

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

Programa de Pós-Graduação em Química

TIAGO ARTUR DA SILVA

Desenvolvimento de Nanocatalisadores
Bimetálicos de Ouro e Paládio para
Oxidação Seletiva de Alcoóis

Versão corrigida da Dissertação conforme Resolução CoPGr 5890

O original se encontra disponível na Secretaria de Pós-Graduação do IQ-USP

São Paulo
Data do depósito na SPG:
18/04/2011

TIAGO ARTUR DA SILVA

Desenvolvimento de Nanocatalisadores
Bimetálicos de Ouro e Paládio para
Oxidação Seletiva de Alcoóis

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

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Liane Marcia Rossi

São Paulo
2011

Tiago Artur da Silva

Desenvolvimento de Nanocatalisadores Bimetálicos de Ouro e Paládio para Oxidação Seletiva de Alcoóis

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

Aprovado em: _____

Banca Examinadora

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Dissertação dedicada aos meus Pais,
Ademir e Roseli e à minha avó Waltrudes.

Agradecimentos

Aos meus Pais, Ademir e Roseli, pelo apoio, carinho e por sempre acreditarem em mim.

À minha avó, Waltrudes, pelos conselhos sempre sábios.

À Prof^a. Dr^a. Liane Marcia Rossi, pela oportunidade de trabalho no grupo, pela orientação e por sempre demonstrar paciência e acreditar em meu potencial.

Aos colegas de laboratório, pelos bons momentos que passamos juntos, dentro e fora do laboratório.

À Fernanda, por dividir comigo as alegrias e frustrações do mestrado.

À Natália, pela amizade e conselhos, e por sempre estar disposta a discutir sobre o trabalho.

Ao Lucas, pelos comentários pertinentes e pelas suas habilidades de decodificação.

Ao Fernando, por estar sempre disponível para ajudar.

Aos meus amigos, que sempre perto ou longe nunca deixaram de estar presentes na minha vida.

Ao professor Pedro Kiyohara do Instituto de Física da USP por ceder o equipamento para as imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão e à técnica Simone Perche de Toledo por sempre estar disponível e mostrar paciência na aquisição de micrografias.

Ao Professor Erico Teixeira Neto do Instituto de Química da USP pelas análises de Microscopia Eletrônica de Varredura por Transmissão e de Varredura.

À UFABC pelo uso do instrumento de Microscopia Eletrônica de Varredura.

Ao LME-LNLS pelo uso dos instrumentos de Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução e de Transmissão por Varredura.

À CAPES, CNPq, à FAPESP e ao INCT-Catálise pelo apoio financeiro ao projeto de pesquisa.

Ao CNPq pela bolsa de mestrado.

*Qualquer tecnologia suficientemente
avançada é indistinguível de magia.*

Arthur C. Clark

Resumo

Silva, T.A. **Desenvolvimento de Nanocatalisadores Bimetálicos de Ouro e Paládio para Oxidação Seletiva de Alcoóis**. 2011. (74p) Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

A oxidação seletiva de alcoóis é importante para a síntese de intermediários e produtos químicos utilizados na fabricação de inúmeros materiais. O interesse em novos métodos catalíticos para a oxidação de moléculas orgânicas tem aumentado juntamente com a busca por processos ecossustentáveis. Neste trabalho foram estudadas diferentes estratégias de deposição de nanopartículas bimetálicas de ouro e paládio sobre um suporte magnético, constituído por nanopartículas de magnetita revestidas por sílica. Dois métodos de síntese de nanopartículas bimetálicas de ouro e paládio foram estudados: (I) a síntese de nanopartículas bimetálicas formadas por ligas de ouro e paládio, seguida pela deposição dessas nanopartículas pré-formadas sobre o suporte catalítico e (II) a síntese de nanopartículas bimetálicas do tipo *core-shell*, por meio da redução sucessiva de ouro e paládio sobre o suporte catalítico. A morfologia dos catalisadores foi determinada por diferentes técnicas de microscopia eletrônica. O desempenho catalítico das nanopartículas bimetálicas foi estudado na reação modelo de oxidação de álcool benzílico com oxigênio. Os catalisadores mostraram-se ativos e seletivos para benzaldeído sem a necessidade do uso de solvente ou base e, após separação magnética, foram usados em sucessivas reações com desempenho satisfatório.

Palavras-chave: Nanopartículas bimetálicas, ouro, paládio, oxidação de alcoóis.

