

# Nanotubos de Au-Ag como catalisadores e substrato SERS: relação entre adsorção e seletividade na oxidação de álcool cinâmico

Jean C. S. Costa (PQ), Paola Corio (PQ), Liane M. Rossi (PQ)\*

Universidade de São Paulo, Instituto de Química, São Paulo, SP, Brasil. (lrossi@iq.usp.br)

Palavras Chave: Ccatálise, Nanomateriais, Bimetálicos, Oxidações, Espectroscopia Raman, SERS

## Introdução

A catálise é um fenômeno de superfície e por esse motivo a Espectroscopia Raman Intensificada por Superfície (SERS, do inglês Surface Enhanced Raman Spectroscopy) é uma ferramenta poderosa, embora ainda pouco explorada nessa área. Neste trabalho aliamos o emprego de nanotubos de Au-Ag como catalisadores e substrato SERS. A reação escolhida para estudo foi a oxidação do álcool cinâmico, que é um álcool  $\alpha,\beta$ -insaturado, cuja seletividade na oxidação pode ser dificultada por reações competitivas de transferência de hidrogênio, hidrogenólise ou decarbonilação.<sup>1</sup>

## Resultados e Discussão

Nanotubos de Au-Ag porosos e de paredes ocas foram preparados pela reação de substituição galvânica empregando bastões de Ag como molde de sacrifício (Fig.1). Os bastões de Ag foram preparados pelo método poliol modificado<sup>2</sup> e a reação de substituição galvânica foi realizada com  $\text{HAuCl}_4$  em meio aquoso em presença de PVP.<sup>3</sup> Essa abordagem produz nanoestruturas com interiores ocas, com elevada área de superfície, em comparação com nanocristais sólidos, e permite a combinação de propriedades de dois metais, que é particularmente atraente para aplicações em catálise e SERS.

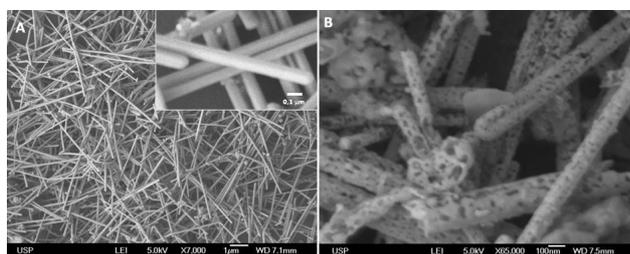


Figura 1. SEM-FEG dos nanofios de Ag e nanotubos de Au-Ag

Nos testes catalíticos, o produto de oxidação seletiva da hidroxila, o cinamaldeído, é formado nos tempos iniciais da reação, porém benzaldeído surge como o principal produto para maiores conversões (Fig 2 a).

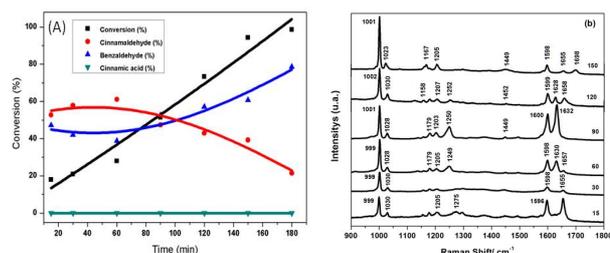


Figura 2. (a) Conversão e seletividade na oxidação do álcool cinâmico sem solvente (Condições reacionais: razão catalisador/álcool (1/2000),  $T=100^\circ\text{C}$  e  $P=6$  bar  $\text{O}_2$ ). (b) Espectros SERS da reação em diferentes tempos ( $\lambda_{\text{exc.}} = 632.8$  nm).

Ao acompanhar a reação por SERS (Fig 2b), nos primeiros 15 min observou-se apenas os modos vibracionais do álcool cinâmico em 997, 1595 e 1655  $\text{cm}^{-1}$ . Após 30 min., há uma diminuição da banda em 1655  $\text{cm}^{-1}$  e o aparecimento da banda em torno de 1630  $\text{cm}^{-1}$  atribuída ao  $\nu(\text{C}=\text{C})$  do cinamaldeído. No entanto, somente a partir de 150 min. há o surgimento da banda em 1698  $\text{cm}^{-1}$ , atribuída ao benzaldeído ( $\text{C}=\text{O}$ ). Isto sugere que o benzaldeído é formado no meio de reação, a partir do cinamaldeído, e não diretamente do álcool cinâmico.<sup>4</sup>

## Conclusões

Os nanotubos bimetálicos Au-Ag exibiram propriedades excepcionais de SERS, permitindo detecção ultra-sensível das espécies adsorvidas, permitindo o estudo da adsorção de substrato e produto de oxidação do álcool cinâmico.

## Agradecimentos

Agradecemos à FAPESP pelo apoio financeiro e pela bolsa concedida.

<sup>1</sup> Durndell, L. J.; Parlett, C. M. A.; Hondow, N. S.; Wilsona, Lee, A. F. *Nanoscale*, **2013**, *5*, 5412–5419.

<sup>2</sup> Chen, J.; Wiley, B. J.; Xia, Y. *Langmuir*, **2007**, *23*, 4120–4129.

<sup>3</sup> Sun, Y. G.; Xia, Y. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 3892–3901.

<sup>4</sup> Kuiper, A. E. T.; Medema, J.; Van Bokhoven, J. J. G. M. *J. Catal.*, **1973**, *29*, 49–48.