UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-Graduação em Química

INNA MARTHA NANGOI

**DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES DE
PALÁDIO NANOPARTICULADO PARA A REAÇÃO
DE HIDRODESCLORAÇÃO**

São Paulo
Data do Depósito na SPG:
06/11/2009

INNA MARTHA NANGOI

**DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES DE
PALÁDIO NANOPARTICULADO PARA A REAÇÃO
DE HIDRODESCLORAÇÃO**

*Dissertação apresentada ao Instituto de
Química da Universidade de São Paulo para
obtenção do Título de Mestre em Química
(Química Inorgânica).*

Orientadora: Profa. Dra. Liane Marcia Rossi

São Paulo
2009

Inna Martha Nangoi

Desenvolvimento de catalisadores de paládio nanoparticulado para a reação de hidrodescloração

Dissertação apresentada ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo para obtenção do Título de Mestre em Química (Química Inorgânica).

Aprovado em: _____

Banca Examinadora

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

AGRADECIMENTOS

À professora Liane Marcia Rossi pela orientação acadêmica, compreensão, paciência e respeito, sempre disposta a ajudar em qualquer situação.

Ao professor Pedro K Kiyohara (IF-USP) e à Dra. Ana Helena A Bressiani (Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN) por ceder o equipamento para as imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS, Campinas) pelo uso do Laboratório de Microscopia Eletrônica para as imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão e análises de EDS.

Ao professor Leandro Helgueira de Andrade por ceder o equipamento para as análises de cromatografia gasosa.

A todos os colegas e técnicos do laboratório pelos bons momentos que passamos juntos.

Ao meu marido e amigo Alexandre Cuin por todo apoio e compreensão.

À minha filha Sofia pelos momentos de alegria ao fim de um longo dia de trabalho.

À FAPESP e ao CNPQ pelo financiamento à pesquisa.

RESUMO

Nangoi, I. M. **Desenvolvimento de catalisadores de paládio nanoparticulado para a reação de hidrodescloração** 2009. (66p). Dissertação de Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

A reação de hidrodescloração (HDC) tem recebido grande atenção como um método de tratamento de resíduos orgânicos mais eficiente que a incineração, especialmente para compostos aromáticos clorados, pois evita a formação de espécies potencialmente tóxicas, como furanos e dioxinas. O presente estudo tem como objetivo a preparação de nanocatalisadores de paládio suportados para a reação de HDC. Buscando facilitar a separação do catalisador do meio reacional e sua reutilização em sucessivas reações foram empregados suportes sólidos com propriedades magnéticas e desenvolvidas estratégias para a imobilização de nanopartículas metálicas nestes suportes. Para isso foi preparado um suporte composto por nanopartículas magnéticas revestidas por uma camada protetora de sílica densa. Os núcleos magnéticos foram preparados pelo método da co-precipitação e em seguida recobertos com sílica pelo método da microemulsão reversa. A estratégia usada para a preparação das nanopartículas de paládio suportadas foi a funcionalização da superfície do suporte, a imobilização do precursor de Pd(II) e a subsequente redução do metal por hidrogênio em condições brandas. Como resultado foram obtidas nanopartículas de Pd bem dispersas no suporte funcionalizado, sendo que o tamanho de partícula foi dependente do grupo funcional presente no suporte. Suportes funcionalizados com amina e etilenodiamina resultaram em nanopartículas de Pd com diâmetro de $6,4 \pm 1,4$ nm e $1,3 \pm 0,3$ nm, respectivamente. Em testes catalíticos de hidrogenação de cicloexeno o catalisador amino-funcionalizado apresentou melhor desempenho com relação ao funcionalizado com etilenodiamina. Para a reação de HDC foram estudadas as melhores condições reacionais para obtenção de uma maior taxa de conversão do substrato, preservando a estrutura do catalisador. Clorobenzeno foi empregado como substrato modelo. Os testes preliminares em diferentes bases e solventes sugeriram que a trietilamina em isopropanol é o melhor meio por resultar em boa conversão de substrato sem alteração significativa na estrutura do suporte após a reação. O lixiviamento dos metais, nos casos estudados, não foi relevante em relação à quantidade de metal presente inicialmente no suporte. As reações em tampão acetato e carbonato também resultaram em boas taxas de conversão, sendo que no teste de reuso o catalisador começou a diminuir a atividade apenas no quarto reciclo. O meio tamponado é uma alternativa interessante por ser menos agressiva, mas ainda muito pouco explorada para a reação de HDC.

Palavras-chave: paládio, nanopartículas, catálise, hidrodescloração, separação magnética.

ABSTRACT

Nangoi, I. M. **Development of palladium nanoparticle catalysts for hydrodechlorination reaction** 2009. (66p). Masters Thesis – Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

The hydrodechlorination reaction (HDC) has received great attention as an alternative treatment of organic residues, which is more efficient than incineration, especially for aromatic organic compounds, and avoids the formation of toxic species, such as furans and dioxins. The present study is focused on the preparation of supported palladium nanocatalysts for HDC. In order to facilitate the separation of the catalyst from the reaction medium and its reuse in successive reactions solid supports with magnetic properties were employed and strategies for the immobilization of metal nanoparticles on the surfaces of these supports were developed. For this purpose a catalyst support comprised of magnetic nanoparticles coated by a protective dense silica layer was developed. The magnetic nuclei were prepared by the co-precipitation method followed by silica coating by a reverse microemulsion. The strategy used for the preparation of supported Pd nanoparticles was first the functionalization of the support surface, immobilization of Pd (II) precursors and then metal reduction by hydrogen under mild conditions. As a result, Pd nanoparticles well-dispersed on the functionalized support were obtained, although the size of the Pd nanoparticles was tuned by the ligand grafted on the support surface. Amine and ethylenediamine functionalized supports formed Pd nanoparticles of $6,4 \pm 1,4$ nm and $1,3 \pm 0,3$ nm, respectively. In the catalytic tests of cyclohexene hydrogenation, the amino-functionalized catalyst showed the best performance compared to the ethylenodiamine functionalized support. For the HDC reaction, the most favorable reaction conditions to reach the highest substrate conversion rates while preserving the catalyst structure were studied. Chlorobenzene was selected as substrate for the HDC experiments. Initial tests using different bases and solvents suggested that triethylamine in isopropanol are the best conditions for good conversion rates without meaningful change in the support structure after reaction. The metal leaching was negligible in all reactions studied with respect to the initial metal loading. The HDC reactions in acetate and carbonate buffer solutions also resulted in good conversion rates, while the catalyst activity began to decrease only in the fourth cycle. Buffer medium is an interesting less aggressive alternative for HDC reactions, but still very little exploited.

Key-words: palladium, nanoparticles, catalysis, hydrodechlorination, magnetic separation.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	7
1.1. REAÇÃO DE HIDRODESCLORAÇÃO CATALÍTICA	9
1.2 CATALISADORES NANOMÉTRICOS	15
1.3 CATALISADORES MAGNÉTICOS	22
2. OBJETIVOS	25
3. PARTE EXPERIMENTAL	26
3.1 MATERIAIS	26
3.2 MÉTODOS	26
3.2.1 Síntese e estabilização das nanopartículas de magnetita.	26
3.2.2 Revestimento dos núcleos magnéticos com sílica	27
3.2.3 Funcionalização das partículas magnéticas revestidas com sílica	28
3.2.4 Quantificação de aminas primárias	28
3.2.5 Impregnação e redução do metal na superfície do suporte	29
3.2.6 Reações de hidrogenação	30
3.2.7 Reações de hidrodescoloração	31
3.3 EQUIPAMENTOS E DISPOSITIVOS	31
3.3.1 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	31
3.3.2 Espectroscopia vibracional no Infravermelho (IV)	32
3.3.3 Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-AES)	32
3.3.4 Espectroscopia Ultravioleta-visível	33
3.3.5 Determinação da área superficial pelo método BET	33
3.3.6 Cromatografia Gasosa (CG)	33
3.3.7 Porcentagem de conversão do substrato	34
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
4.1 CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR	35
4.2 REAÇÕES DE HIDRODESCLORAÇÃO	45
4.2.1 Reações em meio tamponado	53
5. CONCLUSÕES	58
6. REFERÊNCIAS	60
ANEXO A – SÚMULA CURRICULAR	66

1. INTRODUÇÃO

Os compostos orgânicos clorados (COCs) são largamente utilizados como material de partida, intermediários e solvente na indústria química, agroquímica e farmacêutica (Yuan; Keane, 2003b; Ukisu; Kameoka; Miyadera, 2000, Chen et al., 2008). Estes compostos são conhecidos por sua persistência no meio ambiente e elevada toxicidade e, nas últimas décadas, foi descoberta sua contribuição na formação da chuva ácida, na degradação da camada de ozônio e no efeito estufa. Além disso, muitos destes compostos são tóxicos, mutagênicos e carcinogênicos (van der Heijden et al., 2008; Concibido et al., 2005; Wu; Xu; Ohnishi, 2005). Os contaminantes orgânicos clorados mais preocupantes são as bifenilas policloradas (PCB), os clorobenzenos (CB), os furanos (PCDF) e as dioxinas (PCDD). As PCBs têm um importante papel na indústria química, especialmente como isolantes químicos para equipamentos elétricos, porém, devido à sua toxicidade, seu uso tem sido reduzido. Já as dioxinas e os furanos não são utilizados como matéria-prima, mas são liberados em pequenas quantidades na combustão de materiais contendo, por exemplo, cloreto de polivinila (PVC). As próprias PCBs são precursoras de dioxinas muito mais tóxicas que as PCBs originais (VanLoon; Duffy, 2005).

O tratamento usual dado a resíduos contendo alto teor de COCs é a incineração. Contudo, este processo tem demonstrado desvantagens e limitações como, por exemplo, a utilização de altas temperaturas e pressão, além da utilização de equipamentos complexos gerar custos elevados (Diaz et al., 2008; Calvo et al., 2006). Ademais, um dos grandes problemas é a formação de furanos e dioxinas que podem ser gerados na combustão incompleta do resíduo (Shibamoto; Yasuhara;

Katami, 2007). Outros processos e suas características podem ser visualizados na Tabela 1.

Tabela 1: Processos utilizados no tratamento de contaminantes clorados

PROCESSO	CARACTERÍSTICAS
<i>POA (Processos Oxidativos Avançados)</i>	Elevada eficiência, porém com alto custo de instalação e operação (alto consumo de energia e/ou reagentes). Foto-fenton: não é eficiente em efluentes com elevada turbidez (Chamarro; Marco; Esplugas, 2001).
<i>Carvão ativado</i>	Funciona bem para baixas concentrações de contaminantes, mas requer um longo período de retenção no tanque reacional (Qin; Zhang; Chuang, 2001).
<i>Incineração</i>	A combustão incompleta pode produzir dioxinas e furanos além da produção de HCl(g) (Wey et al., 2001).
<i>Oxidação por via-úmida</i>	Necessidade de elevadas temperatura e pressão (próxima de 647 K e 21,8 MPa), além do custo operacional elevado e instalação robusta (Qin et al., 2001)
<i>Tratamento biológico</i>	Funciona bem para baixas concentrações de contaminantes e requer um longo período para que os microorganismos consigam degradar os compostos. Sendo que alguns compostos, como o para-clorofenol, são letais para alguns microorganismos empregados na biodegradação (Qin et al., 2001).

Pesquisas para o desenvolvimento de tecnologias que permitam o tratamento de resíduos com reduzida ou nenhuma geração ou uso de substâncias perigosas é crescente dentro da Química Verde. O uso de catalisadores é um componente essencial em qualquer processo tecnológico “verde”, servindo como importante ferramenta de apoio ao desenvolvimento sustentável (Lancaster, 2002, Keane, 2005). É neste contexto que as atenções têm se voltado para a reação de hidrodesscloração catalítica (HDC) como um método de tratamento de resíduos

orgânicos clorados que evita a formação de sub-produtos nocivos, como furanos e dioxinas, e a adição de muitos reagentes ao meio. Outra vantagem está no fato de poder remover seletivamente o Cl gerando produtos reutilizáveis (Yuan; Keane, 2003a; Hara et al., 2007).