Abstract

Silva, T.A. **Design of Bimetallic Gold and Palladium Nanocatalysts for the Selective Oxidation of Alcohols**. 2011. (74p) Master's Thesis – Graduate Program in Chemistry. Institute of Chemistry, University of São Paulo, São Paulo.

The selective oxidation of alcohols is important for the synthesis of intermediates and chemical products used for the production of many materials. The interest in new catalytic methods for the oxidation of organic molecules has increased along with the search for eco-sustainable processes. In this thesis we studied different deposition strategies of gold and palladium bimetallic nanoparticles on a magnetic support, comprised by silica coated magnetite nanoparticles. Two synthetic methods for the preparation of supported gold and palladium bimetallic nanoparticles were investigated: (I) the synthesis of gold and palladium bimetallic nanoparticles, followed by deposition of the preformed nanoparticles on the catalytic support and (II) the synthesis of core-shell bimetallic nanoparticles, through the sequential reduction of gold and palladium on the catalytic support. The catalysts' morphology was investigated by electronic microscopy techniques. The catalytic behavior of the bimetallic nanoparticles was investigated in the model reaction of the oxidation of benzyl alcohol with oxygen. The catalysts were active and selective for benzaldehyde without the use of solvent and base and, after magnetic separation, were able to be reused in successive runs and showed a good performance.

Keywords: bimetallic nanoparticles, gold, palladium, oxidation of alcohols.

Lista de Abreviaturas e Siglas

APTES – 3-aminopropiltriétoxissilano

CG – Cromatografia Gasosa

HR-TEM – Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução

ICP OES – Espectroscopia de Emissão Óptica por Plasma Indutivamente Acoplado

PVA – Álcool poli(vinílico)

SEM – Microscopia Eletrônica de Varredura

STEM – Microscopia Eletrônica de Transmissão por Varredura

TEM – Microscopia Eletrônica de Transmissão

TEOS – Tetraetilortossilicato

TOF – Frequência de Rotação

XEDS – Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X

Sumário

| | |
|---|-----------|
| 1. Introdução..... | 15 |
| 1.1. Catálise..... | 15 |
| 1.2. Catálise por ouro | 19 |
| 1.3. Oxidação Seletiva de Alcoóis | 21 |
| 2. Objetivos | 29 |
| 2.1. Objetivo Geral | 29 |
| 2.2. Objetivos Específicos..... | 29 |
| 3. Materiais e Métodos | 30 |
| 3.1. Materiais | 30 |
| 3.1.1. Reagentes | 30 |
| 3.2. Métodos | 31 |
| 3.2.1. Síntese e estabilização de nanopartículas de magnetita | 31 |
| 3.2.2. Revestimento das nanopartículas de magnetita com sílica | 32 |
| 3.2.3. Funcionalização das partículas de magnetita revestidas com sílica..... | 33 |
| 3.2.4. Síntese de nanopartículas bimetálicas de AuPd em suspensão | 33 |
| 3.2.5. Síntese do catalisador de AuPd pelo método da deposição de nanopartículas pré- formadas sobre o suporte magnético | 34 |
| 3.2.6. Síntese de nanopartículas bimetálicas de Au@Pd pelo método de redução sequencial de Au e Pd sobre o suporte magnético | 34 |
| 3.5.6. Atividade catalítica..... | 36 |
| 3.3. Técnicas analíticas | 37 |

| | |
|---|-----------|
| 3.3.1. Microscopia eletrônica | 37 |
| 3.3.2. Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado..... | 38 |
| 3.3.3. Cromatografia gasosa | 39 |
| 3.3.4. Espectroscopia na região do UV-vis | 39 |
| 4. Resultados e Discussão | 40 |
| 4.1. Preparação e caracterização do suporte magnético | 41 |
| 4.2. Catalisador bimetálico composto por uma liga de AuPd..... | 44 |
| 4.2.1. Síntese e caracterização do catalisador bimetálico de AuPd | 44 |
| 4.2.2. Desempenho do catalisador bimetálico composto por uma liga de AuPd em reações de oxidação de alcoóis | 48 |
| 4.3. Catalisador bimetálico core-shell de Au@Pd..... | 53 |
| 4.3.1. Síntese e caracterização do catalisador bimetálico <i>core-shell</i> de Au@Pd..... | 53 |
| 4.3.2. Desempenho do catalisador bimetálico de Au@Pd em reações de oxidação de alcoóis . | 58 |
| 4.4. Comparação entre os catalisadores bimetálicos sintetizados | 63 |
| 5. Conclusões | 65 |
| 6. Referências | 67 |
| ANEXO: SÚMULA CURRICULAR | 73 |

