

Nanopartículas magnéticas tiol-modificadas: seqüestro de paládio e propriedades catalíticas

Lucas L. R. Vono¹(IC), Liane M. Rossi^{1*}(PQ)

¹Universidade de São Paulo, Instituto de Química, São Paulo, Brasil, lrossi@iq.usp.br

Palavras Chave: magnetita, nanopartículas, paládio.

Introdução

O paládio é um importante catalisador para reações de hidrogenação e de acoplamento C-C e C-heteroátomo com uso muito promissor em química fina. Apesar da elevada eficiência e seletividade, vários problemas impedem a difusão da catálise homogênea na indústria, entre eles a difícil separação do produto e do catalisador, a contaminação do produto final com metal ou mesmo a impossibilidade de reutilização do catalisador para baixar custos.¹ Uma alternativa é o emprego de resinas funcionalizadas para seqüestro do metal e subsequente separação por filtração.² Em vista disso, neste trabalho apresentamos nanopartículas magnéticas funcionalizadas com grupos tióis como um seqüestrador para paládio facilmente separável de meios multifásicos complexos pelo simples uso de um ímã permanente. Investigamos também o aproveitamento deste sólido como um catalisador para reações de hidrogenação.

Resultados e Discussão

Inicialmente foram preparadas nanopartículas de magnetita (Fe₃O₄) através do método da co-precipitação.³ O material foi disperso em tolueno por meio da adição de ácido oléico. A subsequente funcionalização com grupos tióis foi realizada pela substituição do ácido oléico pelo ácido 3-mercaptopropanóico (MPA). A reação de troca foi realizada em tolueno a 80 °C, sob agitação, pela adição de 1,4 µL de MPA para cada 1 mL de magnetita na concentração de ~ 25 g L⁻¹. Após 30 min, o material foi isolado magneticamente, lavado e seco sob vácuo. A funcionalização do sólido foi comprovada e por ICP-AES (1,3% de enxofre). A concentração final de enxofre no sólido foi de 0,4 mmol g⁻¹.

O seqüestro de paládio foi realizado pela adição de 25 mg de FFMPA a soluções de Na₂PdCl₄ de diferentes concentrações (10 mL) sob agitação magnética por 24 horas, seguido da separação magnética e encaminhamento da amostra para determinação da concentração de metal restante em solução por ICP-AES. Os resultados são apresentados na tabela 1. O sólido magnético FFMPA foi capaz de remover 99% de paládio de uma solução aquosa deste metal.

Tabela 1. Seqüestro de paládio pelo sólido magnético FFMPA

Amostra	mol Pd/mol S	[Pd] inicial (ppm)	[Pd] final (ppm)	Adsorção de Pd (%)
1	1:1	360	98,68	72,6
2	1:2	180	6,505	96,4
3	1:4	90	0,895	99,0

O sólido isolado de acordo com as condições da amostra 2 na tabela 1 contém 2% de Pd em massa e foi selecionado para ser testado como um catalisador para reações de hidrogenação. Os teste catalíticos foram realizados sob pressão de 10 atm de H₂ e 75 °C, e os resultados sumarizados na tabela 2. O catalisador pode ser separado magneticamente e reutilizado por sucessivas reações de hidrogenação do cicloexeno (Tabela 2).

Tabela 2. Propriedades catalíticas do FFMPAPd

Substrato	Tempo [h]	Conv. ^a [%]	TON	TOF [h ⁻¹]
hexeno	2.0	>99	1000	500
cicloexeno	2.5	61	610	244
cicloexeno	2.5	78	780	312
cicloexeno	2.5	86	860	344
cicloexeno	2.5	87	870	348
cicloexeno	2.5	77	770	308
cicloexeno	2.5	2.7	27	14 ^b

^adeterminado por CG, ^bpartículas magnéticas sem paládio

Conclusões

Nanopartículas magnéticas com superfícies modificadas tornam-se poderosos seqüestradores de metais valiosos, como paládio, mantendo suas propriedades magnéticas. Ainda, o sólido recuperado apresenta propriedades catalíticas na hidrogenação de alcenos.

Agradecimentos

FAPESP CNPq.

¹ J. Hagen, in *Industrial Catalysis: A Practical Approach*, Wiley-VCH, Weinheim, 2nd edn, 2006.

² Garrett, C.E.; Prasad, K. *Adv. Synth. Catal.* **2004**, 346, 889

Sociedade Brasileira de Química (SBQ)

³ Philipse AP, van Bruggen MPB, Pathmamanoharan C, *Langmuir*,
1994, 10, 92.