1.1. REAÇÃO DE HIDRODESCLORAÇÃO CATALÍTICA

A reação de HDC envolve a substituição de um átomo de cloro do anel aromático por um átomo de hidrogênio. Esta reação é facilitada pelo aumento da pressão de H_2 e pela presença de uma base (Esquema 1).

Esquema 1: Esquema geral da reação de hidrodescoloração do clorobenzeno (Wu et al., 2005).

O maior problema encontrado nas reações de HDC é a desativação do catalisador, que pode ser causada por adsorção do halogênio, modificação da superfície do catalisador ou formação de oligômeros. Para amenizar o efeito do HCl a reação é usualmente conduzida na presença de um aceptor de prótons de natureza orgânica ou inorgânica. Por estes motivos, o desenvolvimento de catalisadores resistentes às condições reacionais tem sido amplamente estudado (Ukisu, 2008; Aramendia et al., 2001; Mackenzie; Frenzel; Kopinke, 2006; Urbano; Marinas, 2001).

Os metais mais utilizados em reação de HDC são Pd, Pt, Rh e Ru, sendo o Pd apontado como o mais adequado por apresentar melhor atividade a baixas temperaturas e pressão atmosférica (Yuan; Keane, 2003b, Diaz et al., 2008; Amorim; Keane, 2008, Wu et al., 2005; Mori; Kubo; Morikawa, 2004; Balko; Przybylski; Vontrentini, 1993).

Embora a reação de HDC não proporcione a completa degradação do poluente, este tipo de reação gera produtos com menor toxicidade que podem ser mais facilmente biodegradados ou até mesmo reutilizados (Calvo et al., 2006).

A reação de HDC do clorobenzeno, por exemplo, é relativamente bem estudada, geralmente com a formação de benzeno como produto principal da reação, ao contrário dos compostos policlorados que podem gerar diversos produtos intermediários. Por este motivo e por sua disponibilidade e presença em efluentes contaminados, o clorobenzeno é muitas vezes utilizado como modelo em testes catalíticos (Keane, 2005).

Liu, Han e Yu (2009), prepararam nanocatalisadores de platina estabilizadas em polivinilpirrolidona (PVP-Pt) para a reação de HDC do clorobenzeno. O catalisador foi caracterizado por MET e apresentou um diâmetro médio de 3,63 nm (Figura 1). A reação de HDC foi realizada a 25°C e 1 atm de pressão de H₂ em meio metanólico. Inicialmente foi observada a formação de benzeno que rapidamente se reduz a cicloexano (Figura 2). A reação apresenta 100% de seletividade para o ciclohexano e cerca de 100% de conversão do clorobenzeno.

Figura 1: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (esquerda) e histograma de distribuição de tamanho (direita) de nanopartículas de platina estabilizadas em PVP (20:1) (Liu; Han; Yu., 2009).

Figura 2: HDC do monoclorobenzeno utilizando o catalisador PVP-Pt: ▲, ●, ■ representam a composição de clorobenzeno, benzeno e ciclohexano, respectivamente (Liu; Han; Yu., 2009).

Em um outro trabalho apresentado por Hara et al. (2007), foi descrito a utilização de um catalisador magnético para reações de HDC. A imobilização do Pd no suporte, composto de gama-maguemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) encapsulada em hidroxiapatita (HAP), foi realizada por impregnação simples do suporte em contato com $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$ em acetona à temperatura ambiente. Neste trabalho foi estudado o

efeito dos solventes e da base na reação de HDC do 4-clorofenol a 1 atm de H_2 e $60^\circ C$. O catalisador mostrou-se mais efetivo em 2-propanol com NaOH resultando em mais de 99% de conversão e seletividade para o fenol. A ausência da base diminuiu a eficiência do catalisador em aproximadamente 1/3. A reação em meio aquoso utilizando o NaOH resultou em apenas 24% de conversão e 7% de seletividade para o fenol. Ao utilizar uma base orgânica, trietilamina, e o solvente 2-propanol a conversão obtida foi de 69% com 65% de seletividade. Ao testar o catalisador na reação de HDC do clorobenzeno (condições reacionais: 2-propanol, trietilamina, 4 horas, 1 atm H_2 , $60^\circ C$) foi alcançado uma frequência de rotação (TOF) de $2500\ h^{-1}$ que segundo o autor é muito superior ao citado na literatura.

A influência da base na reação de HDC também foi demonstrada num estudo desenvolvido por Wu et al. (2005), utilizando Ni suportado em carvão ativado (CA) como catalisador (Figura 3).

Figura 3: Influência da base na reação de HDC. ▲ Sem NaOH, ● NaOH:Cl 0,5:1 e ■ NaOH:Cl 1,5:1. Condições reacionais: 10 % massa Ni/CA 0,4 g, 1,0 MPa H_2 , $70^\circ C$, CB/Ni = 56 (razão molar), CB 0,36 mol/L (Wu et al., 2005).

Na ausência de NaOH não há diminuição na concentração de clorobenzeno.

Quando a razão molar de base para íons cloreto é de 0,5:1 a conversão chega a 45%. Já quando um excesso de base é adicionado ao sistema (1,5:1) a reação apresenta 100% de conversão. Neste mesmo trabalho, foi verificada a influência do suporte carvão ativado, gama-alumina e dióxido de silício. A maior atividade foi alcançada com o carvão ativado (Figura 4). De acordo com o autor a diferença na atividade entre Ni/CA, Ni/ γ -Al₂O₃ e Ni/SiO₂ pode ser devido à diferença de adsorvidade do clorobenzeno nos diferentes suportes, levando em consideração que o metal, Ni, do CA e da γ -Al₂O₃ são comparáveis em tamanho (aproximadamente 64 nm de diâmetro).

Figura 4: Reação de HDC do clorobenzeno em diferentes suportes. Condições reacionais: 10 % massa Ni, NaOH/CB = 1,4 (razão molar), CB/Ni = 56 (razão molar), CB 0,36 mol/L, 1,0 MPa H₂, 70°C (Wu et al., 2005)

Balko et al. (1993), também demonstraram a necessidade de uma base para completar a reação de HDC utilizando paládio sobre carbono como catalisador. Na ausência da base, somente 22% do clorobenzeno foi convertido a benzeno. Foram utilizadas solução de amônia e trietilamina como base, posto que, na presença do

NaOH ocorre a formação do hidróxido de paládio.

Fontes de hidrogênio, diferentes do hidrogênio molecular, foram pesquisadas por Kopinke et al. (2004). Neste estudo foram utilizados o ácido fórmico, a hidrazina e o isopropanol que possuem maior solubilidade em água do que o hidrogênio molecular. O catalisador utilizado foi o paládio suportado em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. O ácido fórmico se mostrou tão reativo quanto o H_2 em meios ácido e neutro, mas menos reativo em meio alcalino. O isopropanol foi cerca de 5 ordens de magnitude menos reativo e a hidrazina foi efetiva somente em condições alcalinas sendo a reação 30 vezes mais lenta do que com H_2 . Segundo o autor, o ácido fórmico é o mais promissor do ponto de vista tecnológico e econômico.

A utilização de uma solução tampão como meio reacional foi estudada por David e Vannice (2006), para a determinação da seletividade da reação de desbenzilação do 4-cloro-N,N,-dibenzilanilina (CNNDDBA) *versus* a reação de descloração. De acordo com os autores a reação de desbenzilação é favorecida pelo meio ácido, enquanto que o meio básico inibe a reação e favorece a descloração. Assim foi utilizado meio tamponado a fim de manter o pH em diferentes níveis e examinar a seletividade com mais detalhes. O tampão foi preparado a partir de trietilamina e ácido acético em tetrahidrofurano como solvente.

A utilização de soluções tampão em reações de HDC é interessante por criar condições mais brandas, o que pode melhorar a estabilidade e o desempenho do catalisador, mas foi até o momento muito pouco explorada.

1.2 CATALISADORES NANOMÉTRICOS

Por definição, catalisador é uma substância que altera a velocidade de uma reação química, por meio da diminuição da energia de ativação, sem ele mesmo ser modificado ou consumido no processo. Assim, a utilização do catalisador reduz a energia requerida no processo e permite que muitas reações ocorram em condições mais brandas. Além disso, um catalisador pode alterar a seletividade de uma reação química gerando uma reduzida quantidade de resíduo em relação a um processo não catalítico.

Os catalisadores são comumente divididos em heterogêneos, quando encontram-se numa fase diferente do meio reacional, e homogêneos, quando encontram-se na mesma fase do meio reacional (Lancaster, 2002). Os catalisadores heterogêneos possuem a vantagem de serem facilmente regenerados e reutilizados, e suportarem elevadas temperaturas. Por estas características são muito utilizados na indústria. Entretanto, a baixa seletividade e o pouco entendimento dos mecanismos, indispensáveis para a melhoria dos parâmetros reacionais, apresentam-se como desvantagens deste tipo de catalisador. Os catalisadores homogêneos são mais eficientes e seletivos, porém a dificuldade de separação do meio após a reação e sua baixa estabilidade térmica limitam o seu uso em processos industriais. A busca de catalisadores com características que atuassem na interface entre a catálise homogênea e a catálise heterogênea, com propriedades como facilidade de separação do meio reacional, reutilização e elevadas eficiência e seletividade, impulsionou as pesquisas na área de catálise envolvendo a nanotecnologia na preparação de catalisadores (Astruc, 2008, Zhong et al, 2004).

Em reações catalíticas heterogêneas, as moléculas reagentes são adsorvidas sobre a superfície do catalisador (caracterizada pela constante de equilíbrio K_i) e são modificadas formando produtos adsorvidos, com uma constante k_i , que em seguida são desorvidos da superfície do catalisador. A composição da superfície e a estrutura do catalisador determinam a atividade e seletividade globais do catalisador. Então, é importante relacionar as constantes K_i e k_i com a reatividade química da superfície do catalisador. Diferentes modos de adsorção e rearranjo são possíveis na superfície do catalisador, levando a reações paralelas. Desta forma, um catalisador pode apresentar boa atividade, porém baixa seletividade. Este fator pode ser otimizado pela modificação da superfície do catalisador criando sítios que favoreçam a reação desejada e inibam a formação de produtos indesejados. Além da atividade e seletividade, a estabilidade é crucial em aplicações catalíticas. A desativação do catalisador pode ter origem cinética ou pode se dar por uma série de mecanismos de reação com a formação de substâncias que envenenam os sítios ativos do catalisador (Kapteijin et al., 2000).

O método de preparação normalmente empregado na fabricação de catalisadores heterogêneos é o da impregnação seguida por redução em alta temperatura produzindo sólidos contendo o metal reduzido, porém sem nenhum controle sobre a morfologia, tamanho de grão e distribuição de tamanho de grão do catalisador. Uma consequência direta é a baixa reprodutibilidade das reações catalíticas devido à heterogeneidade do material (Finke, 2002).

A preparação de catalisadores usando os princípios da nanotecnologia abre novas perspectivas para a melhoria e aumento da atividade de catalisadores já conhecidos em catálise heterogênea, a heterogenização de catalisadores

homogêneos ou a fabricação de novos catalisadores em dimensões nanométricas (Doyle et al., 2003). O resultado imediato do emprego da nanotecnologia em catálise é um ganho na razão área/volume, além de outras propriedades oriundas do tamanho reduzido, como o superparamagnetismo, propriedades óticas ou eletrônicas. O melhor desempenho catalítico de materiais em dimensões nanométricas, por exemplo nanopartículas metálicas, é previsível, pois a redução de tamanho implica num aumento de números de átomos metálicos expostos e, portanto, num aumento dos sítios catalíticos. A relação de área superficial e volume ou átomos superficiais e maciços, e o diâmetro das nanopartículas é ilustrado na Figura 5. O controle adequado do tamanho das partículas em escala nanométrica pode levar ao desenvolvimento de novos dispositivos e tecnologias (Rao; Müller; Cheetham, 2004; Beck et al, 2004).

