

Rutênio nanoparticulado suportado em um sólido magnético para aplicações em catálise

Marcos J. Jacinto^(PG), Osvaldo H.C.F. Santos^(IC), Liane M. Rossi^{(PQ)*}

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

Palavras Chave: Catálise, nanopartículas, Rutênio, hidrogenação

Introdução

Desafios como o melhoramento nas propriedades de reciclagem, minimização do lixiviamento do metal, reprodutibilidade catalítica e alta atividade do catalisador, associados a um método catalítico limpo e ambientalmente favorável, constituem um aspecto de pesquisa importante atualmente em catálise heterogênea. Uma alternativa com resultados eficientes para esse quadro tem sido o uso de suportes magnéticos sólidos funcionalizados, garantido uma maior afinidade metal-suporte e uma eficaz e simples separação substrato/catalisador através do uso de um campo magnético.¹⁻²

Neste trabalho apresentamos um novo catalisador composto por nanopartículas de rutênio suportadas em esferas sólidas constituídas por centros de magnetitas revestidos por sílica. O catalisador mostrou-se eficiente na hidrogenação de ciclohexeno e benzeno com possibilidade de reutilização após separação magnética.

Resultados e Discussão

O suporte magnético foi preparado através da formulação de uma microemulsão com Igepal CO-520 (Aldrich), ciclo-hexano, TEOS, hidróxido de amônio e núcleos magnéticos previamente sintetizados pelo método de coprecipitação³ e estabilizados em ciclohexano com ácido oleico. A superfície de sílica foi funcionalizada com grupos amino para uma melhor retenção do metal que foi imobilizado através da redução de RuO em atmosfera de H₂. O material foi caracterizado por Microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) e os resultados são mostrados na Figura 1.

Os estudos catalíticos mostraram que o catalisador que possui 1,5% de Ru tem alta atividade na redução de ciclo-hexeno (TOF = 6700 h⁻¹) e benzeno (TOF = 1000 h⁻¹) a ciclohexano em condições brandas (75° C, 6 atm). O estudo de reuso foi realizado com o catalisador permanecendo ativo por 8 e 3 reações sucessivas, o que significam números acumulados de TON de 16.000 e 3000 mol de substrato convertidos por mol de catalisador para as hidrogenações de ciclohexeno e benzeno, respectivamente.

O comportamento magnético do material permitiu uma rápida separação do catalisador do meio reacional após o fim de cada reação catalítica.

Colocando um ímã em contato com a parede o reator foi possível separar por completo o sólido do produto obtido. O produto foi recolhido com uma seringa, e novas porções de substratos foram então adicionadas para cada nova reação. Essa eficiente técnica de recuperação do produto é única e não requer posterior métodos de separação como decantação e filtração, comuns em catálise bifásica líquida-sólida. O produto final isolado contém < 0,02 ppm de Ru (determinado por ICP-AES), o que comprova a eficiência do método de separação e a ausência de lixiviamento no processo catalítico.

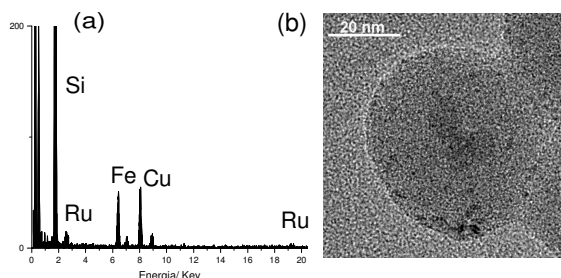


Figura 1. (a) EDS mostrando a presença dos principais componentes da amostra Fe, Ru e Si (Cu é proveniente da grade de TEM) e (b) TEM do catalisador de Ru nanoparticulado.

Conclusões

O trabalho possibilitou a síntese de um novo catalisador magnético de Ru com elevada atividade catalítica na hidrogenação de arenos e olefinas. Este método constitui uma alternativa limpa e eficaz em catálise bifásica líquida-sólida em condições operacionais brandas. O catalisador é estável o suficiente para permitir reutilizações sucessivas e nenhum lixiviamento foi observado.

Agradecimentos

Agradecemos às agências FAPESP e CNPq pelo auxílio financeiro e ao LNLS-LME pelas imagens de HRTEM e análise de EDS.

¹ a) Rossi, L. M.; Silva, F.P.; Vono, L.L.R.; Kiyohara, P.K.; Duarte, E.L.; Itri, R.; Landers, R.; Machado, G. b) *Green Chem.*, H. M. R.; Yen, M.; Gao, Y. *Org. Lett.* **2005**, 7, 2085-2088

² a) Teunissen, W. Bol, A. A. Geus, J. W. *Catal. Today* **1999**, 48, 329; b) Whitesides, G.M.; Kazlauskas, R. J.; Josephson, L.; Stanislaus, T.; Copper, B.H.; *Catal. Rev. Sci. Eng.* **36** (1994)

³ Shen, L.; Laibinus, P. E.; Hation, T.; Alan. *Langmuir*, **15**, 447-453, **1999**