Lista de Figuras

| | |
|--|----|
| Figura 1: Suspensões aquosas de nanopartículas de ouro com tamanhos variados, aumentando da esquerda para a direita (Kim e Lee, 2009). | 17 |
| Figura 2: Principais produtos da oxidação de alcoóis. R ₁ e R ₂ denotam hidrogênio ou grupos orgânicos. | 22 |
| Figura 3: Mecanismo de oxidação de alcoóis mostrando a etapa de atuação da base e o estado de transição com as espécies dissociadas adsorvidas na superfície do ouro. (Tsunoyama, Sakurai <i>et al.</i> , 2005; Meenakshisundaram, Nowicka <i>et al.</i> , 2010). | 24 |
| Figura 4: Oxidação do álcool benzílico usando catalisadores de ouro em função do tempo de reação. Conversão – símbolos sólidos. Seletividade – símbolos abertos. Condições: 2 bar O ₂ , 100 °C (Enache, Knight <i>et al.</i> , 2005). | 25 |
| Figura 5: Conversão do álcool benzílico e seletividade para benzaldeído em função do tempo para catalisadores de Au, Pd e AuPd. Condições: 1 bar O ₂ ; 373 K (Enache, Edwards <i>et al.</i> , 2006). | 28 |
| Figura 6: Separação magnética do catalisador em uma mistura reacional. | 37 |
| Figura 7: Esquema de síntese do suporte magnético mostrando o revestimento das nanopartículas de magnetita por sílica, seguido de funcionalização da superfície com grupos amino. | 42 |
| Figura 8: Micrografias obtidas por TEM (a) e por SEM (b) das nanopartículas de magnetita revestidas por sílica. | 43 |

| | |
|---|----|
| Figura 9: Micrografia obtida por TEM do catalisador preparado por deposição de nanopartículas bimetálicas de AuPd e histograma de distribuição de tamanho..... | 46 |
| Figura 10: Micrografia obtida por HR-TEM de nanopartículas bimetálicas de AuPd mostrando o espaçamento reticular de 2,31 Å. | 47 |
| Figura 11: Esquema de oxidação do álcool benzílico mostrando os possíveis produtos da reação. | 49 |
| Figura 12: Perfil de atividade do catalisador bimetálico de AuPd em conversão e seletividade na reação de oxidação do álcool benzílico. Condições de reação: 9,6 mmol álcool benzílico; 2,5h; 6 bar O ₂ ; 100 °C..... | 51 |
| Figura 13: Micrografia obtida por TEM do catalisador de ouro sobre o suporte de magnetita revestida com sílica funcionalizada com APTES..... | 54 |
| Figura 14: Espectro UV-vis mostrando a supressão da banda de ressonância plasmônica do Au com adições sucessivas de Pd. As concentrações de Pd são relativas à concentração molar total de Au no catalisador. | 55 |
| Figura 15: Micrografias obtidas por TEM (a) e HR-TEM (b) de nanopartículas bimetálicas de Au@Pd, com concentração molar de Pd de 10% em relação ao Au, mostrando o espaçamento reticular de 2,35 Å. (c) XEDS de uma partícula bimetálica. | 56 |
| Figura 16: (a) Micrografia obtida por TEM de uma nanopartícula bimetálica de Au@Pd com composição de 10% Pd em relação à concentração molar de Au; (b) mapeamento químico obtido por STEM da área em destaque na imagem (a). | 57 |
| Figura 17: Efeito da adição de Pd ao catalisador de Au na conversão do álcool benzílico e seletividade para benzaldeído. A concentração de Pd está expressa em função da concentração molar total de ouro no catalisador. Condições reacionais: 75 | |

mg catalisador ($3,4 \cdot 10^{-3}$ mmol Au e 0 a $2,3 \cdot 10^{-3}$ mmol Pd); 9,6 mmol álcool benzílico; 2,5h; 6 bar O₂; 100 °C.....59

Figura 18: Esquema proposto para as etapas de deposição de paládio sobre ouro suportado em função do aumento na concentração de paládio empregada.....60

Figura 19: Micrografia obtida por TEM do catalisador com concentração molar de Pd de 10% em relação ao Au após 7 ciclos de oxidação do álcool benzílico.....62

