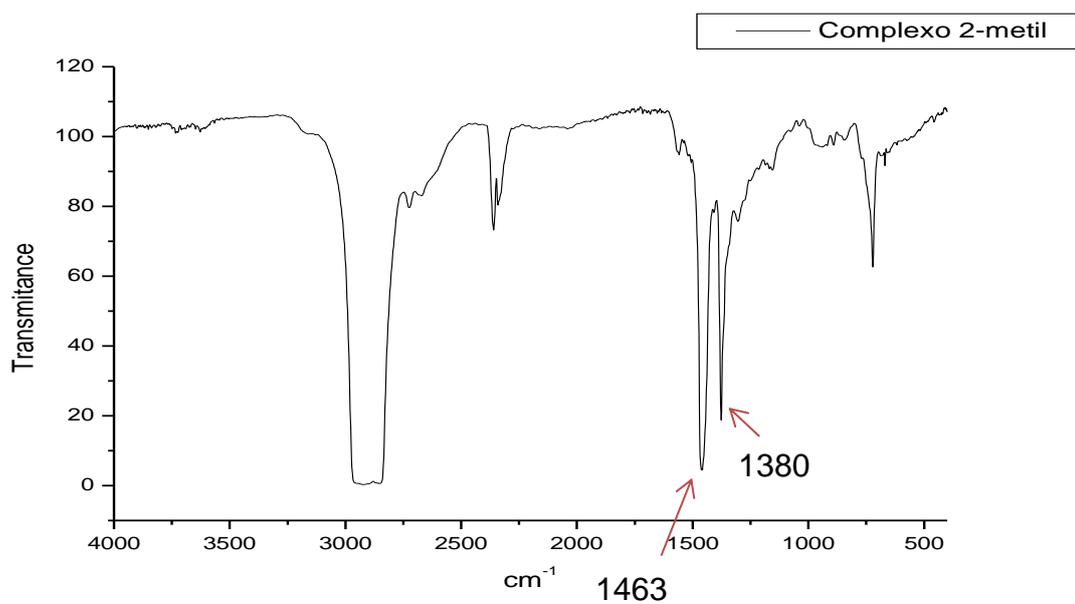


b) Termograma do Complexo $[\text{Pd}(2\text{-(metil)}\text{C}_6\text{H}_3 \text{ nacnac}(\text{OAc}))]$ (C2)