Figura 5: Razão entre área superficial e volume e porcentagem de átomos superficiais (%) em função do diâmetro das partículas (nanopartículas de ouro) (Zhong, 2004).

O tamanho das partículas é de particular relevância em catalisadores heterogêneos onde os sítios ativos são pequenos cristalitos ou domínios da fase ativa. A reação tipicamente envolve interações átomo-molécula e os sítios ativos

estão distribuídos na superfície e/ou no interior dos poros de um sólido onde o acesso aos sítios ativos possui de dezenas a centenas de nanômetros. As propriedades físicas e catalíticas de muitos metais começam a alterar quando o tamanho da partícula é reduzido abaixo de cerca de 2 nm. Abaixo deste tamanho, o espaçamento entre os níveis eletrônicos adjacentes torna-se maior do que a energia térmica, kT . Os níveis começam a se comportar independentemente e a partícula começa a perder sua propriedade metálica. O tamanho da partícula influencia tanto no número de coordenação da superfície quanto na extensão da interação partícula-suporte. Partículas menores possuem mais ângulos, cantos e imperfeições expostos (por unidade de massa) do que partículas maiores (Beck et al., 2004, Sergeew, 2006).

A atividade e a seletividade são fortemente afetadas pelo tamanho da partícula. As nanopartículas metálicas são muito sensíveis a mudanças no ambiente e, na ausência de agentes estabilizantes, forças termodinâmicas podem causar agregação. Nanopartículas metálicas são apenas cineticamente estáveis uma vez que a formação do metal maciço é o mínimo termodinâmico (Dupont et al., 2002), assim a preparação e a estabilização destes materiais de forma não aglomerada a fim de evitar precipitação e perda da área superficial é ainda um desafio. Em solução, são empregados agentes estabilizantes para promover a estabilização eletrostática, estérica ou ambas (Roucoux; Schulz; Patin, 2002). Ligantes podem desempenhar um papel estabilizador, por exemplo, quando íons metálicos são complexados por um dendrímero poli(amidoamina) com terminação OH, e posteriormente reduzidos. As partículas metálicas formadas são quase completamente uniformes em tamanho devido à forte ligação do metal aos grupos

amina (Beck, 2004, Teranishi; Miyake, 1998).

Uma outra possibilidade para a estabilização de nanopartículas metálicas é a sua imobilização em suportes sólidos. Dentre os diversos tipos de suportes adequados para imobilização de partículas metálicas estão a sílica, a alumina, as zeólitas, o carbono, a montmorilonita e os alumino silicatos. A sílica, a alumina e o carbono são frequentemente utilizados. Todos apresentam elevadas temperaturas de fusão e decomposição além de importantes características físicas específicas tais como área superficial, distribuição de tamanho de poro, volume de poro, densidade e resistência mecânica que podem ser facilmente estabelecidas (Toebe; van Dillen; de Jong, 2001).

A natureza do suporte pode influenciar a atividade catalítica tanto indiretamente, pela modificação do tamanho da partícula metálica dispersa na superfície, ou diretamente podendo alterar o curso ou a eficiência da reação, ou em um caso extremo, impedir que a reação ocorra. Alguns fatores devem ser considerados na escolha do suporte tais como a área superficial, o tamanho do poro (diâmetro, distribuição de tamanho) e acidez-basicidade (Clark; 1994; Panpranot et al., 2004; Hagen, 2006).

Outro fator que pode afetar a atividade do catalisador é o ambiente em que se encontra o sítio ativo. Um exemplo, no caso de catalisadores heterogêneos, é o impedimento estérico causado pela condensação incompleta de grupos silano do suporte como mostrado no Esquema 2. Se os grupos hidroxila não condensarem completamente (b) o impedimento estérico é muito menor, aumentando a atividade do catalisador.

Esquema 2: Esquema mostrando a influência do meio no sítio ativo catalítico (Beck, 2004).

Para conseguir uma máxima atividade por área de suporte é importante alcançar a máxima dispersão das nanopartículas metálicas, assegurando que o reagente esteja fixo no suporte e que não seja facilmente removido pelo substrato ou pelo produto da reação. O lixiviamento do componente ativo, a decomposição do reagente suportado, o envenenamento dos sítios ativos, o bloqueio dos poros da estrutura do suporte, a formação de produtos não voláteis na superfície de catalisador, sinterização ou crescimento de cristais no material ativo podem causar a perda da atividade do catalisador.

A interação entre os sítios da superfície do suporte e o composto metálico ou alcóxido governa a distribuição do tamanho da partícula final sendo muito mais difícil obter um catalisador suportado com partículas maiores (maior que 1 nm em diâmetro), mantendo uma distribuição de tamanho de partícula monomodal do que com partículas menores. Pós tratamentos, como secagem, calcinação, e redução em diferentes atmosferas (úmida, redutiva, e oxidativa) são bastante estudados a fim de controlar o processo de sinterização e consequentemente, manter as propriedades das partículas suportadas (Ukisu, 2008). A Tabela 2 mostra alguns métodos de

preparação de reagentes ou catalisadores suportados (Clark, 1994).

Tabela 2: Métodos de preparação de reagentes suportados (Clark, 1994).

Método	Vantagens	Desvantagens
Impregnação – preenchimento dos poros do suporte com uma solução reagente seguido de evaporação do solvente	Amplamente usado especialmente em escala laboratorial. Provê um bom controle de dispersão e carga	Requer solvente volátil apropriado. Em larga escala é um método caro
Precipitação/coprecipitação – o reagente é precipitado no suporte ou coprecipitado com o precursor do suporte	Efetivo para reagentes pouco solúveis e se uma distribuição regular de reagente por toda a estrutura for requerida	Dificuldade de controle e somente para quantidades limitadas
Adsorção da solução – remoção seletiva do reagente da solução	Realização fácil e pouco custosa. Muito utilizada em grande escala.	Quantidade do componente ativo a ser incorporado deve ser limitada. Depende de bom particionamento do solvente para o sólido
Mistura/moagem	Simples e acessível. Não envolve outros reagentes	Não fornece um bom suporte
Deposição – indicado para componentes ativos presentes na superfície do suporte	Pode dar uma boa dispersão e é particularmente útil na preparação de catalisadores “modelo”	Requer vaporização do reagente
Troca iônica	Simples e efetivo	Limitado a materiais com disponibilidade de íons (geralmente argilas e zeólitas)

O uso de catalisadores suportados ou heterogêneos tem a maior parcela do

mercado, sendo que, na indústria química, 75% dos processos sintéticos envolvem pelo menos uma etapa catalítica (Hagen, 2006). O tipo mais comum de catalisador heterogêneo utilizado na indústria consiste em um suporte inorgânico ou polimérico, que pode ser inerte ou ter um grupo funcional ácido ou básico, impregnado com um metal, normalmente Pd, Pt, Ni ou Co (Lancaster, 2002). A escolha do suporte, tanto por sua natureza ou estrutura, influencia na atividade catalítica, seletividade, reuso, manejo do material e reprodutibilidade do catalisador (Hagen, 2006; Panpranot et al., 2004). Embora a alumina possua características químicas e estruturais vantajosas em relação à sílica, este tipo de suporte é mais sensível ao HCl resultante da reação de HDC (Diaz et al., 2008).

Fatores como grande quantidade de reagentes corrosivos ($\text{OH}^- > \text{F}^- \gg \text{Cl}^-$) e alta temperatura de ativação podem diminuir a área superficial do suporte. Em casos extremos, a superfície pode ser reduzida de $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para $20 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (p.e. KF-alumina). Outro fator que pode causar a diminuição da área superficial do suporte é a presença de substâncias ligadas à superfície do suporte (p.e. sílica= $395 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -sílica= $254 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) (Panpranot et al., 2004).

1.3 CATALISADORES MAGNÉTICOS

A utilização de suportes com propriedades magnéticas tem recebido crescente interesse devido a facilidade de separação do meio reacional através da simples aplicação de um campo magnético externo (Hara et al., 2007; Rossi et al., 2007; Lu; Salabas; Schuth, 2007; Jacinto et al., 2008; Yi; Lee; Ying, 2006; Wang et al., 2006). Suportes magnéticos podem ser preparados a partir de materiais

ferromagnéticos, que em dimensões nanométricas deixam de atuar como magnetos permanentes passando a apresentar como propriedade o superparamagnetismo (Batlle; Labarta, 2002). Este pode ser traduzido como uma elevada magnetização de saturação, que permite o controle do seu movimento por um campo magnético, embora não apresente magnetização residual depois de cessada a aplicação do campo magnético (remanência e coercividade zero em campo nulo). O superparamagnetismo confere a esses materiais grande facilidade de isolamento e separação em meios multifásicos complexos pelo simples uso de um ímã permanente, e sua fácil re-dispersão depois de cessada a aplicação do campo. Nesta classe encontram-se principalmente os óxidos de ferro, em especial a magnetita (Fe_3O_4). Yoon et al. (2003), propõem o uso de partículas magnéticas como suporte para a imobilização de um catalisador homogêneo. Nanopartículas magnéticas modificadas por silanização direta foram sugeridas como adsorventes (Yamaura; Camilo; Felinto, 2002) ou para imobilização de biomoléculas na construção de sensores (Rossi; Quach; Rosenzweig, 2004). Ainda, trabalhos apresentados anteriormente por este grupo demonstram o ótimo desempenho de catalisadores magnéticos de Pd, Ru, Pt e Rh em reações de hidrogenação de olefinas (Batlle; Labarta, 2002; Jacinto et al., 2008; Jacinto; Landers; Rossi, 2009a)

A utilização de nanopartículas denominadas *core-shell* apresentam diversas vantagens incluindo tamanho, solubilidade, estabilidade, propriedades eletrônicas, ópticas, magnéticas e biológicas. Muitos tipos de nanopartículas podem se encaixar na categoria *core-shell* pela ampla definição, que consiste num núcleo e uma “capa” que pode ser de diferentes tipos de materiais, incluindo combinações do tipo inorgânico/orgânico, inorgânico/inorgânico, orgânico/orgânico ou inorgânico/biológico

(Kapteijin et al., 2000).

Philipse, Vanbruggen e Pathmamanoharan (1994) e Lu et al. (2002), mencionam o recobrimento de nanopartículas magnéticas com sílica a fim de proteger o núcleo magnético e aumentar as possibilidades de modificação e fixação de moléculas de interesse na superfície do suporte. Desta forma, o metal pode ser impregnado diretamente na camada de sílica (por adsorção física) ou ainda, a camada da sílica pode ser modificada, através de funcionalização com grupos funcionais apropriados, por exemplo, amina ou tiol, para melhorar a dispersão e estabilização do metal no suporte (Rossi et al., 2007; Radkevich et al., 2008; Jacinto et al., 2008; Jacinto et al., 2009b; Aguado et al., 2009).

O recobrimento das nanopartículas magnéticas é de extrema importância, posto que, estas são facilmente oxidadas ao ar, resultando geralmente na perda do magnetismo e da dispersibilidade. Assim, para muitas aplicações é importante o desenvolvimento de estratégias para estabilizar os núcleos magnéticos e evitar a degradação do catalisador durante ou após a reação (Lu et al., 2007).