Lista de Tabelas

| | |
|---|----|
| Tabela 1: Oxidação de etileno glicol para glicolato por catalisadores de metais suportados. Adaptado de (Bianchi, Porta <i>et al.</i> , 2000)..... | 24 |
| Tabela 2: Oxidação do álcool benzílico pelo catalisador formado por uma liga bimetálica de AuPd. | 50 |
| Tabela 3: Reuso dos catalisadores bimetálicos de AuPd preparados com suporte magnético com ^a e sem ^b funcionalização. | 53 |
| Tabela 4: Conversão e seletividade do catalisador <i>core-shell</i> Au@Pd em sucessivas reações de oxidação. | 61 |
| Tabela 5: Comparação da atividade e seletividade dos catalisadores bimetálicos de AuPd e Au@Pd (10% Pd em relação ao Au). | 63 |

1. INTRODUÇÃO

1.1. Catálise

No início do Século XIX, quando o estudo científico em química estava apenas começando, foi observada que a ocorrência de um número de reações químicas estava condicionada à presença de pequenas quantidades de substâncias que não faziam parte da reação diretamente: os catalisadores. A palavra 'catálise' foi empregada pela primeira vez em 1836 por J. J. Berzelius (Berzelius, 1836), originada do grego, com o significado de 'colapso', referindo-se à quebra das barreiras associadas a uma reação química não catalisada.

O fenômeno da catálise ocorre frequentemente: nossa vida e saúde dependem da ação de catalisadores biológicos, chamados de enzimas, geralmente constituídos por proteínas que possuem um grupo prostético contendo um átomo metálico, como a clorofila. Esses biocatalisadores estão no auge do poder catalítico e alguns dos catalisadores sintéticos tentam mimetizar suas características e propriedades. A catálise também é responsável pelo desenvolvimento da humanidade, não apenas de um ponto de vista econômico, mas também por apoiar a infraestrutura da sociedade como um todo: sem a catálise a manufatura de muitos materiais como remédios e alimentos, não seria possível.

Atualmente há uma preocupação muito grande em minimizar a geração de poluentes provenientes das reações empregadas nas indústrias químicas. A pesquisa em catálise tem mostrado muitas soluções para a modificação de processos industriais a fim de que se tornem mais limpos, através do emprego de reações catalíticas mais eficientes, como oxidações com oxigênio molecular e reduções com hidrogênio molecular.

As substâncias que geralmente são utilizadas como catalisadores em processos químicos são consideradas inorgânicas em natureza e podem ser classificadas em (i) metais, (ii) óxidos, (iii) sulfetos, e (iv) sólidos ácidos. Muitos catalisadores são constituídos por uma combinação de duas dessas categorias. Metais, por exemplo, podem ser empregados na forma de partículas muito pequenas depositados na superfície de um óxido, ou outro material sólido de elevada área superficial (Hutchings, 2006).

Catalisadores constituídos por metais suportados ocupam uma fase diferente da fase fluida, onde os reagentes se encontram, sendo chamados de catalisadores heterogêneos. Sais de metais e complexos organometálicos podem atuar como catalisadores quando dissolvidos em uma fase líquida onde um ou mais reagentes podem ser encontrados, sendo chamados de catalisadores homogêneos.

A capacidade de um catalisador converter reagentes em produtos é medida por sua atividade catalítica. Frequentemente outros produtos são formados juntamente com aqueles de interesse em uma reação e cada catalisador pode afetar a distribuição dos produtos de forma diferente. A medida da habilidade de um catalisador em

direcionar a conversão ao produto desejado é chamada de seletividade, que pode ser uma propriedade mais importante do que a atividade propriamente dita (Gates, 1991).

Economicamente, o uso de metais finamente divididos aumenta a fração de metal em contato com os reagentes, propiciando o emprego de quantidades reduzidas de metal na confecção dos catalisadores industriais. Entretanto, a redução nas dimensões dos grãos metálicos não tem apenas uma vantagem do ponto de vista econômico. Quando metais formam agregados de poucos milhares de átomos e se apresentam como partículas com dimensões nanométricas, novas propriedades são alcançadas. Um dos exemplos mais clássicos sobre o aparecimento de novas propriedades nas nanopartículas de um determinado material é o caso do ouro: quando na escala nanométrica, soluções de nanopartículas de ouro apresentam cores diferentes, devido à banda de ressonância plasmônica de superfície, diretamente associadas ao tamanho das nanopartículas (Figura 1).



Figura 1: Suspensões aquosas de nanopartículas de ouro com tamanhos variados, aumentando da esquerda para a direita (Kim e Lee, 2009).