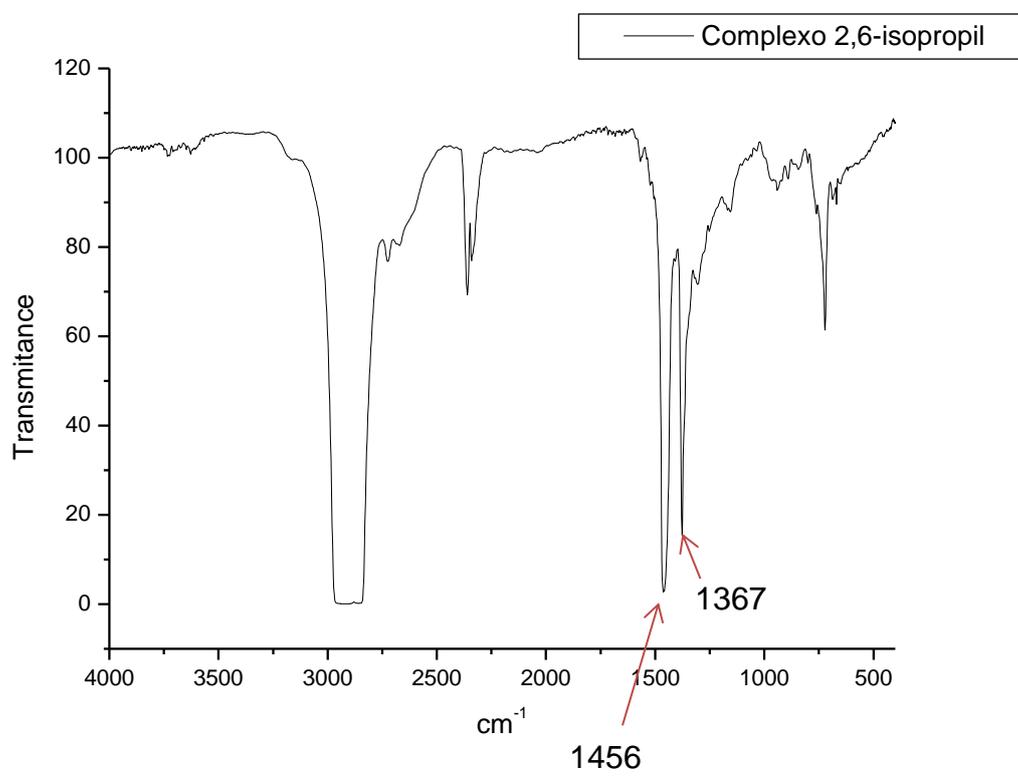


c) Termograma do Complexo [Pd(2,6-(dimetil) C₆H₃ nacnac(OAc)] (C3)

Apêndice 4.

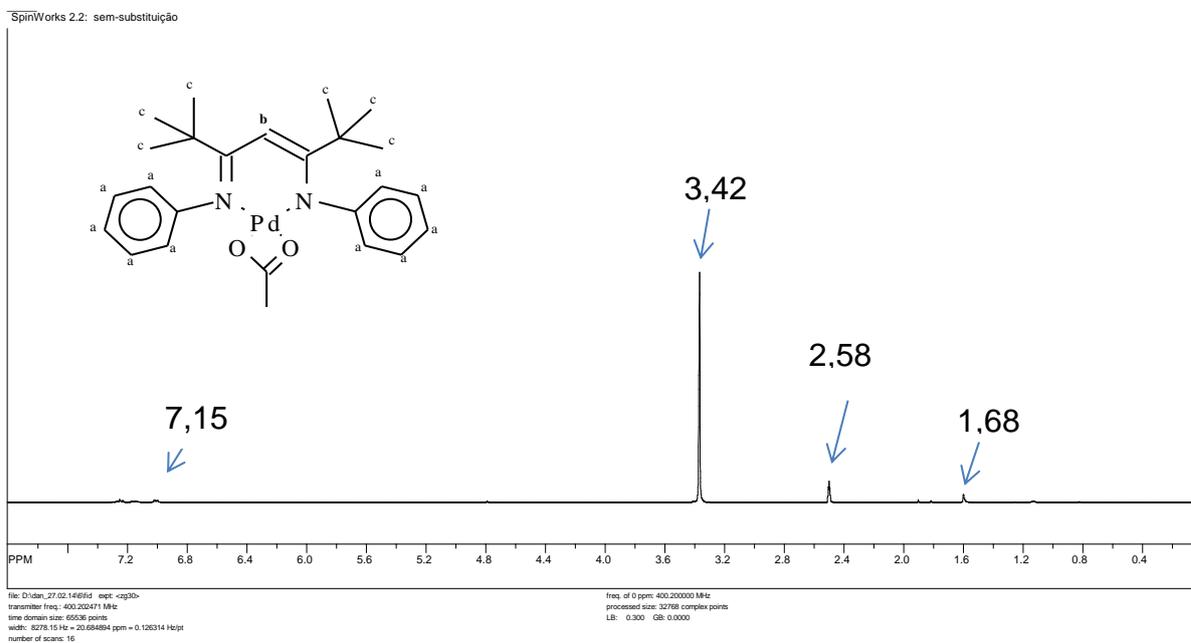
a) Espectro Vibracional do complexo $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_5 \text{ nacnac}(\text{OAc}))]$ (C1) .b) Espectro Vibracional do Complexo $[\text{Pd}(2\text{-metil})\text{C}_6\text{H}_3 \text{ nacnac}(\text{OAc})]$ (C2)

C) Espectro Vibracional do Complexo [Pd(2,6-(isopropil)2C₆H₃ nacnac(OAc)] (C6)