2. OBJETIVOS

O presente estudo tem como objetivo a preparação de nanocatalisadores de paládio suportados para reações de hidrodesscloração catalítica, empregando o clorobenzeno como substrato modelo. Buscando facilitar a separação do catalisador do meio reacional e sua reutilização em sucessivas reações foram empregados suportes sólidos com propriedades magnéticas e desenvolvidas estratégias para a imobilização de nanopartículas metálicas nestes suportes. A fim de atingir estes objetivos foram realizados estudos para melhorar a imobilização do metal no suporte magnético, assim como, alcançar uma boa dispersão do metal. Para a reação de HDC foram estudadas as melhores condições reacionais para obtenção de uma maior taxa de conversão do clorobenzeno e conservação da estrutura do catalisador.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 MATERIAIS

Todos os reagentes utilizados foram de alta pureza. Cloretos de ferro(II) e (III), hidróxido de amônio, ácido oléico, tetraetilortossilicato (TEOS), 3-aminopropiltrietoxissilano (APTES), N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrietoxissilano (AEAPTES), IGEPAL CO-520, cloreto de paládio(II), ninidrina e trietilamina (Et_3N) foram fornecidos pela Sigma-Aldrich. O tolueno foi destilado e seco antes do uso. Os solventes utilizados foram de grau analítico. O clorobenzeno foi fornecido pela Alfa Aesar.

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Síntese e estabilização das nanopartículas de magnetita.

Os núcleos magnéticos (Fe_3O_4) foram sintetizados pelo método da co-precipitação (Philipse et al., 1994). Neste método, uma mistura de cloretos de Fe^{3+} (10 mL, 1 mol.L⁻¹) e Fe^{2+} (2,5 mL, 2 mol.L⁻¹ em HCl 2 mol.L⁻¹) é adicionada a 250 mL de solução de $\text{NH}_3(\text{aq})$ (0,7 mol L⁻¹). Todas as soluções foram preparadas em água previamente borbulhada com N_2 . A mistura reacional foi mantida sob agitação mecânica (10.000 rpm, Ultra-Turrax T18 Homogenizer, IKA Works) e atmosfera de N_2 por 30 minutos. Após o tempo reacional, as nanopartículas de magnetita formadas foram separadas com auxílio de um ímã. Para remoção da amônia o

material foi lavado de 3 a 4 vezes, com água destilada, sempre com auxílio de um ímã. Concluída a lavagem, o sólido foi re-disperso em 250 mL de água destilada borbulhada com N_2 para a etapa de estabilização das nanopartículas com ácido oléico. Nesta etapa, foram adicionados lentamente 5 mL de uma solução 1 mmol.L^{-1} de ácido oléico em acetona. A reação foi mantida sob aquecimento a 80°C e agitação mecânica (10.000 rpm, Ultra-Turrax T18 Homogenizer, IKA Works) por 30 minutos. A magnetita revestida com ácido oléico, denominada FFoleic, foi precipitada com acetona (ca. 250 mL) e separada magneticamente. Em seguida o FFoleic foi re-disperso em aproximadamente 50 mL de cicloexano e centrifugado a 2.000 rpm por 30 minutos para remoção do material não estabilizado. O sobrenadante é recuperado para uso subsequente (solução estoque 40 mg/mL).

3.2.2 Revestimento dos núcleos magnéticos com sílica

O revestimento do núcleo magnético com sílica foi realizado pelo método da microemulsão (Jacinto et al., 2008). Nesta etapa, 89,2 g do surfactante IGEPAL CO-520 foram transferidos para um balão de 3 L e dissolvidos em 1,4 L de cicloexano. Em seguida, foram adicionados 400 mg do FFoleic (10 mL da solução preparada na etapa anterior) e 19 mL de $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ (solução concentrada, 29%) e então a mistura foi mantida sob agitação mecânica (agitador mecânico IKA RW 20) vigorosa até a solução se tornar translúcida. Em seguida, sob agitação lenta, foram adicionados 15,4 mL de tetraetilortossilicato (TEOS) e a mistura foi mantida sob agitação lenta por 16 horas.

Após o período de reação, as nanopartículas revestidas com sílica (FFSi)

foram precipitadas com metanol em um funil de separação e isoladas. O FFSi em metanol foi centrifugado a 7000 rpm durante 20 minutos, em seguida foi lavado com metanol (1 x) e com etanol (2 x) e seco à temperatura ambiente. O sólido obtido foi macerado e colocado na estufa a 60°C por 3 horas. O rendimento médio é de 1g de sólido.

3.2.3 Funcionalização das partículas magnéticas revestidas com sílica

A funcionalização do suporte com o grupo amino foi realizada pela adição de 300 µL de 3-aminopropiltrietoxissilano (APTES) ou N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxissilano (AEAPTES), respectivamente, a 200 mg de FFSi dispersos em 30 mL de tolueno previamente seco (a presença de água é indesejável, podendo formar agregados pela hidrólise do organossilano), sob atmosfera de N₂, por 2 horas. Após o tempo reacional o sólido foi lavado 2 vezes com tolueno e separado magneticamente. O sólido foi levado à estufa a 100°C por 20 horas, para cura.

3.2.4 Quantificação de aminas primárias

Para determinação da porcentagem de aminas presente nas partículas foi utilizado o método da ninidrina (Trilla et al., 2008). O APTES foi o material de referência para obtenção da curva de calibração. Neste processo, em um recipiente foi adicionado 1 mL de solução de ninidrina em etanol, 5 mL de solução de tampão fosfato de sódio (pH = 6,4) e 450 µL de APTES. O frasco foi mantido sob agitação e

a 100 °C por 1 hora. Após resfriamento da mistura reacional, obteve-se o espectro de absorção na região do UV-vis. Uma banda com máximo em 565 nm foi observada, característica do produto violeta da reação entre ninidrina e amina –NH₂. Para preparação da curva padrão, a mistura reacional foi diluída em um balão volumétrico de 100 mL e, a partir desta solução de referência, foram preparadas soluções com concentração de 0,2, 0,4, 0,6, 0,8, 1,0 mg.mL⁻¹ de APTES. Para quantificar os grupos amina nas amostras de interesse, reagiu-se 50 mg das nanopartículas amino-funcionalizadas com ninidrina. A medida da absorbância em 565 nm e os dados da curva de calibração permitiram a determinação das aminas livres no suporte.

3.2.5 Impregnação e redução do metal na superfície do suporte

O suporte funcionalizado foi disperso em uma solução 0,5 mg.L⁻¹ de [PdCl₄]²⁻ e mantido sob agitação por 1 hora à temperatura ambiente. Para a solubilização do sal de paládio (PdCl₂) em água, foi adicionado NaCl na proporção de 2:1 para a formação do complexo solúvel [PdCl₄]²⁻.

A redução do metal no suporte foi acompanhada pelo consumo de H₂ na hidrogenação do cicloexeno que só ocorre depois que o metal é reduzido. Assim, o precursor FFSiNH₂Pd(II) (200 mg) foi adicionado a um reator de vidro tipo Fischer Porter, juntamente com uma porção de 2 mL de cicloexeno. O reator foi alimentado com gás hidrogênio a 6 atm e a pressão foi mantida já que o mesmo foi conectado a um reservatório de H₂ por todo o curso da reação. O sistema foi aquecido a 75 °C e mantido sob agitação magnética. Utilizando um transmissor de pressão conectado

ao reservatório de H_2 os dados de pressão em função do tempo foram coletados através de um sistema de aquisição de dados Field Logger e transferidos para o programa Novus Field Chart 1.55 (Novus Equip. Eletrônicos Ltda). Após a reação, o catalisador foi separado magneticamente e seco sob vácuo para a remoção do solvente. O percentual de metal no sólido ficou em torno de 2 % em massa analisado por Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-AES) .

3.2.6 Reações de hidrogenação

As reações de hidrogenação foram realizadas em um reator de vidro tipo Fisher-Porter conectado a um reservatório de H_2 . 60 mg de catalisador suportado (0,0094 mmol de Pd) e 1,93 g (23,5 mmol) de cicloexeno foram adicionados ao reator em atmosfera inerte. O reator foi colocado em um banho de óleo a 75°C sob constante agitação magnética (700 rpm) e conectado a fonte de gás hidrogênio. O reator é mantido a pressão constante de 6 atm de H_2 . A reação é monitorada pela queda da pressão no reservatório de hidrogênio em função do tempo. O consumo de H_2 foi medido em intervalos de 1 minuto através de um sistema de aquisição de dados Field Logger e transferidos para o programa Novus Field Chart 1.55 (Novus Equip. Eletrônicos Ltda) Após a reação o catalisador foi separado magneticamente e a fase orgânica analisada por CG e ICP-AES. No experimento de reuso, novas porções de substrato foram adicionados ao catalisador isolado

3.2.7 Reações de hidrodesscloração

As reações de hidrodesscloração foram realizadas em um reator de vidro tipo Fischer-Porter conectado a um reservatório de hidrogênio. O catalisador foi adicionado ao reator na presença do solvente, da base e do substrato. Após o término da reação o catalisador foi recuperado magneticamente. A solução foi recolhida e transferida para um funil de separação a fim de isolar a fase orgânica para análise cromatográfica (com excessão das reações utilizando base e solvente orgânicos). O solvente utilizado na extração foi o n-hexano. A fase orgânica foi coletada para análise cromatográfica e a fase aquosa para determinação de metais lixiviados, Pd e Fe, por ICP-AES.

As reações realizadas em meio tamponado empregaram tampão acetato preparado a partir de uma solução de acetato de sódio 3,3 M (CH_3COONa) com o pH ajustado até 6 com pela adição de ácido acético glacial (CH_3COOH); tampão fosfato preparado a partir de uma solução de hidrogenofosfato di-potássio (K_2HPO_4) 2,0 M com o pH ajustado pela adição de hidrogenofosfato mono-potássio (KH_2PO_4) 2,0 M até pH entre 7 e 8; e tampão carbonato preparado a partir de uma solução de bicarbonato de sódio 2,0 M com o pH ajustado pela adição de carbonato de sódio 2,0 M até pH entre 9 e 10.

3.3 EQUIPAMENTOS E DISPOSITIVOS

3.3.1 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A morfologia dos nanomateriais foi examinada por meio de um MET Philips

CM 200 (IF-USP) e um MET JEM-2100 (IPEN) operando com uma voltagem de aceleração de 200 kV. As amostras foram preparadas colocando-se uma gota de amostra, previamente dispersa em água destilada, em uma grade de cobre revestida com carbono e polímero formvar (Ted Pella, Inc). Após a secagem em contato com ar a amostra foi levada para análise.

O tamanho médio das nanopartículas foi estimado através da medida de duas dimensões de nanopartículas (100 a 300) com o auxílio do programa Image Tool for Windows 3.0[®]. O histograma de distribuição de tamanho foi feito usando o programa Origin 7.0[®].

Análises por Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (MET-AR) e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDS) foram realizados em microscópio JEOL JEM-3010 ARP operando a uma voltagem de 300 kV (LNLS, Campinas, SP).

3.3.2 Espectroscopia vibracional no Infravermelho (IV)

Os espectros no IV foram obtidos através do equipamento Bomem MB 100 (Central Analítica – IQ/USP), em pastilhas de KBr, com resolução: 4 cm⁻¹, 64 varreduras. Para análise da ligação metal ligante (Pd-N e Pd-Cl) as amostras foram feitas em pastilhas de Csl.

3.3.3 Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-AES)

Para determinação da porcentagem em massa de metal impregnado no

suporte e quantidade de metal lixiviado após as reações foi utilizado um espectrômetro de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente da marca Spectro modelo Gênese SOP (Central Analítica – IQ/USP).

3.3.4 Espectroscopia Ultravioleta-visível

Todas as medidas espectrofotométricas foram determinadas usando um espectrofotômetro UV-vis UV-1700 PharmaSpec Shimadzu.

3.3.5 Determinação da área superficial pelo método BET

A área superficial foi obtida pelo método Brunauer-Emmet-Teller (BET) que baseia-se na adsorção de uma monocamada de um gás inerte, normalmente N₂ ou Ar (Clark 1994). Para esta análise foi utilizado o equipamento Quantachrome, modelo Nova 2200 E, o gás utilizado foi o N₂ (LMC/UNB).

3.3.6 Cromatografia Gasosa (CG)

As análises cromatográficas foram realizadas num cromatógrafo da marca Shimadzu modelo 14-B utilizando um detector por ionização de chama (FID); coluna DB-5, 30 metros, diâmetro interno 0,25 mm da J&W Scientific (Central Analítica IQ/USP e LQFB-USP).

