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

MARCOS JOSÉ JACINTO

**Desenvolvimento de catalisadores
magneticamente recuperáveis para reações
de hidrogenação em fase líquida.**

Tese de Doutorado

São Paulo

Data do Depósito na SPG:
23/08/2010

MARCOS JOSÉ JACINTO

Desenvolvimento de catalisadores magneticamente recuperáveis para reações de hidrogenação em fase líquida.

Tese apresentada ao Instituto de Química da
Universidade de São Paulo para obtenção do
Título de Doutor em

Química (Química Inorgânica)

Orientador(a): Prof(a). Dr(a). Liane Márcia Rossi

São Paulo

2010

Marcos José Jacinto

Desenvolvimento de catalisadores magneticamente recuperáveis para reações de hidrogenação em fase líquida.

Tese apresentada ao Instituto de Química da
Universidade de São Paulo para obtenção do
Título de Doutor em Química Inorgânica

Aprovado em: _____

Banca Examinadora

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Tese dedicada aos meus pais Analita e Paulo e às minhas irmãs Maristela e Marinês.

AGRADECIMENTO(S)

Aos meus pais pelo apoio, dedicação e carinho.

À professora Dr^a. Liane Márcia Rossi pela orientação.

Aos colegas de laboratório pelo apoio durante todo o curso.

Aos meus amigos muito especiais Jasmin Blessing, Fernanda Parra, Cesar Guedes, Anderson de Cuffa e Anderson Flores.

Às minhas irmãs que sempre me apoiaram durante o curso de doutorado.

Aos professores Renato Jardim (IF-USP), Pedro Kiyohara (IF-USP), Richard Landers e Paulo Suarez (IQ-UnB) pelas análises de magnetização, microscopia de transmissão, área superficial e XPS, respectivamente.

Ao LNLS pela disponibilização do equipamento de microscopia para a realização das análises de MET-AR.

Ao CNPq e à FAPESP pelo apoio financeiro ao projeto de pesquisa.

Ao CNPq pela bolsa de doutorado.

“Character is like a tree and reputation like a shadow. The shadow is what we think of it; the tree is the real thing.”

Abraham Lincoln

RESUMO

Jacinto, M.J. **Desenvolvimento de catalisadores magneticamente recuperáveis para reações de hidrogenação em fase líquida**. 2010. 156p. Tese Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Um suporte catalítico superparamagnético nanoestruturado do tipo “core-shell” constituído de núcleos de magnetita revestidos por sílica, obtido por uma microemulsão reversa, foi utilizado como plataforma para o ancoramento de cátions de metais de transição que serviram como precursores na obtenção de nanopartículas de Rh(0), Pt(0) e Ru(0). A superfície do suporte de sílica foi funcionalizada com um aminosilano que permitiu um aumento significativo na quantidade dos íons metálicos sequestrada das soluções aquosas dos sais dos metais estudados. Os nanocatalisadores foram empregados em reações de hidrogenação de alquenos e cetonas em fase líquida e puderam ser facilmente separados pela aplicação de um campo magnético, que foi realizada pelo contato de um ímã de neodímio com a parede do reator contendo o catalisador e o produto. A técnica de separação magnética utilizada foi capaz de isolar completamente o sólido da fase líquida, fazendo com que a utilização de outros métodos de separação como filtração e centrifugação, comumente utilizados em sistemas heterogêneos líquidos, fossem completamente dispensados. As reações de hidrogenação foram realizadas utilizando-se hidrogênio molecular como agente redutor e dispensou a utilização de agentes redutores mais drásticos como hidretos metálicos que não atendem aos princípios verdes em demanda na nossa sociedade. Todos os sólidos catalíticos desenvolvidos mostraram uma excelente possibilidade de reutilização que comprovou a estabilidade da fase ativa do catalisador, destaca-se a hidrogenação do benzeno pelo catalisador magnético de Rh(0) que pôde ser utilizado por até 20 vezes (número total de rotação igual a 10.240), sem queda significativa de atividade, com frequência de rotação chegando a 1.167 h^{-1} . A ocorrência de lixiviação de espécies cataliticamente ativas, que é comum em catálise heterogênea em fase líquida, não foi observada nas reações de hidrogenação estudadas. Este fato pode ser atribuído às condições reacionais brandas utilizadas, à forte aderência das nanopartículas metálicas ao suporte funcionalizado com grupos NH_2 e ao eficiente método de separação magnética empregado. O procedimento de separação catalisador-produto, além de não fazer uso de métodos físicos de separação mais agressivos como uma centrifugação, permitiu o isolamento dos componentes dentro do próprio reator, descartando a exposição do catalisador à condições atmosféricas e o uso de solventes extras durante o procedimento de separação.

Palavras-chave: nanomateriais, catálise, hidrogenação, separação magnética

ABSTRACT

Jacinto, M.J. **Development of magnetically recoverable catalysts for liquid-phase hydrogenation reactions**. 2010. 156p. Thesis Programa Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

A core-shell superparamagnetic catalytic support comprised of magnetite nanoparticles recovered by silica was obtained using a reverse microemulsion. The material was used as a framework for anchoring transition metal cations that were used for the fabrication of Rh(0), Pt(0) and Ru(0) nanoparticles. The catalysts were employed in the hydrogenation of alkenes and ketones in liquid phase and they showed to be easily recoverable from liquid systems by placing a small neodymium magnet on the reactor wall. The magnetic separation technique provided a complete isolation of the catalyst from the liquid phase containing the products. It also made the use of other separation techniques, commonly used in achieving product separation in liquid-solid heterogeneous systems, such as filtration and centrifugation completely unnecessary. The surface of the silica support was modified with an aminosilane leading to a substantial increasing in the metal uptake from aqueous solutions of Rh, Pt and Ru salts.

The hydrogenation reactions were carried out using molecular hydrogen as the reducing agent and they did not require any drastic reducers such as metal hydrides that would go against the principles of green chemistry. The stability of the catalysts were evidenced by the outstanding recycling properties. A single portion of the Rh⁰ catalyst for instance could be used for up to 20 times in the hydrogenation of benzene (TON: 10,240), and no significant loss in the catalytic activity was observed giving TOF values of up to 1167 h⁻¹.

Leaching of active catalytic species which is commonly encountered in heterogeneous solid-liquid systems was also absent in the hydrogenation reactions studied and this finding can be attributed to the mild reaction conditions used, the adherence of Rh, Pt and Ru nanoparticles to the magnetic support functionalized with NH₂- groups and the efficient magnetic separation method used in isolating the product that dismiss the use of extra solvents and more aggressive separation methods such as a centrifugation.

Key words: nanomaterials, catalysis, hydrogenation, magnetic separation

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

SQUID- SUPERCONDUCTING QUANTUM INTERFERENCE

NPMS - NANOPARTÍCULAS METÁLICAS

NR – NÚMERO DE ROTAÇÃO

FR – FREQUÊNCIA DE ROTAÇÃO

FF- MAGNETITA REVESTIDA POR ÁCIDO OLÉICO

APTES- 3-AMINOPROPILTRI-ETOXISILANO

MET – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO

MET-AR – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DE ALTA RESOLUÇÃO.

EDS – ESPECTROSCOPIA DISPERSIVA EM ENERGIA DE RAIOS-X

ZFC – ZERO FIELD COOLED

FC – FIELD COOLED

XPS – ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS -X

TGA – ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

BET – BRUNAUER-EMMET-TELLER

ICP-AES – ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ATÔMICA POR PLASMA ACOPLADO INDUTIVAMENTE

CG – CROMATOGRAFIA GASOSA

CG-MS – CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA À ESPECTROMETRIA DE MASSAS

DRX – DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

IV – INFRAVERMELHO

Lista de Abreviaturas e Siglas

NRT – NÚMERO DE ROTAÇÃO TOTAL

TEOS – TETRAETILORTO SILICATO

INDICE GERAL

1. INTRODUÇÃO	18
1.1. Sustentabilidade, Química verde e Catálise.....	19
1.2. Sistemas Heterogêneos Clássicos	26
1.2.1. Sistemas gás-sólido.....	26
1.2.2. Sistemas sólido-líquido e líquido-líquido	28
1.3. A Catálise Heterogênea e a Nanotecnologia	31
1.3.1. As diferentes propriedades dos nanomateriais	32
1.3.2. Nanocatálise.....	32
1.3.3. Nanopartículas magnéticas e o superparamagnetismo	35
1.3.4. A espécie magnética e o catalisador	38
1.4. Estabilização de Nanopartículas Metálicas	41
1.4.1. Estabilização estérica	42
1.4.2. Estabilização eletrostática	43
1.4.3. Estabilização eletroestérica	45
1.4.4. Estabilização por ligantes ou solventes	45
1.5. Métodos Químicos para Síntese de Nanopartículas Metálicas Suportadas.	46
2. OBJETIVOS	50
2.1. Objetivo Geral.....	50
2.2. Objetivos Específicos	50
3. DESENVOLVIMENTO DE UM CATALISADOR DE RÓDIO MAGNETICAMENTE RECUPERÁVEL	53
3.1. Introdução	53
3.2. Procedimento Experimental.....	55

Índice Geral

3.2.1.	Síntese do catalisador de Rh(0)	55
3.2.1.1.	Síntese dos núcleos magnéticos	55
3.2.1.2.	Cálculo da concentração de magnetita na solução de FF.....	57
3.2.1.3.	Revestimento dos núcleos magnéticos por sílica.....	57
3.2.1.4.	Funcionalização das partículas magnéticas revestidas com sílica (FFSi) 59	
3.2.1.5.	Imobilização do precursor metálico no suporte magnético.....	62
3.2.1.6.	Obtenção do catalisador magnético de Rh(0).....	63
3.2.2.	Caracterização do catalisador nanoparticulado de Rh(0)	64
3.2.2.1.	Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	65
3.2.2.2.	Medidas de propriedades magnéticas	66
3.2.2.3.	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios-X	66
3.2.2.4.	Determinação fotométrica da concentração de aminas primárias.....	67
3.2.2.5.	Curvas termogravimétricas (TGA)	68
3.2.2.6.	Análise elementar de carbono, nitrogênio e hidrogênio	68
3.2.2.7.	Determinação da área superficial pelo método Brunauer-Emmet-Teller (BET) 69	
3.2.2.8.	Espectroscopia no ultravioleta-visível	69
3.2.2.9.	Espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-AES)69	
3.2.2.10.	Cromatografia gasosa (CG)	70
3.2.2.11.	Difração de Raios- X	71
3.2.2.12.	Espectroscopia vibracional no infravermelho (IV)	71
3.2.3.	Testes catalíticos	71
3.2.3.1.	Hidrogenação de olefinas e arenos	71
3.2.3.2.	Hidrogenação de compostos poliaromáticos	73
3.3.	Resultados e Discussão	75

3.3.1.	Síntese do suporte magnético	75
3.3.1.1.	Síntese e caracterização dos núcleos de magnetita	75
3.3.1.2.	Síntese e caracterização dos núcleos magnéticos revestidos com sílica.	81
3.3.2.	Síntese e caracterização do catalisador magneticamente recuperável de ródio	91
3.3.3.	Hidrogenação de alquenos	99
3.3.4.	Hidrogenação de compostos poliaromáticos	109
3.3.5.	A natureza do catalisador	116
3.4.	Conclusões.....	120
4.	FABRICAÇÃO DE CATALISADORES MAGNÉTICOS DE PLATINA E RUTÊNIO	124
4.1.	Introdução	124
4.1.1.	Fabricação de catalisadores magnéticos de nanopartículas de Pt(0) e Ru(0)	124
4.2.	Procedimento Experimental.....	126
4.2.1.	Síntese dos catalisadores.....	126
4.2.2.	Atividade catalítica dos sólidos magnéticos de Pt(0) e Ru(0).....	127
4.2.3.	Caracterização dos nanomateriais.....	127
4.3.	Resultados e discussão.....	128
4.3.1.	Catalisador magnético de Pt(0)	128
4.3.2.	Catalisador magnético de Ru(0)	136
4.4.	Conclusões.....	142
5.	REFERÊNCIAS	144

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Rotas comumente usadas em processos de redução e oxidação.....	20
Figura 2. A reação clássica de Ullmann para o acoplamento de iodetos de arila através da reação com cobre metálico em altas temperaturas.....	22
Figura 3. Combinação de duas reações estequiométricas: <i>a</i> o acoplamento redutivo do halobenzeno com Pd ⁰ e <i>b</i> a redução de Pd ^{II} com hidrogênio que leva ao ciclo catalítico <i>c</i> onde o catalisador Pd ^{II} flutua entre as espécies Pd ⁰ e Pd ^{II}	23
Figura 4. Esquema de um reator do tipo tubular de fluxo pistonado usado em um sistema heterogêneo do tipo gás-sólido (Rothenberg, 2009).	27
Figura 5. Impacto do tamanho da partícula na área superficial (Cathen, 2002).....	33
Figura 6. Representação de um alinhamento de spins em um monodomínio e um multidomínio	36
Figura 7. Estratégias para utilização de nanopartículas magnéticas em catálise.	39
Figura 8. Esquema da estabilização estérica utilizando grupos volumosos como estabilizantes.....	43
Figura 9. Representação esquemática de duas NPMs estabilizadas eletrostaticamente. ..	44
Figura 10. Formação dos nanoreatores como plataformas para a síntese de nanomateriais.	58
Figura 11. Esquema da hidrólise do APTES na superfície da sílica (Howarter e Youngblood, 2006)- (A) condensação entre as moléculas de APTES, (B) condensação do APTES na superfície do suporte magnético de sílica.	61
Figura 12. Representação esquemática do material obtido na etapa 3.2.1.4.	62
Figura 13. Sistema utilizado nas reações de hidrogenação.	64
Figura 14. Reator utilizado nas reações de hidrogenação.	72
Figura 15. Estrutura do Antraceno.	73
Figura 16. Curvas TGA obtidas a 10°C.min ⁻¹ das amostras de ácido oléico, magnetita e magnetita revestida com ácido oléico (FF).....	76
Figura 17. Espectro vibracional no infravermelho do óxido de ferro sem tratamento (magnetita) e revestido com ácido oleico (FF).	77
Figura 18. Difratoograma de Raios-X do material FF.....	78

Figura 19. Análise de XPS do material FF.	79
Figura 20. (a) Microscopia eletrônica de transmissão das nanopartículas de magnetita revestidas com ácido oléico e (b).histograma das NPMs mostrando a distribuição de tamanho.....	80
Figura 21. Espectro vibracional no infravermelho do suporte catalítico antes (FFSi) e após a funcionalização com grupos aminos (FFSiNH ₂).	83
Figura 22. Esquema da reação da ninidrina com os grupos NH ₂ - do suporte magnético.	84
Figura 23. (a) Microscopia eletrônica de transmissão do material FFSi e (b) histograma de distribuição de partículas.	86
Figura 24. EDS da camada de sílica (A) e dos núcleos magnéticos (B) e microscopia eletrônica de transmissão do material FFSi (C).	87
Figura 25. XPS do material FFSiNH ₂ da região do N1s.	88
Figura 26. Curva de magnetização em função do campo aplicado para o material FFSiNH ₂	89
Figura 27. Curva de ZFC para o material FFSiNH ₂	90
Figura 28. Curva correspondente à redução do cicloexeno pelo material FFSiNH ₂ Rh ⁰	93
Figura 29. XPS do material FFSiNH ₂ Rh ⁰	94
Figura 30. Espectro do subnível 3d do Rh do material FFSiNH ₂ Rh ⁰	95
Figura 31. Deconvolução do pico 1s do oxigênio do material FFSiNH ₂ Rh ⁰	96
Figura 32. Imagem de MET do material FFSiNH ₂ Rh ⁰	97
Figura 33. Análise de MET-AR e EDS do material FFSiNH ₂ Rh ⁰	98
Figura 34. Imagem de MET-AR de uma partícula de ródio isolada.	99
Figura 35. Percentual de substrato presente na fase líquida em função do tempo reacional.	101
Figura 36. Separação magnética do catalisador.	102
Figura 37. Reciclagem do catalisador em sucessivas reações de hidrogenação do cicloexeno- Condições: 10 mg de catalisador (0,0015 mmol Rh), 15 mmol de substrato, PH ₂ = 6 atm, T = 75 °C; *FR = (mol de substrato). (mol de catalisador) ⁻¹ . h ⁻¹	103
Figura 38. Reciclagem do catalisador em sucessivas reações de hidrogenação do benzeno- Condições: 50 mg de catalisador (0,0075 mmol de Rh), 3,84 mmol de substrato, 300 mg de cicloexano, PH ₂ = 6 atm, T = 75 °C; *FR = (mol de substrato). (mol de catalisador) ⁻¹ . h ⁻¹ ...	105

Figura 39. Hidrogenação do antraceno em diferentes pressão de H ₂ . Condições reacionais: 5 mL de uma solução de antraceno em cicloexano (15 mg L ⁻¹), 5 mg de catalisador (0,00075 mmol de Rh), T= 50 °C.	114
Figura 40. Hidrogenação do antraceno em função da temperatura. Condições reacionais: 5 mL de uma solução de antraceno em cicloexano (15 mg L ⁻¹), 5 mg de catalisador (0,00075 mmol de Rh), pressão de H ₂ = 3 atm.	115
Figura 41. Experimento de envenenamento com Hg(0). (a) Curva referente à adição de 300 equivalentes de Hg(0) após 7 minutos de reação. (b) Curva completa de hidrogenação sem envenenamento com Hg(0).	117
Figura 42. Experimento de envenenamento com CS ₂ . (a) Curva completa de hidrogenação sem envenenamento com CS ₂ (b) Curva referente à adição de 0,5 equivalentes de CS ₂ após 7 minutos de reação.	118
Figura 43. Atividade catalítica da fase líquida isolada. (a) Curva completa de hidrogenação com o sólido FFSiNH ₂ Rh ⁰ . (b) Curva referente ao isolamento do catalisador magnético após 7 minutos de reação.	119
Figura 44. Imagem de MET do suporte catalítico (a), do catalisador gasto em uma reação de hidrogenação (b), MET de alta resolução das nanopartículas de magnetita (c) e de Pt ⁰ (d).	129
Figura 45. Espectro de XPS do catalisador magnético de Pt(0).	130
Figura 46. Espectro de XPS da região Pt4f do catalisador de Pt utilizado em uma reação de hidrogenação.	131
Figura 47. Consumo de H ₂ na hidrogenação do estireno pelo catalisador de Pt(0).	134
Figura 48. Análise de XPS do material FFSiNH ₂ Ru ⁰ - região 1s do O (a), região 3d do Ru (b)	139
Figura 49. (a) MET e (b) EDS do catalisador de rutênio reduzido FFSiNH ₂ Ru ⁰	140

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Análise elementar para os sólidos FFSi e FFSiNH ₂	83
Tabela 2. Hidrogenação de alquenos com o catalisador FFSiNH ₂ Rh ⁰	107
Tabela 3. Hidrogenação de antraceno pelo catalisador magnético de Rh(0)	111
Tabela 4. Hidrogenação de olefinas e arenos pelo catalisador magnético de Pt(0).	133
Tabela 5. Hidrogenação de cetonas pelo catalisador de Pt(0).	135

1. INTRODUÇÃO

As mudanças ocorridas durante o século XX transformaram completamente a nossa sociedade tecnológica. Essas mudanças ocorreram principalmente nos setores energéticos, alimentícios e de medicamentos. A química como ciência contribuiu efetivamente nessas transformações. No entanto, os produtos químicos e a indústria química, de modo geral, possuem uma imagem negativa na nossa sociedade que pode ser entendida por alguns eventos históricos importantes provenientes de uma atividade industrial poluidora e insalubre que gerava quantidades estequiométricas de resíduo e, conseqüentemente, poluía (**Gungster et al, 1993**). Desses eventos destacam-se a catástrofe de Bhopal, 1984, onde mais de 3000 pessoas morreram e 40.000 ficaram feridas (**Maki, 1991**) e o acidente de Exxon Valdez em Prince William Sound, Alaska (1989), que hoje, mais de vinte anos depois, ainda afeta o ecossistema marinho da região (**Peterson et al, 2003**).

Além dos prejuízos na saúde e no ambiente, há também a questão de gerenciamento de recursos. A indústria química durante os últimos 200 anos explorou demasiadamente os recursos naturais e a crescente demanda atual por produtos petroquímicos, energia e matéria prima, com destaque importante o continente asiático, está forçando uma mudança nessa irreprimível maneira de explorar os recursos naturais. As palavras chaves associadas com essas mudanças são sustentabilidade ou desenvolvimento sustentável que exige uma sociedade que

atenda às necessidades da geração atual sem comprometer as futuras gerações **(Rothenberg, 2009)**.

1.1. Sustentabilidade, Química verde e Catálise

A busca de uma sociedade sustentável em Química pode ser definida como a procura pelo desenvolvimento de processos ambientalmente aceitáveis na indústria de síntese. Essa nova maneira de praticar a ciência das transformações ficou conhecida como Química verde e está centrada em doze princípios que visam o estabelecimento de uma sociedade altamente sustentável e que não polui.

Por definição, a Química Verde é o desenho, desenvolvimento e a implementação de produtos químicos e processos para reduzir ou eliminar o uso ou geração de substâncias nocivas inerentes aos processos químicos tradicionais **(Farris, 1994; Anastas e Williamson, 1998)**. A partir do objetivo descrito surge uma indagação: Como efetivamente desenvolver rotas químicas ambientalmente benígnas que atendam às necessidades humanas? A resposta para essa pergunta pode ser encontrada analisando os produtos químicos utilizados como fonte de átomos para as diferentes classes de reações de interesse na indústria de síntese. Pela figura 1 pode-se inferir que os resíduos gerados nos processos convencionais consistem primariamente de sais inorgânicos produzidos em quantidades estequiométricas em relação ao produto de interesse. Nesse quadro, destaca-se a indústria de química fina e farmacêutica pelo uso desenfreado desses processos antiquados. Os

exemplos mais notáveis são as reduções normalmente realizadas com metais (Na, Mg, Zn e Fe) e hidretos metálicos (LiAlH_4 e NaBH_4), oxidações com permanganato, dióxido de manganês e derivados de Cr(VI), além de outras classes de reações como sulfonação, nitração e halogenação que fazem uso, também em quantidades estequiométricas, de ácidos minerais (H_2SO_4 , HF, H_3PO_4) e de Lewis (AlCl_3 , ZnCl_2 , BF_3) como fonte de átomos desejados em várias rotas sintéticas (Sheldon, 2005).

Figura 1. Rotas comumente usadas em processos de redução e oxidação.

A solução para essas rotas poluentes parece ser bastante evidente e pode ser alcançada com a implementação de processos alternativos que utilizem moléculas verdes e que, preferencialmente, sejam totalmente aproveitadas na formação do produto. Como exemplos dessas substâncias que podem ser usadas como fonte direta de átomos de O, C, H e N, podemos citar: H_2 , O_2 , H_2O_2 , CO, CO_2 e NH_3 .

Embora essas moléculas alternativas sejam largamente disponíveis, podendo ser consideradas de baixo custo, o grande problema na utilização direta dessas espécies é a reatividade. Especificamente, para as reações de hidrogenação de compostos orgânicos utilizando-se H_2 como agente redutor, taxas reacionais razoáveis só podem ser obtidas com temperaturas operacionais acima de 500 °C e, portanto, economicamente o processo acaba sendo caro e inviável (**Allen e VanAllan, 1995**).