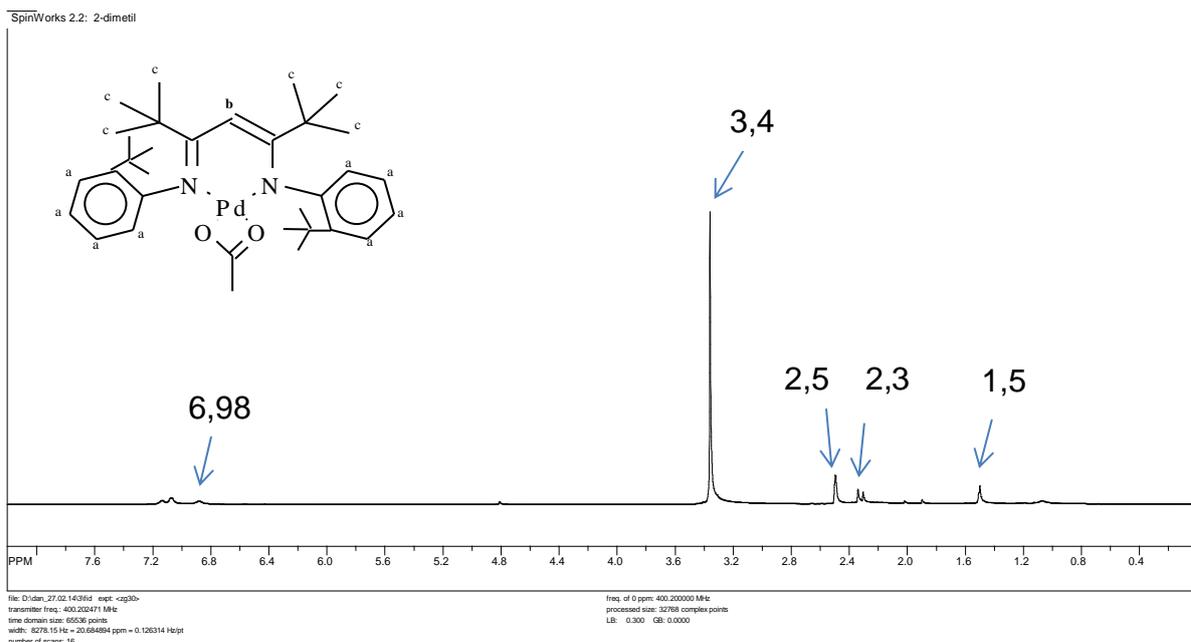


Apêndice 5 .

a) Espectro de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H do complexo $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{nacnac}(\text{OAc}))]$ (C1) .

