

NANOFIOS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO DECORADOS COM PARTÍCULAS ULTRA PEQUENAS DE PALÁDIO PARA APLICAÇÕES EM CATÁLISE

Cibele G. Fernandes (IC), **Anderson G. M. da Silva** (PG), **Thenner Silva Rodrigues** (PG), **Daniel G. Ceara** (IC), **Pedro H. C. Camargo*** (PQ)

Departamento de Química Fundamental, Instituto de Química, Universidade de São Paulo

Palavras Chave: Paládio, nanopartículas, TiO_2 , catálise

Abstract

Titanium dioxide nanowires decorated with ultra-small palladium nanoparticles for catalytic applications. A simple approach for the synthesis of uniform TiO_2 -Pd nanowires was reported for applications in C-C coupling reactions.

Introdução

Nanomateriais com tamanho, forma e composição controlados têm desempenhado um papel central em catálise.^{1,2} No entanto, a busca por métodos que sejam eficientes na heterogeneização de catalisadores a base de nanopartículas de metais de transição tem se tornado um desafio para os pesquisadores devido à demanda por materiais com alta atividade catalítica e, que sejam uniformes e estáveis.³ O objetivo deste trabalho foi o desenvolvimento de nanofios de TiO_2 decorados com nanopartículas uniformes de Pd para serem utilizados como catalisadores em reações de acoplamento C-C de moléculas modelo.

Resultados e Discussão

A primeira etapa do trabalho consistiu na síntese dos nanofios de TiO_2 (Figura 1) obtidos através do método hidrotermal.⁴ A imagem de MEV dos nanofios de TiO_2 (Figura 1A) mostra claramente que o material apresenta estrutura anisotrópica bem definida e tamanhos monodispersos (25 ± 3 nm de espessura e comprimentos $>1\mu\text{m}$). A formação dos nanofios de TiO_2 também é suportada pelos resultados de HRTEM (Figura 1B e 1C). A presença de franjas de ~ 0.36 nm correspondentes ao espaçamento $\{110\}$ de TiO_2 foi observada, mostrando que o crescimento anisotrópico do TiO_2 ocorreu ao longo da direção $\langle 110 \rangle$.

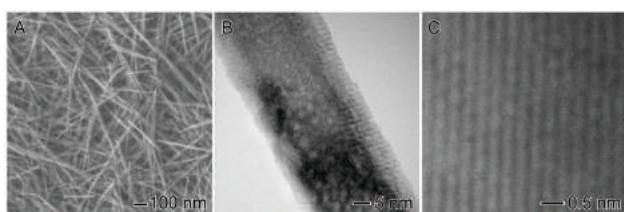


Figura 1. Imagens de MEV e HRTEM dos nanofios de TiO_2 obtidos pelo método hidrotermal.

Posteriormente, os nanofios obtidos foram usados para deposição de nanopartículas de Pd. Nessa abordagem, o TiO_2 foi empregado como template físico para a obtenção do híbrido TiO_2 -Pd, através da redução química do precursor $\text{PdCl}_4^{2-}(\text{aq})$ utilizando

ácido ascórbico como redutor. As Figuras 2A e 2B apresentam as imagens de HRTEM dos nanofios de TiO_2 decorados com Pd. Surpreendentemente, partículas ultrapequenas e altamente uniformes de Pd foram obtidas através dessa abordagem de síntese. As nanopartículas suportadas apresentaram uma excelente dispersão ao longo de toda a superfície do suporte do TiO_2 , sem observação de aglomeração.

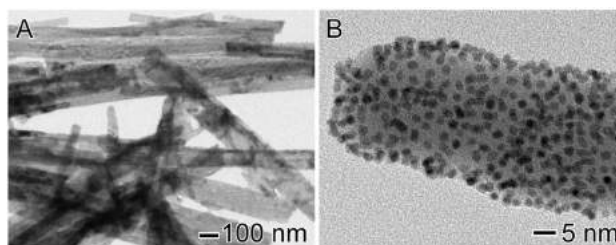


Figura 2. Imagens de HRTEM dos nanofios de TiO_2 decorados com partículas ultrapequenas de Pd.

Os nanofios decorados obtidos estão sendo utilizados como catalisadores heterogêneos nas reações de acoplamento Suzuki e Heck. No caso da reação Suzuki, uma série de haletos de arila está sendo testada na reação com o ácido fenilborônico. Para o acoplamento Heck, uma série de alquenos alifáticos e aromáticos está sendo avaliada na reação com o clorobenzeno. Resultados preliminares, mostraram que os nanohíbridos de TiO_2 -Pd foram promissores para aplicação nas reações de acoplamento, alcançando elevados valores de conversão e seletividade (até 99%) após 8 h de reação.

Conclusões

A rota utilizada para a obtenção de nanofios de TiO_2 decorados com Pd se mostrou simples e eficiente. As nanopartículas suportadas apresentaram uma excelente dispersão ao longo de toda a superfície do suporte do TiO_2 , sem observação de aglomeração. Além disso, os testes catalíticos nas reações de acoplamento C-C usando os nanofios de TiO_2 -Pd indicaram promissoras perspectivas de aplicação do nanomateriais

Agradecimentos

FAPESP, CNPq e USP

1. Cheong, S.; Watt, J. D.; et. al. *Nanoscale* **2010**, 2, 2045.
2. Zhang, Y.; Cui, X.; et.al. *Chem. Rev.* **2011**, 112, 2467
3. da Silva, A. G. M.; Kisukuri, et.al. *Appl. Catal. B* **2016**, 184, 35.
4. Yoshida, R.; Suzuki, Y.; *Solid State Chem.* **2005**, 178, 2179.