No campo da catálise, as propriedades de nanopartículas metálicas afetam diretamente sua atividade catalítica, tornando a investigação dessas propriedades e dos efeitos na atividade de novos catalisadores um dos alvos de pesquisa da nanocatálise. A propriedade mais importante que influencia a atividade catalítica é a estrutura eletrônica: quando partículas metálicas atingem a escala nanométrica frequentemente suas propriedades eletrônicas diferem de superfícies metálicas mássicas (Freund, Baumer *et al.*, 2003). Partículas metálicas possuem estruturas cristalinas geralmente constituídas por planos densos apresentando faces bem definidas, que minimizam a energia da superfície. A reatividade dos átomos nos planos cristalinos é dependente da sua estrutura eletrônica. Partículas metálicas de tamanhos diferentes possuem proporções distintas entre as suas diversas faces ou planos cristalinos, as quais podem reagir de formas completamente diferentes (Somorjai, 1994). Para nanopartículas da ordem de 5 nm também é observado um efeito na catálise exercido pelos átomos localizados nas arestas que, por possuírem átomos com números de coordenação baixos, apresentam densidades de estados diferentes dos átomos com altos números de coordenação localizados nas faces (Heiz e Landman, 2007).

Muitos são os desafios encontrados na síntese de catalisadores constituídos por nanopartículas metálicas. Os estabilizantes, que são necessários na síntese de nanopartículas, devem ser escolhidos com cuidado, pois podem provocar um efeito indesejado para a catálise, ligando-se fortemente na superfície das nanopartículas e impedindo a aproximação de substratos. O tamanho e a morfologia das nanopartículas, propriedades que afetam diretamente a atividade e a seletividade dos catalisadores, devem ser uniformes e controlados. O suporte catalítico, que

pode apresentar efeito direto na atividade, seletividade e estabilidade dos catalisadores deve ser cuidadosamente selecionado.

1.2. Catálise por ouro

Embora o ouro seja conhecido pela humanidade há muito tempo, poucas aplicações práticas são encontradas comparadas às aplicações dos outros metais preciosos. A demanda anual de ouro é 20 vezes maior que a da platina, entretanto cerca de 80% do ouro é utilizado para confecção de joias, enquanto apenas 50% da platina tem o mesmo destino. É fato que o ouro é um metal mais disponível do que os metais do grupo da platina e um aumento na demanda por ouro, provocado pelo uso na área de catálise, pode ser facilmente suprido (Heiz e Landman, 2007).

O ouro foi tradicionalmente tratado como um catalisador pobre quando comparado aos catalisadores formados por outros metais do grupo da platina, entretanto apresenta o mais notável efeito “nano”: enquanto o ouro em sua forma mássica é o mais inerte dos metais, torna-se muito ativo quando usado na escala nanométrica (Carabineiro e Thompson, 2009). Na década de 1980 estudos começaram a comprovar a grande atividade catalítica do ouro na cloração do acetileno em fase de vapor (Hutchings, 1985) e na oxidação de monóxido de carbono (Haruta, Kobayashi *et al.*, 1987). Haruta e colaboradores observaram que a adição de ouro a óxidos metálicos gerava catalisadores muito ativos e, após sua caracterização, atribuíram o sucesso à presença de nanopartículas de ouro. Estudos mais detalhados foram

capazes de demonstrar que a alta atividade catalítica estava intimamente relacionada ao tamanho das nanopartículas de ouro presentes nos catalisadores. As espécies de ouro cataliticamente ativas apresentavam dimensões menores que 10 nm (Haruta, 1997). Nas últimas duas décadas um grande número de trabalhos envolvendo catálise por nanopartículas de ouro começou a surgir na literatura, envolvendo diversos tipos de reações (Thompson, 2006).

A hidrocloração de alcinos, especificamente a síntese de cloreto de vinila a partir do acetileno, tem o ouro como catalisador mais ativo (Nkosi, Coville *et al.*, 1991). Ouro também pode ser usado na síntese de acetato de vinila, entretanto a rota industrial utiliza uma liga de ouro e paládio suportada, na qual o ouro é o componente minoritário (Chen, Kumar *et al.*, 2005).

A epoxidação de alcenos é realizada industrialmente através de processos que utilizam cloridrina e hidroperóxido (Weissermer e Arpe, 1997), havendo uma demanda urgente para a criação de processos mais limpos, evitando a dependência de cloro. Haruta demonstrou que catalisadores de ouro suportados foram capazes de promover a epoxidação de propeno por oxigênio quando na presença de um redutor de sacrifício, como hidrogênio (Haruta, 1997).

