



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) BR 102019020146-0 A2



(22) Data do Depósito: 26/09/2019

(43) Data da Publicação Nacional: 20/04/2021

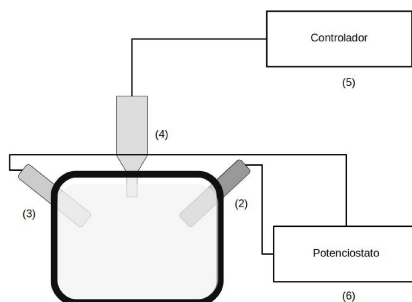
(54) **Título:** PROCESSO DE HIDROGENAÇÃO ELETROCATALÍTICA DE COMPOSTOS ORGÂNICOS MEDIADA POR IRRADIAÇÃO DE ULTRASSOM

(51) **Int. Cl.:** C25B 3/04; C07B 35/02.

(71) **Depositante(es):** INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE PERNAMBUCO; UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO.

(72) **Inventor(es):** MÁRCIO VILAR FRANÇA LIMA; FREDERICO DUARTE DE MENEZES; RODRIGO NOGUEIRA ALBERT LOUREIRO; MARCELO NAVARRO; JOSINETE ANGELA DA PAZ; JOSÉ ANGELO PEIXOTO DA COSTA.

(57) **Resumo:** PROCESSO DE HIDROGENAÇÃO ELETROCATALÍTICA DE COMPOSTOS ORGÂNICOS MEDIADA POR IRRADIAÇÃO DE ULTRASSOM. A presente invenção refere-se a um processo químico de hidrogenação eletrocatalítica realizado sob condições de irradiação de ultrassom e em meio aquoso, utilizando-se de um eletrodo de trabalho recoberto com uma fina camada de metal catalisador depositada eletroquimicamente, através da oxidação de ânodo de sacrifício. Através da utilização deste processo, os rendimentos das reações de hidrogenação de um grupo de cetonas α,β -insaturadas é elevado e o tempo reacional é reduzido. Neste sentido, a metodologia desenvolvida revela-se promissora para a hidrogenação eletrocatalítica de cetonas α,β -insaturadas e menos agressiva ao meio ambiente por ser realizada na ausência de solventes orgânicos.



“PROCESSO DE HIDROGENAÇÃO ELETROCATALÍTICA DE COMPOSTOS
ORGÂNICOS MEDIADA POR IRRADIAÇÃO DE ULTRASSOM”

CAMPO DA INVENÇÃO

[001] A presente invenção compreende um processo eletroquímico de hidrogenação de compostos orgânicos, realizado sob condições de irradiação de ultrassom e em meio aquoso, utilizando-se de um eletrodo de trabalho recoberto com uma camada de metal catalisador depositada eletroquimicamente.

ANTECEDENTES

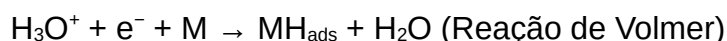
[002] A hidrogenação catalítica (HC) configura-se como um dos métodos mais importantes utilizado na síntese de compostos orgânicos, sendo amplamente estudado para processos em escala de produção laboratorial e para a produção de substâncias em larga escala. A tecnologia dos processos de HC já é bem estabelecida. Podemos citar as patentes: CA1250599 - Catalytic Hydrogenation of Aldehydes, JP10168021 - Catalytic Hydrogenation, CA1108593 - Ester Hydrogenation, AU2016265463 - Process for the production of biodegradable hydrocarbon fluids by hydrogenation, dentre outras. Além disso, as produções em escala laboratorial apresentam poucas dificuldades de realização.

[003] Contudo, na maioria dos casos, os processos de HC necessitam de condições extremas de operação, normalmente pressões e temperaturas elevadas, para acelerar as reações de hidrogenação, o que resulta frequentemente em subprodutos e um custo operacional elevado. O principal motivo para o aumento do custo operacional está relacionado a produção e armazenamento de hidrogênio molecular, uma vez grande parte deste insumo é produzido a partir de fontes fósseis, onde estima-se que 49% do hidrogênio produzido é oriundo de gás natural como matéria-prima e apenas 4% é gerado a partir de processos de eletrólise.