O método mais razoável para driblar a natureza inerte dessa classe de moléculas limpas, e assim aproveitar o seu conteúdo atômico em vários processos de síntese é utilizar-se um catalisador. Podemos definir um catalisador como uma substância que aumenta a velocidade de uma determinada transformação química. Uma reação catalisada ocorre mais rapidamente do que a mesma reação não-catalisada, uma vez que o catalisador Fornece um caminho de energia diferente com uma menor energia de ativação (**Bruice and Benkovic, 2000**) .

Além de tornar viável o uso de moléculas verdes como fonte de átomos desejados para variados processos industriais, o catalisador não é consumido em uma reação pois cada unidade catalítica é aproveitada diversas vezes em sucessivos ciclos catalíticos, tornando possível a utilização de uma pequena quantidade de catalisador em relação ao substrato. Em outras palavras, o catalisador não é um agente utilizado estequiometricamente no meio e está de acordo com os princípios de uma indústria química sustentável. Essa propriedade intrínseca de um material catalítico

é muito desejada na prática de Química verde e pode reverter completamente o quadro da indústria química clássica geradora de resíduos. Como exemplo específico da vantagem de se reutilizar n vezes uma mesma unidade catalítica, em uma perspectiva ambientalmente sustentável, podemos considerar o homoacoplamento de iodetos de arila na presença de cobre, mais conhecido como reação de Ullmann (Figura 2). Essa reação fornece como produto biarilas simétricas que são blocos de construção para vários produtos agroquímicos e farmacêuticos. Essa reação já é conhecida há mais de cem anos e, atualmente, ainda é utilizada na indústria de síntese.

Figura 2. A reação clássica de Ullmann para o acoplamento de iodetos de arila através da reação com cobre metálico em altas temperaturas.

O grande problema é que ela faz uso de cobre em quantidades estequiométricas e gera grande quantidade de resíduos. Além disso, a reação tem maior rendimento com iodoarilas o que aumenta ainda mais o problema de geração de resíduos. Se pensarmos em uma síntese desse produto industrial envolvendo hipoteticamente 1

tonelada de iodobenzeno, apenas 380 kg desse reagente serão utilizados para a formação do produto, ou seja, 2/3 de todo reagente utilizado além de todo cobre serão liberados como resíduos.

Uma rota alternativa a essa síntese tradicional é a envolvendo uso de paládio ao invés de Cu (Figura 3). Aparentemente, o processo pode parecer mais dispendioso já que faz uso de um metal muito mais caro que o cobre, porém a grande vantagem do uso de paládio é que a forma Pd^{2+} pode ser facilmente reduzida a Pd^0 na presença de H_2 e pode ser então aproveitada sucessivas vezes (Rothenberg, 2009).

Figura 3. Combinação de duas reações estequiométricas: *a* o acomplamento redutivo do halobenzeno com Pd^0 e *b* a redução de Pd^{II} com hidrogênio que leva ao ciclo catalítico *c* onde o catalisador Pd^{II} flutua entre as espécies Pd^0 e Pd^{II} .

Um catalisador pode ser encontrado de diversas formas e dependendo da reação, das condições reacionais e dos métodos disponíveis para a separação do catalisador e do produto, uma forma pode ser mais adequada que a outra. Comumente, os sistemas que são mais explorados pela sua atividade catalítica são: enzimas biológicas, superfícies sólidas, complexos organometálicos, algumas moléculas orgânicas específicas e átomos livres.

Dependendo da fase em que o catalisador se encontra, o processo catalítico pode ser classificado em homogêneo ou heterogêneo. Os processos catalíticos podem ser classificados como homogêneos, heterogêneos e híbridos.

A grande maioria dos catalisadores heterogêneos é encontrada na forma sólida. Esses materiais são explorados em reações com substratos líquidos ou gasosos formando um sistema bifásico. A grande vantagem em se utilizar um catalisador heterogêneo é a relativa simplicidade com que o produto de interesse pode ser isolado após o término da reação. Um método físico como uma filtração ou centrifugação é geralmente suficiente para que o produto seja completamente isolado (**Amat et al., 2004**).

Uma propriedade extremamente desejável desses sólidos, em sistemas catalíticos heterogêneos, é a presença de uma alta área superficial que implica em uma alta concentração de sítios catalíticos externos disponíveis para interagir efetivamente com o substrato. Já que a área superficial aumentará com a diminuição do tamanho

das partículas, pode-se afirmar, qualitativamente, que de maneira geral um sólido formado por partículas pequenas terá uma maior atividade catalítica do que um sólido análogo constituído por partículas grandes.

Um catalisador heterogêneo é na maioria das vezes utilizado juntamente com um carregador ou suporte catalítico. A presença do suporte é vantajosa por várias razões. A primeira é que a dispersão efetiva de um catalisador em um suporte faz com que esse seja aproveitado ao máximo minimizando o custo do processo. A segunda vantagem é que essa dispersão previne a aglomeração das partículas e prolonga muito a vida útil do sólido catalítico. Em exemplos mais específicos, a própria interação suporte/catalisador pode favorecer a atividade do sistema catalítico, e em alguns casos pode ser até indispensável para que essa atividade exista. Um exemplo é a forte dependência da presença do suporte, MgO, encontrada na atividade catalítica de nanopartículas de paládio para a reação de ciclização do acetileno ($3\text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6$). O estudo mostrou que átomos isolados de Pd só são ativos nessa reação quando adsorvidos em sítios defeituosos específicos do suporte (**Abbet *et al.*, 2000; Sanchez *et al.*, 2000**).

Um catalisador homogêneo tem a grande vantagem de proporcionar uma fácil descrição dos sítios ativos catalíticos e do mecanismo envolvido em uma determinada reação. Além disso, um catalisador homogêneo garante um caminho catalítico com alta reprodutibilidade e seletividade (**Cornils *et al.*, 1996; Herrmann *et al.*, 1997**). No entanto, a grande desvantagem de um sistema homogêneo é a

dificuldade encontrada na separação do produto após o término da reação. Ao contrário da catálise heterogênea, em que o uso de um método físico garante a obtenção direta do produto, um sistema homogêneo requer métodos mais dispendiosos e, muitas vezes, tediosos para a obtenção do produto isolado, e de modo geral um catalisador homogêneo só é utilizado para aquelas reações que requerem catalisadores altamente seletivos.

1.2. Sistemas Heterogêneos Clássicos

1.2.1. Sistemas gás-sólido

O sistema heterogêneo do tipo gás-sólido constitui o processo catalítico mais explorado e conhecido em catálise heterogênea. Tipicamente, a reação nesse tipo de sistema ocorre em altas temperaturas e, em muitos casos, em altas pressões. Durante o processo catalítico, ilustrado na figura 4, os reagentes gasosos entram em contato com as partículas catalíticas finamente divididas fazendo então com que a reação ocorra **(Rothenberg, 2009)**.

Figura 4. Esquema de um reator do tipo tubular de fluxo pistonado usado em um sistema heterogêneo do tipo gás-sólido (Rothenberg, 2009).

Embora o processo seja relativamente simples, existe uma série de condições necessárias para que a reação ocorra dentro do reator, e as seguintes etapas sequenciais são fundamentais para que o catalisador possa desempenhar seu papel:

- 1 Os reagentes devem difundir pelos poros catalíticos.
- 2 Os reagentes devem ser adsorvidos na superfície do catalisador.
- 3 Os reagentes devem chegar até os sítios ativos do catalisador.
- 4 Uma vez fixado nos centros ativos, o substrato deve reagir formando o produto e retornar a fase gasosa para então ser recolhido.

De maneira geral pode-se dizer que o sistema catalítico gás-sólido é extremamente eficiente e proporciona uma conveniente rota para o isolamento do produto, porém ele pode ser muito desvantajoso principalmente para aquelas reações envolvendo substratos com alto ponto de ebulição. Além disso, para aqueles substratos e produtos de baixa estabilidade térmica o uso de um sistema catalítico do tipo gás-sólido acaba falhando completamente e não é, portanto, utilizado (**Zhi Yanga et al., 2005**). Outro ponto a se considerar é a seletividade. Para aquelas reações em que mais de um produto é possível, o sistema gás-sólido pode ser desvantajoso quando o produto desejado é o intermediário. Especificamente, para as reações de hidrogenação catalítica de dialquenos utilizando H_2 como agente redutor, um sistema catalítico do tipo sólido-líquido é mais seletivo ao alqueno intermediário do que um sistema gás-sólido. Isso pode ser explicado pela baixa difusividade do H_2 pelos poros catalíticos que se encontram preenchidos com o substrato líquido. Essa menor concentração de hidrogênio favorece, seletivamente, a reação no sentido da formação do alqueno intermediário (**Wuchter et al., 2006**).

1.2.2. Sistemas sólido-líquido e líquido-líquido

A maioria dos produtos químicos que usamos está no estado líquido ou está dissolvido em um líquido, portanto, sistemas catalíticos que não requeiram a promoção de substratos e produtos ao estado gasoso podem simplificar muito o processo reacional. Além desse ponto de vista prático, vale a pena destacar

algumas vantagens extras provenientes do uso de um sistema reacional com substratos e produtos em fase líquida:

- É energeticamente favorável já que dispensa a volatilização dos reagentes e produtos o que, em uma perspectiva ambiental, permite o uso de condições reacionais brandas em diversas reações.
- É adequado para aquelas reações que levam a formação de produtos de baixa estabilidade térmica, e que se obtidos em um sistema reacional gasoso poderiam facilmente sofrer decomposição.
- O uso de condições reacionais mais brandas garante em muitos casos a seletividade de um processo. Um exemplo é a hidrogenação do tiofeno ao tetrahidrotiofeno que é um intermediário usado na produção do sulfolano, importante solvente orgânico empregado na extração de hidrocarbonetos aromáticos durante o processo de purificação de gás natural **(Meindersma et al., 2007)**. A reação de hidrogenação do tiofeno em altas temperaturas (sistema gás-sólido) passa a competir com a hidrogenólise dessa mesma substância **(Mashkina e Salacktueva, 2001)**, e diminui a seletividade para a formação do produto de interesse que acarreta no comprometimento da eficiência do processo catalítico de hidrogenação desejado.

Apesar das vantagens anteriormente descritas existem algumas considerações importantes que podem se traduzir em desvantagens no que diz respeito à utilização de um sistema contendo reagentes e produtos no estado líquido. A mais importante a ser considerada é a lixiviação das espécies cataliticamente ativas nos produtos ou

substratos de uma determinada reação. Essa tendência do catalisador se desconectar do suporte sólido ou da outra fase líquida carregadora, e ocupar a fase contendo os reagentes e produtos é muito maior em um sistema de reação em fase líquida do que em um sistema em fase gasosa, e muitas vezes o produto acaba sendo contaminado pelo catalisador mesmo quando utilizado em condições reacionais brandas (**Panpranot et al., 2006; Lam e Hu, 2007**). A consequência direta da lixiviação do catalisador é a contaminação do produto e a sinterização das espécies lixiviadas que, conseqüentemente, culmina na desativação do catalisador.

Outro ponto relevante é a necessidade da utilização de um método de separação para o isolamento do produto reacional no sistema do tipo sólido-líquido. Comumente, métodos físicos, como uma filtração ou uma centrifugação, são necessários para a separação do catalisador da mistura reacional (**Chatterjee et al., 2004**). Para sistemas do tipo sólido-líquido em que o sólido é um pó altamente particulado, uma filtração simples pode não ser eficiente para a completa separação do produto, e o sólido catalítico pode ficar preso nos filtros causando a obstrução dos mesmos (**Tsang et al., 2004; Jun et al., 2006; Mizukoshi, 2008**).

O grande desafio, portanto, existente hoje no desenvolvimento de sistemas catalíticos líquidos e sólidos para reação em fase líquida é a fabricação de suportes sólidos e líquidos carregadores adequados que minimizem a lixiviação das partículas catalíticas no produto. Especificamente para as reações do tipo sólido-líquido há também a necessidade de novos materiais catalíticos que sejam mais facilmente

isolados do meio reacional e facilitem o procedimento operacional de separação do produto, além de garantir um processo eficiente onde as perdas de massa de catalisador e produto sejam inexistentes ou negligenciáveis.

1.3. A Catálise Heterogênea e a Nanotecnologia

A composição química da matéria já é conhecida há muito tempo e hoje é universalmente aceito que todos os compostos químicos são formados pela combinação química dos átomos. Os avanços tecnológicos e o desenvolvimento de equipamentos finos e precisos de análise permitiram que o homem começasse a visualizar e entender o comportamento desses átomos nesse nível molecular. A mesma tecnologia tornou possível o controle da matéria nessa escala dando origem a uma nova ciência de interface: a nanotecnologia.

A nanotecnologia lida com a fabricação de estruturas cujo tamanho de pelo menos uma de suas dimensões é inferior a 100 nm. Não existe nenhuma forte evidência de quando a humanidade começou a fazer uso de nanomateriais. Porém, acredita-se que o primeiro objeto feito pelo homem contendo um metal nanoparticulado tenha sido o cálice de Licurgo no século V em Roma. O objeto que ilustra a morte do rei Licurgo, é constituído de nanopartículas de ouro e prata e apresenta cores diferentes dependendo de como a luz o incide.

O termo nanotecnologia foi definido pelo professor Norio Taniguchi em 1974 como: “Nanotecnologia é o processo de separação, consolidação ou deformação de materiais por um átomo ou uma molécula” (Taniguchi, 1974).

1.3.1. As diferentes propriedades dos nanomateriais

Muitas propriedades dos sólidos dependem do seu tamanho. Assim, quando medimos uma propriedade física de algum material do tipo “*bulk*” estamos medindo a propriedade média em função dos diferentes tamanhos das partículas constituintes (**Bhattacharya e Srivastava, 2003**). Quando essas medidas são executadas na escala micrométrica ou nanométrica, muitas dessas propriedades mudam como, por exemplo, as propriedades mecânicas, ferroelétricas e ferromagnéticas. Esse novo conjunto de propriedades pode fornecer características específicas para um mesmo sólido em função do tamanho do material. É como se projetássemos a tradicional tabela periódica dos elementos em inúmeras outras em função dos diferentes tamanhos das partículas contendo essas espécies.

1.3.2. Nanocatálise

Partindo-se do pressuposto que todas as reações químicas acontecem na escala nanométrica ou na sub-nanométrica, aparentemente, o termo nanocatálise parece ser um pleonismo já que a catálise é um fenômeno intrinsecamente nanométrico. O termo nanocatálise, porém não está relacionado ao fenômeno catalítico, mas sim ao

tamanho das partículas constituintes do catalisador e às propriedades intrínsecas dos materiais, que podem ser diferentes na escala nanométrica.

A vantagem de se utilizar um nanocatalisador, ou seja, um catalisador constituído de nanopartículas metálicas é o ganho na razão área/volume que se dá com a diminuição do tamanho das partículas. Isso leva a uma maior concentração de átomos externos prontamente disponíveis para a conversão dos substratos em produto. A figura 5 exemplifica o ganho em área superficial em função do tamanho de uma partícula cúbica. Pode-se notar que quando uma partícula de massa hipotética de 1g e de 1 cm de aresta é reduzida a um trilhão de partículas de 0,0001 cm de aresta, a área superficial varia de 6 cm².g⁻¹ para 60.000 cm².g⁻¹.

Figura 5. Impacto do tamanho da partícula na área superficial (Cathen, 2002).

O tamanho das nanopartículas metálicas não é o único fator que pode influenciar um processo envolvendo catálise, a morfologia desses materiais pode afetar significativamente aquelas reações que são sensíveis à estrutura cristalina do material. Um bom exemplo disso é a redução de NO por CO sobre paládio, que possui uma eficiência catalítica melhor em planos (111) e menor atividade em superfícies abertas (100) (**Veseck et al., 1995**). Foi observado, também, em um estudo posterior sobre nanopartículas de Pd suportadas em MgO (**Henry, 1998**) a seguinte ordem de reatividade em função do tamanho das partículas de Pd: 15,6 nm < 2,8 nm < 6,9 nm. A indagação que surge é: Por que essa evolução não segue a tendência de atividade em função do tamanho das nanopartículas que prevê uma maior atividade catalítica para aquelas partículas de tamanho menor? A resposta pode ser encontrada se levarmos em conta os efeitos causados pelas formas diferentes das nanopartículas. As partículas maiores (15,6 nm) coalesceram e apresentam predominantemente planos (100) que são menos ativos para a reação. As partículas de tamanho médio (6,9 nm) têm a forma de um octaedro truncado que é constituído principalmente por planos (111) que são, conforme mencionado anteriormente, os mais ativos. Finalmente as partículas menores, que também são constituídas predominantemente por planos (111), possuem uma atividade um pouco inferior devido à elevada proporção de sítios de baixa coordenação. A alta concentração desses sítios de baixa coordenação nas nanopartículas metálicas resulta em uma maior estabilização de certas espécies químicas na superfície dessas nanopartículas, como, por exemplo, átomos de nitrogênio levando, por consequência, a sua desativação (**Rainer et al., 1997**). Esse efeito direto na

atividade catalítica proveniente da alta concentração de sítios de baixa coordenação só é encontrado para nanopartículas metálicas de tamanho inferior a 5 nm (**Heiz e Landman, 2006**).

1.3.3. Nanopartículas magnéticas e o superparamagnetismo

Os materiais que possuem magnetização espontânea classificados como ferrimagnéticos, tendem a se dividir em regiões de magnetização uniforme denominadas domínios. A formação desses inúmeros domínios magnéticos resulta em uma baixa energia magnetostática total, já que cada domínio aponta para uma direção distinta.

Com a diminuição do tamanho da partícula de um determinado material, o número de spins localizados nas paredes entre os domínios aumenta e, se esse número alcançar um determinado valor, a formação dos domínios magnéticos deixa de ser energeticamente conveniente e a partícula passa a ter um domínio único. A formação desse monodomínio depende diretamente do tamanho de uma partícula de um determinado material, e o tamanho máximo abaixo do qual uma partícula começa a exibir esse tipo de comportamento é denominado tamanho crítico (D_c) (O'Handley, 2000).

O alinhamento espacial unidirecional, de todos os momentos magnéticos atômicos em partículas monodomínios, resulta em um único momento resultante por partícula

que varia de 10^3 a 10^4 magnétons de Bohr. Essa magnetização é muito maior comparada com os materiais formados por partículas de multidomínio. A figura 6 ilustra a distribuição de momentos magnéticos em uma partícula monodomínio e outra multidomínio.

Figura 6. Representação de um alinhamento de spins em um monodomínio e um multidomínio

Com a agitação térmica, o momento resultante flutua de acordo com a teoria de Néel-Brown com tempo de relaxação dado pela equação abaixo:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{Ea}{k_B T}\right)$$

Onde $K_B T$ é a energia térmica e E_a é a barreira de energia que separa diferentes configurações angulares do momento magnético da partícula. A constante τ_0 possui valor entre 10^{-9} e 10^{-12} s e depende da temperatura **(Brown, 1963)**.

Se o tempo de relaxação for maior que o tempo característico de medida, o sistema estará bloqueado e o momento magnético de cada partícula não poderá ser revertido durante a medida. Por outro lado se o tempo de medida for maior que o tempo de relaxação, o momento magnético oscilará em direções aleatórias levando a uma média temporal da magnetização do sistema durante a medida igual a zero. O último comportamento é descrito como superparamagnetismo por ser muito parecido com o estado paramagnético diferenciando-se apenas pelos altos valores de momentos envolvidos.

A transição entre o estado bloqueado e o estado superparamagnético depende diretamente da temperatura e ocorre na denominada temperatura de bloqueio (T_b). De acordo com Néel e Brown as partículas exibem comportamento ferromagnético de único domínio abaixo da temperatura da temperatura de bloqueio (T_b) e são superparamagnéticas acima dessa temperatura.

Um estado bloqueado tem como característica uma histerese na curva de magnetização que pode ser medida facilmente por experimentos de magnetometria

fazendo uso de equipamentos específicos, como por exemplo, um SQUID (superconducting quantum interference).

A inexistência de magnetização residual, depois de cessada a aplicação do campo acima da temperatura de bloqueio, e a elevada magnetização de saturação dos materiais superparamagnéticos constitui uma excelente ferramenta em sistemas catalíticos em fase líquida que requerem uma dispersão máxima do catalisador durante a reação e ao mesmo tempo necessitam de um isolamento efetivo do sólido catalítico da fase líquida no final da reação.

1.3.4. A espécie magnética e o catalisador

As nanopartículas magnéticas podem ser utilizadas em sistemas catalíticos de três maneiras distintas conforme mostrado na Figura 7. A primeira (Figura 7A) consiste em fabricar catalisadores não-suportados que são intrinsecamente magnéticos. Um exemplo de destaque na literatura é o uso da $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ para oxidações de aldeídos e olefinas utilizando H_2O_2 como agente redutor. O sólido pôde ser separado facilmente do meio reacional com o auxílio de ímã e apresentou seletividade >99% ao produto principal para todos os substratos oxidados (Shi et al., 2007).

Figura 7. Estratégias para utilização de nanopartículas magnéticas em catálise.

Para que as nanopartículas magnéticas com atividade catalítica inerente possam ser utilizadas em processos catalíticos, há a necessidade de se utilizar agentes estabilizantes para prevenir a aglomeração das NPMs e garantir a eficiência do processo. Essa estabilização pode muitas vezes levar à redução ou, até mesmo, à perda da atividade catalítica pelo impedimento ao acesso aos sítios superficiais que esses estabilizantes podem causar (**Schulz et al., 2000**). Existe também a restrição do uso exclusivo de nanopartículas que possuam propriedades magnéticas intrínsecas, o quê acaba limitando aos metais Ni, Fe, Co e alguns de seus óxidos.

A segunda maneira de se utilizar nanopartículas magnéticas em catálise, apresentada na Figura 7B, faz uso de um suporte sólido, preferencialmente de

elevada área superficial, utilizado como carregador dos nanocatalisadores magnéticos. O uso de um suporte de alta área superficial pode garantir a estabilidade das partículas catalíticas e dispensar o uso de estabilizantes superficiais. A razão entre massa das partículas catalíticas e a massa do suporte catalítico, porém, deve ser suficientemente alta para que o material magnético consiga carregar o suporte em uma fase líquida na presença de um campo magnético. Além disso, a técnica é também restrita à nanocatalisadores que possuam propriedades magnéticas intrínsecas.

A estratégia que permite uma ampla utilização de nanopartículas magnéticas em catálise, mostrada na Figura 7C, e que pode convenientemente superar as limitações das estratégias anteriormente descritas é o uso de suporte com propriedades magnéticas (preferencialmente nanométrico) como veículo para a imobilização de nanopartículas de qualquer metal de interesse em catálise, ou mesmo catalisadores homogêneos ou organocatalisadores. Esse método não requer necessariamente o uso de uma fase catalítica magnética, e também permite o uso de baixas concentrações das nanopartículas catalíticas na superfície do suporte, já que o transporte magnético do catalisador na fase líquida passa a ser um trabalho exclusivo do suporte que constitui a própria fase magnética. A estratégia C também pode ser considerada restrita já que requer necessariamente o uso de um suporte magnético e não pode ser em princípio utilizada para os suportes catalíticos tradicionais como: sílica, alumina, carvão ativo e outros óxidos metálicos (**Chen et al., 2007**).