A produção de peróxido de hidrogênio tem sido um alvo de interesse recente nas pesquisas com ouro, por ser um oxidante limpo, útil em muitos processos industriais como, por exemplo, na indústria têxtil. Atualmente, peróxido de hidrogênio é produzido por hidrogenação e oxidação sequenciais de uma antraquinona de alquila, um processo caro, que apresenta riscos de transporte uma vez que o peróxido de

hidrogênio produzido costuma ser transportado em concentrações de 50-70% (Hutchings, 2008). A investigação de novas rotas de síntese de peróxido de hidrogênio levou ao uso de paládio para a síntese direta a partir de H₂ e O₂. Entretanto, boas conversões só foram atingidas com pressões elevadas, com a mistura de gases na região explosiva (Gosser e Schwartz, 1988), o que pode ser considerado extremamente perigoso. A adição de ouro ao paládio tem demonstrado bons resultados no aumento da atividade e seletividade na formação de peróxido de hidrogênio, com a vantagem de usar misturas diluídas de H₂ e O₂ que se encontram fora da região explosiva (Landon, Collier *et al.*, 2002).

Catalisadores de ouro também têm sido usados na oxidação de açúcares, como glicose para ácido glicônico (Comotti, Pina *et al.*, 2006), em reações de oxidação de polióis como o glicerol (Carrettin, McMorn *et al.*, 2002), na oxidação de amino alcoóis a amino ácidos (Biella, Castiglioni *et al.*, 2002), na oxidação de aminas a iminas (Aschwanden, Panella *et al.*, 2009) e na esterificação oxidativa de alcoóis (Nielsen, Taarning *et al.*, 2007; Oliveira, Kiyohara *et al.*, 2009).

1.3. Oxidação Seletiva de Alcoóis

Alcoóis são reagentes de partida na produção de uma variedade de substâncias químicas, podendo ser obtidos de fontes naturais e renováveis em grandes quantidades. A oxidação seletiva pode transformar os alcoóis aos derivados carbonílicos ou carboxílicos correspondentes, que em geral são intermediários

atrativos para a química sintética (Figura 2). Uma das etapas mais importantes no desenvolvimento de um processo de oxidação de um álcool é o controle da seletividade da reação para o produto desejado (aldeído ou cetona, ácido e éster), uma vez que uma mistura de produtos é, na maioria dos casos, indesejada.

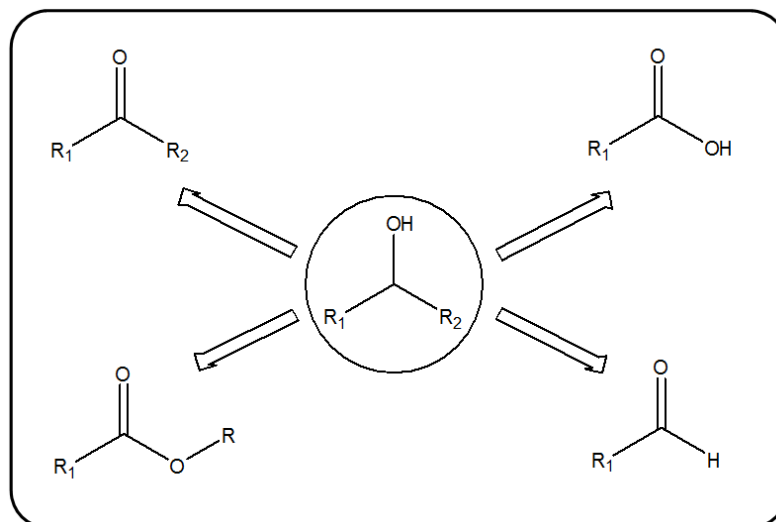


Figura 2: Principais produtos da oxidação de alcoóis. R₁ e R₂ denotam hidrogênio ou grupos orgânicos.

A oxidação seletiva é aplicada em processos na escala de quilogramas, como medicamentos, a milhares de toneladas, na síntese de intermediários químicos. Métodos catalíticos para a oxidação de moléculas orgânicas estão recebendo grande atenção em interesse principalmente com foco em processos ecossustentáveis.