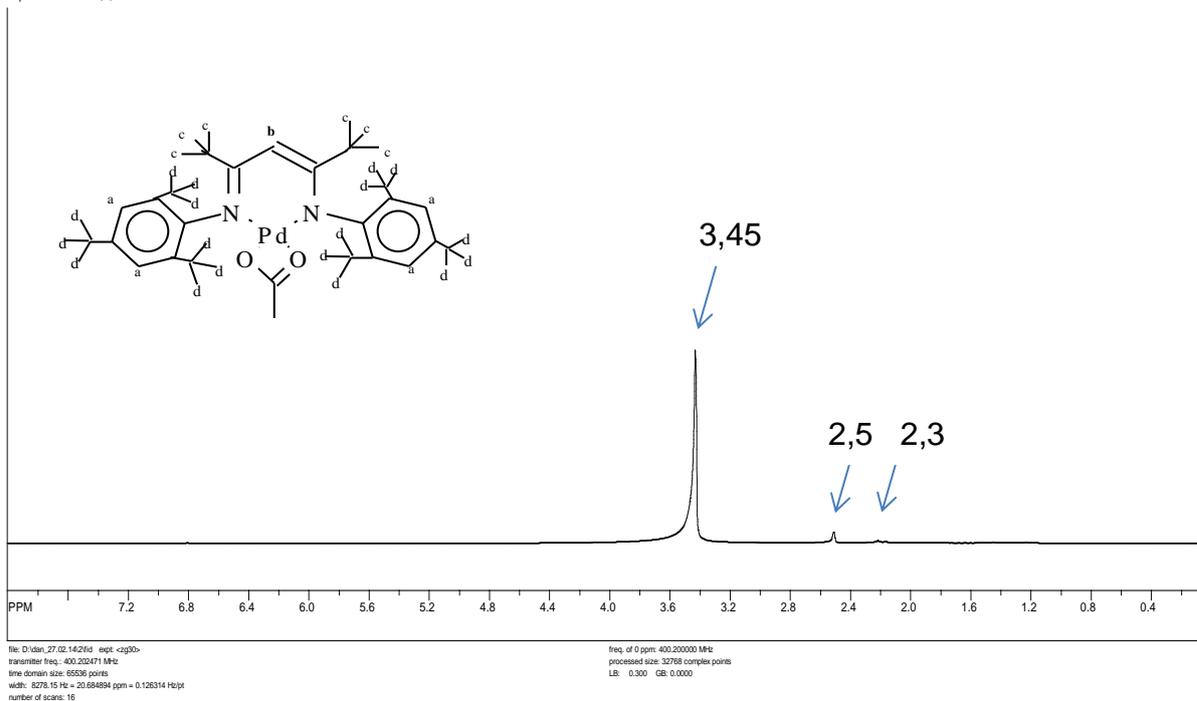


b) Espectro de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H do complexo Complexo $[\text{Pd}(2\text{-(metil)}\text{C}_6\text{H}_3\text{nacnac}(\text{OAc}))]$ (C2)



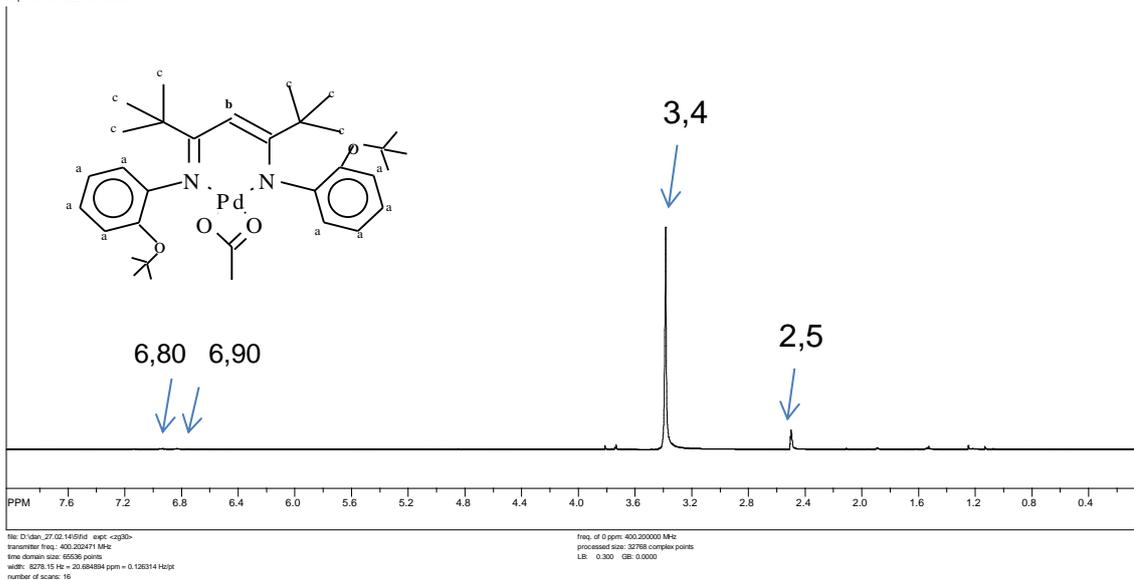
c) Espectro de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H do complexo $[\text{Pd}(2,4,6\text{-}(\text{trimetil})\text{C}_6\text{H}_3 \text{ nacnac}(\text{OAc}))]$ (C4)