Existem inúmeros exemplos na literatura que exploram esse tipo de estratégia, buscando uma melhor separação do catalisador em sistemas heterogêneos líquido-sólido. Entre os suportes mais explorados encontram-se os óxidos de ferro: Fe_3O_4 e Fe_2O_3 (Milone et al., 2005; Rossi et al., 2007; Guin et al., 2007; Milone et al., 2007; Mizukoshi et al., 2008).

Uma rota ainda mais geral de se preparar suportes magnéticos para a preparação de nanocatalisadores é aquela que faz uso de um núcleo magnético recoberto com materiais diamagnéticos para a posterior imobilização de nanopartículas para aplicação em catálise. Embora seja uma rota consideravelmente menos explorada, a literatura traz exemplos destacáveis de fabricação de suportes catalíticos magnéticos revestidos com sílica, alumina e carvão. A grande vantagem dessa rota é a eliminação da necessidade do suporte catalítico ser necessariamente uma fase magnética (Choi et al., 2007; Liu et al., 2006; Sun et al., 2009; Li et al., 2008).

1.4. Estabilização de Nanopartículas Metálicas

Embora a formação de NPMs possa ser cineticamente controlada, o produto mais estável, termodinamicamente, dessa junção de átomos metálicos é o aglomerado metálico (bulk). Nanopartículas metálicas devem então ser protegidas ou estabilizadas contra esse favorável crescimento ilimitado (Schmid et al., 1996; Aiken et al., 1996; Odhe et al., 2005). Os compostos mais utilizados, convencionalmente, para a estabilização de nanopartículas metálicas são: polímeros

solúveis, dendrímeros, ligantes com cadeias hidrofóbicas (alquil-tióis, alquil-aminas, ácidos graxos, etc.), ligantes carregados (sais de amônio quaternários), surfactantes, líquidos iônicos e suportes sólidos porosos (**Weddle et al., 2003; Widegren et al., 2003; Pelzer et al., 2003; Pellegatta et al., 2002; Mu e Kou, 2004; Roucoux et al., 2003; Mu e Meng, 2005; Mévellec et al., 2005; Schulz e Roucoux, 1999; Schulz et al., 2000; Roucoux et al., 2002**). Dependendo do tipo de composto utilizado para a estabilização das nanopartículas metálicas, o processo como elas serão estabilizadas pode ser diferenciado. Abaixo serão discutidos os diferentes tipos de estabilização alcançados em função da classe de compostos utilizados como agentes estabilizantes.

1.4.1. Estabilização estérica

Estabilizantes estéricos têm sido usados com frequência como agentes protetores coloidais. O processo de estabilização por esse método é realizado com a utilização de grupos volumosos como polímeros, oligômeros ou surfactantes que são prontamente adsorvidos na superfície das nanopartículas formando uma camada orgânica protetora que impede a aproximação de outras NPMs (**Hunter, 1987; Napper, 1983; Srmemann, 1996**).

O modo com que essas macromoléculas adsorvidas podem prevenir a agregação pode ser explicado se considerarmos a implicação que ocorre quando dois colóides metálicos protegidos com esses grupos se aproximam. As moléculas desses grupos

estabilizantes presentes na região entre duas partículas estarão restritas com baixa capacidade de movimento. Essa restrição causará uma diminuição na entropia e aumentará a energia livre desse sistema (**Roucoux et al., 2002**).

Figura 8. Esquema da estabilização estérica utilizando grupos volumosos como estabilizantes.

Outro efeito que também contribui para a estabilização dessas NPMs é a repulsão osmótica proveniente da alta concentração das espécies estabilizantes na região interparticular. A interpenetração desses grupos volumosos eleva a pressão osmótica que é amenizada pela difusão do solvente nessa região.

1.4.2. Estabilização eletrostática

Nanopartículas metálicas podem também ser estabilizadas eletrostaticamente usando compostos iônicos como: haletos, carboxilatos ou polioxianions solúveis,

geralmente, em solução aquosa. A estabilização é alcançada pela adsorção desses compostos na superfície das nanopartículas (Figura 8) formando uma dupla camada elétrica que resultará em uma repulsão coulombiana impedindo a aglomeração das nanopartículas (Labib, 1988; Roucoux et al., 2002).

Figura 9. Representação esquemática de duas NPMs estabilizadas eletrostaticamente.

Uma consideração importante sobre as NPMs estabilizadas eletrostaticamente é a sensibilidade que esse tipo de colóide apresenta. Qualquer fenômeno que possa desfazer a dupla camada elétrica como movimento térmico das partículas ou mudança na força iônica da solução, pode levar a uma aglomeração das NPMs. Portanto o controle desses parâmetros é essencial para garantir uma estabilização eletrostática efetiva (Roucoux et al., 2002). Outro ponto de restrição da estabilização eletrostática é a necessidade de se utilizar, na maioria das vezes, meio

aquoso para alcançar a estabilização das NPMs, enquanto que a estabilização estérica poder ser realizada tanto em meio aquoso quanto orgânico.

1.4.3. Estabilização eletroestérica

A estabilização eletroestérica surge da combinação da estabilização eletrostática e estérica (Lin et al., 1994; Roucoux et al., 2002) . Os compostos mais usados para alcançar esse tipo de estabilização são os surfactantes iônicos (Stoeva et al., 2002; Prasad et al., 2003; Deng et al., 2005) que possuem um grupo polar capaz de gerar uma dupla camada elétrica, e uma cadeia lipofílica capaz de garantir a repulsão estérica. Outra forma de se obter uma estabilização eletroestérica é através da combinação de um sal de um amônio quaternário e um polioxoânion ($P_2W_{15}Nb_3O_{62}^{-9}$). A soma desses dois fatores estabilizantes (repulsão estérica e estabilização eletrostática) garante uma grande estabilidade das NPMs frente à aglomeração em meio orgânico

1.4.4. Estabilização por ligantes ou solventes

Uma rota menos explorada na estabilização de NPMs é a que utiliza ligantes. Os ligantes, comumente, utilizados são fosfinas, tióis e aminas (Schmid et al., 1981; Amiens et al., 1993; Duteil et al., 1995; Dassenoy et al., 1998; Chen e kimura, 2001; Schmid et al., 1989; Schmid et al., 1996).

Ainda mais recentemente foi reportada a síntese de NPMs estabilizadas por moléculas de solventes como etileno diamina e tetraidrofurano. Em destaque encontram-se as sínteses dos colóides de Ti (**Brijoux et al, 1996; Bonnemann et al, 1992; Bonnemann et al., 1995; Bonnemann et al., 1994; Bonnemann et al., 1996**) e Ru (**Vidoni et al., 1999; Lee et al., 2003**).

O mecanismo de estabilização dessas NPMs em solventes ainda não está completamente elucidado e existe uma série de pontos que requer entendimento. Um exemplo é a freqüente presença de espécies iônicas como cloretos e brometos na superfície desses colóides que poderia sugerir uma estabilização do tipo eletrostática, e não uma estabilização via solvente (**Roucoux et al., 2002**) .

1.5. Métodos Químicos para Síntese de Nanopartículas Metálicas Suportadas.

A preparação de nanopartículas metálicas suportadas para aplicação em catálise evoluiu muito nos últimos anos. Contudo, há ainda muito espaço para o aperfeiçoamento e desenvolvimento de novas metodologias para a preparação de NPMs suportadas com maior controle do tamanho e da uniformidade de tamanhos dispersos sobre o suporte sólido. Em uma perspectiva sustentável, as NPMs devem, idealmente, ser preparadas a partir de precursores metálicos de baixa toxicidade usando solventes mais “verdes” como, por exemplo, a água. O processo ideal deve também fazer uso do menor número de reagentes e etapas reacionais possíveis.

Além disso, o método deve garantir a formação de NPMs dispersas na superfície do suporte com atividade catalítica otimizada (**Campelo et al., 2009**). As principais rotas químicas frequentemente empregadas na síntese de NPMs são descritas abaixo. Uma breve definição, comparação com outras rotas e exemplos de aplicação são discutidas.

- **Impregnação** – Consiste na imersão de um suporte poroso em uma solução contendo o precursor metálico desejado fazendo com que a solução penetre nos poros do sólido por capilaridade. Em seguida, o solvente é removido em um rotaevaporador e o material obtido é calcinado e reduzido (se necessário). A principal vantagem desse método é que ele constitui uma rota razoavelmente simples de sintetizar NPMs suportadas. Existem duas desvantagens intrínsecas, porém, no uso do método de impregnação: ausência de distribuição uniforme de partículas e de espécies ativas devido a condensação forçada do precursor catalítico na superfície do suporte durante a etapa de secagem e atividade limitada pela quantidade restrita de sítios ativos depositado na superfície do suporte (**Liu et al., 2007; Ertl et al., 1997; Wijngaarden et al.**).
- **Coprecipitação**- A co-precipitação envolve a precipitação simultânea do metal e do suporte. Nesse método, as NPMs podem ser incorporadas a vários materiais preparados por métodos sol-gel. As vantagens desse método são a simples e rápida preparação além do fácil controle do tamanho do suporte (**Liu et al., 2008**). Essas vantagens podem implicar em uma maior atividade

do catalisador obtido pelo método de coprecipitação comparado com o catalisador análogo obtido por impregnação. Exemplos são os catalisadores de Cu/ZnO e Cu/ZnO/Al₂O₃ usados na obtenção de etanol a partir de CO e CO₂ (**Shimomura et al., 1978**).

- **Precipitação-deposição** - Esse método foi inicialmente reportado por Haruta et al (**Haruta et al., 1993**) e envolve a dissolução do precursor metálico seguido do ajuste de pH para alcançar uma completa precipitação do hidróxido metálico que é depositado na superfície do suporte. O hidróxido formado é então calcinado e reduzido ao metal elementar correspondente. De maneira geral, essa metodologia fornece uma ampla distribuição de tamanho de nanopartículas e não permite um bom controle de tamanho para uma aplicação específica. Outras desvantagens são a frequente aglomeração de partículas e a necessidade de uso em excesso de vários redutores como hidretos metálicos e hidrazina para a formação das NPMs e que, conseqüentemente, devem ser removidos depois da reação (**Campelo et al., 2009**).
- **Microemulsões** – As microemulsões podem ser definidas como misturas de líquidos isotrópicos contendo óleo, água e surfactante e, se necessário, um co-surfactante. A fase aquosa contém os sais ou outros reagentes necessários e a fase oléica é uma mistura de diferentes hidrocarbonetos e olefinas. Os surfactantes presentes na mistura óleo/água podem se agregar de várias formas dependendo das características físicas e químicas do sistema (**Yashima et al., 2003**). Isso permite a síntese de nanomateriais de

diferentes formas e tamanhos, como esferas ou bastões. Ao contrário das emulsões tradicionais, as microemulsões podem ser formadas em condições reacionais brandas. A principal vantagem da utilização de microemulsões para a formação de nanopartículas é o melhor controle de tamanho e morfologia comparado com os métodos tradicionais como impregnação, co-precipitação e precipitação-deposição.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

- O objetivo geral deste trabalho é a preparação de novos catalisadores metálicos nanoparticulados depositados em suportes magnéticos para serem facilmente recuperados do meio reacional e reutilizados em sucessivas reações de hidrogenação em fase líquida.

2.2. Objetivos Específicos

A partir do objetivo geral pôde-se propor os seguintes objetivos específicos do presente trabalho:

- Fabricar um suporte catalítico magnético do tipo “core-shell” constituído de um centro magnético revestido uniformemente por sílica funcionalizada com grupos NH_2 que permitem uma adição controlada de cátions de metais de transição a partir da captura desses íons de soluções aquosas de sais metálicos.
- Sintetizar nanopartículas de metais de transição, especificamente de Rh, Pt e Ru, na superfície do suporte magnético pela redução dos íons metálicos imobilizados na superfície do suporte catalítico. O método de redução

empregado na obtenção das nanopartículas metálicas foi a redução química com hidrogênio molecular e temperatura que constitui um método ambientalmente mais favorável comparado com outras rotas tradicionais como aquelas que fazem uso de redutores drásticos como hidretos metálicos.

- Testar os catalisadores magnéticos em reações de hidrogenação de arenos, olefinas e cetonas utilizando um sistema reacional que permite estimar o término da reação de hidrogenação pelo monitoramento na queda de pressão de H_2 consumido durante a formação do produto saturado, permitindo o cálculo do número de rotação (NR) e frequência de rotação (FR) em cada reação de hidrogenação estudada, possibilitando uma efetiva comparação de atividade catalítica entre os catalisadores desenvolvidos.
- Avaliar a atividade máxima de cada catalisador através dos estudos de reusos de uma mesma quantidade de catalisador em reações de hidrogenação sucessivas.
- Determinar a estabilidade dos catalisadores desenvolvidos pela análise da perda de elementos constituintes da fase ativa catalítica e do suporte catalítico para a fase líquida contendo os produtos.
- Avaliar a eficiência da técnica de separação magnética para o isolamento do produto das reações de hidrogenação, investigando a possibilidade de

separação do produto e do catalisador com o auxílio de um ímã de neodímio colocado na parede do reator após o término de cada reação. A eficiência da separação magnética é avaliada visualmente e confirmada por análises químicas específicas que confirmam a presença não-negligenciável de elementos constituintes do catalisador magnético na fase líquida contendo os produtos.

- Realizar as reações de hidrogenação em condições reacionais (temperatura e pressão) tão brandas quanto possíveis para garantir a preservação estrutural do nanocatalisador e evitar o excessivo desgaste físico e mecânico da superfície do material.
- Caracterizar o suporte catalítico e os catalisadores por técnicas adequadas que confirmem a composição e morfologia dos nanomateriais sintetizados

3. DESENVOLVIMENTO DE UM CATALISADOR DE RÓDIO MAGNETICAMENTE RECUPERÁVEL

3.1. Introdução

O ródio (Rh) é um elemento químico do grupo da platina, de número atômico 45 que constitui 0,0001 ppm da crosta terrestre. Esse elemento pode ser considerado, quimicamente inerte e é composto de apenas um isótopo (Rh^{103}). Sua escassez faz com que esse elemento seja o metal mais caro encontrado no planeta cotado a US\$80.000,00 por quilograma em 2010 (**Kitco, 2010**). Rh^{3+} é o estado de oxidação mais abundante que o ródio é encontrado e, a partir desse estado, pode ser utilizado como precursor importante para a síntese de uma variedade de complexos inorgânicos (**Greenwood e Earnshaw, 2006**).

Nanopartículas metálicas suportadas de ródio têm sido empregadas frequentemente em reações de hidrogenação de alquenos, cetonas e arenos, além de redução de vários compostos α , β insaturados (**Campelo et al., 2009**). Dentre os suportes sólidos, normalmente, empregados na estabilização dessas NPMs de ródio destacam-se a SiO_2 e a Al_2O_3 (**Almazo et al., 2005; Barthe et al., 2009; Evangelistia et al., 2008; Gattorno et al., 2007**).

Nessa primeira parte da tese serão apresentados os resultados da estratégia de sintetizar um suporte magnético revestido com sílica para estabilizar NPMs de

Rh(0). Nesse capítulo será descrito o método de síntese utilizado para a obtenção das NPMs, a caracterização do suporte e do catalisador e os resultados obtidos na exploração do catalisador em reações de hidrogenação de alquenos.

3.2. Procedimento Experimental

3.2.1. Síntese do catalisador de Rh(0)

3.2.1.1. Síntese dos núcleos magnéticos

A escolha do material magnético foi uma fase importante na execução do trabalho, já que esse deveria possuir uma elevada magnetização além de uma alta estabilidade química para que pudesse ser utilizado nas reações catalisadas de hidrogenação. Nesse contexto, foi escolhido o óxido de ferro Fe_3O_4 (magnetita). Esse material é considerado o material mais magnético de todos os minerais encontrados na crosta terrestre (**Harrison et al., 2002**). Além disso, os protocolos de síntese e estabilização de NPMs de magnetita são simples e eficientes, com bons rendimentos reacionais.

O método escolhido para a síntese das nanopartículas de magnetita foi o da co-precipitação reportado por Philipse (**Philipse et al., 1994**). Na primeira etapa, uma solução aquosa de magnetita foi preparada adicionando 20 mL de uma solução aquosa 1 mol. L^{-1} de FeCl_3 com 5 mL de uma solução ácida (2 mol. L^{-1} de HCl) contendo FeCl_2 (2 mol. L^{-1} de FeCl_2). O cuidado nessa etapa foi o de preparar as soluções de sais de ferro poucos minutos antes de serem usadas, já que a espécie Fe^{2+} , ainda que estabilizada em meio ácido, poderia oxidar a Fe^{3+} com o seu envelhecimento. Um cuidado adicional para garantir que essa oxidação não

ocorresse foi o de preparar todas soluções aquosas com água, previamente, borbulhada com N_2 .

Na próxima etapa, a solução aquosa de sais de Fe^{2+} - Fe^{3+} foi adicionada, rapidamente, a um balão contendo 250 mL de uma solução aquosa de amônia ($0,7 \text{ mol. L}^{-1}$). A mistura foi mantida sob agitação mecânica por 30 minutos, em atmosfera de N_2 , a 10.000 rpm utilizando-se um homogeneizador (Turrax T18 homogenizer, IKA works). Imediatamente após a adição da solução alcalina de amônia, um precipitado escuro gelatinoso foi obtido que, após os 30 minutos de agitação mecânica, foi isolado da solução com o auxílio de um pequeno ímã de neodímio-ferro-boro ($\sim 4000 \text{ G}$). A remoção da amônia residual foi feita lavando-se quatro vezes o sólido magnético com água destilada ($4 \times 100 \text{ mL}$) e decantando a solução, sempre com o auxílio do ímã de neodímio.

Em seguida o sólido magnético foi revestido com ácido oléico que teve como papel a estabilização das NPMs de magnetita frente a sua aglomeração. Para isso, o sólido obtido na etapa anterior foi disperso em 250 mL de água destilada e, então, procedeu-se a adição de 5 mL de uma solução 1 mmol. L^{-1} de ácido oléico em acetona. A solução foi aquecida a 80°C e agitada mecanicamente a 10.000 rpm por 30 minutos. A magnetita foi isolada magneticamente pela adição de 300 mL de acetona. Em seguida o material foi redisperso em 30 mL de cicloexano e centrifugado a 2.000 rpm por 30 minutos para remoção das partículas maiores e do

material não estabilizado. À solução de magnetita sobrenadante estabilizada em cicloexano foi dado o nome de FF.

3.2.1.2. Cálculo da concentração de magnetita na solução de FF

Para obter a concentração de Fe_3O_4 dispersa no solvente utilizado (cicloexano), 1,0 mL da solução de FF foi colocado em um pequeno tubo de centrífuga (previamente pesado em balança analítica). Em seguida foi adicionado 1,0 mL de acetona (PA). A mistura foi centrifugada por 10 minutos a 8.000 rpm e a solução límpida obtida, após a centrifugação, foi descartada e o sólido seco em estufa a 100 °C por três horas. O frasco de centrífuga foi então novamente pesado e por diferença de massa obteve-se a concentração de 25 mg. mL⁻¹ de Fe_3O_4 na solução de FF.

3.2.1.3. Revestimento dos núcleos magnéticos por sílica

Nessa etapa, os núcleos magnéticos foram revestidos por uma camada de sílica para posterior imobilização das unidades catalíticas. A sílica foi escolhida como material para o revestimento devido ao seu baixo custo, alta estabilidade dimensional e relativa inércia química frente a outros materiais (**Sportsman e Wilson, 1980; Verlaana et al., 1982**). O método utilizado para o revestimento com sílica foi o da microemulsão reversa (água/óleo) que consiste em utilizar as microscópicas gotas de água, estabilizadas por moléculas de surfactantes na

interface óleo/água dispersas em uma fase oleica contínua, como nanoreatores para o crescimento da camada de sílica (Figura 10). Esses nanoreatores são utilizados como plataformas para a formação de partículas pequenas e ao mesmo tempo protegem a agregação das partículas formadas (Aubert et al., 2010).

Figura 10. Formação dos nanoreatores como plataformas para a síntese de nanomateriais.

Para o revestimento, 89,2 g do surfactante IGEPAL CO-520 (éter poli(oxietileno) nonifenílico) foram transferidos para um balão de 3 L e dissolvidos em 1,4 L de cicloexano. Em seguida, foram adicionados 400 mg de magnetita (16 mL de FF) estabilizada com ácido oléico (obtida em 3.2.1.1) e 19 mL de $\text{NH}_4\text{OH}_{(\text{aq})}$ (28,0-30,0%) A solução foi mantida sob agitação mecânica utilizando-se um agitador mecânico IKA RW 20 por 5 minutos para que se obtivesse uma mistura homogênea.

Na última etapa, foi adicionado 15,4 mL do precursor de sílica tetraetilortosilicato e a solução foi mantida sob agitação lenta por 16 horas.

Após as 16 horas, o material magnético revestido por sílica foi precipitado pela adição de metanol (aproximadamente 300 mL) e isolado utilizando-se um funil de separação. Na etapa seguinte, a fase líquida contendo a magnetita revestida por sílica foi submetida a lavagem com metanol e etanol. A primeira lavagem com metanol foi fundamental para a remoção do excesso de precursor de sílica, as duas lavagens com etanol foram realizadas com o intuito de remover qualquer resíduo de surfactante, cicloexano e outros reagentes utilizados na síntese. Após cada lavagem, a fase líquida contendo o sólido foi centrifugada a 7000 rpm por 20 minutos e, em seguida, descartada. O sólido obtido na última lavagem com etanol foi seco em estufa a 100 °C por 3 horas e o material foi, posteriormente, macerado, isolado e identificado como FFSi.

3.2.1.4. Funcionalização das partículas magnéticas revestidas com sílica (FFSi)

Após a obtenção do nanomaterial composto de um centro de magnetita revestido por uma camada de sílica procedeu-se a modificação superficial dos grupos superficiais da sílica com grupos aminopropil com o objetivo de explorar a forte

afinidade química conhecida entre grupos amino e partículas metálicas (**Enders et al., 2006; Kooij et al., 2002; Lundgren et al., 2008**).

A funcionalização foi idealizada na síntese do suporte catalítico como uma estratégia de garantir uma forte interação e, possivelmente, uma resistência à separação da fase ativa catalítica do suporte magnético. O reagente utilizado para a modificação da superfície da sílica magnetizável foi o 3-aminopropiltri-etoxissilano (APTES). A funcionalização com o grupo amino foi realizada pela adição de 300 μL de APTES a 200 mg de FFSi dispersos em 30 mL de tolueno, previamente seco com sódio metálico e destilado. A solução obtida foi agitada magneticamente por 2 horas, sob atmosfera de N_2 . Decorrido o tempo reacional, o sólido foi isolado magneticamente e lavado duas vezes com tolueno (aproximadamente 100 mL). O material foi seco em estufa a 100 $^{\circ}\text{C}$ por 20 horas e identificado como FFSiNH_2 .

A figura 11 B esquematiza a reação que ocorre com os grupos OH^- superficiais da sílica com o APTES que leva a conseqüente inserção dos grupos NH_2 no material. O oxigênio do grupo etanolato ligado ao silício atua como nucleófilo na hidrólise dos grupos OH^- do suporte que leva, conseqüentemente, a fixação da molécula de APTES na superfície da sílica. Um cuidado importante nessa etapa foi o de fazer tanto adição dos reagentes quanto a própria reação sob atmosfera de nitrogênio, para evitar a presença de água no meio reacional que poderia promover hidrólise competitiva do APTES (Figura 11A), levando à formação de aglomerados não-magnéticos.

