

Preparação e estudo da morfologia e atividade catalítica de um nanocatalisador de paládio.

Inna M. Nangoi ¹(PG), Natália J. S. Costa¹(IC), Pedro K. Kiyohara²(PQ), Liane M. Rossi^{1*}(PQ)

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

²Universidade de São Paulo, Instituto de Física, São Paulo, SP, Brasil

Palavras Chave: magnetita, nanopartículas, paládio.

Introdução

O desenvolvimento de novos catalisadores e a otimização de processos catalíticos através de novas estratégias para melhorar a recuperação do catalisador e dos produtos e, conseqüentemente, aumentar a vida útil dos catalisadores, sem prejudicar a eficiência e seletividade, são áreas de pesquisa bastante atrativas. Uma estratégia é uso de suportes sólidos que estejam em dimensões nanométricas e morfologia uniforme, levando a um ganho em área em relação aos suportes tradicionais, e que apresentem propriedades magnéticas, possibilitando o fácil isolamento e re-dispersão no meio reacional. Estes suportes podem imobilizar tanto catalisadores homogêneos como catalisadores heterogêneos, por exemplo, nanopartículas metálicas através de metodologias reprodutíveis. Neste trabalho apresentamos uma estratégia para a obtenção de um catalisador composto por nanopartículas de paládio com grande controle na morfologia do suporte e do catalisador.

Resultados e Discussão

Esferas de sílica de dimensões nanométricas e morfologia esférica uniforme foram preparadas através de uma microemulsão em ciclo-hexano/TEOS/NH₄OH/ IGEAL-CO-520 (Aldrich). A esta mistura foram adicionadas nanopartículas magnéticas (Fe₃O₄) revestidas com ácido oléico e dispersas em ciclo-hexano, preparadas de acordo com uma metodologia previamente reportada.¹ A morfologia deste sólido foi analisada por microscopia eletrônica de transmissão (MET) (Figura 1). Cada nanoesfera de sílica de tamanho médio 32 ± 4 nm contém nanopartículas magnéticas (~10 nm) acomodadas em seu centro.

As nanoesferas de sílica magnéticas foram empregadas como um suporte para a imobilização de nanopartículas de paládio para emprego como um catalisador magneticamente recuperável.

O sólido previamente funcionalizado com grupos –NH₂ foi submetido a uma solução de paládio(II). Após agitação por 2h e separação magnética este retém até 2% de paládio(II). Quando submetido a H₂ (P= 6 atm) e temperatura (T=75°C) ocorre a redução do

metal formando-se nanopartículas de paládio na superfície do sólido.

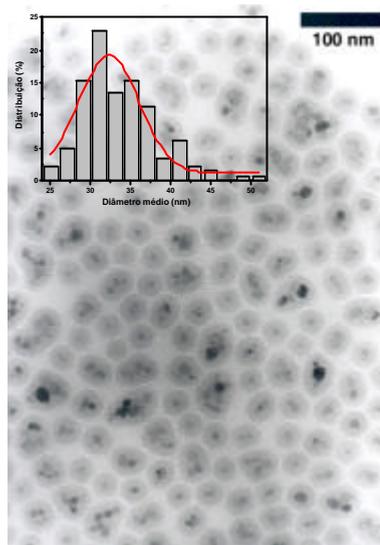


Figura 1. MET de nanoesferas de sílica contendo núcleos de magnetita. Detalhe: histograma de distribuição de tamanhos.

O sólido catalisou a reação de hidrogenação de ciclo-hexeno a ciclo-hexano com freqüência de rotação (TOF) de $5800 \text{ mol}_{\text{substrato}} / (\text{mol}_{\text{catalisador}} \text{ h})$ sob pressão de 6 atm de H₂ e 75 °C. O catalisador pode ser separado magneticamente e reutilizado por sucessivas reações de hidrogenação totalizando 10 reusos de $2500 \text{ mol}_{\text{substrato}} / \text{mol}_{\text{catalisador}}$ sem perda de sua atividade catalítica. Portanto, uma rotação total de $25000 \text{ mol}_{\text{substrato}} / \text{mol}_{\text{catalisador}}$. Além disso, não foi detectada quantidade mensurável de paládio (< 0,01ppm por ICP-AES) no produto final.

Conclusões

Esferas de sílica magnéticas de dimensões nanométricas e morfologia esférica uniforme foram preparadas e servem como suporte para a imobilização de metais nanoparticulados. Esta metodologia permitiu a preparação de um catalisador de paládio com excelente performance catalítica e facilmente recuperável do produto final.

Agradecimentos

FAPESP e CNPq.

Sociedade Brasileira de Química (SBQ)

¹ Rossi, L. M.; et al *Applied Catalysis A: Gen.* 2007, 330, 139.