

Efeito das condições de preparo na atividade catalítica de nanopartículas de Ni suportadas em sólido magnético.

Natália J. S. Costa^{1*} (PG), Liane M. Rossi¹ (PQ), Renato F. Jardim² (PQ), Sueli H. Masunaga² (PG)

¹ Universidade de São Paulo, Instituto de Química, São Paulo, SP, Brasil. (natalia.jesus.costa@usp.br)

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

Palavras Chave: nanopartículas, [bis(1,5-ciclooctadieno)níquel (0)], catalisador.

Introdução

A catálise por Ni é conhecida industrialmente pelo catalisador Ni Raney, que é um material extremamente poroso e muito ativo em catálise, principalmente para reações de hidrogenação.

Com o avanço em síntese e aplicação de nanopartículas metálicas em catálise nos últimos anos, tem-se descoberto que algumas nanopartículas de Ni são mais ativas que o Ni Raney¹. Neste trabalho é proposta a síntese de um novo catalisador de Ni disposto na forma de nanoagregados de metal com atividade em reações de hidrogenação de olefinas em fase líquida.

Resultados e Discussão

O primeiro passo na síntese do catalisador foi a preparação do suporte magnético formado por nanopartículas de magnetitas revestidas com sílica ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$) com tamanho em torno de 45 nm.²

A deposição de Ni no suporte foi feita utilizando o complexo [bis(1,5-ciclooctadieno)níquel (0)], $\text{Ni}(\text{COD})_2$, onde 2,5 mL de uma solução $5\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ de $\text{Ni}(\text{COD})_2$ foram adicionados à 100 mg de suporte magnético. A mistura foi submetida à pressão de H_2 e temperatura sob agitação magnética resultando no catalisador $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Ni}$ (~2,35% de Ni). A reação de hidrogenação do cicloexeno foi utilizada como reação modelo para os testes catalíticos. A reação foi monitorada pela queda de pressão de H_2 no reator.

Os catalisadores mais ativos foram aqueles obtidos com a deposição de metal em condições de baixas pressões de H_2 (entrada 3 e 4, tabela 1). O Ni-bulk formado pela deposição de metal na ausência do suporte apresentou 58% da atividade do metal suportado, indicando que a presença do suporte é importante na atividade catalítica (tabela 1, entrada 6).

O catalisador mais ativo preparado em condições amenas (entrada 4, tabela 1) foi caracterizado. A análise por microscopia eletrônica de transmissão (MET) indicou que o catalisador é formado por agregados de nanopartículas de Ni. Este catalisador apresenta uma surpreendente atividade catalítica quando se trata de catalisadores de Ni.

34^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

Tabela 1. Efeito das condições de síntese na atividade do catalisador de Ni na hidrogenação do cicloexeno.

Entrada	Pressão (bar)	Temperatura (°C)	TOF (h^{-1}) (b)
1	6	75	414
2	6	27	1524
3	3	75	1644
4	3	27	1644
5(a)	6	75	434
6(a)	3	27	966

* Condições: 2,5 mL de cicloexeno, 12,5 mg de $\text{Ni}(\text{COD})_2$, suporte, pressão e temperatura. (a) ausência de suporte (b) reação após síntese do catalisador: 6 atm H_2 , 75°C, 100 mg catalisador, 1,3 mL cicloexeno.

O catalisador $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Ni}$ manteve sua atividade catalítica em sucessivas reações de hidrogenação podendo ser reutilizado por até 15 vezes mostrando apenas uma perda de 33% de sua atividade inicial, enquanto o Ni-bulk formado pela ausência de suporte pôde ser reutilizado apenas 5 vezes perdendo 66% de sua atividade inicial. A presença do suporte contribui para a estabilização de nanopartículas de níquel.

Conclusões

Neste trabalho foram estudadas as melhores condições de síntese para um nanocatalisador de Ni sintetizado a partir do complexo [bis(1,5-ciclooctadieno)níquel (0)]. Em condições de síntese de baixas pressões o catalisador apresenta a melhor atividade catalítica e a presença do suporte desempenha um papel fundamental na estabilidade do catalisador.

Agradecimentos

Agradecemos a CNPq e a FAPESP pelo apoio financeiro e à CAPES pela bolsa concedida.

¹ N. Mahata, A. F. Cunha, J. J. M. Orfao and J. L. Figueiredo, *Catal. Commun.*, **2009**, 10, 1203.

² M. J. Jacinto, O. Santos, R. F. Jardim, R. Landers and L. M. Rossi, *App. Catal. A-Gen*, **2009**, 360, 177.