Figura 11. Esquema da hidrólise do APTES na superfície da sílica (**Howarter e Youngblood, 2006**)- (A) condensação entre as moléculas de APTES, (B) condensação do APTES na superfície do suporte magnético de sílica.

A figura 12 mostra uma ilustração do suporte magnético composto de um núcleo de magnetita e uma camada externa de sílica funcionalizada com o APTES.

Figura 12. Representação esquemática do material obtido na etapa 3.2.1.4.

3.2.1.5. Imobilização do precursor metálico no suporte magnético

Após a obtenção do sólido FFSiNH_2 , foi executada a imobilização dos íons Rh^{3+} a partir de $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ em solução aquosa. Para isso 50 mg de FFSiNH_2 foram adicionados a 10 mL de uma solução $0,21 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ de cloreto de ródio (III). A mistura foi agitada magneticamente por duas horas em temperatura ambiente. Em seguida, o sólido foi coletado magneticamente da solução e lavado com água, etanol e acetona. O sólido foi separado da solução, magneticamente, e seco em estufa a 100°C por 3 horas. O material magnético contendo o precursor Rh^{3+} foi identificado como $\text{FFSiNH}_2\text{Rh}^{3+}$.

3.2.1.6. Obtenção do catalisador magnético de Rh(0)

Para a redução dos íons Rh^{3+} e, a conseqüente formação das nanopartículas metálicas de Rh(0) sobre a superfície do suporte, 1,2 gramas de cicloexeno foi adicionado, com o auxílio de uma seringa, a um reator de vidro do tipo Fischer–Porter contendo 50 mg do sólido magnético $\text{FFSiNH}_2\text{Rh}^{3+}$ e uma pequena barra magnética de aproximadamente 1 cm de comprimento 0,4 cm de espessura. O reator de vidro foi pressurizado a 6 atm de H_2 e essa pressão foi mantida constante ao longo da reação com o auxílio de um regulador de pressão acoplado ao reservatório de aço pressurizado com H_2 a, aproximadamente, 30 atm, que alimentava o sistema constantemente. O reator de vidro foi imerso em um banho de óleo de silicone a 75 °C. A mistura foi agitada magneticamente, e a formação das nanopartículas metálicas de Rh^0 foi acompanhada pela queda de pressão no reator de aço proveniente da hidrogenação do cicloexeno catalisada pelas NPMs de ródio estabilizadas no sólido magnético. Esse acompanhamento de queda de pressão de H_2 foi realizado através de um transdutor de pressão acoplado à interface conversora Novus Field Logger ligado a um computador. Os dados de pressão x tempo foram coletados utilizando-se o software FieldChart Novus que foram salvos como um arquivo do tipo dat e então exportados para o Origin 7.0 para a obtenção das curvas de hidrogenação.

A figura 13 ilustra o sistema utilizado na redução do Rh^{3+} e nas reações de hidrogenação. Após cessado o consumo de gás H_2 , indicando o término da reação de hidrogenação, o sólido foi separado magneticamente, seco em bomba de vácuo e identificado como $\text{FFSiNH}_2\text{Rh}^0$.

Figura 13. Sistema utilizado nas reações de hidrogenação.

3.2.2. Caracterização do catalisador nanopartículado de $\text{Rh}(0)$

Após a etapa envolvendo todos os procedimentos de síntese do catalisador magnético decorado com nanopartículas de $\text{Rh}(0)$, o sólido foi submetido a uma série de caracterizações que forneceram um perfil físico e químico completo dos núcleos magnéticos, da camada de sílica e das nanopartículas metálicas de ródio.

3.2.2.1. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As análises de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) permitiram uma caracterização morfológica completa do suporte e do catalisador sintetizado. As análises foram realizadas em um equipamento Philips CM 200 (operando com uma voltagem de aceleração de 200 kV) no Instituto de Física da Universidade de São Paulo. Análises por Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (MET-AR) e Espectroscopia Dispersiva em Energia de Raios-X (EDS) foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS, Campinas – SP) em um microscópio JEOL JEM-3010 ARP, operando a uma voltagem de 300 kV.

As amostras foram preparadas pela dispersão de uma pequena quantidade do sólido a ser analisado em um tubo de microcentrífuga (1,5 mL de capacidade), contendo aproximadamente 1 mL de água destilada. A solução foi sonicada por alguns segundos em um aparelho de ultrassom Branson-2200 e sua inserção em uma grade de cobre revestida com carbono (Ted Pella, Inc.) foi realizada pelo depósito de uma gota da solução com o auxílio de uma pipeta descartável do tipo Pasteur. A grade contendo a amostra foi seca por 24 horas e em seguida submetida à análise.

O tamanho médio das nanopartículas foi estimado através da medida de duas dimensões de 500 nanopartículas com o auxílio do programa Image Tool for

Windows 3.0®. O histograma de distribuição de tamanho foi feito, após tratamento estatístico dos dados, usando o programa Origin 7.0®.

3.2.2.2. Medidas de propriedades magnéticas

Os experimentos de medidas magnéticas foram realizados usando um dispositivo (SQUID) da Quantum Design no Instituto de Física da Universidade de São Paulo. O campo magnético aplicado variou entre -70 a 70 kOe com temperaturas variando de 5 a 300 K. Nos experimentos de zero-field cooled (ZFC), a amostra foi, primeiramente, resfriada a 5 K sob campo magnético nulo e os dados foram coletados com o aquecimento da amostra até 300 K. No processo de Field cooled (FC), os dados foram coletados em função do resfriamento da amostra (aquecida a 300 K) até 5 K sob um campo magnético aplicado.

3.2.2.3. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios-X

A análise química superficial foi realizada por espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios X (XPS) no Instituto de Física da Universidade Estadual de Campinas. Os espectros de XPS foram obtidos com um analisador esférico VSW HA-100 usando um anodo de alumínio (linha $AlK\alpha$, $h\nu = 1486,6$ eV) como fonte de raios X. Os espectros de alta resolução foram medidos com energia de passagem igual a 44 eV. As amostras em pó foram fixadas a um porta amostra de aço com

uma fita dupla face e então analisadas. Para corrigir os efeitos de carga os espectros foram ajustados para que a energia de ligação do C 1s fosse 284,6 eV. Os ajustes de curva foram realizados utilizando-se uma função Gaussiana e o “background” do tipo Shirley foi subtraído dos dados.

3.2.2.4. Determinação fotométrica da concentração de aminas primárias

Os grupos amina presentes na superfície do suporte magnético foram quantificados pelo método da ninidrina (**Trilla et al., 2008**). O método baseia-se na reação dos grupos NH_2 de aminas com a molécula da ninidrina, formando uma imina que possui cor violeta intensa com absorção característica no visível ($\lambda_{\text{máx.}} = 565 \text{ nm}$). A quantificação se dá pela construção de uma curva de calibração com um padrão. Para a execução da curva de calibração, 1 mL de solução de ninidrina em etanol (0,5 g de ninidrina), 5 mL de solução tampão de fosfato de sódio ($\text{pH} = 6,4$) e 450 μL de APTES foram adicionados a um béquer de 25 mL. A solução foi mantida sob agitação a 100°C por uma hora. Decorrido esse tempo, a amostra foi esfriada a temperatura ambiente. A partir dessa solução, foram preparadas soluções com concentração de 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 e 1,0 mg. mL^{-1} de APTES. Para cada concentração, foi feita a leitura de absorbância em 565 nm e a partir desses dados foi construída uma curva padrão. Para a medida de concentração de aminas no suporte magnético, reagiu-se 50 mg das nanopartículas amino-funcionalizadas com

ninidrina e procedeu-se, então, a leitura de absorbância da solução resultante em 565 nm. Com a curva de calibração e o valor de absorbância da solução, foi possível determinar a concentração de aminas livres no suporte.

3.2.2.5. Curvas termogravimétricas (TGA)

As curvas termogravimétricas (TG) foram obtidas em um equipamento TGA- 50 (Shimadzu) na central analítica do IQ-USP no intervalo de temperatura entre 25-700 °C. Uma amostra de 5 mg foi inserida em um cadinho de platina sob atmosfera de N₂ (50 mL. min⁻¹) e submetida à análise a uma taxa de aquecimento de 10 °C por minuto.

3.2.2.6. Análise elementar de carbono, nitrogênio e hidrogênio

A análise elementar de C, N e H dos materiais sintetizados foi realizada pela Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo, em um ELEMENTAR ANALYZER CHN modelo 2400 da Perkin Elmer, que permitiu a determinação de percentagens de carbono, nitrogênio e hidrogênio, com erro absoluto entre 0,3 e 0,5.

3.2.2.7. Determinação da área superficial pelo método Brunauer-Emmet-Teller (BET)

A área superficial da magnetita e do sólido magnético revestido por sílica foi obtida no Laboratório de Materiais e Combustíveis do Instituto de Química da Universidade de Brasília 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 essa análise foi utilizado o equipamento Quantachrome, modelo Nova 2200 e o gás utilizado foi o N₂.

3.2.2.8. Espectroscopia no ultravioleta-visível

As medidas espectrofotométricas foram realizadas usando um espectrofotômetro UV-VIS UV-1700 PharmaSpec Shimadzu. As medidas foram realizadas em uma cubeta de Quartzo com 1 cm de caminho óptico.

3.2.2.9. Espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-AES)

A técnica de espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-AES) foi utilizada na quantificação do metal (Rh), silício e ferro no suporte catalítico. A técnica também serviu para avaliar a existência e concentração dos

elementos constituintes do catalisador lixiviados nos produtos das reações estudadas.

O equipamento utilizado foi um espectrômetro de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente da marca Spectro modelo Genesis SOP da Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo.

3.2.2.10. Cromatografia gasosa (CG)

Os produtos das reações catalisadas foram caracterizados na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo, em um equipamento Shimadzu CG-MS 17 A equipado com uma coluna capilar de 30 metros utilizando o polímero orgânico dimetilpolisiloxano como fase estacionária.

Os parâmetros utilizados para análise dos produtos das reações de hidrogenação de arenos e olefinas foram os seguintes: temperatura inicial: 40 °C, tempo inicial: 5 min, rampa de aquecimento: 10 °C . min⁻¹, temperatura final: 250 °C, tempo final: 5 min, temperatura do injetor e do detector: 250 °C, volume de injeção 2 µL.

3.2.2.11. Difração de Raios- X

As nanopartículas de magnetita revestidas com ácido oléico foram caracterizadas por Difração de Raios X (DRX) no Instituto de Física da Universidade de São Paulo. Para essa análise, as nanopartículas foram isoladas na forma de um pó fino e colocadas em um porta amostra. Os experimentos de DRX foram realizados em um difratômetro URD-6 Carl Zeiss equipado com um cristal de grafite curvado com radiação de Cu K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Os dados de difração foram coletados em temperatura ambiente com faixa de varredura entre 10^0 e 100^0 .

3.2.2.12. Espectroscopia vibracional no infravermelho (IV)

Os espectros no infravermelho (IV) foram obtidos através de um equipamento Bomen MB 100 (Central Analítica – IQ/USP), em pastilhas de KBr, com resolução: 4 cm^{-1} , 64 varreduras.

3.2.3. Testes catalíticos

3.2.3.1. Hidrogenação de olefinas e arenos

Os testes catalítico foram realizados em um reator de vidro modificado do tipo Fischer Porter, apresentado na Figura 14. Para cada reação, a quantidade desejada de substrato e catalisador ($\text{FFSiNH}_2\text{Rh}^0$) foram adicionadas ao reator de vidro,

contendo uma barra magnética de 1,5 cm de comprimento e 0,4 cm de espessura que foi submetido a temperatura e pressão (H_2) desejadas.

Figura 14. Reator utilizado nas reações de hidrogenação.

As reações foram acompanhadas pelo consumo de H_2 conforme detalhado em 3.2.1.6. Após o término da reação, que foi estipulado como sendo o momento em que houve interrupção na queda de pressão de H_2 , o reator foi resfriado em condições ambientes e o catalisador foi, então, separado magneticamente. A fase líquida foi retirada utilizando-se uma seringa e as conversões foram calculadas por CG e CG-MS.

Nos estudos de reutilização do catalisador, após o término de cada reação a fase orgânica líquida foi coletada e armazenada em um frasco de vidro. A massa total obtida pelas porções orgânicas isoladas de cada reação foi levada a análise de ICP-AES para detectar os elementos lixiviados oriundos do sólido magnético.

3.2.3.2. Hidrogenação de compostos poliaromáticos

O substrato modelo usado na hidrogenação de compostos poliaromáticos foi o antraceno, que possui três anéis benzênicos ligados simetricamente (Figura 15).

Figura 15. Estrutura do Antraceno.

Para as reações de hidrogenação de antraceno, 5 mg do catalisador ($\text{FFSiNH}_2\text{Rh}^0$) e a quantidade desejada do substrato, dissolvido em 1 mL de cicloexano, foram levados a um reator de vidro modificado do tipo Fischer-Porter contendo uma barra magnética de 1,5 cm de comprimento e 0,4 cm de espessura. O reator foi pressurizado a 6 atm de H_2 , e submetido a 75 °C de temperatura sob agitação

magnética. Para essa reação, o reator não foi mantido conectado ao reservatório de H_2 , assim a pressão de H_2 não foi mantida constante. O tempo de reação foi fixado em 24 horas. Ao término do tempo reacional estipulado, a fase líquida foi isolada magneticamente e levada para análise por CG-MS.

Estudos também foram realizados em baixas concentrações de antraceno, em diferentes pressões e temperaturas empregando uma solução de antraceno em cicloexano com concentração de 15 mg.L^{-1} (aproximadamente 20 ppm). Para cada reação, 5 mL da solução de antraceno em cicloexano foi adicionada ao reator contendo 5 mg do catalisador $\text{FFSiNH}_2\text{Rh}^0$ e uma barra magnética. O tempo foi fixado em 15 minutos, o catalisador isolado magneticamente e a conversão do produto isolado magneticamente foi aferida pela queda na absorbância do pico característico do substrato em 376 nm. Com a medida de absorbância de diferentes soluções diluídas de concentração conhecida de antraceno em cicloexano pode-se construir uma curva padrão que foi utilizada para determinar a concentração de antraceno em cada produto reacional isolado durante o experimento.

Em outro experimento, para avaliar a tolerância do catalisador à presença de água, foi adicionado 0,2 mL de água a 1 mL de cicloexano contendo 0,34 mg de antraceno. A solução obtida foi levada ao reator de vidro, sob agitação, e submetida a 6 atm de pressão de H_2 e 75°C de temperatura. O tempo reacional foi fixado em 24 horas e a conversão de antraceno às espécies hidrogenadas acompanhada por CG-MS.

3.3. Resultados e Discussão

3.3.1. Síntese do suporte magnético

3.3.1.1. Síntese e caracterização dos núcleos de magnetita

As nanopartículas magnéticas de magnetita (Fe_3O_4) foram sintetizadas através do método de co-precipitação em meio básico e estabilizadas em cicloexano por tratamento posterior com ácido oléico. A solução resultante apresenta propriedades de um ferrofluido. Uma amostra sólida de magnetita estabilizada com ácido oléico (FF) apresenta a concentração percentual mássica de hidrogênio e carbono de 1,5 e 10,5%, respectivamente. Assumindo que toda a fonte de carbono e hidrogênio presente no óxido de ferro é oriunda exclusivamente do ácido oléico presente na superfície do material pôde-se determinar o percentual mássico de ácido oléico na amostra como sendo igual a 13,8%.

As curvas termogravimétricas (TG) de uma amostra de magnetita antes e após o tratamento com ácido oléico e do ácido oléico puro são apresentadas na Figura 16 . A primeira observação que pode ser feita é o deslocamento da decomposição do ácido oléico para uma maior temperatura quando o mesmo está ligado aos núcleos magnético na amostra FF (curvas b e c). Esse deslocamento pode ser associado a uma forte interação entre o ácido oléico e a magnetita. A perda de massa de 13,5% estimada pela curva termogravimétrica (TG) está em boa concordância com o valor

de 13,8% para a massa de ácido oléico presente na amostra FF obtido pelos resultados de CHN.

Figura 16. Curvas TGA obtidas a $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ das amostras de ácido oléico, magnetita e magnetita revestida com ácido oléico (FF).

Os espectros de infravermelho da magnetita estabilizada com ácido oléico (FF) e da magnetita sem tratamento são mostrados na Figura 17. As duas bandas de absorção próximas a 600 cm^{-1} (586 e 634 cm^{-1}) presentes nas duas amostras são características da ligação Fe – O da magnetita. A banda larga em 3400 cm^{-1} e os picos em 1650 e 1400 cm^{-1} podem ser atribuídos a traços de água presentes nas pastilhas de brometo de potássio e aos estiramentos carboxilatos (Klokkenburg et al., 2006).

Figura 17. Espectro vibracional no infravermelho do óxido de ferro sem tratamento (magnetita) e revestido com ácido oleico (FF).

O espectro exhibe a presença de duas bandas em 2922 e 2852 cm^{-1} que estão muito próximas dos estiramentos assimétricos e simétricos do grupo CH_2 característicos do ácido oléico (2924 e 2854 cm^{-1}). Esse pequeno deslocamento para uma frequência menor é previsto para nanopartículas de magnetita estabilizadas com ácido oléico e pode ser um forte indicativo de que as cadeias hidrocarbônicas estão confinadas ao redor das NPMs estão em um arranjo cristalino similar a um empacotamento fechado (Nakamoto, 1997; Zhanga et al., 2006).

A Figura 18 mostra o difratograma de Raios X (DRX) da amostra FF. Os picos experimentais em destaques no difratograma são $2\theta = 30,0$; $35,4$; $43,3$; $53,4$; $56,9$; $62,5$; $70,9$ e $74,0$. De acordo com a ficha cristalográfica ICSD# 084098, as reflexões de Bragg presentes no difratograma são característicos de magnetita (Fe_3O_4) em um sistema cúbico de face centrada. A figura 18 mostra, também, a atribuição dos picos encontrados aos respectivos planos hkl da magnetita.

Figura 18. Difratograma de Raios-X do material FF.

A análise de XPS revela a presença de C, O e Fe conforme esperado para o óxido de ferro revestido pelo ácido oleico. A figura 19 mostra os picos $2p_{1/2}$ e $2p_{3/2}$ do Fe

para a amostra. De acordo com a literatura, o espectro da magnetita é muito parecido com o da maguemitita (Fe_2O_3), e uma diferenciação apenas pela energia dos picos é muito difícil. Porém duas características importantes no espectro abaixo sugerem a presença de magnetita (Lu et al., 2005; Gao et al., 1996); a primeira é a presença de picos consideravelmente largos, comparado com o espectro da maguemitita, que são característicos de Fe_3O_4 e podem ser explicados pela presença de cátions bivalentes e trivalentes de Fe. A segunda característica importante é a ausência de picos satélites relativamente largos encontrados entre os picos de Fe $2p_{1/2}$ e $2p_{3/2}$ para a maguemitita, ausentes nesta amostra.

Figura 19. Análise de XPS do material FF.

A figura 20 exibe a imagem de microscopia eletrônica de transmissão das nanopartículas de magnetita recobertas por ácido oléico. Pela medida do tamanho

de 600 nanopartículas obteve-se o histograma de distribuição de tamanhos que se ajusta a uma função lognormal (figura 20b).

Figura 20. (a) Microscopia eletrônica de transmissão das nanopartículas de magnetita revestidas com ácido oléico e (b).histograma das NPMs mostrando a distribuição de tamanho

O tamanho médio resultante dessa contagem foi de 10 nm com desvio $\alpha=0.36$. Conforme mostrado na figura 20, a estabilização com o ácido oléico permitiu a obtenção de partículas de boa dispersão com baixa formação de aglomerados.

Os valores de área superficial encontrados para magnetita e da magnetita estabilizada com ácido oléico foi de $119 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ e $10.4 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, respectivamente. A

queda acentuada na área superficial da magnetita pode ser atribuída a modificação química de sua superfície pelos grupos oleatos modificadores. Essa redução na área superficial pela presença de matéria orgânica em suportes catalíticos está condizente com a literatura (Park e Komarneni, 1998).

3.3.1.2. Síntese e caracterização dos núcleos magnéticos revestidos com sílica.

Os núcleos magnéticos (FF) foram revestidos por sílica por uma microemulsão reversa utilizando-se IGEPAL como surfactante e ciclohexano como fase oleica. O material obtido, idealizado como uma estrutura core-shell, teve sua superfície modificada por um organosilano contendo um grupo propilamino em sua estrutura. A massa do sólido obtida foi igual a 4,5g.

O sólido magnético revestido com sílica (FFSi) e o funcionalizado com grupos aminos (FFSiNH₂) foram, então, caracterizados por uma série de técnicas que elucidaram a composição química, morfologia e propriedades magnéticas desses materiais.

Os espectros vibracionais exibidos na figura 21 mostram a presença de bandas de absorção em 1080 cm⁻¹ (estiramento O-Si-), 950 cm⁻¹ (estiramento Si-OH), 801 cm⁻¹ (

flexão --O-Si-O^{-1}) e 463 cm^{-1} (flexão Si-O^{-1}) que são característicos da sílica (**Lopez et al., 1992**).

As bandas características de estiramentos assimétricos e simétricos da ligação NH_2 e RNH_2 deveriam ser encontradas na região próxima a 3400 cm^{-1} para o material FFSiNH_2 . Porém nessa mesma região está presente uma banda larga referente aos modos de estiramento O-H da sílica para os dois sólidos (FFSi e FFSiNH_2), o que dificulta a atribuição das bandas de estiramento dos grupos NH_2 para o material funcionalizado (**Woo et al., 2005**). O mesmo acontece para a banda esperada em 1051 cm^{-1} característica do estiramento vibracional da ligação C-N (**Ma et al., 2006**) que não pode ser identificada pela presença de uma banda característica de sílica em 1081 cm^{-1} . A banda na região 1636 cm^{-1} pode ser atribuída ao resíduo de água no material.

Figura 21. Espectro vibracional no infravermelho do suporte catalítico antes (FFSi) e após a funcionalização com grupos aminos (FFSiNH₂).

Os resultados de análise elementar de carbono, nitrogênio e hidrogênio para o suporte funcionalizado e não funcionalizado são dados na tabela 1.

Tabela 1. Análise elementar para os sólidos FFSi e FFSiNH₂

Elementos	Percentual em massa (%)	
	FFSi	FFSiNH ₂
Carbono	2,04	2,12
Nitrogênio	0,02	0,04
Hidrogênio	1,28	1,46

O percentual mássico encontrado para os elementos H, C e N nos dois materiais são muito próximos. Nenhuma conclusão razoável pode ser feita sobre a diferença nos percentuais de N nos dois sólidos, já que os valores encontrados estão na faixa do limite de detecção da técnica e podem então ser negligenciáveis (erro absoluto 0,5).

