

Pd(0) sobre magnetita: efeito do grupo funcional na adsorção e redução de paládio.

Fernanda P. da Silva^{1*} (PG), Liane M. Rossi¹ (PQ)

¹ Universidade de São Paulo, Instituto de Química, São Paulo, SP, Brasil (parra.fe@gmail.com).

Palavras Chave: Paládio, adsorção, nanopartículas magnéticas.

Introdução

O paládio é conhecido por sua habilidade em absorver grandes quantidades de gás hidrogênio, o que leva a um de seus primeiros usos em química como catalisador para reações de hidrogenação. Recentemente, os tamanhos das partículas metálicas têm sido cada vez mais reduzidos até a escala nanométrica, que leva a um grande ganho na razão área/volume. Porém, esta redução de tamanho pode resultar em dificuldades na separação do catalisador devido à estabilidade coloidal e, portanto, surge a necessidade do desenvolvimento de estratégias para melhorar a recuperação e reutilização dos catalisadores nanométricos.

Neste trabalho apresentamos os resultados obtidos para a hidrogenação de olefinas utilizando nanopartículas de paládio suportadas em sólidos magnéticos, bem como a influência do grupo ligante nas propriedades catalíticas.

Resultados e Discussão

Preparação dos sólidos magnéticos funcionalizados (FFNH₂, FFen e FFMPTSPd): Os sólidos magnéticos foram preparados segundo o método da co-precipitação, misturando-se uma solução de Fe(II) e Fe(III) em meio básico. Em seguida os sólidos tiveram sua superfície revestida por ácido oléico e estabilizadas em cicloexano.¹ Os sólidos foram então funcionalizados segundo metodologia de Ishihara et al.² usando 3-aminopropiltrimetoxissilano (FFNH₂), [3(2-etilenodiamino)propil]trimetoxissilano (FFen) e 3-mercaptopropiltrimetoxissilano (FFMPTSPd).

Imobilização de íons Pd²⁺ nos sólidos magnéticos: As partículas magnéticas modificadas foram incubadas com soluções aquosas contendo paládio(II). Após separação magnética, o percentual de metal imobilizado foi determinado por ICP-AES (1,0%, 1,9% e 1,7% para FFNH₂Pd, FFenPd e FFMPTSPd, respectivamente).

Hidrogenação de cicloexeno: Em um experimento típico, as partículas contendo paládio foram adicionados a um reator de vidro do tipo Fisher-Porter contendo cicloexeno, sob atmosfera inerte. O reator foi conectado ao reservatório de gás hidrogênio e a reação foi iniciada pela adição de gás a pressão e temperatura constante (6 atm e 75°C). Após o término da reação, o catalisador foi recuperado magneticamente. A capacidade de

reutilização do sólido foi avaliada pela adição de uma nova porção de substrato ao catalisador.

Os gráficos da figura 1 mostram a capacidade catalítica do sólido funcionalizado com -NH₂, com etilenodiamina e com -SH. Pode-se notar que os sólidos contendo grupos -NH₂ foram capazes de hidrogenar o substrato durante sucessivos ciclos de reação sem perda aparente de sua atividade catalítica. Já os sólidos funcionalizados com etilenodiamina e -SH apresentaram perda de atividade catalítica logo nos primeiros ciclos reacionais, apesar de não ter sido observado lixiviamento do metal para o produto (Pd < 0,01ppm determinado por ICP-AES). Estes dados nos mostram que o ligante exerce influência sobre a capacidade catalítica do metal nanoparticulado suportado.

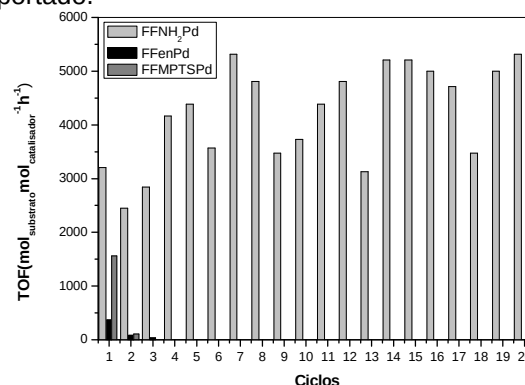


Figura 1 : Reuso dos catalisadores em hidrogenação de cicloexeno a 2500 mol de substrato por mol de catalisador, 75°C e 6 atm H₂.

Conclusões

As partículas magnéticas contendo paládio mostraram ter atividade catalítica na hidrogenação de cicloexeno e puderam ainda ser recicladas por separação magnética e reutilizadas em sucessivas reações de hidrogenação. Pode-se observar ainda que os diferentes ligantes presentes nas superfícies das nanopartículas exercem influência na atividade catalítica do Pd(0).

Agradecimentos

CNPq, FAPESP

¹ Rossi, L.M.; Vono, L.L.R.; Silva, F.P.; Kyohara, P.K.; Duarte, E.L.; Matos, J.R. *Appl. Catal A: Gen.*, 330, p. 139-144, 2007.

² Ishihara, K.; Nakayama, M.; Kurihara, H.; Itoh, A.; Haraguchi, H. *Chem Lett.* **2000**, 128-1219.