A maior parte dos processos de oxidação, tanto em escala industrial, como para sínteses em laboratório, ao contrário das reações de hidrogenação, que comumente empregam um catalisador metálico suportado e hidrogênio, utilizam doadores de oxigênio estequiométricos, como óxidos de manganês e cromo, causando um

aumento dos custos e da produção de resíduos tóxicos, diminuindo significativamente a eficiência atômica dos processos. Catalisadores heterogêneos podem ser uma boa alternativa para propiciar o uso de oxigênio como oxidante direto para promover essas transformações efetivamente. A oxidação seletiva de alcoóis com oxigênio molecular gera apenas água como subproduto e, portanto, pode ser considerada uma das reações mais atrativas por seu baixo impacto ambiental.

Pesquisas envolvendo o uso de catalisadores monometálicos de Pt, Pd e Au, bem como de ligas bimetálicas vêm demonstrando resultados muito bons (Mallat e Baiker, 2004). Catalisadores de paládio e platina apresentam boa atividade na oxidação de alcoóis, entretanto na maioria dos casos um promotor de Pb, Bi ou Sn deve ser empregado, como por exemplo na reação de oxidação de propileno glicol com Pd/grafite (Pinxt, Kuster *et al.*, 2000), e na oxidação do álcool cinamílico para cinamaldeído por Pt/alumina (Mallat, Bodnar *et al.*, 1995). A Tabela 1 apresenta a atividade de catalisadores de Au, Pt e Pd na oxidação de etileno glicol. Pode-se observar que em condições semelhantes, um catalisador de Au sobre carbono é muito mais ativo e seletivo para a reação (Bianchi, Porta *et al.*, 2000).

A oxidação seletiva de alcoóis primários para aldeídos é um processo especialmente importante para a síntese de intermediários altamente valiosos (Hughes, Yi-Jun *et al.*, 2005). Aspectos inerentes ao uso de catalisadores de Pd e Pt, como por exemplo o uso de solventes e a necessidade do emprego de promotores potencialmente tóxicos, têm aberto espaço para os catalisadores de ouro, que apresentam excelentes atividades e seletividade para reações de oxidação.

Tabela 1: Oxidação de etileno glicol para glicolato por catalisadores de metais suportados. Adaptado de (Bianchi, Porta *et al.*, 2000).

| Catalisador | T (K) | TOF (h^{-1}) | Conversão (%) | Seletividade (%) |
|-------------|-------|-------------------------|---------------|------------------|
| 1,0% Au/C | 343 | 1000 | 93 | 98 |
| 5,0% Pd/C | 323 | 500 | 73 | 77 |
| 5,0% Pt/C | 323 | 475 | 67 | 71 |

Condições reacionais: 2 atm O_2 ; 1000 mol substrato/mol metal; 1 mol NaOH/mol substrato. TOF: Frequencia de rotação (do inglês *turnover frequency*).

Prati, Rossi e colaboradores foram os primeiros a demonstrar que nanopartículas de ouro suportadas podem ser catalisadores efetivos para a oxidação de alcoóis, incluindo dióis para os ácidos correspondentes (Prati e Rossi, 1998). A presença de base, que retira o primeiro hidrogênio do álcool (Figura 3), é considerada essencial para a atividade de catalisadores de ouro (Tsunoyama, Sakurai *et al.*, 2005; Oliveira, Kiyohara *et al.*, 2010). A exceção são os catalisadores de Au/ CeO_2 preparados por Corma e colaboradores, que mostraram atividade na ausência de base (Corma e Domine, 2005).

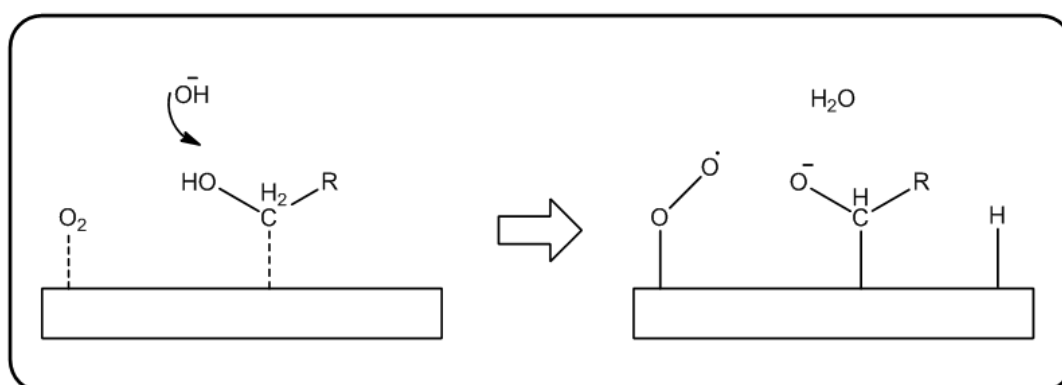


Figura 3: Mecanismo de oxidação de alcoóis mostrando a etapa de atuação da base e o estado de transição com as espécies dissociadas adsorvidas na superfície do ouro. (Tsunoyama, Sakurai *et al.*, 2005; Meenakshisundaram, Nowicka *et al.*, 2010).