A estratégia utilizada para quantificação de grupos NH_2 foi a de reagir os grupos amino presentes no suporte com a ninidrina, e utilizar o composto cromóforo (2,2'-iminobis(2H-indeno-1,3-diona), que possui uma banda característica em 565 nm, para calcular o % de grupos NH_2 no sólido modificado com APTES. A reação entre a amina imobilizada e a ninidrina é esquematizada na figura 22.

Figura 22. Esquema da reação da ninidrina com os grupos NH_2 - do suporte magnético.

O concentração encontrada de NH_2 no suporte foi de $2,5 \text{ mmol.g}^{-1}$. Esse valor equivale a um percentual mássico de nitrogênio igual a 3 %.

A figura 23 exibe a imagem de microscopia eletrônica de transmissão (MET) das nanopartículas de magnetita revestidas por sílica. A imagem mostra o completo revestimento dos núcleos magnéticos (maior contraste) por uma camada de sílica (menor contraste) com boa dispersão e baixa formação de aglomerados. Pela medida do diâmetro de 300 esferas obteve-se o histograma de distribuição de tamanhos que se ajusta a uma função Gaussiana (figura 23b). O tamanho médio obtido foi de $66 \text{ nm} \pm 9 \text{ m}$.

A análise de Espectroscopia Dispersiva em Energia de Raios-X (EDS) da região ocupada pelas partículas revela a presença de silício e ferro conforme esperado pela composição da sílica e da magnetita. A presença de cobre no espectro é esperada já esse metal é constituinte do porta amostra utilizado na análise. A figura 24 mostra algumas partículas isoladas em uma maior ampliação em que fica ainda mais claro a presença de núcleos com maior contraste recobertos por um material menos denso e de menor contraste na imagem. Pela análise de EDS da região central e periférica, de uma dessas partículas pode-se notar que o ferro é encontrado apenas no núcleo enquanto que o silício ocupa a periferia. Essa observação está de acordo com a estrutura do suporte magnético idealizado que previa um material do tipo “core-shell” constituído por núcleos magnéticos de Fe_3O_4 revestidos uniformemente por sílica.

Figura 23. (a) Microscopia eletrônica de transmissão do material FFSi e (b) histograma de distribuição de partículas.

Figura 24. EDS da camada de sílica (A) e dos núcleos magnéticos (B) e microscopia eletrônica de transmissão do material FFSi (C).

A análise de XPS confirma a presença de Si e O conforme esperado para os materiais FFSi e FFSiNH₂. Além disso no espectro do material FFSiNH₂ podem ser encontrados dois picos característicos de N 1s que são mostrados na Figura 25. O pico de menor energia (399,4 eV) é característico da ligação C-NH₂ e confirma a funcionalização do sólido FFSi com o aminopropiltri-etoxisilano. O pico de maior energia (402,4 eV) é característico de C-NH₃⁺ e sugere um equilíbrio entre as espécies NH₂ e NH₃⁺ na superfície do sólido (Roth et al., 2006).

Figura 25. XPS do material FFSiNH₂ da região do N1s.

O suporte catalítico FFSiNH₂ exibiu propriedades magnéticas excelentes. A figura 26 mostra a curva de magnetização em função do campo magnético aplicado. A primeira característica relevante é o baixo campo coercivo, aproximadamente 2 Oe, do suporte em temperatura ambiente (300 K), conforme mostrado no detalhe da figura 26.

Além disso, o suporte apresenta um alto valor de magnetização de saturação (Ms) em temperatura ambiente. Considerando que o suporte contém 9 % em massa de

Fe_3O_4 , conforme determinado por ICP-AES, o valor encontrado de M_s foi $69 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$ de Fe_3O_4 em 70 kOe. Esse valor é consideravelmente menor do que o esperado de $92 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$ para a magnetita “bulk” (Cullity, 1972) e pode ser atribuído à desordem superficial ou ao fenômeno de “spin canting” na superfície das partículas (Gao et al., 2005; Wang et al., 2007).

Figura 26. Curva de magnetização em função do campo aplicado para o material FFSiNH₂.

O comportamento superparamagnético pode ser evidenciado pela ausência de histerese na curva de $M \times H$ acima da temperatura de bloqueio (T_b) e pelo máximo

obtido nas curvas de ZFC (zero Field cooled) próximo a temperatura de bloqueio (~ 150 K) em 50 Oe (Figura 27). Além disso, o deslocamento da T_B para um valor abaixo de 80 K quando o campo é aumentado (0,5 kOe) confirma uma característica comumente observada em sistemas superparamagnéticos (**Fonseca et al., 2005**).

Figura 27. Curva de ZFC para o material FFSiNH₂.

As análises de área superficial dos suportes FFSi e FFSiNH₂, determinadas pelo método BET, foram 69 e 67 m².g⁻¹, respectivamente. Os valores encontrados são significativamente maiores do que aquele encontrado para a magnetita revestida

pelo ácido oleico ($10,4 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$). Outro ponto relevante é que a funcionalização do sólido não causa uma diminuição significativa da área superficial. Esse resultado é um ponto favorável e sugere que a inserção dos grupos propilamínicos no suporte não causa uma mudança morfológica significativa do material.

3.3.2. Síntese e caracterização do catalisador magneticamente recuperável de ródio

O processo utilizado para a imobilização do precursor metálico das nanopartículas de ródio foi uma impregnação modificada que constituiu em fazer uma captura dos íons Rh^{3+} de uma solução aquosa de RhCl_3 utilizando os grupos NH_2 presentes no suporte como grupos coordenantes dos íons Rh^{3+} . O objetivo da utilização dessa metodologia era o de favorecer uma distribuição homogênea dos íons metálicos na superfície do catalisador e minimizar a formação de aglomerados após a redução do metal. Para isso, o material FFSiNH_2 foi adicionado a 10 mL de uma solução $0,21 \text{ g.L}^{-1}$ de cloreto de ródio(III) e agitado magneticamente por 2 horas a temperatura ambiente. O sólido isolado com o auxílio de um ímã foi seco em estufa por 3 horas a 100°C . A quantidade de metal no sólido, determinada por ICP-AES, foi de 1,55% de Rh em massa. Quando o mesmo protocolo descrito acima para a captura de Rh^{3+} foi utilizado para o sólido magnético não-funcionalizado (FFSi) a quantidade de metal imobilizada foi de apenas 0,14%.

Em seguida o sólido foi submetido à redução ($\text{Rh}^{3+} \rightarrow \text{Rh}^0$) no sistema esquematizado na Figura 13. A redução do metal, na presença de H_2 (6 atm) e temperatura ($75\text{ }^\circ\text{C}$), leva a hidrogenação do substrato presente no reator (cicloexeno) causando uma queda de pressão no reservatório de hidrogênio pressurizado que está conectado ao reator principal. O consumo de gás no curso da reação é acompanhado pela interface ligada a um computador.

Uma curva típica de consumo de hidrogênio ao longo de uma reação que contempla a formação das nanopartículas de Rh (redução do metal) e a reação de hidrogenação do substrato cicloexeno, como consequência da redução dos íons Rh^{3+} , é mostrada na figura 28. Pode-se observar que nenhuma queda de pressão é observada antes de 12 minutos. Esse é o tempo necessário para a formação das nanopartículas de $\text{Rh}(0)$ que são ativas na hidrogenação do substrato alvo. Percorrido os 12 minutos necessários para a redução metálica e formação da espécie ativa na reação, a pressão começa a cair variando de 22,0 atm a 19,5 atm. A queda de pressão observada (2,5 atm) é referente ao hidrogênio consumido na hidrogenação do cicloexeno a cicloexano, e acontece em um tempo aproximado de 20 minutos. Após o tempo reacional houve uma estabilização na queda de pressão e o reator pode ser despressurizado e o sólido isolado magneticamente. O catalisador foi seco em pressão reduzida identificado como $\text{FFSiNH}_2\text{Rh}^0$ e caracterizado por técnicas que forneceram sua descrição química e morfológica.

Figura 28. Curva correspondente à redução do cicloexeno pelo material $\text{FFSiNH}_2\text{Rh}^0$.

O espectro de XPS de baixa resolução da amostra $\text{FFSiNH}_2\text{Rh}^0$ (Figura 29) revela a presença de N, O, Si, C e Rh. A presença de picos associados ao N 1s e C 1s reforçam o sucesso na funcionalização superficial do sólido com o 3-aminopropiltreóxido de silano. A presença das demais espécies (Si, Rh e O) está de acordo com a constituição esperada do sólido. É importante ressaltar a ausência de íons cloretos no material que confirma que as etapas de lavagens utilizadas foram eficientes para a remoção desses íons. A ausência dessas espécies é muito importante para a fabricação de um catalisador adequado, já que esses íons podem causar o envenenamento da fase catalítica ativa em muitas reações (Zanella et al., 2002; Nur et al., 2009).

Outro ponto de destaque nos resultados da análise é a ausência de Ferro na superfície do material. Esse é um forte indicativo que toda a magnetita foi revestida pela sílica durante a microemulsão e não existem espécies particuladas de Fe_3O_4 isoladas no sólido.

Figura 29. XPS do material $\text{FFSiNH}_2\text{Rh}^0$.

Na Figura 30 é mostrado o espectro do subnível 3d do ródio no material $\text{FFSiNH}_2\text{Rh}^0$ onde, pela sua deconvolução, podem ser observadas duas contribuições distintas de energia que correspondem a duas espécies de ródio. A baixa energia de ligação ($3d_{3/2}$ em 311,5 eV e $3d_{5/2}$ em 306,8 eV) é consistente com $\text{Rh}(0)$ (Wai, 2005; Ye at al., 2004) enquanto que a maior energia ($3d_{3/2}$ em 313,4 eV e $3d_{5/2}$ em 308,7 eV) está de acordo com aquelas encontradas para espécies oxidadas do tipo Rh^{3+} .

Figura 30. Espectro do subnível 3d do Rh do material $\text{FFSiNH}_2\text{Rh}^0$.

O espectro mostrado na Figura 31 mostra a deconvolução do pico 1s do oxigênio na amostra que caracteriza a presença de duas energias de O 1s distintas. O pico mais intenso em 532,7 eV, em conjunto com a energia encontrada para o Si em 104,5 eV, caracteriza a presença de SiO_2 (Barr et al., 1978; Peuckert et al., 1984; Mevellec

et al., 2006). Já o pico de menor intensidade em 530,3 eV é característico de óxido cristalino e em conjunto com a presença do pico 3d5/2 de Rh^{3+} em 308,6 eV sugere a presença de Rh_2O_3 na amostra (**Tolia et al., 1994; Peuckert, 1984**). Essa parcial oxidação da superfície metálica de Rh ocorreu provavelmente durante a preparação e manuseio da mostra pela exposição ao oxigênio atmosférico.

Figura 31. Deconvolução do pico 1s do oxigênio do material $\text{FFSiNH}_2\text{Rh}^0$.

A imagem de MET (Figura 32) do material $\text{FFSiNH}_2\text{Rh}^0$ revela uma morfologia geral muito similar à obtida pela análise do sólido FFSi , porém o suporte está decorado com um novo tipo de nanopartícula com contraste semelhante aos núcleos magnéticos distribuídos em toda a esfera de sílica circundante.

Figura 32. Imagem de MET do material $\text{FFSiNH}_2\text{Rh}^0$.

A análise em alta resolução de uma das esferas do material $\text{FFSiNH}_2\text{Rh}^0$ (Figura 33) mostra que as partículas metálicas decorando a superfície do suporte catalítico possuem tamanho variando de 3 a 5 nm. A análise de Espectroscopia Dispersiva em Energia de Raios-X (EDS) da região delimitada pelo retângulo branco, circundando uma das novas partículas metálicas presentes no material $\text{FFSiNH}_2\text{Rh}^0$, revela que essas partículas são constituídas majoritariamente de ródio. O cobre encontrado no espectro é referente ao porta amostra utilizado.

Figura 33. Análise de MET-AR e EDS do material $\text{FFSiNH}_2\text{Rh}^0$.

Pela imagem de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (MET-AR) de uma partícula de ródio (Figura 34 foi possível obter, através do programa Gatan, a transformada de Fourier e calcular um espaçamento de rede de 2,26 Å, que corresponde à distância interplanar (1 1 1) de $\text{Rh}(0)$, com erro menor de 5%, para esse metal em um sistema cristalino cúbico (**Ficha cristalográfica # 870714**). O resultado encontrado, apesar de ser isolado para uma partícula, corrobora com os resultados de XPS encontrados que identificam a presença de $\text{Rh}(0)$ no material $\text{FFSiNH}_2\text{Rh}^0$.

Figura 34. Imagem de MET-AR de uma partícula de ródio isolada.

As propriedades magnéticas do catalisador ($\text{FFSiNH}_2\text{Rh}^0$) mostraram que a presença da espécie diamagnética $\text{Rh}(0)$ não alterou as propriedades superparamagnéticas e o novo catalisador de $\text{Rh}(0)$ apresentou ausência de histerese em 300K. O valor da magnetização de saturação encontrado para o material $\text{FFSiNH}_2\text{Rh}^0$ foi de $6,1 \text{ emu.g}^{-1}$ e permitiu que o sólido fosse facilmente separado de um meio líquido com o auxílio de um ímã permanente.

3.3.3. Hidrogenação de alquenos

O catalisador $\text{FFSiNH}_2\text{Rh}^0$ foi inicialmente testado na hidrogenação de alquenos. Essa classe de reação foi escolhida devido ao grande interesse pelos produtos saturados na indústria fina. Em destaque, encontra-se a hidrogenação de benzeno a cicloexano que é um produto de grande interesse comercial usado como solvente

apolar na indústria química e também como matéria-prima na produção do ácido adípico. Todas as reações de hidrogenação foram executadas em um reator modificado de vidro do tipo Fischer-Porter que é ilustrado na Figura 14.

O primeiro substrato escolhido para avaliar a atividade catalítica do sólido $\text{FFSiNH}_2\text{Rh}^0$ foi o cicloexeno. As condições reacionais utilizadas inicialmente foram 75 °C de temperatura, 6 atm de pressão interna no reator de H_2 , 15,0 mmol de substrato e 10,0 mg de $\text{FFSiNH}_2\text{Rh}^0$ (0,0015 mmol de Rh). A reação de hidrogenação foi acompanhada pela queda de pressão de H_2 monitorada por uma interface conectada a um computador. Após 15 minutos cessou o consumo de H_2 , indicando o término da reação. A figura 35 exibe o percentual de substrato presente no reator em função do tempo de reação calculado pela queda registrada de pressão de H_2 no reator. Para o cálculo de percentual de substrato presente no reator foi usada a seguinte fórmula $\% \text{ Substrato presente} = 100(\text{Pi} - \text{Pf}).(\Delta\text{P})^{-1}$, onde Pi é a pressão no tempo em que se deseja saber o percentual de substrato presente, Pf é a pressão final após o término da reação e ΔP é a variação total de pressão no sistema reacional após o término da reação. Para a hidrogenação do cicloexeno, o valor de ΔP encontrado foi de 2,4 atm e a pressão final (Pf) 13,1 atm. A partir desses dados, foi possível obter a curva de percentual de substrato presente no sistema (Figura 35), levando em consideração que no tempo final da reação todo substrato havia sido convertido em produto (conforme confirmado por CG).

Figura 35. Percentual de substrato presente na fase líquida em função do tempo reacional.

Depois de cessada a queda de pressão, o reator foi resfriado e a pressão de H_2 aliviada. O catalisador pôde ser separado magneticamente e o produto líquido levado para a análise por CG-MS, que confirmou uma conversão de substrato em produto de 100%. A figura 36 mostra o esquema de separação magnética utilizado para o isolamento do catalisador. Inicialmente, o sólido encontra-se disperso na fase líquida que contém o substrato (cicloexeno). Após o término da reação, um ímã é colocado na parede do reator, o que causa a separação total do catalisador da fase líquida que contém o produto (cicloexano). Conforme pode ser observado na figura 36, a fase líquida separada do sólido catalítico é incolor e, visualmente, não parece conter nenhuma espécie lixiviada do catalisador.

Figura 36. Separação magnética do catalisador.

A atividade máxima de uma mesma porção do catalisador $\text{FFSiNH}_2\text{Rh}^0$ foi testada através da reutilização do catalisador em sucessivas reações de hidrogenação do cicloexeno. A figura 37 mostra o número de reciclagens alcançadas utilizando 10 mg do catalisador e a frequência de rotação (FR) obtida para cada reação. Entre cada reuso, o catalisador foi separado magneticamente, o produto retirado com o auxílio de uma seringa e o sólido úmido seco em vácuo por 2 minutos. Em seguida, uma nova porção de substrato pôde ser adicionada e submetida à hidrogenação.

Figura 37. Reciclagem do catalisador em sucessivas reações de hidrogenação do cicloexeno- Condições: 10 mg de catalisador (0,0015 mmol Rh), 15 mmol de substrato, $P_{H_2} = 6$ atm, $T = 75$ °C; * FR = (mol de substrato). (mol de catalisador) $^{-1} \cdot h^{-1}$..

O número de rotação (NR) em cada reação foi de 10.000 mols de cicloexeno convertidos por mol de Rh, e o número total de mols de substrato convertido em produto por mol de catalisador (NRT), considerando as 17 reações, foi igual a 170.000. O tempo total obtido pela soma dos tempos individuais de cada reação de hidrogenação foi igual a 6 horas e 25 minutos. A razão entre o NRT e o tempo total fornece o número de mols de substratos convertido em produto por mol de catalisador por hora (FR) que, para o cicloexeno, foi igual a 26562 h^{-1} . A FR para cada reação individual é mostrada na Figura 38.

O produto total obtido durante as 17 reações foi submetido à análise cromatográfica (CG-MS) que revelou uma conversão total do substrato em cicloexano. No produto orgânico coletado, a contaminação por ródio foi desprezível, pois mesmo depois de 17 ciclos de reação a concentração de metal no produto é menor que 0,01 ppm. Este resultado indica ausência de lixiviação do metal, o que garante um processo catalítico rápido, eficaz e totalmente limpo. A análise de ICP-AES também revelou concentração negligenciável ($<0,01$ ppm) de Si e Fe no produto coletado.

A eficiência máxima catalítica do sólido também foi avaliada pela hidrogenação do benzeno a cicloexano. Para esse estudo 600 mg de solução de benzeno em cicloexano ($0,5 \text{ g. g}^{-1}$) e 50 mg de $\text{FFSiNH}_2\text{Rh}^0$ foram submetidos às condições reacionais de 6 atm de H_2 e 75°C . O NR para cada reação foi de 500. A figura 38 mostra o desempenho de uma mesma porção de catalisador em sucessivas reações de hidrogenação de benzeno.

Figura 38. Reciclagem do catalisador em sucessivas reações de hidrogenação do benzeno- Condições: 50 mg de catalisador (0,0075 mmol de Rh), 3,84 mmol de substrato, 300 mg de cicloexano, $P_{H_2} = 6$ atm, $T = 75^\circ C$; *FR = (mol de substrato). (mol de catalisador) $^{-1} \cdot h^{-1}$

O catalisador pôde ser utilizado por até 20 vezes, antes que desativasse com número total de rotação igual a 10.240 sem queda significativa de atividade, com frequência de rotação chegando até $1167 h^{-1}$. Os resultados de CG-MS dos produtos coletados confirma a conversão total de substrato em produto, e a análise da fase líquida por ICP-AES revelou quantidades negligenciáveis de Si ($<0,01$ ppm), Fe ($<0,01$ ppm) e Rh (0,50 ppm) no cicloexano obtido.

Os valores de FR obtidos durante os reusos do catalisador $FFSiNH_2Rh^0$ são proeminentes quando comparados com aqueles realizados com outros catalisadores de nanopartículas de Rh(0) (Fonseca et al., 2003; Pellegata et al., 2002). Por

exemplo, a FR encontrada para hidrogenação de benzeno utilizando líquidos iônicos como agentes estabilizadores das NPs de Rh(0) foi de 11 h^{-1} , sem a possibilidade de reciclagem do catalisador **(Fonseca et al., 2003)**. Em condições bifásicas líquidas utilizando NPs de Rh(0) estabilizadas por PVP (polivinilpirrolidona) em água, houve a possibilidade de reutilização do catalisador apenas uma vez, correspondendo a um número de rotação (NR) total igual a 3600 **(Pellegata et al., 2002)**.

Números maiores de frequência de rotação só foram encontrados para nanopartículas de Rh(0) utilizadas em condições severas de pressão (40 atm) que forneceram um número de rotação total igual a 20.000 em cinco reusos **(Mu et al., 2005)**. A literatura apresenta, também um estudo de NPs de Rh(0) suportadas em nanofibras com NR total igual a 100.000 **(Park et al., 2005)**, porém, como para a maioria dos suportes sólidos a separação foi dificultosa e a obtenção do produto não foi direta como a apresentada nesse trabalho.

Posteriormente, o sólido $\text{FFSiNH}_2\text{Rh}^0$ foi testado na hidrogenação de arenos substituídos. A tabela 2 exhibe os substratos estudados, produtos correspondentes formados e os resultados catalíticos obtidos nos estudos desses substratos.

Tabela 2. Hidrogenação de alquenos com o catalisador $\text{FFSiNH}_2\text{Rh}^0$

Entrada	Substrato	Produto	t (h)	FR (h^{-1})	% Conversão ^a
1			1,3	917	100
2			1,6	750	100
3			4,7	255	100
4			0,23	5217	97
5			4,9	244	100
6			2,8	436	100
7			11,5	104	100
8			11,8	102	100
9			0,75	1600	99,7
10			0,42	2857	100
11			0,20	5000	100
12			0,29	4137	100
13			0,08	15000	100

Condições- Razão substrato/catalisador = 1200, T = 100 °C, P_{H_2} = 6 atm, ^a Conversão obtida por CG-MS,

O sólido foi capaz de hidrogenar todos os substratos com taxas de conversão de 100% para todos alquenos exceto para a redução do 1-propen 2-il benzeno ao cumeno e do estireno ao etilbenzeno (Entrada 4 e 9). Essa menor conversão observada é devido a hidrogenação competitiva do produto formado aos alcanos saturados.

Outra observação importante é que a presença de grupos estéricos substituintes afetou diretamente o tempo de reação na hidrogenação do anel benzênico. O impedimento estérico crescente pela presença do grupo alquil pôde ser observado na série: benzeno, tolueno, p-xileno, etilbenzeno e cumeno e causou um aumento considerável no tempo reacional seguido de um decréscimo na atividade catalítica, expressa na tabela pela frequência de rotação (FR).

Pela tabela pode-se notar também a maior atividade do catalisador na hidrogenação das duplas externas do que as duplas internas do anel. Para o estireno, por exemplo, nas condições estudadas o catalisador é capaz de hidrogenar a ligação dupla externa do radical propenil com FR de 5217 h^{-1} , porém a frequência de rotação obtida para a hidrogenação das duplas internas do etil benzeno foi de 765 h^{-1} (255×3). Essa diferença de atividade pode ser justificada pela alta estabilidade do anel benzênico proveniente dos efeitos de deslocalização eletrônica que diminui a reatividade desse substrato (Tofan, 2009).