3.3.7 Porcentagem de conversão do substrato

Para o cálculo da porcentagem de conversão do substrato foi utilizada a seguinte relação:

$$\% \text{ Conversão} = \frac{A_b}{A_b + (A_{Cb} \times 1.41)} \times 100$$

Onde:

A_b Área do pico relativo ao produto

A_{Cb} Área do pico relativo ao clorobenzeno

1,41 Fator de resposta do clorobenzeno determinado a partir de padrões.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR

O suporte catalítico é composto por um sistema *core-shell* onde os núcleos são nanopartículas magnéticas e a “capa” é uma camada protetora de sílica. Os núcleos magnéticos foram preparados pelo método da co-precipitação e em seguida recobertos com sílica pelo método da microemulsão reversa. Esta etapa foi bem sucedida conforme pode ser visto pelas imagens de MET. Os núcleos magnéticos de cerca de 9 nm (Figura 7-esquerda) foram revestidos esfericamente com sílica (Figura 7-centro) e apresentam boa dispersão com tamanho de 34 ± 5 nm. Cada partícula de sílica pode apresentar um ou mais núcleos de magnetita.

Para a preparação dos suportes funcionalizados com grupo amino foram utilizados os reagentes 3-aminopropiltriethoxissilano (APTES) - (FFSiNH_2) ou N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxissilano (AEAPTES) - (FFSiNH_2) (Figura 6). Como será discutido mais a frente, a etapa de funcionalização é importante para a dispersão do metal no suporte.

Figura 6: Estrutura dos organossilanos empregados na etapa de funcionalização da sílica: I- AEAPTES, II-APTES.

Figura 7: MET das nanopartículas sintetizadas com seus respectivos histogramas de distribuição de tamanho abaixo. Esquerda: Núcleo magnético (FFoleic). Centro: Suporte magnético não funcionalizado (FFSi). Direita: Suporte magnético funcionalizado com o grupo amina (FFSiNH₂).

Após a etapa de funcionalização, a amostra mostrou-se um pouco mais aglomerada (Figura 7-direita), porém sem alteração significativa no tamanho médio das partículas. Apesar da aparente aglomeração, a área superficial do suporte após a funcionalização com grupo amina permaneceu praticamente inalterada (69 m²/g não funcionalizada, 67 m²/g funcionalizada). Uma diminuição da área superficial do suporte foi observada somente após a impregnação do metal para 59 m²/g, comportamento similar ao demonstrado por Zhang et al. (2008). Esta diminuição da área superficial pode ser atribuída à presença do metal, que dificulta a adsorção do N₂ (Babu et al., 2007).

Os espectros no infravermelho (Figura 8a) do suporte antes e após a

funcionalização foram obtidos na região de 4000 a 400 cm^{-1} . Na região de 3500 a 3100 cm^{-1} foi observada a banda de absorção atribuída ao modo vibracional do estiramento do grupo OH da sílica (Dey et al., 2009; Anbia; Lashgari, 2009). O espectro vibracional também é composto pelas banda de absorção em 1080 cm^{-1} (estiramento O-Si-O), 950 cm^{-1} (estiramento Si – OH), 801 cm^{-1} (flexão –O-Si-O⁻) e 463 cm^{-1} (flexão Si-O⁻) que são características da sílica (Lopez et al., 1992). As sílicas funcionalizadas FFSiNH₂ e FFSien apresentam uma banda de absorção em 700 cm^{-1} (Figura 8c) atribuída ao modo de vibração *rocking* CH₂ do grupo Si-(CH₂)_n (Anbia; Lashgari, 2009). O modo vibracional referente ao estiramento da ligação C-H observado na região entre 2900-2930 cm^{-1} (Dey et al., 2009; Phan; Jones, 2006; Anbia; Lashgari, 2009) encontra-se sobreposto ao modo vibracional do estiramento do grupo silanol. A deformação angular das ligações N-H do grupo RNH₂ pode ser observada mais claramente apenas no espectro da FFSien, pela banda de absorção na região de 1700-1600 cm^{-1} (Figura 8b). Bandas de absorção referentes aos estiramentos antissimétrico e simétrico da ligação N-H do grupo RNH₂ deveriam ser observadas na região próxima a 3300 cm^{-1} , no entanto, estas bandas encontram-se sobrepostas pelo modo vibracional do estiramento do grupo silanol.

A quantificação dos grupos NH₂ no sólido foi feita pelo método colorimétrico com ninidrina (Trilla et al., 2008). Essa substância em contato com aminas primárias forma um complexo de coloração púrpura que absorve em 565 nm e pode ser quantificado espectrofotometricamente. A quantidade de aminas primárias nos suportes foi de 2,5 e 2,2 mmol de NH₂/g de FFSiNH₂ e FFSien, respectivamente.

Após a imobilização do Pd(II), o espectro vibracional característico da sílica foi obtido e a ligação Pd-Cl, na faixa de 350-330 cm^{-1} , não foi observada provavelmente

devido à baixa concentração deste grupo na amostra.

Figura 8: Espectro vibracional no infravermelho do suporte catalítico antes e após funcionalização.

Os precursores $\text{FFSiNH}_2\text{Pd(II)}$ e FFSienPd(II) foram submetidos à redução do metal por hidrogênio em condições brandas (75°C e 6 atm H_2). A formação das nanopartículas de paládio foi estudada levando-se em consideração o tipo de ligante utilizado.

O tamanho médio das nanopartículas de Pd^0 imobilizadas e reduzidas na

superfície do suporte amino-funcionalizado (FFSiNH₂) é de aproximadamente 6,4 ± 1,4 nm como mostrado pelo histograma de distribuição de tamanho (Figura 9).

Figura 9: MET e histograma de distribuição de tamanho do catalisador de Pd preparado no suporte modificado com grupo amina (FFSiNH₂Pd).

A presença do núcleo magnético (Fe₃O₄) e do metal (Pd) foi confirmado por EDS a partir da análise da imagem de MET-AR do nanocatalisador. Pelo resultado mostrado na Figura 10 pode-se observar a presença de um núcleo magnético (a) na região central do suporte e do metal (b) disperso na camada de sílica.

Figura 10: MET-AR e EDS do (a) núcleo magnético e (b) paládio no catalisador FFSiNH₂Pd.

As imagens de MET (Figura 11) mostram que houve uma diferença significativa com relação ao tamanho das nanopartículas de paládio formadas no suporte funcionalizado com o ligante etilenodiamina. A quantidade de metal no suporte foi aproximadamente a mesma (0,16 mmol Pd/g sólido), porém o tamanho das nanopartículas de paládio foi de cerca de $1,3 \pm 0,3$ nm (Figura 11b), enquanto que no suporte funcionalizado com o APTES foi de cerca de $6,4 \pm 1,4$ nm (Figura 11a). Um possível explicação para esta diferença diz respeito à labilidade do complexo metálico formado pela coordenação do Pd²⁺ aos grupos funcionais do suporte. O grupo funcional bidentado da etilenodiamina se coordena mais fortemente ao precursor Pd²⁺ resultando em sítios de nucleação e formação de nanopartículas bem dispersas no suporte. Já o grupo amino monodentado do APTES não deve se coordenar tão fortemente aos íons Pd²⁺ permitindo a difusão das espécies

moleculares e o crescimento das partículas. Quando o suporte não é funcionalizado (Figura 12) a amostra apresenta algumas nanopartículas de paládio de aproximadamente 5 nm e agregados metálicos de formato irregular, causado pela fraca interação de Pd^{2+} aos grupos silanóis que permite a difusão dos íons metálicos, o crescimento e a agregação das nanopartículas. Pela imagem de MET-AR (Figura 12b) pode-se estimar a distância interplanar da ordem de 0,22 nm, que está de acordo com o espaçamento do plano hkl(111) do Pd metálico.

Figura 11: Catalisador magnético 0,16 mmol Pd/g sólido. (a) FFSiNH₂Pd e (a') histograma de distribuição de tamanho de partícula. (b) FFSienPd e (b') histograma de distribuição de tamanho de partícula.

Figura 12: (a) Imagem de MET das nanopartículas de paládio imobilizadas em suporte de sílica não-funcionalizada (FFSiPd) e (b) imagem em alta resolução dos agregados de Pd.

Estudos catalíticos empregando a reação modelo de hidrogenação de cicloexeno foram realizados para investigar o comportamento dos diferentes catalisadores em reações com H_2 . As nanopartículas de Pd suportadas catalisaram a reação de hidrogenação do cicloexeno a cicloexano numa taxa de 2500 $\text{mol}_{\text{substrato}}/\text{mol}_{\text{catalisador}}$ em 187 min (FFSiPd) e em 27 min (FFSiNH₂Pd), que corresponde a TOFs de 800 h^{-1} e 5500 h^{-1} , respectivamente (Figura 13). Contudo, o catalisador não-funcionalizado apresentou um TOF ainda mais elevado de 12500 h^{-1} nas mesmas condições reacionais. Esses dados demonstram que as nanopartículas de menor tamanho são as menos ativas. O efeito do tamanho do nanocatalisador na atividade tem sido amplamente estudado e, diferente do que se possa pensar num primeiro momento, a diminuição do tamanho das nanopartículas não necessariamente representa um aumento na taxa reacional (Henry, 2006). A atividade catalítica pode ser influenciada por efeitos eletrônicos ou geométricos, como por exemplo a presença de baixos números de coordenação, diferença na

energia de dissociação da ligação metal-ligante, distorções de rede, diferentes tipos de faces, presença de cantos, e interações com o suporte (Henry, 2006). Neste estudo, provavelmente os efeitos de tamanho e interação com o suporte estejam influenciando na atividade catalítica.

Para verificar a estabilidade do catalisador foram realizadas sucessivas reações de hidrogenação com TON de 2500 cada (Figura 14). Os catalisadores FFSiPd e FFSiNH₂Pd foram reutilizados 20 vezes, sempre adicionando novas porções de cicloexeno ao sólido magneticamente recuperado. Ao contrário do FFSiPd, o FFSiNH₂Pd não mostrou alteração significativa na atividade catalítica após os 20 reusos, portanto é o mais estável entre os catalisadores estudados. Já o FFSienPd foi completamente desativado após o quarto reuso, mostrando-se o menos ativo.

Análises realizadas por ICP-AES no produto isolado após separação magnética do catalisador revelam que a perda de metal para a solução após os reusos não foi relevante para os dois sistemas que mostraram desativação (< 0,01 ppm Pd, FFSienPd e < 0,06 ppm Pd, FFSiPd). O FFSiNH₂Pd foi o que apresentou maior perda de metal, 0,25% m/m da quantidade de paládio inicial, após os 20 reusos. Assim, a perda de atividade dos catalisadores não deve estar relacionada ao lixiviamento, já que o catalisador mais estável nos reusos foi o que mais lixiviou, mas a outros processos como agregação ou envenenamento da superfície metálica. Uma solução recolhida após separação magnética do catalisador foi submetida a uma nova reação de hidrogenação do cicloexeno. Nenhuma atividade foi observada, o que exclui a presença de espécies ativas lixiviadas.

Figura 13: Hidrogenação do cicloexeno catalisada por nanopartículas de Pd(0) formadas pela redução *in situ* dos precursores: FFSiNH₂Pd(II) (círculos sólidos), FFSienPd(II) (quadrado sólido) e FFSiPd(II) (círculos vazios). Condições: 2500 mol substrato por mol catalisador, 75 °C e 6 atm H₂.

Figura 14: Sucessivas reações de hidrogenação do ciclohexeno. Condições: 23.5 mmol ciclohexeno, 60 mg catalisador (2500 mol substrato por mol catalisador), 75 °C e 6 atm H₂.