SpinWorks 2.2: 2,4,6-Trimetil

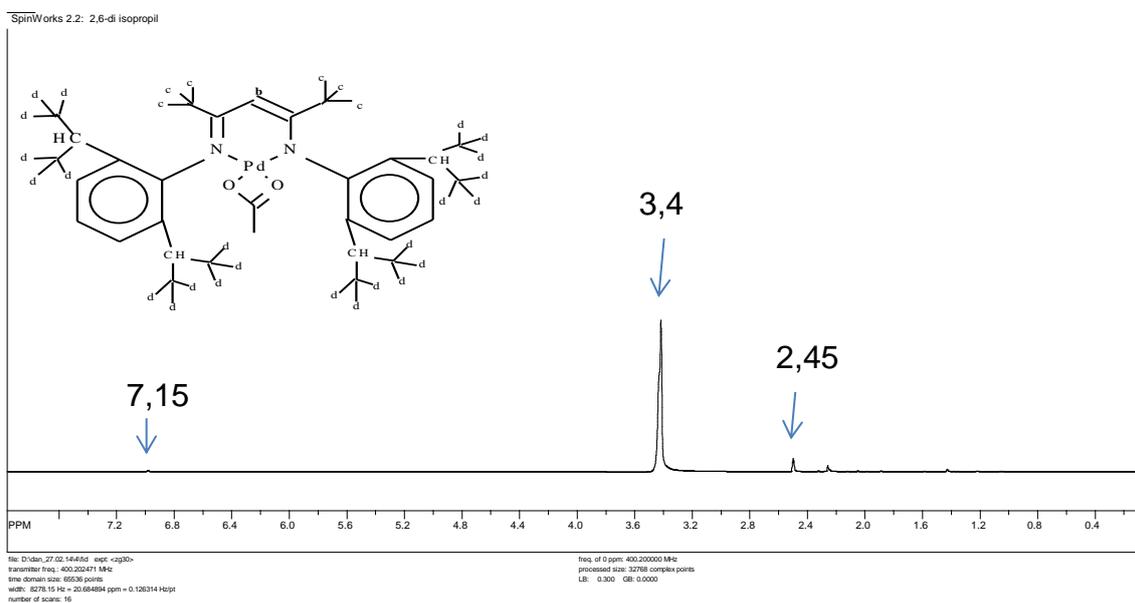


d) Espectro de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H do complexo $[\text{Pd}(2\text{-}(\text{OMe})\text{C}_6\text{H}_3 \text{ nacnac}(\text{Oac}))]$ (C5)

SpinWorks 2.2: 2-metoxi

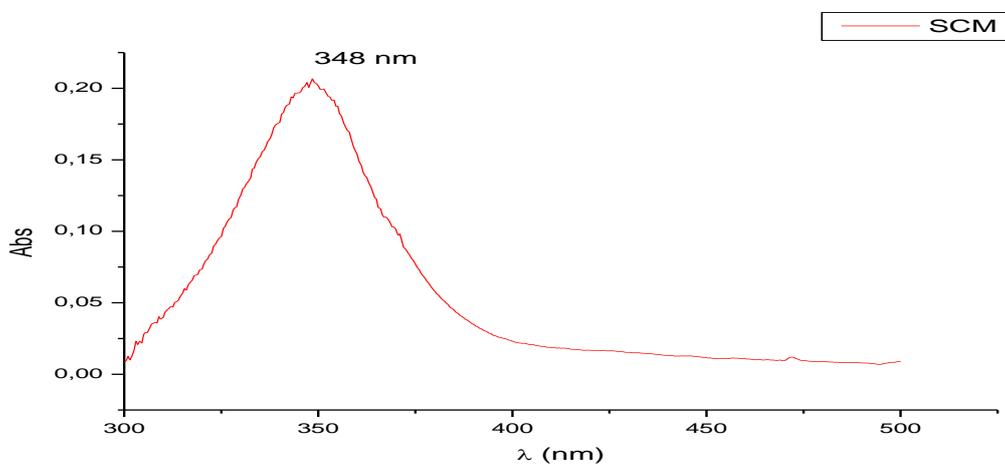


e) Espectro de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H do complexo $[\text{Pd}(2,6\text{-}(\text{isopropil})_2\text{C}_6\text{H}_3 \text{ nacnac}(\text{OAc}))]$ (C6)