3.3.4. Hidrogenação de compostos poliaromáticos

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) são considerados os componentes mais tóxicos do petróleo bruto e dos compostos derivados do petróleo devido as propriedades carcinogênicas e mutagênicas intrínsecas de seus metabólitos **(Keith e Telliard, 1979)**. Esses compostos também são produzidos em processos de combustão que incluem a queima parcial do carvão, madeira e outros combustíveis **(vanLoon, e Duffy, 2005)**. Devido ao caráter lipofílico predominante, os HPAs exibem persistência nos vários tipos de solos, especialmente, naqueles ricos em matéria orgânica. Na água os HPAs exibem baixa solubilidade, mas a presença de moléculas orgânicas fornece a esses compostos uma considerável mobilidade que potencializa os efeitos nocivos dessas substâncias ao ambiente **(Northcott, e Jones, Environ, 2001)**. A ocorrência, distribuição e os efeitos tóxicos dos HPAs à saúde humana têm motivado os pesquisadores a buscar rotas para reduzir a sua toxicidade. A biorremediação é uma abordagem que leva a uma redução natural dos contaminantes **(Bamforth e Singleton, 2005)**, porém o mecanismo proposto envolve a oxidação de um anel aromático seguida da quebra sistemática desse metabólito oxidado. O problema nesse tipo de tratamento é a maior solubilidade conferida a esses intermediários oxigenados e a maior toxicidade das formas oxidadas do que o próprio HPA. Nesse contexto, a oxidação catalítica constitui um caminho menos interessante para a diminuição da toxicidade dos HPAs, a não ser que a rota oxidativa leve à mineralização total do poliaromático.

A redução é considerada o método mais conveniente de se transformar HPAs em compostos menos tóxicos, já que os intermediários hidrogenados possuem menor toxicidade. Muitos sistemas catalíticos para a redução de HPAs podem ser encontrados na literatura **(Nelkenbaum et al., 2007; Schuth et al., 1998; Feder e Halpern, 1975; Fu et al., 1980; Pawlec et al., 2005; Zhang et al., 2007; Hivoshi et al., 2007; Casella et al., 2006)**. A maioria deles são eficientes apenas em alta pressão e temperatura e exigem, portanto, uma otimização sistemática do processo para que esse tipo de redução possa ocorrer em condições reacionais brandas **(Yuan e Marshall et al., 2007)**.

O desenvolvimento de catalisadores para a hidrogenação de HPAs com H_2 é extremamente benéfica porque garante uma fonte limpa de átomos de H. Os trabalhos sobre hidrogenação de HPAs encontrados na literatura revelam que as tentativas de realizar hidrogenação de HPAs em fase líquida ainda são, comumente, realizadas com o uso de um agente redutor forte e ambientalmente indesejado, como, por exemplo, hidretos metálicos **(Nelkenbaum et al., 2007; Deng e Mou, 2005; Deng e Mou, 2007)**. Diante desse quadro e com os excelentes resultados alcançados na hidrogenação de alquenos utilizando NPs de Rh(0) estabilizadas no sólido $FFSiNH_2$, o potencial desse catalisador na hidrogenação de HPAs, utilizando como substrato modelo o antraceno, foi avaliado.

As reações catalíticas foram realizadas em condições brandas em um reator de vidro do tipo Fischer-Porter conectado a um tanque de hidrogênio pressurizado. O

reator de vidro foi levado a uma pressão constante de 6 atm durante todo o curso da reação. Depois do tempo desejado o catalisador foi recuperado magneticamente e os produtos analisados por CG-MS. As condições usadas bem como a conversão e seletividade obtidas na hidrogenação do antraceno usando Rh(0) estão apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3. Hidrogenação de antraceno pelo catalisador magnético de Rh(0)

Produtos (%)
Reação 1^a	59,7	40,3	ND
Reação 2^b	ND	84,8	15,2
Reação 3^c	ND	81,4	18,6
Reação 4^d	52,1	42,1	5,8

Condições reacionais: 1 mL de ciclohexano, 5 mg de catalisador de Rh (0,00075 mmol de Rh), t=24h, T=75 °C, PH₂=6 atm.

^aSubstrato=0,34 mg (0,0019 mmol)

^bSubstrato=1,70 mg (0,010 mmol)

^cReutilização do catalisador da reação 2

^d Substrato=0,34 mg (0,0019 mmol), 0,20 mL de H₂O. ND= não detectada

O sólido magnético contendo Rh(0) foi capaz de catalisar a total conversão (>99%) do substrato nos produtos hidrogenados sob condições reacionais brandas. Além disso, quando maiores quantidades de catalisador foram utilizadas, cerca de 60% dos produtos obtidos corresponderam à forma completamente hidrogenada. O resultado é excelente quando comparado com aqueles previamente reportados em que mesmo com o uso de redutores drásticos como doador de átomos de H, apenas uma hidrogenação parcial do substrato foi alcançada. Pela reação 4 da tabela 3 pode-se inferir que a presença de água no meio reacional não altera, significativamente, a atividade catalítica do sólido. Esse resultado é muito importante

principalmente para uma possível aplicação prática na descontaminação de soluções aquosas contendo vestígios de HPAs.

É válido mencionar que nenhuma conversão do antraceno em produtos hidrogenados foi alcançada com Rh/C (5% em massa de ródio) comercial depois de 2 h de reação a 25 °C com 10 atm de H₂ (**Neukebaum et al., 2007**). Pela tabela 3, pode-se observar que quantidades menores de catalisador mudaram a distribuição das espécies nos produtos, e a forma totalmente hidrogenada não foi mais detectada para a reação 2. Experimentos posteriores foram conduzidos para avaliar a estabilidade e reciclagem do catalisador. Depois da primeira da reação (Tabela 3- reação 2), o catalisador foi separado magneticamente e uma nova porção foi adicionada. O catalisador mostrou atividade similar (**Tabela 3 – reação 3**), com a completa conversão do antraceno aos mesmos produtos parcialmente hidrogenados. Nenhuma lixiviação do metal nos produtos obtidos foi detectada (ICP-AES, Rh <0,01ppm).

Com o intuito de avaliar o efeito da variação de pressão de H₂ na hidrogenação do antraceno, outras reações foram realizadas em diferentes condições de pressão de H₂. Para cada condição de pressão estudada, foi utilizado um volume fixo de 5 mL de uma solução de antraceno em cicloexano (15 mg.L⁻¹), o tempo reacional foi fixado em 15 min e a conversão do substrato foi realizada pela medida da queda na absorbância do pico característico do substrato em 376 nm.

O desaparecimento do pico característico do antraceno em 376 nm ocorreu concomitantemente com o aparecimento de outros picos de maiores energias. Além disso, à medida que o pico característico do substrato ficava menos intenso, os picos vindouros das outras espécies se intensificavam. Esta é uma consequência direta da formação dos produtos parcialmente hidrogenados que, conforme esperado, absorvem em menores comprimentos de onda. Essa é uma evidência muito forte que mesmo em concentrações baixas de substrato há uma reação química acontecendo e não apenas uma fisissorção do antraceno na superfície metálica do catalisador.

Conforme mostrado na Figura 39, a conversão do substrato a 50 °C é altamente dependente da pressão de hidrogênio conforme ela é variada de 1 a 6 atm.

Figura 39. Hidrogenação do antraceno em diferentes pressão de H₂. Condições reacionais: 5 mL de uma solução de antraceno em cicloexano (15 mg L⁻¹), 5 mg de catalisador (0,00075 mmol de Rh), T= 50 °C.

O aumento da pressão de hidrogênio causa um aumento na conversão do substrato de 8% (1 atm) a 73% (5 atm). Contudo, um efeito menos pronunciado foi observado acima de 5 atm. Isto sugere que em pressões maiores que 5 atm a reação encontra-se em um processo controlado por transferência de massa. É importante frisar que o catalisador é ativo mesmo em 1 atm de pressão de H₂, o que permite que o sólido seja usado mesmo em condições reacionais ultra brandas.

Outro parâmetro reacional estudado nas reações de hidrogenação de antraceno foi a variação a temperatura. Para tanto, foi utilizado um volume fixo de 5 mL de uma solução de antraceno em cicloexano (15 mg.L⁻¹), tempo reacional fixo em 15 min e

pressão de H_2 de 3 atm. Foram realizadas diversas reações de hidrogenação do antraceno em temperaturas variadas (45-120° C). De maneira similar à realizada no estudo de variação de pressão, a conversão do substrato foi estimada pela medida da queda na absorbância do pico característico do substrato em 375 nm.

Figura 40. Hidrogenação do antraceno em função da temperatura. Condições reacionais: 5 mL de uma solução de antraceno em cicloexano (15 mg L^{-1}), 5 mg de catalisador ($0,00075 \text{ mmol de Rh}$), pressão de $H_2 = 3 \text{ atm}$.

Conforme mostrado na figura 40, a conversão do substrato no tempo fixo estudado é muito dependente da temperatura e maiores taxas de conversão foram observadas para maiores temperaturas. A variação da temperatura pode influenciar muitos

parâmetros reacionais (barreiras energéticas, limitações de transferência de massa, solubilidade, etc.) que podem afetar diretamente a reação global, levando ao perfil não-linear da curva obtida.

3.3.5. A natureza do catalisador

Após o estudo de atividade catalítica do catalisador magnético de ródio, foram realizados uma série de experimentos para avaliar o envolvimento da espécie $Rh(0)$ nas reações de hidrogenação. Todas as reações utilizadas como método de prova nesse estudo foram realizadas nas seguintes condições: 100 mg de $FFSiNH_2Rh^0$ (0,015 mmol de Rh), 2,0 g de cicloexeno, 6 atm de pressão de H_2 e 75 °C de temperatura.

O primeiro teste realizado foi o envenenamento com mercúrio, tipicamente usado para caracterizar catalisadores heterogêneos. Este experimento consistiu em adicionar uma quantidade em excesso de $Hg(0)$ após aproximadamente 50% do tempo reacional total estimado de uma reação em andamento. Para isso, decorridos 7 minutos o reator foi resfriado, a pressão aliviada e, então, 300 equivalentes molar de $Hg(0)$, em relação a número de moles de $Rh(0)$ presente na massa de catalisador utilizada, foram adicionados ao reator que foi, mais uma vez, submetido às condições reacionais (6 atm H_2 , 75 °C). Após a adição do $Hg(0)$ a reação cessou completamente indicando a formação de amalgama com o $Rh(0)$ e consequente envenenamento da fase catalítica (curva a Figura 41). A reação completa de

hidrogenação do cicloexeno sem a adição de $\text{Hg}(0)$ é apresentada na curva b. É possível notar que após 7 minutos seria esperado a queda de pelo menos 1 atm de pressão de H_2 . Essa queda não foi observada, porém, na curva devido ao envenenamento das espécies ativas de $\text{Rh}(0)$.

Figura 41. Experimento de envenenamento com $\text{Hg}(0)$. (a) Curva referente à adição de 300 equivalentes de $\text{Hg}(0)$ após 7 minutos de reação. (b) Curva completa de hidrogenação sem envenenamento com $\text{Hg}(0)$.

Outro teste realizado foi o de envenenamento com CS_2 que serve para avaliar a dependência na atividade catalítica da superfície das nanopartículas de $\text{Rh}(0)$ em relação a massa total de Rh presente. O teste consistiu em adicionar, após 7 minutos de reação, 0,5 equivalente molar, em relação a fase catalítica ativa, de CS_2

disperso em 300 μL de cicloexano. A adição, conforme mostrado na figura 42 (curva b), causou a interrupção imediata do consumo de H_2 e sugere que a reação acompanhada ocorre na superfície do catalisador. Assim, o catalisador foi totalmente envenenado com 0,5 equivalentes de CS_2 , corroborando a natureza heterogênea da fase catalítica ativa do sólido magnético (Rossi et al., 2003).

Figura 42. Experimento de envenenamento com CS_2 . (a) Curva completa de hidrogenação sem envenenamento com CS_2 (b) Curva referente à adição de 0,5 equivalentes de CS_2 após 7 minutos de reação.

O último teste para avaliar a natureza heterogênea do catalisador e, também, a confirmação da ausência de lixiviação de Rh constituiu em isolar o sólido

magneticamente de uma reação de hidrogenação de cicloexeno após 7 minutos e proceder a tentativa de hidrogenação utilizando somente a fase líquida isolada, em outro reator. A progressão da reação na ausência do sólido magnético foi monitorada e nenhuma queda de pressão foi observada (Figura 43, curva b) indicando que nenhuma espécie ativa do catalisador lixiviou do suporte durante a reação, o que também confirma a natureza heterogênea do catalisador (Dijksman et al., 200).

Figura 43. Atividade catalítica da fase líquida isolada. (a) Curva completa de hidrogenação com o sólido $\text{FFSiNH}_2\text{Rh}^0$. (b) Curva referente ao isolamento do catalisador magnético após 7 minutos de reação.

3.4. Conclusões

Um suporte magnético constituído de magnetita revestido esfericamente por sílica foi sintetizado como plataforma física para a imobilização de um precursor de nanopartículas de ródio(0) na superfície desse material.

O suporte magnético denominado FFSi foi funcionalizado com o organosilano aminopropiltri-etoxissilano (APTES) que teve como papel inserir uma camada molecular de sílica rica em grupos NH_2 na borda do material. A presença dos grupos NH_2 foi de fundamental importância para a imobilização dos íons Rh^{3+} de soluções aquosas e a modificação do FFSi com esses grupos aminos aumentou em mais de 10 vezes a concentração de Rh^{3+} no sólido.

O suporte FFSi e o catalisador $\text{FFSiNH}_2\text{Rh}^0$ exibiram propriedades superparamagnéticas com elevada magnetização de saturação, coercividade e remanência nula em temperatura ambiente. Essa propriedade foi de extrema importância para a aplicação catalítica do sólido já que garantiu uma resposta imediata de atração desses nanomateriais na presença de um campo magnético e ao mesmo tempo uma dispersão máxima das nanopartículas com a remoção do campo.

Quando o sólido $\text{FFSiNH}_2\text{Rh}^{3+}$ foi submetido às condições redutoras (75°C e 6 atm de H_2) houve a formação das nanopartículas de $\text{Rh}(0)$ com tamanho variando entre

3 e 5 nm. O novo catalisador exibiu desempenho catalítico bastante expressivo ($FR = 40.000\text{ h}^{-1}$ e $FR = 1000\text{ h}^{-1}$ para a hidrogenação do ciclohexeno e benzeno, respectivamente). O produto pode ser separado magneticamente com o auxílio de um pequeno ímã de neodímio em aproximadamente 30 segundos. A propriedade magnética do sólido dispensou os demorados e tediosos métodos comuns de separação em fase líquida como filtração e centrifugação e não necessitou o uso de qualquer solvente extra para o isolamento do produto.

Além disso, uma mesma massa do material catalítico pôde ser reutilizada por até 20 ciclos reacionais, antes que desativasse, sem perda pronunciada de atividade. Esse estudo figura um valor total de número de rotação (NRT) igual a 170.000 e 10.240 para as hidrogenações do cicloexeno e benzeno, respectivamente, com destaque na literatura. Vale destacar que graças à propriedade magnética intrínseca do sólido, não houve necessidade de qualquer exposição do sólido catalítico à condições atmosféricas que poderia comprometer a vida útil do catalisador.

A possibilidade de reutilização catalítica do sólido comprova a estabilidade e pode-se afirmar que não existe nenhum tipo de alteração mecânica ou química que comprometa a atividade catalítica do sólido durante todo o processo de reutilização. Outro fator que confirma a estabilidade catalítica do material é a presença negligenciável das espécies atômicas metálicas constituintes do material $\text{FFSiNH}_2\text{Rh}^0$ (Fe, Si e Rh) nos produtos obtidos nos estudos de reuso catalítico na hidrogenação do cicloexeno e benzeno.

O catalisador desenvolvido dispensa o uso de redutores ambientalmente desfavoráveis e usa H_2 como agente redutor dos íons Rh^{3+} e dos substratos, constituindo uma tecnologia limpa e eficiente de acordo com os princípios da Química verde. As condições energéticas utilizadas no processo de hidrogenação são consideradas brandas por utilizarem temperatura de operação e pressão de H_2 moderadas. Além disso, todas as reações foram conduzidas em fase líquida e dispensam a volatilização do substrato seguida da condensação do produto no final da reação, o que significa grande economia de energia.

O catalisador foi também ativo em uma série de arenos alquil-substituídos e foi capaz de hidrogenar completamente à forma saturada. A presença de grupos substituintes diminuiu como esperado a velocidade da reação, porém, todos os substratos foram hidrogenados satisfatoriamente.

No estudo de hidrogenação de HPAs o catalisador $FFSiNH_2Rh^0$ exibiu atividade catalítica muito interessante. Além da ausência dos metais constituintes do sólido lixiviados nos produtos e da fácil separação magnética, o sólido exibiu proeminente atividade catalítica com destaque a possibilidade de hidrogenação do antraceno em condições brandas ($75\text{ }^\circ\text{C}$, 6 atm de H_2) que é um resultado consideravelmente novo para esse tipo de reação. Outro ponto de destaque é a seletividade alcançada durante a hidrogenação para a forma completamente hidrogenada do antraceno (tetradecahidroantraceno) o que é de extrema importância no processo de

desintoxicação de HPAS por hidrogenação catalisada, já que vários estudos revelam que quanto maior o número de ligações π maior é a atividade carcinogênica desse tipo de composto.

O estudo de hidrogenação do antraceno também revelou que o catalisador é ativo mesmo em baixas concentrações do substrato (aproximadamente 20 ppm). Esse resultado é extremamente importante para uma possível aplicação ambiental desse catalisador no tratamento de efluentes ou combustíveis que, intrinsicamente, possuem HPAS em baixas concentrações.

Os estudos de envenenamento com $\text{Hg}(0)$ e CS_2 e a separação da fase sólida da fase líquida durante a reação confirmam que o catalisador é efetivamente heterogêneo e possui como fase ativa as nanopartículas de $\text{Rh}(0)$.

4. FABRICAÇÃO DE CATALISADORES MAGNÉTICOS DE PLATINA E RUTÊNIO

4.1. Introdução

Os excelentes resultados obtidos com o catalisador magnético de Rh(0) despertaram o interesse de imobilizar outras NPMs de atividade catalítica conhecida em reações de hidrogenação. O método de fabricação dos catalisadores foi o mesmo utilizado para o catalisador de Rh⁰, e consistiu em imobilizar precursores de nanopartículas de metais de transição no sólido magnético funcionalizado (FFSiNH₂) e submeter o material em condições redutoras, usando preferencialmente hidrogênio molecular como agente redutor.

4.1.1. Fabricação de catalisadores magnéticos de nanopartículas de Pt(0) e Ru(0)

A platina é um elemento químico de símbolo Pt e número atômico 78 que pertence ao Grupo 10 da tabela periódica. O uso mais comum encontrado para esse metal é a sua aplicação como catalisador. A primeira aplicação da Pt em catálise ocorreu em 1800 quando pó de platina foi usado para catalisar a ignição do hidrogênio. A platina também é utilizada na indústria automobilística como conversor catalítico que permite a conversão dos hidrocarbonetos, que não são queimados nas câmeras dos motores, em dióxido de carbono e vapor de água. A platina também é utilizada em outras importantes transformações químicas na indústria, com destaque o

catalisador de Adam (PtO_2) utilizado em reações de hidrogenação, especificamente, de óleos vegetais **(Krebs, 1998)**.

Outro ponto de destaque é o uso de nanopartículas de $\text{Pt}(0)$ em reações de hidrogenação em fase líquida que permite o uso de condições reacionais mais brandas **(yuan et al., 2010; Atobe et al., 2010; Yang et al., 2006)**.

O rutênio é um elemento químico de número atômico 44 de símbolo químico Ru. É um raro metal de transição e pertence ao grupo da platina; e como os outros metais desse grupo é quimicamente inerte. Na natureza, o Ru é encontrado como um componente de baixa concentração em rochas ricas em platina e é, portanto, um elemento relativamente raro. O número de trabalhos envolvendo síntese de nanopartículas de rutênio é bem menor comparado com outros elementos da família da platina, como a platina, o paládio e o ródio **(Yan et al., 2001)**. A importância do rutênio na catálise provém de sua atividade única em diferentes processos de oxidorredução **(Wang, 2004)**. Além disso, o rutênio tem ganhado popularidade por ser um dos metais utilizados na fabricação de ligas catalíticas para a eletrooxidação do metanol **(Maillard, 2005)**.

4.2. Procedimento Experimental

4.2.1. Síntese dos catalisadores

O suporte catalítico utilizado (FFSiNH_2) foi o mesmo desenvolvido, caracterizado e apresentado no capítulo 3. Para a obtenção do precursor catalítico de platina, 600 mg do sólido FFSiNH_2 foram adicionados a 60 mL de uma solução aquosa $1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ de K_2PtBr_4 . A mistura foi mantida sob agitação por 2 h em temperatura ambiente. Em seguida, o sólido contendo platina, identificado como $\text{FFSiNH}_2\text{Pt}^{2+}$, foi coletado magneticamente da solução e lavado rapidamente com água e acetona, seguido de secagem a vácuo. O catalisador $\text{FFSiNH}_2\text{Pt}^0$ foi obtido in situ em condições redutoras nas reações de hidrogenação estudadas de alquenos e cetonas.

Para a obtenção do catalisador de $\text{Ru}(0)$, 500 mg de FFSiNH_2 foram adicionados a 100 mL de uma solução aquosa $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de cloreto de rutênio(III). A mistura foi mantida sob agitação a 25°C por 2 horas. O sólido foi então isolado magneticamente da solução e lavado duas vezes com água destilada e acetona seguido de secagem a vácuo. A forma ativa $\text{Ru}(0)$ foi preparada pela redução do precursor catalítico $\text{FFSiNH}_2\text{Ru}^{3+}$ pela adição de 200 mL de uma solução etanólica de NaBH_4 $0,5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. O sólido identificado como $\text{FFSiNH}_2\text{Ru}^0$ foi lavado duas vezes com água destilada e acetona e seco a vácuo em temperatura ambiente.

4.2.2. Atividade catalítica dos sólidos magnéticos de Pt(0) e Ru(0).

O reator utilizado nos testes catalíticos bem como o sistema reacional foi o mesmo utilizado para o catalisador $\text{FFSiNH}_2\text{Rh}^0$, constituído de um reator de vidro modificado do tipo Fischer Porter, apresentado na Figura 14. O reator, contendo o substrato e o catalisador, foi alimentado com gás hidrogênio (H_2) na pressão desejada e aquecido em banho de óleo na temperatura desejada.

4.2.3. Caracterização dos nanomateriais

Os catalisadores foram analisados por diferentes técnicas que permitiram uma completa caracterização da composição, morfologia e tamanho de partículas.

Os procedimentos de análises e detalhes técnicos dos equipamentos utilizados para a caracterização dos catalisadores de Ru e Pt foram os mesmos utilizados para o catalisador de Rh e estão descritos no capítulo 3.

4.3. Resultados e discussão

4.3.1. Catalisador magnético de Pt(0)

O material contém $\text{FFSiNH}_2\text{Pt}^0$ contém conforme determinado por ICP-AES, 1,95% de Pt em massa. Quando o mesmo suporte não-funcionalizado foi submetido à condições similares de captura de metal de soluções aquosas, o percentual de Pt encontrado no sólido foi apenas 0,03% em massa.

A morfologia do catalisador foi investigada por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (MET-AR). A figura 44a mostra o suporte catalítico e a 44b apresenta uma imagem do catalisador recuperado após o teste em uma reação de hidrogenação do ciclohexeno (6 atm H_2 , 75 °C). O sólido é composto por esferas de sílica na ordem de 60 nm contendo núcleos magnéticos e nanopartículas de Pt(0) de aproximadamente 2,5 nm de diâmetro decorando sua superfície.