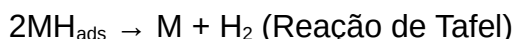
[004] Por outro lado, os processos eletroquímicos são considerados como tecnologias limpas que permitem a geração controlada de hidrogênio in situ, para a realização dos processos de HC. Neste contexto, denominamos os processos de hidrogenação baseados em tecnologias eletroquímicas de hidrogenação electrocatalítica (HEC).

[005] A principal diferença entre os processos de HC e HEC baseia-se na geração de hidrogênio quimicamente adsorvido. No caso da HEC, a geração do hidrogênio ocorre pela passagem de uma corrente elétrica sobre a superfície do eletrodo, ocasionando a redução de íons H^+ e a adsorção química sobre o eletrodo. Em seguida, o hidrogênio é rapidamente dessorvido e reações de recombinação ocorrem para a geração final de H_2 dissolvido. As reações podem ser vistas nas Equações 1, 2 e 3, assim como o processo de hidrogenação encontra-se ilustrado na Figura 1.

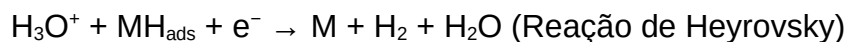
Equação 1:



Equação 2:



Equação 3:



[005] Dentre as vantagens dos processos de HEC, podemos citar: (i) permitem o desenvolvimento de rotas alternativas para a síntese de produtos hidrogenados de moléculas orgânicas diversas em condições brandas de fácil controle (temperatura ambiente e pressão atmosférica); (ii) são processos atrativos do ponto de vista econômico, uma vez que dispensa o uso de geradores comerciais de hidrogênio molecular, já que o hidrogênio atômico é gerado diretamente sobre a superfície do eletrodo de trabalho; (iii) a combinação do eletrodo de trabalho e do revestimento com metais específicos permitem a realização de reações químicas seletivas, diminuindo a geração de subprodutos que encarecem o processo de purificação dos produtos finais; (iv) como o processo envolve a renovação constante do revestimento metálico sobre o eletrodo de trabalho, evita-se a diminuição do rendimento temporal das reações ocasionada pelo “envenenamento” da superfície catalítica, o que é bastante comum nos processos de HC; (v) todo o processo ocorre através da utilização da água como solvente e como fonte de hidrogênio, o que reduz o impacto ambiental do gerenciamento e descarte dos resíduos reacionais.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

[006] Esta invenção compreende um processo eletroquímico de hidrogenação de compostos orgânicos, realizado sob condições de irradiação de ultrassom e em meio aquoso, utilizando-se de um eletrodo de trabalho recoberto com uma camada de metal catalisador depositada eletroquimicamente. Descobriu-se que, sujeito ao efeito de irradiação do ultrassom durante o processo de hidrogenação eletroquímica, o rendimento das reações melhoraram satisfatoriamente, como visto na Tabela 1. Este processo supera as metodologias atualmente existentes, no que se refere a segurança e economia para a realização das reações de hidrogenação.

[007] **Tabela 1** – Comparação entre os rendimentos de conversão de moléculas do tipo cetonas α,β -insaturadas, através de processos HEC convencionais e do processo assistido por ultrassom, proposto nesta patente.

Reação	Substrato	Cátodo	Solvente	Carga (F/mol)	Cetona saturada(%)	Referência
1	I: 2-Ciclohexen-1-ona	Ni	H ₂ O	1,0	100	Patente
2				2,0	40	Patente
3			H ₂ O/MeOH	2,1	94	REF1
4				2,0	74-80	REF2
5				2,0	93-95	REF3
6	II: Isoforona	Ni	H ₂ O	1,0	85,5	Patente
7				2,0	25	Patente
8			H ₂ O/MeOH	6,0	96	REF1
9				2,0	48-51	REF3
10			H ₂ O	2,0	67	REF4
11	III: (S)-(+)-Carvona	Ni	H ₂ O	1,0	89,5	Patente
12		Ni		2,0	26	Patente
13		C/ polyl. Ni(0)	H ₂ O/MeOH	6,0	46	REF5
14		Ni		2,0	65	REF3
15	IV: Acetilciclohexeno	Ni	H ₂ O	1,0	81,5	Patente
16				2,0	35,5	Patente
17			H ₂ O/MeOH	4,2	91	REF1
18				4,0	92	REF3
19	V: β -Ionona	Ni	H ₂ O	2,0	77,5	Patente
20			H ₂ O/MeOH	6,25	89	REF3