O elevado número de reusos do catalisador FFSiNH₂Pd sem perda considerável de metal ou agregação das partículas durante os ciclos catalíticos pode ser explicado pela estabilização das nanopartículas metálicas pelo ligante. Porém, a

desativação do catalisador no suporte funcionalizado com etilenodiamina é provavelmente relacionada a interações com o suporte ou envenenamento do metal. As energias de dissociação das ligações metal-ligante devem ser muito maiores nas partículas menores (Besson; Finney; Finke, 2005).

4.2 REAÇÕES DE HIDRODESCLORAÇÃO

A formação dos catalisadores baseados em nanopartículas metálicas pode ocorrer *in situ* durante as reações de HDC, ou pela redução prévia dos precursores catalíticos. Neste trabalho, o metal foi reduzido previamente em cicloexeno sob atmosfera de H_2 ($P=6$ atm) e aquecimento a $75^\circ C$, conforme descrito e caracterizado anteriormente. As reações de HDC foram conduzidas com o catalisador $FFSiNH_2Pd$, pois foi o que se mostrou mais estável na reação de hidrogenação do cicloexeno estudada no item anterior.

O clorobenzeno foi utilizado como substrato para o estudo das melhores condições reacionais por sua estrutura química simples que o torna um substrato modelo.

Inicialmente, a reação de HDC foi realizada na presença do suporte sem o metal (Pd) a fim de excluir a possibilidade da reação estar sendo catalisada pelo ferro ou a reação ocorrer sem a necessidade do paládio. A análise do produto por cromatografia gasosa resultou em nenhuma conversão de clorobenzeno. Na presença do catalisador de Pd e base o clorobenzeno foi convertido em benzeno, sendo este encontrado como único produto da reação de hidrodescloração, demonstrando que a reação possui 100% de seletividade. Nas condições

empregadas não foi observada a hidrogenação do benzeno a cicloexano.

Nas reações de HDC, a base exerce um papel fundamental evitando o envenenamento do catalisador pelo HCl formado. Em um experimento realizado em meio aquoso sem a adição de uma base, a conversão de clorobenzeno foi superior a 99%. Contudo, ao final da reação o catalisador foi totalmente destruído pelo ácido formado ($\text{pH} < 1$ papel indicador universal).

Na presença de NaOH(aq), o catalisador apresenta o perfil de atividade na reação de HDC do clorobenzeno em função do tempo de reação mostrado no gráfico da Figura 15. De acordo com o gráfico a reação atingiu 100% de conversão em 2 h de reação.

Figura 15: Perfil da atividade do catalisador na reação de HDC do clorobenzeno. Condições reacionais 1 mmol CB; 1,5 mmol NaOH, 5 mL de solvente (H_2O), 30 mg catalisador (0,005 mmol Pd); mol CB/mol catalisador = 200, 75°C , 6 atm H_2 .

Desta forma, foram realizados experimentos preliminares com diferentes bases e solventes para determinar o melhor meio reacional para a reação de HDC pelo catalisador FFSiNH_2Pd (Tabela 3).

Tabela 3: Estudo da reação de HDC do clorobenzeno pelo FFSiNH_2Pd em diferentes solventes e bases.

N°	Clorobenzeno	Base	Solvente	$\text{mol}_{\text{CB}}/\text{mol}_{\text{Pd}}$	Conversão	TON
1 ^a	1,0 mmol	NaOH (1,5 mmol)	H ₂ O	200	>99 %	200
2	15,0 mmol	NaOH (22,5 mmol)	MeOH	1145	0	-
3	15,0 mmol	NaOH (22,5 mmol)	EtOH	230	53 %	122
4	3,0 mmol	NaOH (4,5 mmol)	Isopropanol	230	17 %	42
5	15,0 mmol	Na ₂ CO ₃ (15,0 mmol)	H ₂ O	714	13 %	92
6	3,0 mmol	CH ₃ COONa _(aq) (60,0 mmol)	H ₂ O	1145	17 %	91
7	15,0 mmol	Et ₃ N (18,0 mmol)	Nenhum	1000	55 %	550
8	3,0 mmol	Et ₃ N (3,6 mmol)	MeOH	230	>99 %	230
9	3,0 mmol	Et ₃ N (3,6 mmol)	Isopropanol	230	>99 %	230
10	3,0 mmol	Et ₃ N (3,6 mmol)	H ₂ O	230	>99 %	230

Condições reacionais: Substrato: clorobenzeno; Solvente: 10 mL; 75°C, 6 atm H₂, t ≈ 6h. (a) t = 2h. Experimentos 8, 9 e 10, t = 4 h.

Dentre as reações em meio aquoso, as realizadas em solução de acetato e em carbonato de sódio foram as menos satisfatórias. O uso da solução de acetato foi utilizado visando a ação tamponante pela formação do ácido durante a reação. Ao utilizar a base NaOH, o resultado mostrado na Tabela 3 é satisfatório em relação aos apresentados por outros autores (Aramendia et al., 1999; Xia et al., 2009a; Xia et al., 2009b). A Et₃N apresentou o maior valor de TON dentre as bases estudadas utilizando a água como solvente. Com relação à quantidade de metal lixiviado após a reação, as porcentagens de metal na solução final foi menor ao utilizar a Et₃N(aq) e o Na₂CO₃(aq) (Figura 16). Mesmo quando a base é o NaOH a quantidade de paládio lixiviado foi de 6,98 ppm que ainda é muito baixo, pois equivale a apenas 0,028 % do paládio presente inicialmente no suporte. O lixiviamento do Fe também foi muito

baixo não chegando a 0,007 % da quantidade de Fe contida no suporte.

Figura 16: Porcentagem de metal (ferro e paládio) lixiviados após a reação de HDC do clorobenzeno em diferentes bases. Condições reacionais 1 mmol CB; 1,5 mmol NaOH, 5 mL de solvente (H₂O), 30 mg catalisador (0,005 mmol Pd), mol CB/mol catalisador = 200; tempo: 3 h, 75°C, 6 atm H₂.

O primeiro parâmetro estudado na reação foi a influência da pressão de hidrogênio. De acordo com o gráfico mostrado na Figura 17, a conversão não variou significativamente com a mudança da pressão de hidrogênio. Sendo que, a conversão de 100% foi obtida mesmo à pressão de 1 atm manométrico.

Reações de HDC realizadas em diferentes temperaturas mostram que a conversão do clorobenzeno foi mais dependente da temperatura, posto que a 25°C a conversão é de 70% e aumentando a temperatura para 50°C já é possível alcançar a conversão completa (Figura 18).

Figura 17: Conversão de substrato em função da pressão.
Condições reacionais 1 mmol CB; 1,5 mmol NaOH, 5 mL de solvente (H_2O), 30 mg catalisador (0,005 mmol Pd), mol CB/mol catalisador = 200; tempo: 3 horas, 75°C , 6 atm H_2 .

Figura 18: Conversão de substrato em função da temperatura.
Condições reacionais 1 mmol CB; 1,5 mmol NaOH, 5 mL de solvente (H_2O), 30 mg catalisador (0,005 mmol Pd), mol CB/mol catalisador = 200; tempo: 3 horas, 75°C , 6 atm H_2 .

Quanto ao lixiviamento dos metais Fe e Pd após as reações de HDC, pode-se observar que a porcentagem de metal lixiviado diminui com o aumento da temperatura e pressão. Mesmo assim a porcentagem encontrada não é considerada significativa em nenhum dos casos (Figura 19 e Figura 20).

Figura 19: Quantidade de metal lixiviado após a reação de HDC do clorobenzeno em diferentes temperaturas. Condições reacionais: 1 mmol CB; 1,5 mmol NaOH, 5 mL de solvente (H_2O), 30 mg catalisador (0,005 mmol Pd), mol CB/mol catalisador = 200; tempo: 3 horas, 6 atm H_2 .

Figura 20: Quantidade de metal lixiviado após a reação de HDC do clorobenzeno em diferentes pressões. Condições reacionais: 1 mmol CB; 1,5 mmol NaOH, 5 mL de solvente (H_2O), 30 mg catalisador (0,005 mmol Pd), mol CB/mol catalisador = 200; tempo: 3 horas, 75°C.

A possibilidade de reutilização do catalisador em sucessivas reações foi investigada. Inicialmente, ao tentar reutilizar o catalisador em NaOH(aq) num novo ciclo, após análise cromatográfica, não foi observada a conversão do substrato. Num segundo teste de reuso, o catalisador após ser lavado (2x) com água destilada, para

remoção de possível sal (p.e. NaCl) depositado na superfície do catalisador, foi observada uma conversão de 46%, evidenciando que a lavagem do catalisador antes do reuso remove os depósitos de sal formados na superfície do catalisador possibilitando recuperar parte da atividade catalítica.

A imagem de microscopia do catalisador antes e depois da reação de HDC é mostrada na Figura 21. O NaOH(aq) causa a corrosão da camada de sílica que reveste os núcleos magnéticos e a aglomeração das nanopartículas de paládio. Este é muito provavelmente o principal processo responsável pela desativação do catalisador.

Figura 21: Imagem de MET do catalisador antes e depois da reação de HDC utilizando NaOH(aq) como base. Condições reacionais: 1 mmol CB; 1,5 mmol NaOH, 5 mL de solvente (H_2O), 30 mg catalisador (0,005 mmol Pd), mol CB/mol catalisador = 200; tempo: 3 horas, 75°C , 6 atm H_2 .

Os resultados utilizando a trietilamina como base mostraram-se superiores aos demais sistemas, porém sem a adição de um solvente a conversão foi mais

baixa (Tabela 3, experimento 7) e a recuperação do catalisador foi difícil devido a formação do sal de trietilamônio. Conversão completa do clorobenzeno foi alcançada com o emprego de Et_3N e solvente (Tabela 3, experimentos 8-10), inclusive em água. Conversões elevadas já foram reportadas em metanol por Sajiki et al. (2002) para a hidrodesscloração de bifenilas monocloradas utilizando Pd/C (10% Pd), porém a reação não ocorria em meio aquoso.

Ao tentar reutilizar o catalisador em sucessivas reações de HDC com $\text{Et}_3\text{N}(\text{aq})$, o catalisador perdeu sua atividade no terceiro reuso. Já no teste de reutilização do catalisador utilizando a Et_3N com o isopropanol como solvente o catalisador se manteve ativo por 5 ciclos (Figura 22).

Figura 22: Sucessivas reações de HDC do clorobenzeno. Condições reacionais: 3 mmol CB; 4,5 mmol Et_3N ; 10 mL isopropanol, 50 mg catalisador (0,013 mmol Pd), mol CB/mol catalisador = 230; 6 atm H_2 , 75°C.

O uso do isopropanol como solvente na reação apresenta vantagens em relação ao uso da água no que diz respeito à estabilidade do catalisador após a reação. A análise por MET do catalisador após a reação (Figura 23) revela pequenos

aglomerados de paládio, porém a morfologia esférica do suporte catalítico foi mantida quando o solvente utilizado foi o isopropanol. Assim, os problemas encontrados no emprego do NaOH como base foram superados com o emprego da trietilamina. Vale lembrar que o emprego de NaOH em isopropanol (Tabela 3, experimento 4) não apresentou uma boa conversão.

Figura 23: Imagem de microscopia do catalisador após a reação de HDC do clorobenzeno utilizando a Et_3N em isopropanol (após o primeiro uso).

4.2.1 Reações em meio tamponado

As reações em meio tamponado foram realizadas em temperatura ambiente e o pH da solução final obtido a partir da fase aquosa foi medido com papel indicador universal para verificar se o HCl formado na reação de HDC foi consumido.

O pH da solução de acetato foi ajustado para limite máximo do tampão

acetato, próximo de 6, visando a manutenção da morfologia do catalisador, $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$. A Figura 24 mostra que em 17 horas é possível alcançar a conversão completa do substrato em solução de tampão acetato. Porém, ao tentar reutilizar o catalisador, já no segundo reuso houve elevada perda da atividade do catalisador (< 20% de conversão) utilizando a mesma solução.