As figuras 44c e 44d apresentam uma imagem de alta resolução (MET-AR) a partir da qual foi possível, através do programa Gatan, obter a transformada de Fourier

Figura 44. Imagem de MET do suporte catalítico (a), do catalisador gasto em uma reação de hidrogenação (b), MET de alta resolução das nanopartículas de magnetita (c) e de Pt^0 (d).

e calcular distancias interplanares correspondentes aos planos (311) de Fe_3O_4 e (111) de Pt^0 .

A análise de XPS do catalisador de $Pt(0)$ é mostrado na figura 45. Como esperado, estão presentes os picos correspondentes a Pt, Si, O, N, e C. Vale destacar a

ausência de picos associados à resíduo de Br^- , que sugere sua completa remoção durante os processos de imobilização de metal e lavagem do catalisador.

Figura 45. Espectro de XPS do catalisador magnético de Pt(0).

O espectro da região da Pt4f mostrado na figura 46 confirma a presença de Pt(0) com energia de ligação de pico de 71.3 eV (Pt 4f7/2) (**Concepcion et al., 2004**).

Figura 46. Espectro de XPS da região Pt4f do catalisador de Pt utilizado em uma reação de hidrogenação.

A desempenho do catalisador de Pt(0) magneticamente recuperável foi investigada na hidrogenação de alquenos e cetonas. Todas as reações foram acompanhadas pelo consumo de hidrogênio em função do tempo reacional no sistema detalhado na Figura 13. A frequência de rotação (FR) para cada reação foi estimada considerando o tempo necessário para que a queda de pressão no reservatório de hidrogênio ligado ao reator principal cessasse completamente. Após o término da reação,

amostras líquidas dos produtos foram coletadas para o cálculo de conversão via CG-MS.

Conforme observado na tabela 4, todos os substratos foram completamente convertidos nos respectivos produtos com elevados valores de FR. Como já esperado a presença de substituintes monoalquílicos no anel aromático levou a um impedimento estérico catalisador-substrato que por conseguinte diminuiu a atividade catalítica do sólido estudado. Este efeito é claramente observado para a série: benzeno, tolueno, estireno, p-xileno e 1-propeno2-ilbenzeno.

Na curva de hidrogenação do estireno mostrada na figura 47 é possível distinguir dois regimes para o consumo de hidrogênio. O primeiro correspondendo à redução da ligação vinílica com conversão inicial de $1.1\% \text{ min}^{-1}$ e o segundo correspondendo à redução do anel aromático com conversões iniciais de $0.4\% \text{ min}^{-1}$. Esses dois regimes diferem suficientemente para permitir o isolamento do produto proveniente da primeira reação de hidrogenação, etilbenzeno, com 98,9% de seletividade. Comportamento similar foi observado para o 1-propeno2-ilbenzeno em que o produto intermediário da hidrogenação, cumeno, pôde ser isolado com 100% de seletividade.

Tabela 4. Hidrogenação de olefinas e arenos pelo catalisador magnético de Pt(0).

Entrada	Substrato	Produto	t (h) ^b	FR (h ⁻¹) ^c	% Conversão ^a
1			1,08	1111	100
2			1,81	662	100
3			4,3	279	100
4			0,27	4444	98,9
5			4,00	300	100
6			4,36	275	100
7			3,60	333	100
8			4,05	296	100
10			0,32	3750	100
11			0,30	4000	100
12			0,35	3428	100
13			0,10	12.000	100

^aCondições: razão molar catalisador/substrato: 1/1200 T= 75 °C, pressão de H₂ = 6 atm.^bIntervalo de tempo necessário para total conversão do substrato em produto, estimado pelo consumo de H₂ e confirmado por CG-MS.^cFrequência de rotação: mol de substrato transformado por mol de catalisador por hora

Figura 47. Consumo de H_2 na hidrogenação do estireno pelo catalisador de Pt(0).

O desempenho do catalisador na redução de cetonas aos alcoóis correspondentes, que também é uma transformação fundamental em síntese orgânica, foi avaliado. Conforme mostrado na tabela 5, 100% de conversão do substrato ao álcool correspondente foi obtida (NR = 1200) para todos os substratos depois de um tempo máximo de reação igual a 2,2 h, fornecendo elevados valores de FR em condições reacionais brandas.

Tabela 5. Hidrogenação de cetonas pelo catalisador de Pt(0).

Entrada	Substrato	Produto	t (h) ^a	FR (h ⁻¹) ^b	% Conversão ^c
1			1,50	800	100
2			1,30	923	100
3			2,20	545	100
4			0,67	1791	100

Condições: razão molar catalisador/substrato: 1/1200 T= 75 °C, pressão de H₂ = 6 atm.

^aIntervalo de tempo necessário para total conversão do substrato em produto, estimado pelo consumo de H₂.

^bFrequência de rotação: mol de substrato transformado por mol de catalisador por hora

^cConversão estimada pelo consumo de H₂ e confirmada por CG-MS

A vida útil do catalisador foi estimada utilizando uma mesma porção de catalisador em sucessivas reações de hidrogenação. Para esse estudo, o benzeno e a 3-pentanona foram selecionados como substratos modelo. O catalisador pôde ser reutilizado por até sete e quatorze vezes, antes que desativasse, em sucessivas reações de hidrogenação do benzeno (NR acumulado de 8400) e da 3-pentanona (NR acumulado de 15.600), respectivamente. Estes resultados são bastante expressivos para as duas classes de reações estudadas. O número de rotação encontrado para essas reações foi em torno de 10 vezes maior do que aqueles obtidos com outros catalisadores de platina (Maity et al., 2007; Scheeren et al., 2003).

Estudos posteriores foram conduzidos para avaliar a estabilidade catalítica e eventual lixiviação do metal durante os experimentos de hidrogenação. Com o descrito propósito, o produto coletado de todas as bateladas na hidrogenação nos estudos de reuso da 3-pentanona e do benzeno foi submetido à análise de ICP-AES. O resultado mostrou um conteúdo negligenciável de Pt na fase orgânica (<0,01 ppm) para ambas as classes de reações de hidrogenação estudadas.

4.3.2. Catalisador magnético de Ru(0)

Inicialmente, o material $\text{FFSiNH}_2\text{Ru}^{3+}$ foi submetido às condições redutoras idênticas às aquelas utilizadas para o material $\text{FFSiNH}_2\text{Rh}^{3+}$ (75°C , 6 atm de H_2). Em presença de cicloexeno, nenhuma queda de pressão foi observada mesmo depois de 2 horas de reação, o que indica que o metal não foi reduzido, pois já é conhecido na literatura que rutênio metálico nanoparticulado é ativo nesta reação.

Como rota alternativa para a obtenção da espécie ativa Ru(0) para as reações de hidrogenação, o sólido $\text{FFSiNH}_2\text{Ru}^{3+}$ foi adicionado a uma solução etanólica de NaBH_4 ($0,5\text{ g.L}^{-1}$) que causou a redução do metal formando nanopartículas de Ru(0) na superfície do suporte magnético. O sólido, denominado $\text{FFSiNH}_2\text{Ru}^0$, foi lavado três vezes com água, separado magneticamente e seco a vácuo. O material $\text{FFSiNH}_2\text{Ru}^0$ contém, conforme determinado por ICP-AES, 1,40% de rutênio em

massa. O material não-funcionalizado FFSi submetido às mesmas condições de captura de metal possui somente 0,6% de Ru.

A composição da superfície do material foi também analisada usando espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS). Picos correspondendo ao carbono, oxigênio, silício e rutênio foram observados como era esperado para o material FFSiNH₂Ru⁰. A figura 48a exibe o espectro da região do O1s. O pico de energia de maior energia e mais intenso em 532,8 eV é muito provavelmente referente ao SiO₂ e o de menor energia em 530,5 eV é referente a presença de RuO₂ (**Kaga et al., 1999; Armelao et al., 2003**).

Os picos referentes ao Ru3d encontram-se sobrepostos com o sinal do C1s. Considerando que os picos Ru(3d5/2) e Ru(3d3/2) devem estar a uma distância de 4,2 eV (**Rocheffort et al., 2003**), foi possível atribuir os sinais de cada contribuição do Ru e C. Os espectros deconvoluídos mostram um dubleto correspondente às espécies oxidadas de Ru com energia de ligação de 280,6 (Ru 3d5/2) e 284,8 eV (Ru 3d3/2), e dois picos correspondentes ao C 1s em 284,6 e 286,9 eV (Figura 48b). A presença de espécies de Ru oxidadas no suporte era esperada já que é conhecido da literatura que a forma Ru(0) é oxidada facilmente a RuO₂. A forma ativa do catalisador Ru(0) é gerada “in situ” com a reação de hidrogenação quando o material é submetido às condições redutoras (**Rossi et al., 2004**).

Nenhum sinal de cloro foi detectado por XPS, que sugere que o cloreto presente foi totalmente eliminado durante a imobilização do metal.

Figura 48. Análise de XPS do material $\text{FFSiNH}_2\text{Ru}^0$ - região 1s do O (a), região 3d do Ru (b) .

A presença de nanopartículas no catalisador reduzido foi evidenciada pelas análises realizadas por MET e a composição confirmada por Espectroscopia Dispersiva em Energia de Raios-X (EDS). A Figura 49a apresenta uma imagem do catalisador composto por magnetita (núcleos mais densos) revestida por sílica e decorada por nanopartículas de rutênio(0) na faixa de 1-2 nm. A Figura 49b apresenta o espectro de EDS do material que confirma a presença de Si, Fe e Ru (Cu refere-se ao porta amostra).

Figura 49. (a) MET e (b) EDS do catalisador de rutênio reduzido $\text{FFSiNH}_2\text{Ru}^0$.

Quando o sólido $\text{FFSiNH}_2\text{Ru}^{3+}$ foi tratado com uma solução etanólica de NaBH_4 , os íons metálicos foram reduzidos e o catalisador ($\text{FFSiNH}_2\text{Ru}^0$) tornou-se ativo em reações de hidrogenação. A atividade do sólido catalítico $\text{FFSiNH}_2\text{Ru}^0$ foi avaliada na hidrogenação do cicloexeno. Em um experimento típico, o sólido catalítico e a olefina (razão molar $\text{Ru}/\text{olefina} = 1/2100$) foram adicionados ao reator sob atmosfera inerte. O reator foi carregado com hidrogênio a 6 atm de pressão (constante) e colocado em um banho de óleo a $75\text{ }^\circ\text{C}$ sob agitação (700 rpm). O consumo de hidrogênio foi monitorado pela queda da pressão de H_2 de um reservatório conectado ao reator. Após o término de consumo de H_2 monitorado, o reator foi resfriado e o catalisador recuperado magneticamente. A fase orgânica líquida foi analisada por CG-MS. A hidrogenação do cicloexeno foi completa depois de 5 horas

de reação que corresponde a uma frequência de rotação de 420 h^{-1} . O catalisador recuperado magneticamente, foi reutilizado 3 vezes acumulando um número total de rotações igual a 3600. A quantidade de Ru lixiviada no produto orgânico é negligenciável (ICP-AES, $<0,01\text{ ppm}$).

4.4. Conclusões

Um sólido magneticamente recuperável de Pt(0) foi preparado pela redução por H₂ de Pt²⁺ ligada a uma superfície de sílica amino modificada contendo um centro de magnetita.

O catalisador apresentou alta atividade catalítica na hidrogenação de cetonas, olefinas e arenos em reações contendo substratos em fase líquida. Destacando-se a reutilização de uma única porção do catalisador por até sete e quatorze vezes, antes que desativasse, consecutivas nos estudos de reuso na hidrogenação do benzeno (FR acumulado de 8400) e da 3-pentanona (FR acumulado de 15.600), respectivamente.

A monitoração da reação foi conduzida utilizando uma interface que permitiu uma alta sensibilidade na detecção da queda de pressão de hidrogênio durante o curso da reação. Esta técnica tornou possível a separação de produtos reacionais intermediários, com destaque o isolamento do etilbenzeno e cumeno como produtos da hidrogenação do estireno e propeno-2-ilbenzeno, respectivamente.

A presença de grupos amino teve um papel importante na imobilização de espécies Pt²⁺, aumentando em 65 vezes o percentual de metal no suporte comparado com a sílica não-funcionalizada.

Utilizando uma estratégia semelhante de fabricação desenvolvida para o catalisador de $\text{FFSiNH}_2\text{Rh}^0$ e $\text{FFSiNH}_2\text{Pt}^0$ foi possível sintetizar, caracterizar e avaliar a atividade catalítica de um sólido magnético, contendo nanopartículas de Ru^0 , denominado $\text{FFSiNH}_2\text{Ru}^0$.

O sólido foi utilizado na hidrogenação do cicloexeno com possibilidade de reutilização de uma única porção catalítica por até 3 vezes, antes que desativasse, acumulando um número total de rotação (NR) igual a 3600 ($\text{FR} = 420 \text{ h}^{-1}$).

Ainda é notável, para os dois catalisadores desenvolvidos, $\text{FFSiNH}_2\text{Pt}^0$ e $\text{FFSiNH}_2\text{Ru}^0$, a ausência de lixiviação de espécies químicas constituintes nos dois nanomateriais, destacando-se a ausência de lixiviação das nanopartículas ativas (Ru^0 e Pt^0) nas reações estudadas que é um empecilho normalmente encontrado em reações catalisadas heterogeneamente em fase líquida.

A separação magnética mostra-se uma ferramenta robusta, permitindo a fácil recuperação e isolamento de nanopartículas metálicas suportadas em um suporte magnético, podendo certamente ser aplicadas em muitos outros sistemas catalíticos nanoparticulados ou mesmo em catalisadores homogêneos heterogenizados.

5. REFERÊNCIAS

A. Earnshaw, N. G. Chemistry of the Elements: Butterworth-Heinemann. 2006

Abbet, S., A. Sanchez, *et al.* Acetylene cyclotrimerization on supported size-selected Pd-n clusters ($1 \leq n \leq 30$): one atom is enough! Journal of the American Chemical Society, v.122, n.14, p.3453-3457. 2000a.

_____ Size-effects in the acetylene cyclotrimerization on supported size-selected Pd-n clusters ($1 \leq n \leq 30$). Surface Science, v.454, p.984-989. 2000b.

Aiken, J. D., Y. Lin, *et al.* A perspective on nanocluster catalysis: Polyoxoanion and (n-C₄H₉N⁺ stabilized Ir(O) (similar to 300) nanocluster 'soluble heterogeneous catalysts'. Journal of Molecular Catalysis a-Chemical, v.114, n.1-3, p.29-51. 1996.

Amat, A. M., A. Arques, *et al.* Oxidative degradation of 2,4-xylydine by photo sensitization with 2,4,6-triphenylpyrylium: homogeneous and heterogeneous catalysis. Chemosphere, v.57, n.9, p.1123-1130. 2004.

Amiens, C., D. Decaro, *et al.* Selective Synthesis, Characterization, and Spectroscopic Studies on a Novel Class of Reduced Platinum and Palladium Particles Stabilized by Carbonyl and Phosphine-Ligands. Journal of the American Chemical Society, v.115, n.24, p.11638-11639. 1993.

Anastas, P. Green Chemistry: Frontiers in Benign Chemical Syntheses and Processes USA: Oxford University Press. 1998

Anastas, P. T., J. D. Nies, *et al.* Computer-Assisted Alternative Synthetic Design for Pollution Prevention at the Us Environmental-Protection-Agency. Benign by Design, v.577, p.166-184. 1994.

Atobe, M., M. Okamoto, *et al.* Selective hydrogenation by polymer-encapsulated platinum nanoparticles prepared by an easy single-step sonochemical synthesis. Ultrasonics Sonochemistry, v.17, n.1, p.26-29.

Aubert, T., F. Grasset, *et al.* Functional silica nanoparticles synthesized by water-in-oil microemulsion processes. Journal of Colloid and Interface Science, v.341, n.2, p.201-208.

Bamforth, S. M. e I. Singleton. Bioremediation of polycyclic aromatic hydrocarbons: current knowledge and future directions. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, v.80, n.7, p.723-736. 2005.

5. Referências

Barr, T. L. Esca Study of Termination of Passivation of Elemental Metals. Journal of Physical Chemistry, v.82, n.16, p.1801-1810. 1978.

Barthe, L., A. Denicourt-Nowicki, *et al.* Model arenes hydrogenation with silica-supported rhodium nanoparticles: The role of the silica grains and of the solvent on catalytic activities. Catalysis Communications, v.10, n.8, p.1235-1239. 2009.

Batlle, X. e A. Labarta. Finite-size effects in fine particles: magnetic and transport properties. Journal of Physics D-Applied Physics, v.35, n.6, p.R15-R42. 2002.

Bhattacharya, S. e A. Srivastava. Synthesis of gold nanoparticles stabilised by metal-chelator and the controlled formation of close-packed aggregates by them. Proceedings of the Indian Academy of Sciences-Chemical Sciences, v.115, n.5-6, p.613-619. 2003.

Bonnemann, H., G. Braun, *et al.* Nanoscale colloidal metals and alloys stabilized by solvents and surfactants - Preparation and use as catalyst precursors. Journal of Organometallic Chemistry, v.520, n.1-2, p.143-162. 1996.

Bonnemann, H. e W. Brijoux. The Preparation, Characterization and Application of Organosols of Early Transition-Metals. Nanostructured Materials, v.5, n.2, p.135-140. 1995.

Bonnemann, H., W. Brijoux, *et al.* Preparation, Characterization, and Application of Fine Metal Particles and Metal Colloids Using Hydrotriorganoborates. Journal of Molecular Catalysis, v.86, n.1-3, p.129-177. 1994.

Bonnemann, H. e B. Korall. Ether-Soluble Ti(0) and Bis(Eta-6-Arene)Titanium(0) Complexes from the Reduction of TiCl₄ with Triethylhydroborate. Angewandte Chemie-International Edition in English, v.31, n.11, p.1490-1492. 1992.

Boy Cornil, W. A. H. Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds. New York, v.1. 1996

Brown, W. F. Thermal Fluctuations of a Single-Domain Particle. Physical Review, v.130, n.5, p.1677-&. 1963.

Bruice, T. C. e S. J. Benkovic. Chemical basis for enzyme catalysis. Biochemistry, v.39, n.21, p.6267-6274. 2000.

C. F. H. Allen, J. V. m-Toylybenzylamine. Organic synthesis collection, v.3, p.827-829. 1955.

Campelo, J. M., D. Luna, *et al.* Sustainable Preparation of Supported Metal Nanoparticles and Their Applications in Catalysis. Chemsuschem, v.2, n.1, p.18-45. 2009.

Carbajal, J. R. Fullproof. USA 2005.

Casella, M. L., G. F. Santori, *et al.* Stereoselective hydrogenation of terpenes using platinum-based catalysts. Applied Catalysis a-General, v.318, p.1-8. 2007.

Chatterjee, M., A. Chatterjee, *et al.* Pd-catalyzed completely selective hydrogenation of conjugated and isolated C = C of citral (3,7-dimethyl-2,6-octadienal) in supercritical carbon dioxide. Green Chemistry, v.6, n.2, p.114-118. 2004.

Chen, J. F., J. R. Song, *et al.* Preparation and characterization of agglomerated porous hollow silica supports for olefin polymerization catalyst. Journal of Non-Crystalline Solids, v.353, n.11-12, p.1030-1036. 2007.

Chen, S. H. e K. Kimura. Synthesis of thiolate-stabilized platinum nanoparticles in protolytic solvents as isolable colloids. Journal of Physical Chemistry B, v.105, n.23, p.5397-5403. 2001.

Choi, J., J. C. Kim, *et al.* Fabrication of silica-coated magnetic nanoparticles with highly photoluminescent lanthanide probes. Chemical Communications, n.16, p.1644-1646. 2007.

Chou, S. L., J. Z. Wang, *et al.* High Capacity, Safety, and Enhanced Cyclability of Lithium Metal Battery Using a V₂O₅ Nanomaterial Cathode and Room Temperature Ionic Liquid Electrolyte. Chemistry of Materials, v.20, n.22, p.7044-7051. 2008.

Concepcion, P., A. Corma, *et al.* Chemoselective hydrogenation catalysts: Pt on mesostructured CeO₂ nanoparticles embedded within ultrathin layers of SiO₂ binder. Journal of the American Chemical Society, v.126, n.17, p.5523-5532. 2004.

Cullity, L. C. Introduction to Magnetic Materials: Addison-Wesley. 1972

Dassenoy, F., K. Philippot, *et al.* Platinum nanoparticles stabilized by CO and octanethiol ligands or polymers: FT-IR, NMR, HREM and WAXS studies. New Journal of Chemistry, v.22, n.7, p.703-711. 1998.

Deng, J. P., W. C. Shih, *et al.* Hydrogenation of anthracene catalyzed by surfactant-protected gold nanoparticles in aqueous solution: Size dependence. Chemphyschem, v.6, n.10, p.2021-2025. 2005.

_____. Electron transfer-induced hydrogenation of anthracene catalyzed by gold and silver nanoparticles. Journal of Physical Chemistry C, v.111, n.27, p.9723-9728. 2007.

5. Referências

- Dijksman, A. E., I. Arends, *et al.* Polymer immobilised TEMPO (PIPO): an efficient catalyst for the chlorinated hydrocarbon solvent-free and bromide-free oxidation of alcohols with hypochlorite. Chemical Communications, n.4, p.271-272. 2000.
- Duteil, A., G. Schmid, *et al.* Ligand Stabilized Nickel Colloids. Journal of the Chemical Society-Chemical Communications, n.1, p.31-32. 1995.
- Evangelisti, C., N. Panziera, *et al.* Supported rhodium nanoparticles obtained by Metal Vapour Synthesis as catalysts in the preparation of valuable organic compounds. Applied Catalysis a-General, v.339, n.1, p.84-92. 2008.
- Feder, H. M. e J. Halpern. Mechanism of Cobalt Carbonyl-Catalyzed Homogeneous Hydrogenation of Aromatic-Hydrocarbons. Journal of the American Chemical Society, v.97, n.24, p.7186-7188. 1975.
- Fonseca, F. C., A. S. Ferlauto, *et al.* Morphological and magnetic properties of carbon-nickel nanocomposite thin films. Journal of Applied Physics, v.97, n.4. 2005.
- Fonseca, G. S., A. P. Umpierre, *et al.* The use of imidazolium ionic liquids for the formation and stabilization of Ir-0 and Rh-0 nanoparticles: Efficient catalysts for the hydrogenation of arenes. Chemistry-a European Journal, v.9, n.14, p.3263-3269. 2003.
- Fu, P. P., H. M. Lee, *et al.* Regioselective Catalytic-Hydrogenation of Polycyclic Aromatic-Hydrocarbons under Mild Conditions. Journal of Organic Chemistry, v.45, n.14, p.2797-2803. 1980.
- Gao, E. Q., A. L. Cheng, *et al.* From low-dimensional manganese(II) azido motifs to higher-dimensional materials: Structure and magnetic properties. Inorganic Chemistry, v.44, n.24, p.8822-8835. 2005.
- Gao, Y. e S. A. Chambers. Heteroepitaxial growth of α -Fe₂O₃, γ -Fe₂O₃ and Fe₃O₄ thin films by oxygen-plasma-assisted molecular beam epitaxy. Journal of Crystal Growth, v.174, n.1-4, p.446-454. 1997.
- Gary W. Vanloon, S. J. D. Environmental Chemistry: A Global Perspective, Oxford. USA: Oxford University Press. 2005
- Gerhard Ertl, H. K., Jens Weitkamp Handbook of Heterogeneous Catalysis: Wiley-VCH 1997
- Guin, D., B. Baruwati, *et al.* Pd on amine-terminated ferrite nanoparticles: A complete magnetically recoverable facile catalyst for hydrogenation reactions. Organic Letters, v.9, n.7, p.1419-1421. 2007.