21	VI: α -Ionona	Ni	H ₂ O	2,0	71	Patente
22	VII: 4-Metil-3-penten-2-ona	Ni	H ₂ O	1,0	93,5	Patente
23	VIII: 2-Metil-2-ciclopenten-1-ona	Ni	H ₂ O	1,0	100	Patente

[007] As referências relacionadas na Tabela 1 são, respectivamente: REF 1 - *M. Vilar, J.L. Oliveira, M. Navarro, Appl. Catal. A: Gen. 372 (2010) 1–7*; REF 2 – *P. Dabo, B. Mahdavi, H. Ménard, J. Lessard, Electrochim. Acta 42 (1997) 1457-1459*; REF 3 - *B. Mahdavi, P. Chambrion, J. Binette, E. Martel, J. Lessard, Can. J. Chem. 73 (1995) 846–852*; REF 4 - *A.O. de Medeiros, J.A. da Paz, A. Sales, M. Navarro, F.D. de Menezes, M. Vilar, J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem. 87 (2017) 13–20*.

[008] O processo proposto combina de forma sinérgica as vantagens do processo de HEC com os efeitos da irradiação do meio reacional. O ultrassom é conhecido por elevar a taxa de transferência de massa em sistemas reacionais o que, em outras palavras, acelera as reações de um modo geral, sem que haja uma elevação desfavorável da temperatura do meio reacional.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

[009] A Figura 1 apresenta o esquema de hidrogenação eletroquímica catalisada sobre uma superfície metálica.

[010] A Figura 2 apresenta a configuração geral dos componentes necessários para a execução do processo de HEC assistido por ultrassom.

[011] A Figura 3 apresenta micrografias de Microscopia Eletrônica de Varredura relativas a superfície do metal, antes e após o depósito de Ni⁰ sobre a superfície do cátodo, sob irradiação por ultrassom.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

[012] O processo desta invenção apresenta-se adequado para a HEC de compostos orgânicos do tipo cetonas α,β -insaturadas e olefinas. Os substratos a serem hidrogenados podem ser de diferentes graus de pureza.

[013] O processo desenvolve-se inteiramente sob efeito de irradiação de ultrassom. Os eletrodos utilizados para a realização do processo proposto foram, preferencialmente, uma barra cilíndrica de níquel metálico, utilizada como ânodo de sacrifício, e que no decorrer do processo libera íons Ni⁺² que migram pela solução do eletrólito para ser depositado na forma de um revestimento de Ni⁰ sobre a superfície do eletrodo de

trabalho (cátodo), também constituído de níquel metálico de forma preferencial. Através de uma eletrólise contínua do ânodo de sacrifício, onde ocorre a passagem de uma corrente controlada, este eletrodo é constantemente oxidado, liberando íons Ni^{+2} na solução do eletrólito.

[014] Estes íons migram até a superfície do cátodo, preferencialmente uma barra de Ni^0 , sendo reduzidos eletroquimicamente a Ni^0 , em depósitos com estruturas microscópicas. Este depósito atua como um revestimento catalisador da hidrogenação dos substratos orgânicos, sendo a elevada eficiência do processo desta invenção mantida pela contínua renovação deste revestimento durante todo o processo de hidrogenação. Como poder ser visto na Figura 3, a superfície “nua” do cátodo (A) é coberta por microestruturas de Ni^0 , cujas morfologias destas estruturas diferem quando comparamos os depósitos sem (B) e com a presença do ultrassom (C). Esta diferença é crucial para o aumento da área superficial do cátodo, favorecendo o elevado rendimento das reações realizadas, como apresentado na Tabela 1, e apresentando mais uma vantagem do processo proposto nesta invenção.