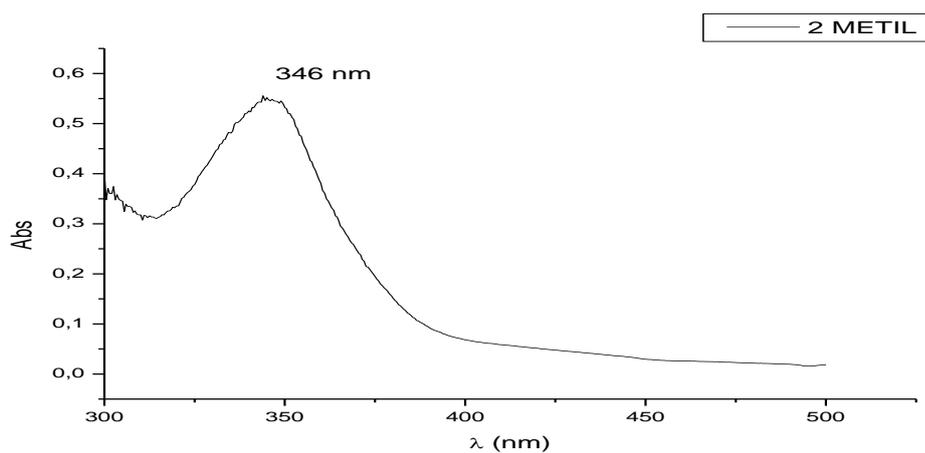


Apêndice 6

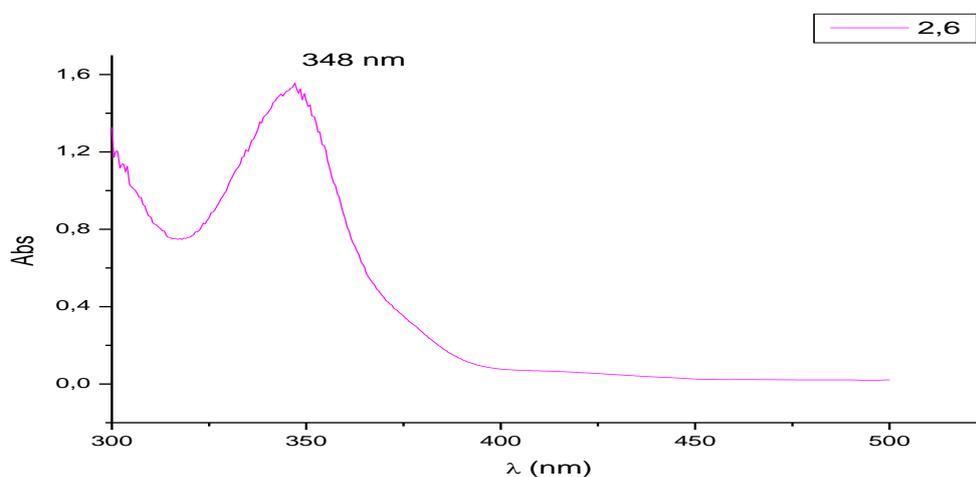
a) Espectro Eletrônico no UV/VIS do complexo [Pd(C₆H₅ nacnac(OAc))] (C1).



b) Espectro Eletrônico no UV/VIS do complexo [Pd(2-(metil)C₆H₃ nacnac(OAc))] (C2).



c) Espectro Eletrônico no UV/VIS do complexo [Pd(2,6-(dimetil) C₆H₃ nacnac(OAc))] (C3).



d) Espectro Eletrônico no UV/VIS do complexo $[\text{Pd}(2,4,6\text{-}(\text{trimetil})\text{C}_6\text{H}_3\text{nacnac}(\text{OAc}))]$ (C4)