5. Referências

- Gunster, D. G., N. L. Bonnevie, *et al.* Assessment of Chemical Loadings to Newark Bay, New-Jersey from Petroleum and Hazardous Chemical Accidents Occurring from 1986 to 1991. Ecotoxicology and Environmental Safety, v.25, n.2, p.202-213. 1993.
- Harrison, R. J., R. E. Dunin-Borkowski, *et al.* Direct imaging of nanoscale magnetic interactions in minerals. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, v.99, n.26, p.16556-16561. 2002.
- Haruta, M., S. Tsubota, *et al.* Low-Temperature Oxidation of Co over Gold Supported on TiO_2 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, and Co_3O_4 . Journal of Catalysis, v.144, n.1, p.175-192. 1993.
- Henry, C. R. Surface studies of supported model catalysts. Surface Science Reports, v.31, n.7-8, p.235-325. 1998.
- Herrmann, W. A. e B. Cornils. Organometallic homogeneous catalysis - Quo vadis? Angewandte Chemie-International Edition, v.36, n.10, p.1049-1067. 1997.
- Hiyoshi, N., M. Osada, *et al.* Hydrogenation of benzothiophene-free naphthalene over charcoal-supported metal catalysts in supercritical carbon dioxide solvent. Applied Catalysis a-General, v.331, p.1-7. 2007.
- Howarter, J. A. e J. P. Youngblood. Optimization of silica silanization by 3-aminopropyltriethoxysilane. Langmuir, v.22, n.26, p.11142-11147. 2006.
- Hunter, R. J. Foundations of Colloid Science USA: Oxford University Press. 2001
- Jun, C. H., Y. J. Park, *et al.* Demonstration of a magnetic and catalytic Co@Pt nanoparticle as a dual-function nanoplatfrom. Chemical Communications, n.15, p.1619-1621. 2006.
- Jun, Y. W., J. S. Choi, *et al.* Heterostructured magnetic nanoparticles: their versatility and high performance capabilities. Chemical Communications, n.12, p.1203-1214. 2007.
- Keith, L. H. e W. A. Telliard. Priority Pollutants I-a Perspective View. Environmental Science & Technology, v.13, n.4, p.416-423. 1979.
- Kitco, A. <http://www.itco.com/>- acessado em 10/08/2020 às 11:23.
- Klokkenburg, M., J. Hilhorst, *et al.* Surface analysis of magnetite nanoparticles in cyclohexane solutions of oleic acid and oleylamine. Vibrational Spectroscopy, v.43, n.1, p.243-248. 2007.
- Kooij, E. S., E. A. M. Brouwer, *et al.* Ionic strength mediated self-organization of gold nanocrystals: An AFM study. Langmuir, v.18, n.20, p.7677-7682. 2002.

5. Referências

Krebs, R. E. The History and Use of Our Earth's Chemical Elements: A Reference Guide: Greenwood Press. 1998

Labib, M. E. The Origin of the Surface-Charge on Particles Suspended in Organic Liquids. Colloids and Surfaces, v.29, n.3, p.293-304. 1988.

Lam, F. L. Y. e X. J. Hu. In situ oxidation for stabilization of Fe/MCM-41 catalyst prepared by metal organic chemical vapor deposition. Catalysis Communications, v.8, p.1719-1723. 2007.

Landman, U. H. U. Nanocatalysis (NanoScience and Technology) springer. 2007

Lee, J. Y., J. Yang, *et al.* A novel synthesis route for ethylenediamine-protected ruthenium nanoparticles. Journal of Colloid and Interface Science, v.268, n.1, p.77-80. 2003.

Li, H. L., R. H. Wang, *et al.* Ultrasound-assisted polyol method for the preparation of SBA-15-supported ruthenium nanoparticles and the study of their catalytic activity on the partial oxidation of methane. Langmuir, v.20, n.19, p.8352-8356. 2004.

Lin, Y. e R. G. Finke. Novel Polyoxoanion-Stabilized and Bu(4)N(+)-Stabilized, Isolable, and Redissolvable, 20-30-Angstrom Ir-Similar-to(300)-(900) Nanoclusters - the Kinetically Controlled Synthesis, Characterization, and Mechanism of Formation of Organic Solvent-Soluble, Reproducible Size, and Reproducible Catalytic Activity Metal Nanoclusters. Journal of the American Chemical Society, v.116, n.18, p.8335-8353. 1994.

Liu, F., S. P. Xu, *et al.* A comparison of NiMo/Al₂O₃ catalysts prepared by impregnation and coprecipitation methods for hydrodesulfurization of dibenzothiophene. Journal of Physical Chemistry C, v.111, n.20, p.7396-7402. 2007.

Liu, H. Y., D. Ma, *et al.* Highly active mesostructured silica hosted silver catalysts for CO oxidation using the one-pot synthesis approach. Chemical Communications, n.23, p.2677-2679. 2008.

Liu, W., W. Zhong, *et al.* Synthesis and magnetic properties of FeNi₃/Al₂O₃ core-shell nanocomposites. European Physical Journal B, v.46, n.4, p.471-474. 2005.

Lopez, T., M. Moran, *et al.* Synthesis and Spectroscopic Characterization of Pt and Pd Silica Supported Catalysts. Journal of Non-Crystalline Solids, v.147, p.753-757. 1992.

Lu, Y. X., J. S. Claydon, *et al.* XPS and XMCD study of Fe₃O₄/GaAs interface. IEEE Transactions on Magnetics, v.41, n.10, p.2808-2810. 2005.

5. Referências

- Lundgren, A. O., F. Bjorefors, *et al.* Self-Arrangement Among Charge-Stabilized Gold Nanoparticles on a Dithiothreitol Reactivated Octanedithiol Monolayer. Nano Letters, v.8, n.11, p.3989-3992. 2008.
- Ma, M., Y. Zhang, *et al.* Preparation and characterization of magnetite nanoparticles coated by amino silane. Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects, v.212, n.2-3, p.219-226. 2003.
- Maillard, F., G. Q. Lu, *et al.* Ru-decorated Pt surfaces as model fuel cell electrocatalysts for CO electrooxidation. Journal of Physical Chemistry B, v.109, n.34, p.16230-16243. 2005.
- Maki, A. W. The Exxon Valdez Oil-Spill - Initial Environmental-Impact Assessment .2. Environmental Science & Technology, v.25, n.1, p.24-29. 1991.
- Marin-Almazo, M., J. A. Ascencio, *et al.* Synthesis and characterization of rhodium nanoparticles using HREM techniques. Microchemical Journal, v.81, n.1, p.133-138. 2005.
- Mashkina, A. V. e L. G. Sakhaltueva. Catalytic hydrogenation of thiophene to thiolane in gas phase. Khimiya Geterotsiklicheskikh Soedinenij, n.5, p.598-601. 2001.
- Meindersma, G. W., L. M. G. Sanchez, *et al.* Application of task-specific ionic liquids for intensified separations. Monatshefte Fur Chemie, v.138, n.11, p.1125-1136. 2007.
- Mevellec, V., A. Nowicki, *et al.* A simple and reproducible method for the synthesis of silica-supported rhodium nanoparticles and their investigation in the hydrogenation of aromatic compounds. New Journal of Chemistry, v.30, p.1214-1219. 2006.
- Mevellec, V., A. Roucoux, *et al.* Surfactant-stabilized aqueous iridium(0) colloidal suspension: An efficient reusable catalyst for hydrogenation of arenes in biphasic media. Advanced Synthesis & Catalysis, v.346, n.1, p.72-76. 2004.
- Milone, C., C. Crisafulli, *et al.* A comparative study on the selective hydrogenation of alpha,beta unsaturated aldehyde and ketone to unsaturated alcohols on Au supported catalysts. Catalysis Today, v.122, n.3-4, p.341-351. 2007.
- Milone, C., R. Ingoglia, *et al.* Selective hydrogenation of alpha,beta-unsaturated ketone to alpha,beta-unsaturated alcohol on gold-supported iron oxide catalysts: Role of the support. Journal of Catalysis, v.236, n.1, p.80-90. 2005.
- Mizukoshi, Y., K. Sato, *et al.* Magnetically Retrievable Palladium/Maghemite Nanocomposite Catalysts Prepared by Sonochemical Reduction Method. Chemistry Letters, v.37, n.9, p.922-923. 2008.

5. Referências

- Mu, X. D., D. G. Evans, *et al.* A general method for preparation of PVP-stabilized noble metal nanoparticles in room temperature ionic liquids. Catalysis Letters, v.97, n.3-4, p.151-154. 2004.
- Mu, X. D., J. Q. Meng, *et al.* Rhodium nanoparticles stabilized by ionic copolymers in ionic liquids: Long lifetime nanocluster catalysts for benzene hydrogenation. Journal of the American Chemical Society, v.127, n.27, p.9694-9695. 2005.
- Nakamoto, K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds : Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry (Volume B) USA: Wiley-Interscience. 1997
- Napper, D. H. Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersions: Academic Pr. 1984
- Nelkenbaum, E., I. Dror, *et al.* Reductive hydrogenation of polycyclic aromatic hydrocarbons catalyzed by metalloporphyrins. Chemosphere, v.68, n.2, p.210-217. 2007.
- Ohde, M., H. Ohde, *et al.* Recycling nanoparticles stabilized in water-in-CO₂ microemulsions for catalytic hydrogenations. Langmuir, v.21, n.5, p.1738-1744. 2005.
- Panpranot, J., K. Phandinthong, *et al.* A comparative study of liquid-phase hydrogenation on Pd/SiO₂ in organic solvents and under pressurized carbon dioxide: Activity change and metal leaching/sintering. Journal of Molecular Catalysis a-Chemical, v.253, n.1-2, p.20-24. 2006.
- Park, I. S., M. S. Kwon, *et al.* Rhodium nanoparticles entrapped in boehmite nanofibers: recyclable catalyst for arene hydrogenation under mild conditions. Chemical Communications, n.45, p.5667-5669. 2005.
- Park, M., S. Komarneni, *et al.* Effect of substituted alkyl groups on textural properties of ORMOSILs. Journal of Materials Science, v.33, n.15, p.3817-3821. 1998.
- Pawelec, B., J. M. Campos-Martin, *et al.* Removal of PAH compounds from liquid fuels by Pd catalysts. Environmental Science & Technology, v.39, n.9, p.3374-3381. 2005.
- Pellegatta, J. L., C. Blandy, *et al.* Catalytic investigation of rhodium nanoparticles in hydrogenation of benzene and phenylacetylene. Journal of Molecular Catalysis a-Chemical, v.178, n.1-2, p.55-61. 2002.
- Pelzer, K., O. Vidoni, *et al.* Organometallic synthesis of size-controlled polycrystalline ruthenium nanoparticles in the presence of alcohols. Advanced Functional Materials, v.13, n.2, p.118-126. 2003.

5. Referências

Peterson, C. H., S. D. Rice, *et al.* Long-term ecosystem response to the Exxon Valdez oil spill. Science, v.302, n.5653, p.2082-2086. 2003.

Peuckert, M. A Comparison of Thermally and Electrochemically Prepared Oxidation Adlayers on Rhodium - Chemical Nature and Thermal-Stability. Surface Science, v.141, n.2-3, p.500-514. 1984.

Philipse, A. P., M. P. B. Vanbruggen, *et al.* Magnetic Silica Dispersions - Preparation and Stability of Surface-Modified Silica Particles with a Magnetic Core. Langmuir, v.10, n.1, p.92-99. 1994.

Pranke, R., J. Rothe, *et al.* A study of the electronic and geometric structure of colloidal Ti-O center dot 0.5THF. Journal of the American Chemical Society, v.118, n.48, p.12090-12097. 1996.

Prasad, B. L. V., S. I. Stoeva, *et al.* Digestive-ripening agents for gold nanoparticles: Alternatives to thiols. Chemistry of Materials, v.15, n.4, p.935-942. 2003.

R. M. Cornell, U. S. The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses: John Wiley & Sons, Inc. 1996

Rainer, D. R., S. M. Vesecky, *et al.* The CO+NO reaction over Pd: A combined study using single-crystal, planar-model-supported, and high-surface-area Pd/Al₂O₃ catalysts. Journal of Catalysis, v.167, n.1, p.234-241. 1997.

Rivers, J. M., J. E. Nyquist, *et al.* Investigation into the origin of magnetic soils on the Oak Ridge Reservation, Tennessee. Soil Science Society of America Journal, v.68, n.5, p.1772-1779. 2004.

Rocheftort, D., P. Dabo, *et al.* XPS investigations of thermally prepared RuO₂ electrodes in reductive conditions. Electrochimica Acta, v.48, n.28, p.4245-4252. 2003.

Rodriguez-Gattorno, G., L. O. Aleman-Vazquez, *et al.* Cyclohexane ring opening on alumina-supported Rh and Ir nanoparticles. Energy & Fuels, v.21, n.2, p.1122-1126. 2007.

Rossi, L. M., G. Machado, *et al.* On the use of ruthenium dioxide in 1-n-butyl-3-methylimidazolium ionic liquids as catalyst precursor for hydrogenation reactions. Catalysis Letters, v.92, n.3-4, p.149-155. 2004.

Rossi, L. M., L. L. R. Vono, *et al.* Magnetically recoverable scavenger for palladium based on thiol-modified magnetite nanoparticles. Applied Catalysis a-General, v.330, p.139-144. 2007.

5. Referências

Roth, I., F. Simon, *et al.* Fabrication of silica particles functionalized with chromophores and amino groups using synergism of poly(vinylamine) adsorption and nucleophilic aromatic substitution with fluoroaromatics. Chemistry of Materials, v.18, n.20, p.4730-4739. 2006.

Rothe, J., J. Pollmann, *et al.* X ray absorption and X-ray photoelectron spectroscopy of a rhodium colloid. Fresenius Journal of Analytical Chemistry, v.355, n.3-4, p.372-374. 1996.

Rothenberg, G. Catalysis: Concepts and Green Applications. Berlin: Wiley-VCH. 2008

Roucoux, A., J. Schulz, *et al.* Reduced transition metal colloids: A novel family of reusable catalysts? Chemical Reviews, v.102, n.10, p.3757-3778. 2002.

_____. Arene hydrogenation with a stabilised aqueous rhodium(0) suspension: A major effect of the surfactant counter-anion. Advanced Synthesis & Catalysis, v.345, n.1-2, p.222-229. 2003.

Ruud I. Wijngaarden, K. R. W., Alexander Kronberg. Industrial Catalysis: Optimizing Catalysts & Processes: Wiley-VCH. 1998

Schmid, G., V. Maihack, *et al.* Ligand-stabilized metal clusters and colloids: Properties and applications. Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions, n.5, p.589-595. 1996.

Schmid, G., B. Morun, *et al.* Pt-309 Phen-Star-36 O30+/-10, a 4-Shell Platinum Cluster .7. Angewandte Chemie-International Edition in English, v.28, n.6, p.778-780. 1989.

Schmid, G., R. Pfeil, *et al.* Au55[P(C6h5)3]12cl6 - a Gold Cluster of an Exceptional Size. Chemische Berichte-Recueil, v.114, n.11, p.3634-3642. 1981.

Schulz, J., A. Roucoux, *et al.* Unprecedented efficient hydrogenation of arenes in biphasic liquid-liquid catalysis by re-usable aqueous colloidal suspensions of rhodium. Chemical Communications, n.6, p.535-536. 1999.

_____. Stabilized rhodium(0) nanoparticles: A reusable hydrogenation catalyst for arene derivatives in a biphasic water-liquid system. Chemistry-a European Journal, v.6, n.4, p.618-624. 2000.

Schuth, C. e M. Reinhard. Hydrodechlorination and hydrogenation of aromatic compounds over palladium on alumina in hydrogen-saturated water. Applied Catalysis B-Environmental, v.18, n.3-4, p.215-221. 1998.

5. Referências

Sheldon, R. A. Green solvents for sustainable organic synthesis: state of the art. Green Chemistry, v.7, n.5, p.267-278. 2005.

Shi, F., M. K. Tse, *et al.* Tuning catalytic activity between homogeneous and heterogeneous catalysis: Improved activity and selectivity of free nano-Fe₂O₃ in selective oxidations. Angewandte Chemie-International Edition, v.46, n.46, p.8866-8868. 2007.

Shimomura, K., K. Ogawa, *et al.* Copper Oxide-Zinc Oxide-Alumina Catalyst - Structure of a Copper Oxide-Zinc Oxide-Alumina Catalyst for Methanol Synthesis. Journal of Catalysis, v.52, n.2, p.191-205. 1978.

Sportsman, J. R. e G. S. Wilson. Chromatographic Properties of Silica-Immobilized Antibodies. Analytical Chemistry, v.52, n.13, p.2013-2018. 1980.

Stoeva, S., K. J. Klabunde, *et al.* Gram-scale synthesis of monodisperse gold colloids by the solvated metal atom dispersion method and digestive ripening and their organization into two- and three-dimensional structures. Journal of the American Chemical Society, v.124, n.10, p.2305-2311. 2002.

Sun, L., C. Z. Zhang, *et al.* Preparation of alumina-coated magnetite nanoparticle for extraction of trimethoprim from environmental water samples based on mixed hemimicelles solid-phase extraction. Analytica Chimica Acta, v.638, n.2, p.162-168. 2009.

Taniguchi, N. On the basic concept of nano-technology British society of precision engineering. London, 1974. p.

Tofan, D. C. Improving Chemistry Education by Offering Salient Technology Training to Preservice Teachers A Graduate-Level Course on Using Software To Teach Chemistry. Journal of Chemical Education, v.86, n.9, p.1060-1062. 2009.

Tolia, A. A., R. J. Smiley, *et al.* Surface Oxidation of Rhodium at Ambient Pressures as Probed by Surface-Enhanced Raman and X-Ray Photoelectron Spectroscopies. Journal of Catalysis, v.150, n.1, p.56-70. 1994.

Trilla, M., R. Pleixats, *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, v.350, n.4, p.577-590. 2008.

Tsang, S. C., V. Caps, *et al.* Magnetically separable, carbon-supported nanocatalysts for the manufacture of fine chemicals. Angewandte Chemie-International Edition, v.43, n.42, p.5645-5649. 2004.

5. Referências

Verlaan, J. P. J., J. P. C. Bootsma, *et al.* Immobilization of a Homogeneous Macromolecular Copper Catalyst for the Oxidative Coupling of Phenols. Journal of Molecular Catalysis, v.14, n.2, p.211-218. 1982.

Vesecky, S. M., P. J. Chen, *et al.* Evidence for Structure Sensitivity in the High-Pressure Co+No Reaction over Pd(111) and Pd(100). Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films, v.13, n.3, p.1539-1543. 1995.

Vidoni, O., K. Philippot, *et al.* Novel, spongelike ruthenium particles of controllable size stabilized only by organic solvents. Angewandte Chemie-International Edition, v.38, n.24, p.3736-3738. 1999.

Wang, X. T., Z. M. Wang, *et al.* Honeycomb layer of Cobalt(II) azide hydrazine showing weak ferromagnetism. Inorganic Chemistry, v.46, n.25, p.10452-10454. 2007.

Weddle, K. S., J. D. Aiken, *et al.* Rh(0) nanoclusters in benzene hydrogenation catalysis: Kinetic and mechanistic evidence that a putative [(C₈H₁₇)(3)NCH₃](+)[RhCl₄](-) ion-Pair catalyst is actually a distribution of Cl⁻ and [(C₈H₁₇)(3)NCH₃](+) stabilized Rh(0) nanoclusters. Journal of the American Chemical Society, v.120, n.23, p.5653-5666. 1998.

Widegren, J. A., M. A. Bennett, *et al.* Is it homogeneous or heterogeneous catalysis? Identification of bulk ruthenium metal as the true catalyst in benzene hydrogenations starting with the monometallic precursor, Ru(II)(eta(6)-C₆Me₆)(OAC)(2), plus kinetic characterization of the heterogeneous nucleation, then autocatalytic surface-growth mechanism of metal film formation. Journal of the American Chemical Society, v.125, n.34, p.10301-10310. 2003.

Widegren, J. A. e R. G. Finke. A review of soluble transition-metal nanoclusters as arene hydrogenation catalysts. Journal of Molecular Catalysis a-Chemical, v.191, n.2, p.187-207. 2003.

Woo, K., J. Hong, *et al.* Synthesis and surface modification of hydrophobic magnetite to processible magnetite@silica-propylamine. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v.293, n.1, p.177-181. 2005.

Wuchter, N., P. Schafer, *et al.* Comparison of selective gas phase and liquid phase hydrogenation of (cyclo-)alkadienes towards cycloalkenes on Pd/alumina egg-shell catalysts. Chemical Engineering & Technology, v.29, n.12, p.1487-1495. 2006.

Yan, X. P., H. F. Liu, *et al.* Size control of polymer-stabilized ruthenium nanoparticles by polyol reduction. Journal of Materials Chemistry, v.11, n.12, p.3387-3391. 2001.

Yang, P., W. Zhang, *et al.* Hydrogenation of nitrobenzenes catalyzed by platinum nanoparticle core-polyaryl ether trisacetic acid ammonium chloride dendrimer shell

5. Referências

nanocomposite. Journal of Molecular Catalysis a-Chemical, v.260, n.1-2, p.4-10. 2006.

Yang, Z., J. Li, *et al.* Gas-phase oxidation of alcohols over silver: The extension of catalytic cycles of oxidation of alcohols in liquid-phase. Journal of Molecular Catalysis a-Chemical, v.241, n.1-2, p.15-22. 2005.

Yashima, M., L. K. L. Falk, *et al.* Structure and catalytic properties of nanosized alumina supported platinum and palladium particles synthesized by reaction in microemulsion. Journal of Colloid and Interface Science, v.268, n.2, p.348-356. 2003.

Yuan, T. e W. D. Marshall. Catalytic hydrogenation of polyaromatic hydrocarbon (PAH) compounds in supercritical carbon dioxide over supported palladium. Journal of Environmental Monitoring, v.9, n.12, p.1344-1351. 2007.

Yuan, X., N. Yan, *et al.* Highly selective hydrogenation of aromatic chloronitro compounds to aromatic chloroamines with ionic-liquid-like copolymer stabilized platinum nanocatalysts in ionic liquids. Green Chemistry, v.12, n.2, p.228-233.

Zhang, H. J., X. C. Meng, *et al.* MCM-41 overgrown on Y composite zeolite as support of Pd-Pt catalyst for hydrogenation of polyaromatic compounds. Industrial & Engineering Chemistry Research, v.46, n.12, p.4186-4192. 2007.

Zhang, L., R. He, *et al.* Oleic acid coating on the monodisperse magnetite nanoparticles. Applied Surface Science, v.253, n.5, p.2611-2617. 2006.