[015] O eletrólito utilizado, preferencialmente, para a realização do processo proposto é uma solução de cloreto de amônio (NH_4Cl) em água, na concentração dentro da faixa entre 0,01 e 2,0 M (mols/litro). As substâncias utilizadas como substrato para hidrogenação (Tabela 1) foram utilizadas, preferencialmente, na faixa de quantidade entre 0,1 e 1,0mmol. As reações ocorreram através da passagem de uma corrente elétrica através do meio reacional, aplicando-se ao final de cada reação, uma carga total entre 1,0 e 4,0 $\text{F}^{-1} \cdot \text{mol}$ (Faraday/mol de substrato).

[016] O processo de hidrogenação ocorre concomitantemente ao depósito de Ni^0 sobre o cátodo. Todo o processo ocorre em meio aquoso, sem a necessidade de solventes orgânicos.

REIVINDICAÇÕES

1. “PROCESSO DE HIDROGENAÇÃO ELETROCATALÍTICA DE COMPOSTOS ORGÂNICOS MEDIADA POR IRRADIAÇÃO DE ULTRASSOM” **caracterizado por** depositar camada metálica catalítica sobre o cátodo (2) através da eletrólise do ânodo de sacrifício (1) e hidrogenar eletrocataliticamente substâncias orgânicas em eletrólito aquoso, onde esses processos são realizados obrigatoriamente sob irradiação de ultrassom em um recipiente utilizado como cela eletroquímica (5).
2. “PROCESSO DE HIDROGENAÇÃO ELETROCATALÍTICA DE COMPOSTOS ORGÂNICOS”, conforme a reivindicação 1, **caracterizado por** o ânodo de sacrifício (1) constituído de níquel metálico, com pureza na faixa de 90 até 99,9999%., apresentando-se em formas físicas, tais como: barras cilíndricas, quadradas, retangulares, chapas, telas, fios, espuma ou pó compactado.
3. “PROCESSO DE HIDROGENAÇÃO ELETROCATALÍTICA DE COMPOSTOS ORGÂNICOS”, conforme reivindicação 1, **caracterizado por** um cátodo (2) cuja composição química pode ser: Ni^0 , Cu^0 , Fe^0 , Ti^0 , Zn^0 , Pt^0 , ou ligas metálicas em diferentes proporções dos metais citados, além de latão, bronze, aço carbono, aço inox em diferentes composições ou grafite, apresentando-se em formas físicas, tais como: barras cilíndricas, quadradas, retangulares, chapas, telas, fios, espuma ou pó compactado.
4. “PROCESSO DE HIDROGENAÇÃO ELETROCATALÍTICA DE COMPOSTOS ORGÂNICOS”, conforme as reivindicações 1, 2 e 3, **caracterizado por** cátodo e ânodo de sacrifício apresentarem área superficial na faixa entre 0,01 e 1 dm^2 .
5. “PROCESSO DE HIDROGENAÇÃO ELETROCATALÍTICA DE COMPOSTOS ORGÂNICOS”, conforme a reivindicação 1, **caracterizado por** eletrólito aquoso, constituído por um sal dissolvido em água, cuja composição pode ser: cloreto de amônio (NH_4Cl), cloreto de metais alcalinos, nitratos de metais alcalinos, sulfato de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$), sulfatos de metais alcalinos, acetato de amônio ($(\text{NH}_4)\text{CH}_3\text{COO}$) ou percloratos de metais alcalinos.