Figura 24: Reação de HDC utilizando solução de tampão acetato. Condições reacionais: 3 mmol CB; 10 mL de solução tampão, 50 mg catalisador (0,013 mmol Pd), mol CB/ mol catalisador = 230; 8 atm H_2 , temperatura ambiente.

Ao utilizar o tampão carbonato a conversão completa do substrato foi alcançada após 24 horas de reação (Figura 25).

Utilizando o tampão fosfato, mesmo após 24 horas de reação menos de 50% do substrato foi convertido (Figura 26).

Figura 25: Reação de HDC utilizando tampão carbonato. Condições reacionais 3 mmol CB; 10 mL de solução tampão, 50 mg catalisador (0,013 mmol Pd), mol CB/mol catalisador = 230; 8 atm H₂, temperatura ambiente.

Figura 26: Reação de HDC utilizando tampão fosfato. Condições reacionais: 3 mmol CB; 10 mL de solução tampão, 50 mg catalisador (0,013 mmol Pd), mol CB/mol catalisador = 230; 8 atm H₂, temperatura ambiente.

Observando as imagens de MET (Figura 27) dos catalisadores após a reação

de HDC pode-se verificar que as reações em tampão acetato e carbonato causam menor aglomeração de paládio do que o tampão fosfato. Em todos os casos a camada de sílica não parece ter sido atacada pelo meio. No teste de reuso do catalisador em tampão acetato e carbonato, sinais de queda de conversão aparecem somente no quarto reciclo (Figura 28).

Figura 27: Imagens de microscopia do catalisador após a reação de HDC do clorobenzeno em: tampão carbonato após 3h de reação (esquerda); tampão acetato após 17h de reação (centro) e tampão fosfato após 4h de reação (direita). Condições reacionais: 3 mmol CB; 10mL de solução tampão correspondente, 50 mg catalisador (0,013 mmol Pd), mol CB/mol catalisador = 230; 8 atm H₂, temperatura ambiente.

Figura 28: Sucessivas reações de HDC do clorobenzeno. Condições reacionais: 3 mmol CB; 10 mL de solução tampão correspondente, 50 mg catalisador (0,013 mmol Pd), mol CB/mol catalisador = 230; 8 atm H₂, temperatura ambiente.

5. CONCLUSÕES

O suporte catalítico utilizado para a imobilização das nanopartículas de paládio composto por nanopartículas magnéticas revestidas esfericamente com uma camada densa de sílica foi obtido com sucesso pelo método da co-precipitação seguido pela microemulsão reversa. O material apresentou diâmetro de partículas de 34 ± 5 nm e área superficial de $69 \text{ m}^2/\text{g}$.

A preparação do catalisador composto por nanopartículas de paládio suportadas compreendeu uma etapa de funcionalização da superfície do suporte que se mostrou de suma importância para o controle da dispersão e do tamanho das nanopartículas de paládio. A etapa de preparação das nanopartículas de paládio se deu pela impregnação do sólido com o precursor metálico seguido de redução com hidrogênio em condições brandas. Nanopartículas de paládio de $6,4 \pm 1,4$ nm de diâmetro foram obtidas no catalisador amino-funcionalizado (FFSiNH₂Pd), enquanto no catalisador funcionalizado com etilenodiamina o tamanho foi reduzido para $1,3 \pm 0,3$ nm de diâmetro (FFSi_{en}Pd). Em ambos os casos o metal encontra-se bem disperso no suporte, diferente do que ocorre com o suporte não-funcionalizado. No catalisador não-funcionalizado (FFSiPd) agregados de metal foram encontrados.

Os catalisadores mostraram atividades variadas na reação modelo de hidrogenação do cicloexeno. Para uma primeira reação realizada nas mesmas condições a ordem de reatividade medida pela frequência de rotação é FFSiPd > FFSiNH₂Pd > FFSi_{en}Pd. Já nos estudos de estabilidade, os catalisadores FFSiNH₂Pd e FFSiPd mantiveram atividade catalítica até o 20º reciclo (TON= 50 000) e o catalisador FFSi_{en}Pd perdeu atividade no 5º reciclo (TON=10 000). Sendo

que, o catalisador amino-funcionalizado apresentou uma atividade catalítica mais constante ao longo dos ciclos e o não-funcionalizado perdeu atividade ao longo dos ciclos. Portanto, o grupo NH_2 conferiu uma estabilidade maior ao catalisador, que foi selecionado para os estudos de HDC.

As reações de HDC do clorobenzeno empregando o catalisador FFSiNH_2Pd mostraram-se satisfatórias com $> 99\%$ de conversão em sistemas $\text{NaOH}/\text{água}$ ou $\text{Et}_3\text{N}/\text{água}$ ou álcoois.

As reações de HDC mostraram-se mais dependentes da temperatura do que da pressão de H_2 utilizadas.

A quantidade de metal lixiviado encontrado na solução após as reações não foi relevante.

Ao utilizar NaOH , problemas de corrosão da camada de sílica que reveste os núcleos magnéticos e a aglomeração das nanopartículas de paládio foram observados, assim como a desativação do catalisador no reuso.

O catalisador demonstrou um bom desempenho ao utilizar Et_3N em isopropanol, apresentando elevadas porcentagens de conversão do clorobenzeno por pelo menos 5 ciclos catalíticos. Neste meio, a morfologia do catalisador foi mantida após a reação (primeiro uso).

As reações de HDC do clorobenzeno em meio tamponado resultaram em bons resultados tanto em termos de conversão de substrato, morfologia do catalisador após a reação e reutilização do catalisador em sucessivas reações. O primeiro sinal de redução de atividade catalítica ocorreu no quarto ciclo da mesma porção de catalisador. O meio tamponado é uma alternativa muito interessante e menos agressiva, porém ainda muito pouco explorada em reações de HDC.

6. REFERÊNCIAS

- ADKEVICH, V. Z. *et al.* The influence of surface functionalization of activated carbon on palladium dispersion and catalytic activity in hydrogen oxidation. *Applied Catalysis a-General* [S.l.], v. 335, n. 2, p. 241-251, **2008**.
- AGUADO, J. *et al.* Aqueous heavy metals removal by adsorption on amine-functionalized mesoporous silica. *Journal of Hazardous Materials* [S.l.], v. 163, n. 1, p. 213-221, **2009**.
- AMORIM, C.; KEANE, M. A. Palladium supported on structured and nonstructured carbon: A consideration of Pd particle size and the nature of reactive hydrogen. *Journal of Colloid and Interface Science* [S.l.], v. 322, n. 1, p. 196-208, **2008**.
- ANBIA, M.; LASHGARI, M. Synthesis of amino-modified ordered mesoporous silica as a new nano sorbent for the removal of chlorophenols from aqueous media. *Chemical Engineering Journal* [S.l.], v. 150, n. 2-3, p. 555-560, **2009**.
- ARAMENDIA, M. A. *et al.* Influence of the reaction conditions and catalytic properties on the liquid-phase hydrodechlorination of chlorobenzene over palladium-supported catalysts: Activity and deactivation. *Journal of Catalysis* [S.l.], v. 187, n. 2, p. 392-399, **1999**.
- _____. The effect of the addition of sodium compounds in the liquid-phase hydrodechlorination of chlorobenzene over palladium catalysts. *Applied Catalysis B-Environmental* [S.l.], v. 31, n. 3, p. 163-171, **2001**.
- ASTRUC, D. **Nanoparticles and Catalysis**. In: _____. Transition-metal Nanoparticles in Catalysis: From Historical Background to the State-of-the-Art 1. ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2008. cap. 1, p.1-37.
- BABU, N. S. *et al.* Characterization and reactivity of alumina-supported Pd catalysts for the room-temperature hydrodechlorination of chlorobenzene. *Journal of Physical Chemistry C* [S.l.], v. 111, n. 17, p. 6447-6453, **2007**.
- BALKO, E. N.; PRZYBYLSKI, E.; von TRENTINI, F. Exhaustive liquid-phase catalytic hydrodehalogenation of chlorobenzenes. *Applied Catalysis B-Environmental* [S.l.], v. 2, n. 1, p. 1-8, **1993**.
- BATLLE, X.; LABARTA, A. Finite-size effects in fine particles: magnetic and transport properties. *Journal of Physics D-Applied Physics* [S.l.], v. 35, n. 6, p. R15-R42, **2002**.
- BECK, A. *et al* Roadmap to new catalyst system: Palladium nanoparticles In: ZHOU, B.; Hermans, S.; Somorjai, G. A. **Nanotechnology in Catalysis**. 1. ed. New York: Kluwer, 2004. cap. 5p. 83.

BESSON, C.; FINNEY, E. E.; FINKE, R. G.. Nanocluster nucleation, growth, and then agglomeration kinetic and mechanistic studies: A more general, four-step mechanism involving double autocatalysis. *Chemistry of Materials* [S.I.], v. 17, n. 20, p. 4925-4938, **2005**.

CALVO, L. *et al.* Hydrodechlorination of 4-chlorophenol in aqueous phase using Pd/AC catalysts prepared with modified active carbon supports. *Applied Catalysis B-Environmental* [S.I.], v. 67, n. 1-2, p. 68-76, **2006**.

CHAMARRO, E. *et al.* Use of Fenton reagent to improve organic chemical biodegradability. *Water Research* [S.I.], v. 35, n. 4, p. 1047-1051, **2001**.

CHEN, J. X. *et al.* Gas-phase hydrodechlorination of chlorobenzene over silica-supported Ni₂P catalysts prepared under different reduction conditions. *Catalysis Letters* [S.I.], v. 122, n. 1-2, p. 167-175, **2008**.

CLARK, J. H. **Catalysis of Organic Reactions by supported Inorganic Reagents**. Edição. New York: Wiley-VCH, 1994. 126 p.

CONCIBIDO, N. C. *et al.* Enhancement of the catalytic hydrodechlorination of tetrachloroethylene in methanol at mild conditions by water addition. *Tetrahedron Letters* [S.I.], v. 46, n. 21, p. 3613-3617, **2005**.

DAVID, A.; VANNICE, M. A. Control of catalytic debenzylation and dehalogenation reactions during liquid-phase reduction by H₂. *Journal of Catalysis* [S.I.], v. 237, n. 2, p. 349-358, **2006**.

DEY, R. K. *et al.* Attachment of linear poly(amido amine) to silica surface and evaluation of metal-binding behavior. *Applied Surface Science* [S.I.], v. 255, n. 18, p. 8176-8182, **2009**.

DIAZ, E. *et al.* Kinetics of the hydrodechlorination of 4-chlorophenol in water using Pd, Pt, and Rh/Al₂O₃ catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Research* [S.I.], v. 47, n. 11, p. 3840-3846, **2008**.

DOYLE, A. M. *et al.* Hydrogenation on metal surfaces: Why are nanoparticles more active than single crystals? *Angewandte Chemie-International Edition* [S.I.], v. 42, n. 42, p. 5240-5243, **2003**.

DUPONT, J. *et al.* Transition-metal nanoparticles in imidazolium ionic liquids: Recyclable catalysts for biphasic hydrogenation reactions. *Journal of the American Chemical Society* [S.I.], v. 124, n. 16, p. 4228-4229, **2002**.

FINKE, R. G. Transition-Metal Nanoclusters: Solution-Phase Synthesis, The Characterization and Mechanism of Formation, of Poluoxoanion- and Tetrabutylammonium-Stabilized Nanoclusters. In: FELDHEIM, D. L.; FOSS JR, C. A. **Metal Nanoparticles: Synthesis, Characterization And Applications**. 1. ed. New York: Marcel Dekker, Inc., 2002. cap. 2, p. 17-54.

HAGEN, J. **Industrial Catalysis: A Practical Approach**. 2. ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2006. 507 p

HARA, T. *et al.* Magnetically recoverable heterogeneous catalyst: Palladium nanocluster supported on hydroxyapatite-encapsulated gamma-Fe₂O₃ nanocrystallites for highly efficient dehalogenation with molecular hydrogen. *Green Chemistry* [S.I.], v. 9, n. 11, p. 1246-1251, **2007**.