6. “PROCESSO DE HIDROGENAÇÃO ELETROCATALÍTICA DE COMPOSTOS ORGÂNICOS”, conforme as reivindicações 1 e 5, **caracterizado por** eletrólito aquoso, constituído por um sal dissolvido em água, com concentração final entre 0,01 e 2,0M.
7. “PROCESSO DE HIDROGENAÇÃO ELETROCATALÍTICA DE COMPOSTOS ORGÂNICOS SOB EFEITO IRRADIAÇÃO DE ULTRASSOM”, conforme reivindicação 1, **caracterizado por** ser realizado pela passagem de corrente elétrica controlada entre o ânodo de sacrifício (1) e o cátodo (2), com a aplicação de uma carga elétrica total entre 1,0 e 4,0 Faraday por mol de moléculas orgânicas a serem hidrogenadas.
8. “PROCESSO DE HIDROGENAÇÃO ELETROCATALÍTICA DE COMPOSTOS ORGÂNICOS SOB EFEITO IRRADIAÇÃO DE ULTRASSOM”, conforme as reivindicações 1 e 11, **caracterizado por** ser realizado pela passagem de corrente elétrica controlada entre o ânodo de sacrifício (1) e o cátodo (2), com a aplicação de uma carga elétrica total entre 1,0 e 4,0 Faraday por mol de compostos orgânicos a serem hidrogenados.
9. “PROCESSO DE HIDROGENAÇÃO ELETROCATALÍTICA DE COMPOSTOS ORGÂNICOS SOB EFEITO IRRADIAÇÃO DE ULTRASSOM”, conforme reivindicação 1, **caracterizado por** hidrogenar compostos orgânicos do tipo cetonas α,β -insaturadas.
10. “PROCESSO DE HIDROGENAÇÃO ELETROCATALÍTICA DE COMPOSTOS ORGÂNICOS SOB EFEITO IRRADIAÇÃO DE ULTRASSOM”, conforme as reivindicações 1 e 13, **caracterizado por** as moléculas orgânicas hidrogenadas pertencerem ao grupo das cetonas α,β -insaturadas.

FIGURAS

Figura. 1

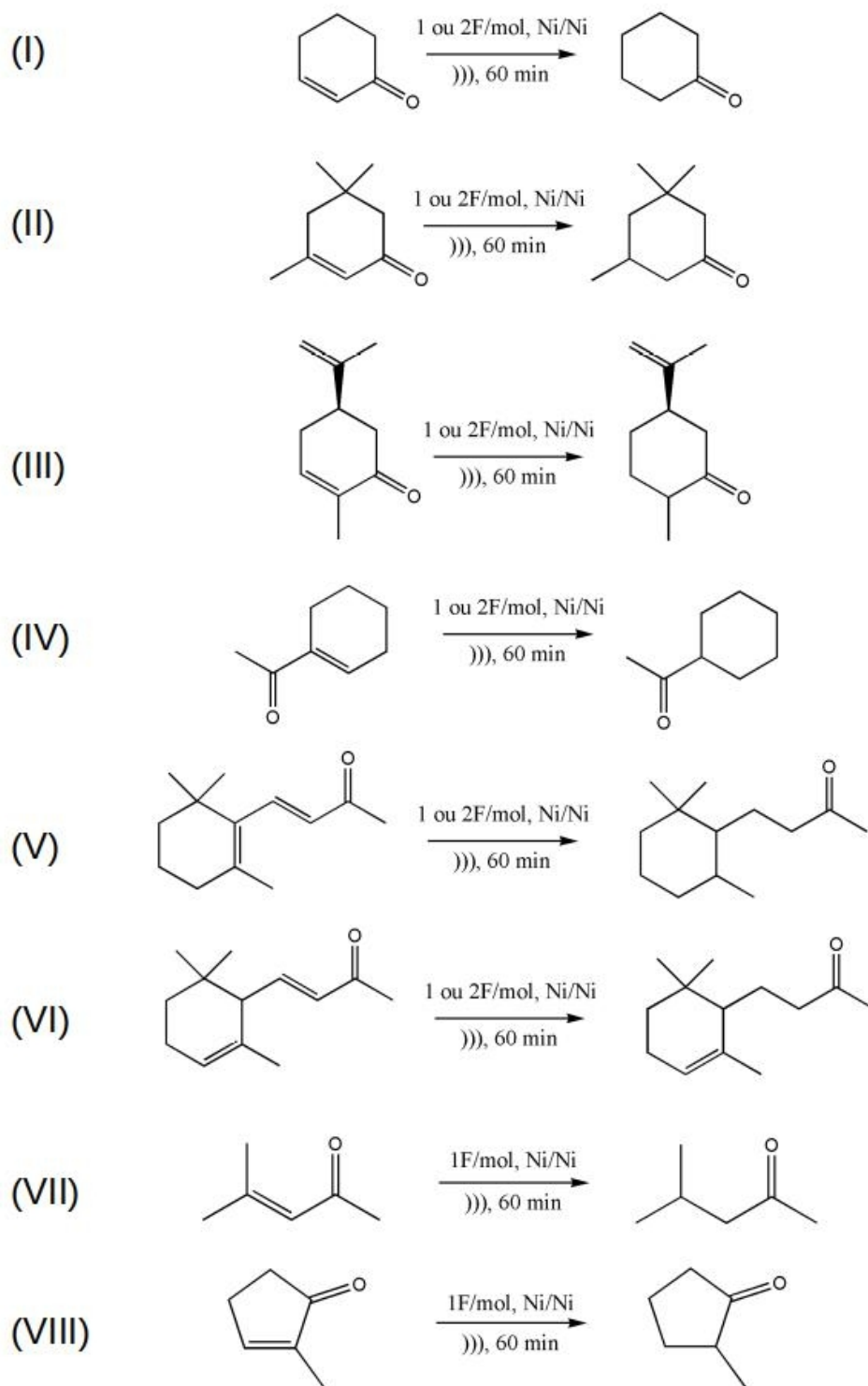


Figura. 2

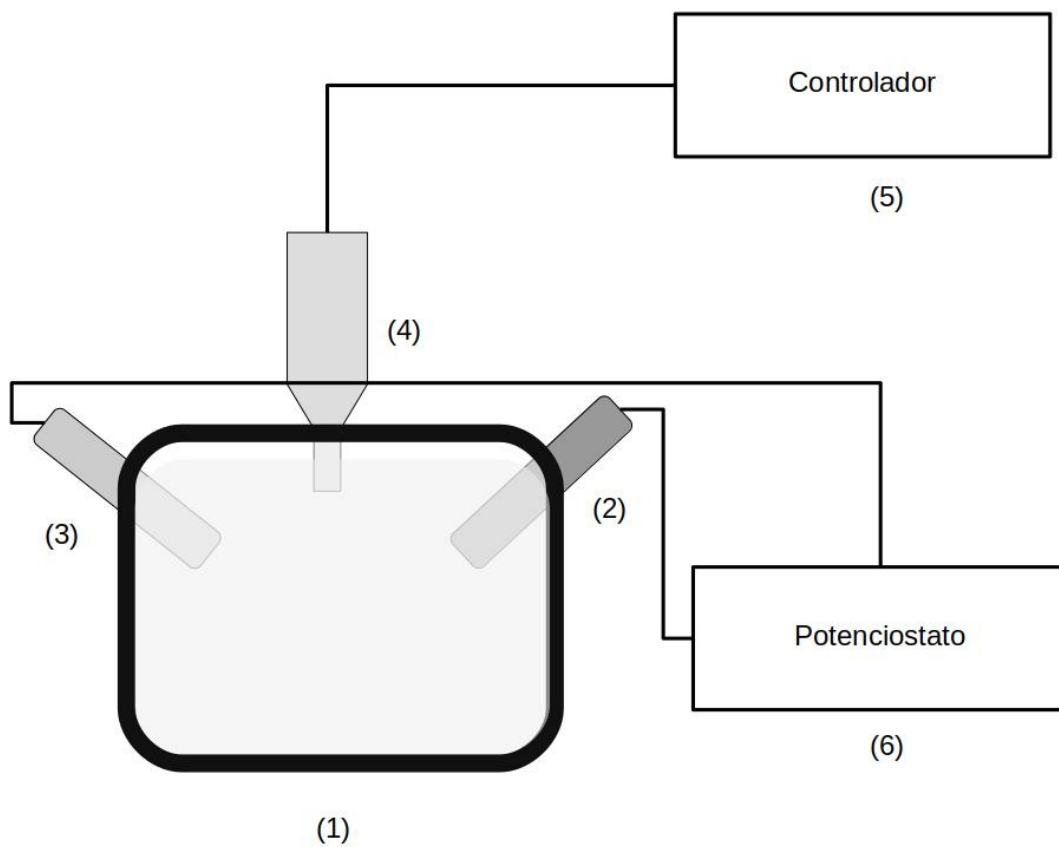
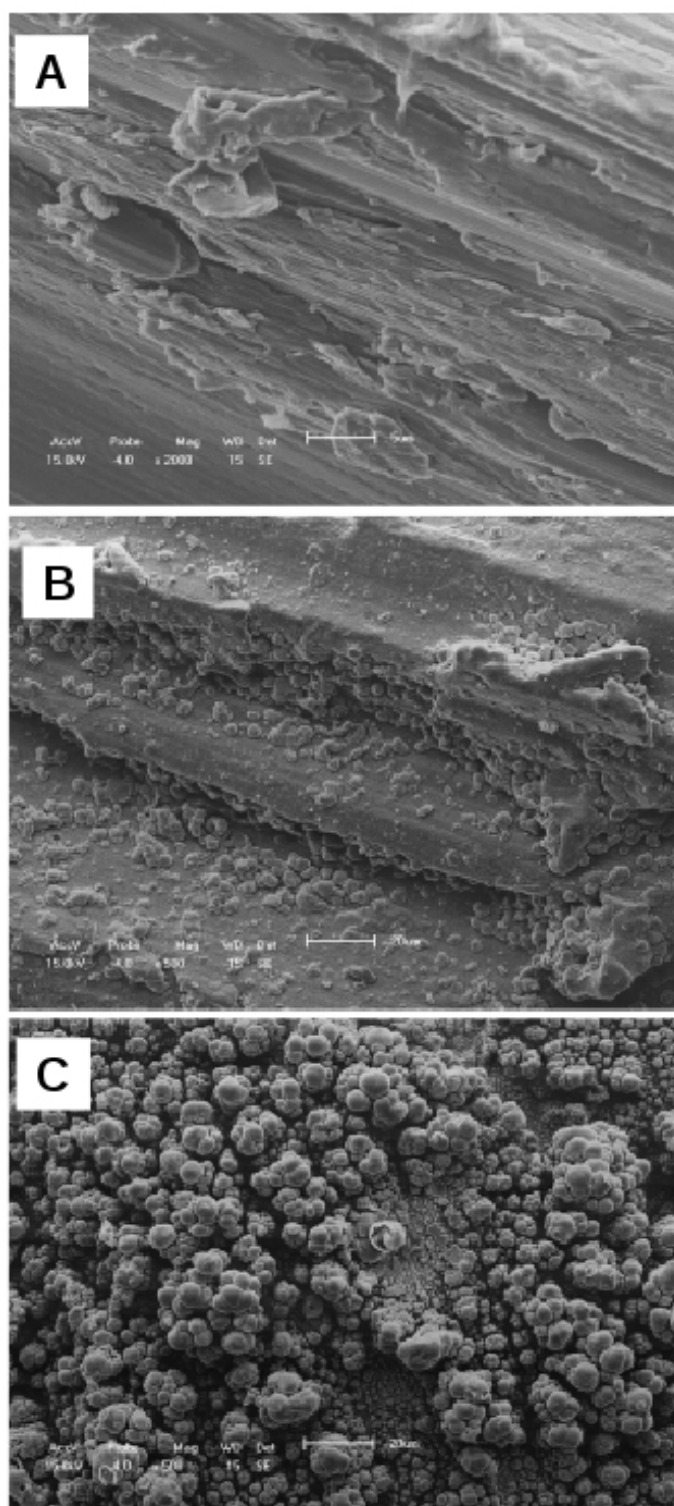


Figura. 3



RESUMO

“PROCESSO DE HIDROGENAÇÃO ELETROCATALÍTICA DE COMPOSTOS
ORGÂNICOS MEDIADA POR IRRADIAÇÃO DE ULTRASSOM”

A presente invenção refere-se a um processo químico de hidrogenação eletrocatalítica realizado sob condições de irradiação de ultrassom e em meio aquoso, utilizando-se de um eletrodo de trabalho recoberto com uma fina camada de metal catalisador depositada eletroquimicamente, através da oxidação de ânodo de sacrifício. Através da utilização deste processo, os rendimentos das reações de hidrogenação de um grupo de cetonas α,β -insaturadas é elevado e o tempo reacional é reduzido. Neste sentido, a metodologia desenvolvida revela-se promissora para a hidrogenação eletrocatalítica de cetonas α,β -insaturadas e menos agressiva ao meio ambiente por ser realizada na ausência de solventes orgânicos.