HENRY, C. R. Catalysis by Nanoparticles In: HEIZ, U.; LANDMAN, U. **Nanocatalysis** 2. ed. Berlin:Springer Verlag, 2006. cap. 3, p. 245-265.

JACINTO, M. J. *et al.* Recoverable rhodium nanoparticles: Synthesis, characterization and catalytic performance in hydrogenation reactions. *Applied Catalysis a-General* [S.I.], v. 338, n. 1-2, p. 52-57, **2008**.

_____. Preparation of supported Pt(0) nanoparticles as efficient recyclable catalysts for hydrogenation of alkenes and ketones. *Catalysis Communications* [S.I.], v. 10, n. 15, p. 1971-1974, **2009a**.

_____. On the catalytic hydrogenation of polycyclic aromatic hydrocarbons into less toxic compounds by a facile recoverable catalyst. *Applied Catalysis B-Environmental* [S.I.], v. 90, n. 3-4, p. 688-692, **2009b**.

KAPTEIJN, F. *et al.* Chemical Kinetics of Catalyzed Reactions In: VAN SANTEN, R. A. *et al.* **Catalysis: an integrated approach**. 2. ed. Amsterdam: Elsevier, 2000. cap. 3, p. 81-106.

KEANE, M. A. A review of catalytic approaches to waste minimization: case study - liquid-phase catalytic treatment of chlorophenols. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* [S.I.], v. 80, n. 11, p. 1211-1222, **2005**.

KOPINKE, F. D. *et al.* Alternative sources of hydrogen for hydrodechlorination of chlorinated organic compounds in water on Pd catalysts. *Applied Catalysis a-General* [S.I.], v. 271, n. 1-2, p. 119-128, **2004**.

LANCASTER, M. Principles and Concepts of Green Chemistry In:_____ **Green Chemistry: an Introductory Text**. 4. ed. Cambridge: RSC, 2002. cap. 1, p. 1-20.

LIU, M. H.; AN, M.; YU, W. W. Hydrogenation of Chlorobenzene to Cyclohexane over Colloidal Pt Nanocatalysts under Ambient Conditions. *Environmental Science & Technology* [S.I.], v. 43, n. 7, p. 2519-2524, **2009**.

LOPEZ, T. *et al.* Synthesis and spectroscopic characterization of pt and pd silica supported catalysts. *Journal of Non-Crystalline Solids* [S.I.], v. 147, p. 753-757, **1992**.

LU, A.-H.; SALABAS, E. L.; SCHUTH, F. Magnetic nanoparticles: Synthesis, protection, functionalization, and application. *Angewandte Chemie-International Edition* [S.I.], v. 46, n. 8, p. 1222-1244, **2007**.

LU, Y. *et al.* Modifying the surface properties of superparamagnetic iron oxide nanoparticles through a sol-gel approach. *Nano Letters* [S.I.], v. 2, n. 3, p. 183-186, **2002**.

MACKENZIE, K.; FRENZEL, H.; KOPINKE, F.-D. Hydrodehalogenation of halogenated hydrocarbons in water with Pd catalysts: Reaction rates and surface competition. *Applied Catalysis B-Environmental* [S.I.], v. 63, n. 3-4, p. 161-167, **2006**.

MORI, T.; KUBO, J.; MORIKAWA, Y. Hydrodechlorination of 1,1,1-trichloroethane over silica-supported palladium catalyst. *Applied Catalysis a-General* [S.I.], v. 271, n. 1-2, p. 69-76, **2004**.

PANPRANOT, J. *et al.* A comparative study of Pd/SiO₂ and Pd/MCM-41 catalysts in liquid-phase hydrogenation. *Catalysis Communications* [S.I.], v. 5, n. 10, p. 583-590, **2004**.

PHAN, N. T. S.; JONES, C. W. Highly accessible catalytic sites on recyclable organosilane-functionalized magnetic nanoparticles: An alternative to functionalized porous silica catalysts. *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical* [S.I.], v. 253, n. 1-2, p. 123-131, **2006**.

PHILIPSE, A. P. *et al.* Magnetic silica dispersions - preparation and stability of surface-modified silica particles with a magnetic core. *Langmuir* [S.I.], v. 10, n. 1, p. 92-99, **1994**.

QIN, J. Y.; ZHANG, Q.; CHUANG, K. T. Catalytic wet oxidation of p-chlorophenol over supported noble metal catalysts. *Applied Catalysis B-Environmental* [S.I.], v. 29, n. 2, p. 115-123, **2001**.

RAO, C. N. R.; MULLER, A.; CHEETHAM, A. K. Nanomaterials - An Introduction In: _____ **The chemistry of nanomaterials**: Synthesis, Properties and Applications. 1. ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2004. vol. 1, cap. 1. p. 1-11.

ROSSI, L. M. *et al.* Glucose oxidase-magnetite nanoparticle bioconjugate for glucose sensing. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* [S.I.], v. 380, n. 4, p. 606-613, **2004**.

_____. Superparamagnetic nanoparticle-supported palladium: a highly stable magnetically recoverable and reusable catalyst for hydrogenation reactions. *Green Chemistry* [S.I.], v. 9, n. 4, p. 379-385, **2007**.

ROUCOUX, A.; SCHULZ, J.; PATIN, H. Reduced transition metal colloids: A novel family of reusable catalysts? *Chemical Reviews* [S.I.], v. 102, n. 10, p. 3757-3778, **2002**.

SAJIKI, H. *et al.* Mild and general procedure for Pd/C-catalyzed hydrodechlorination of aromatic chlorides. *Tetrahedron Letters* [S.I.], v. 43, n. 40, p. 7247-7250, **2002**.

SERGEEW, G. B. Size Effects in Nanochemistry In:_____ **Nanochemistry**. 1. ed. Amsterdam: Elsevier, 2006. cap. 7, p. 157

SHIBAMOTO, T.; KATAMI, T.; SHIBAMOTO, T. Dioxin formation from waste incineration *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology, Vol 190*. New York: Springer, **2007**. p. 1-41. (Reviews of Environmental Contamination and Toxicology).

TERANISHI, T.; MIYAKE, M. Size control of palladium nanoparticles and their crystal structures. *Chemistry of Materials* [S.I.], v. 10, n. 2, p. 594-600, **1998**.

TOEBES, M. L.; van DILLEN, J. A.; de JONG, K. P.. Synthesis of supported palladium catalysts. *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical* [S.I.], v. 173, n. 1-2, p. 75-98, **2001**.

TRILLA, M. *et al.* Hybrid organic-inorganic materials from di-(2-pyridyl)methylamine-palladium dichloride complex as recoverable catalysts for Suzuki, Heck and Sonogashira reactions. *Advanced Synthesis & Catalysis* [S.I.], v. 350, n. 4, p. 577-590, **2008**.

UKISU, Y. Complete dechlorination of DDT and its metabolites in an alcohol mixture using NaOH and Pd/C catalyst. *Journal of Hazardous Materials* [S.I.], v. 152, n. 1, p. 287-292, **2008**.

UKISU, Y.; KAMEOKA, S.; MIYADERA, T. Catalytic dechlorination of aromatic chlorides with noble-metal catalysts under mild conditions: approach to practical use. *Applied Catalysis B-Environmental* [S.I.], v. 27, n. 2, p. 97-104, **2000**.

URBANO, F. J.; MARINAS, J. M. Hydrogenolysis of organohalogen compounds over palladium supported catalysts. *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical* [S.I.], v. 173, n. 1-2, p. 329-345, **2001**.

VAN DER HEIJDEN, A. *et al.* Dehydrochlorination of intermediates in the production of vinyl chloride over lanthanum oxide-based catalysts. *Catalysis Letters* [S.I.], v. 122, n. 3-4, p. 238-246, **2008**.

VANLOON, G. W.; DUFFY, S. J. **Environmental chemistry**: a global perspective. 2. ed. New York: Oxford, 2005. 532 p.

WANG, Z. F. *et al.* Synthesis of palladium-coated magnetic nanoparticle and its application in Heck reaction. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* [S.I.], v. 276, n. 1-3, p. 116-121, **2006**.

WEY, M. Y. *et al.* Pollutants in incineration flue gas. *Journal of Hazardous Materials* [S.I.], v. 82, n. 3, p. 247-262, **2001**.

WU, W. H. *et al.* Complete hydrodechlorination of chlorobenzene and its derivatives over supported nickel catalysts under liquid phase conditions. *Applied Catalysis B-Environmental* [S.I.], v. 60, n. 1-2, p. 129-137, **2005**.

XIA, C. H. *et al.* The influence of ion effects on the Pd-catalyzed hydrodechlorination of 4-chlorophenol in aqueous solutions. *Catalysis Communications* [S.I.], v. 10, n. 10, p. 1443-1445, **2009a**.

_____. The Pd-catalyzed hydrodechlorination of chlorophenols in aqueous solutions under mild conditions: A promising approach to practical use in wastewater. *Journal of Hazardous Materials* [S.I.], v. 169, n. 1-3, p. 1029-1033, **2009b**.

YAMAURA, M.; CAMILO, R. L.; FELINTO, M. C. F. C.. Synthesis and performance of organic-coated magnetite particles. *Journal of Alloys and Compounds* [S.I.], v. 344, n. 1-2, p. 152-156, **2002**.

YI, D. K.; LEE, S. S.; YING, J. Y. Synthesis and applications of magnetic nanocomposite catalysts. *Chemistry of Materials* [S.I.], v. 18, n. 10, p. 2459-2461, **2006**.

YOON, T. J. *et al.* Magnetic nanoparticles as a catalyst vehicle for simple and easy recycling. *New Journal of Chemistry* [S.I.], v. 27, n. 2, p. 227-229, **2003**.

YUAN, G.; KEANE, M. A. Catalyst deactivation during the liquid phase hydrodechlorination of 2,4-dichlorophenol over supported Pd: influence of the support. In: Annual Meeting of the American-Institute-of-Chemical-Engineers, 2002, Indianapolis, Indiana. Elsevier Science Bv, **2003a**. p.27-36.

_____. Liquid phase catalytic hydrodechlorination of chlorophenols at 273 K. *Catalysis Communications* [S.I.], v. 4, n. 4, p. 195-201, **2003b**.

ZHANG, L. Y. *et al.* Application of highly efficient, recyclable organic-inorganic hybrid material immobilized palladium catalyst in amine- and phosphine-free Suzuki-Miyaura reaction. *Synthetic Communications* [S.I.], v. 38, n. 10, p. 1498-1511, **2008**.

ZHONG, C-J. *et al.* Nanoparticles in Catalysis In: ROTELLO, V. **Nanoparticles**: building blocks for nanotechnology. 1. ed. New York: Springer, 2004. cap. 5, p. 113-138.

ANEXO A: SÚMULA CURRICULAR

DADOS PESSOAIS

Nome: Inna Martha Nangoi

Local e data de nascimento: 27 de Dezembro de 1979

EDUCAÇÃO

Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Araraquara, 2003

Bacharel em Química com Atribuições Tecnológicas

OCUPAÇÃO

Bolsista de Mestrado, CNPQ, Set 2007 – Nov 2009

PUBLICAÇÕES

Resumos em Congressos

NANGOI, I. M., COSTA, N. J. S., KIYOHARA, P. K., ROSSI, L. M. Preparação e estudo da morfologia e atividade catalítica de um nanocatalisador de paládio. In: 31^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2008, Águas de Lindóia, SP. Livro de Resumos, 2008

NANGOI, I. M., ROSSI, L. M. Hydrodechlorination of chlorobenzene over magnetic silica-supported Pd catalysts under liquid phase conditions In: IV Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry, 2008, Foz do Iguaçu, PR. Livro de Resumos, 2008

Artigos completos

ROSSI, L. M.; NANGOI, I. M.; COSTA, N. J. S., Ligand-assisted preparation of palladium supported nanoparticles: a step toward size control *Inorganic Chemistry*, 2009, 48, 4640-4642.