O suporte catalítico apresenta um efeito importante na atividade de catalisadores de ouro. Fazendo-se a escolha certa, é possível alcançar altas taxas de reação e seletividade para um metal, que pode se mostrar inativo quando depositado em suportes pouco adequados para a reação desejada (Edwin, Edwards *et al.*, 2008). A Figura 4 apresenta dados obtidos na oxidação de álcool benzílico na presença de catalisadores de ouro suportados. Além das diferenças na atividade, foi possível observar diferenças nas seletividades dos catalisadores (Enache, Knight *et al.*, 2005).

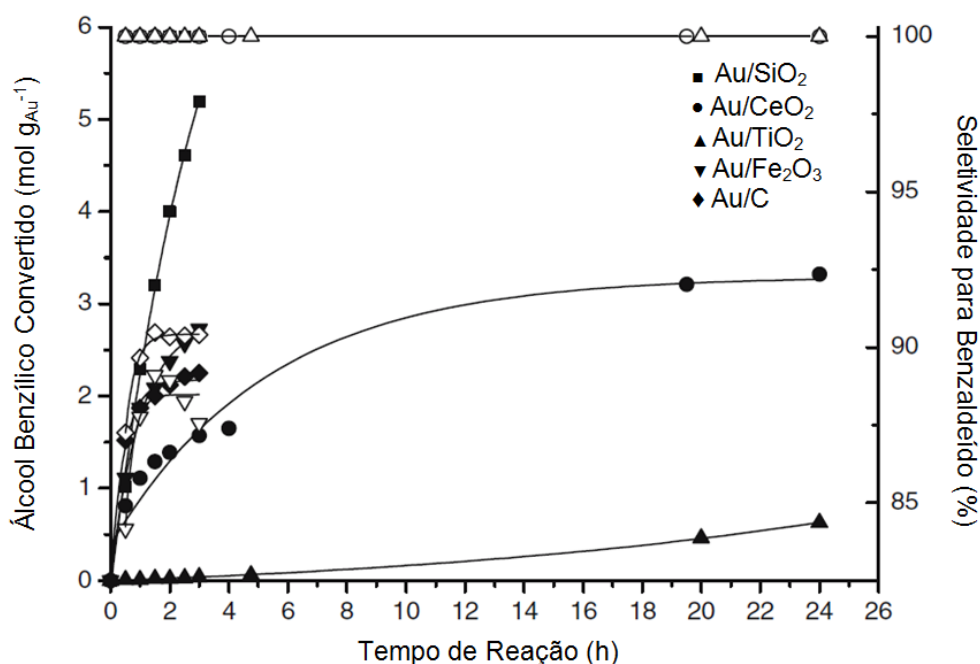


Figura 4: Oxidação do álcool benzílico usando catalisadores de ouro em função do tempo de reação. Conversão – símbolos sólidos. Seletividade – símbolos abertos. Condições: 2 bar O₂, 100 °C (Enache, Knight *et al.*, 2005).

Nosso grupo de pesquisa tem desenvolvido metodologias para a imobilização de nanopartículas metálicas em suportes com propriedades magnéticas que permitem a fácil e rápida recuperação dos catalisadores apenas aplicando um campo magnético

na parede do reator. Estudos anteriores envolveram o desenvolvimento de um suporte catalítico adequado e a preparação de catalisadores de Rh, Pt e Ru magneticamente recuperáveis (Jacinto, 2010). A imobilização de nanopartículas de Au também foi bem sucedida, resultando em catalisadores ativos e seletivos para a oxidação de alcoóis a aldeídos e ésteres (Oliveira, 2009). Os catalisadores de ouro, no entanto, mostraram-se ativos apenas na presença de base. A adição de base pode ser considerada uma das maiores diferenças de catalisadores de Au suportados quando comparados a catalisadores suportados de Pd ou Pt, que são efetivos em condições ácidas e básicas, embora os últimos sejam menos seletivos. Como consequência da adição de base, os catalisadores de ouro não foram eficientemente reciclados e desativaram após poucos usos sucessivos devido à degradação do suporte catalítico, contendo sílica, e coalescência das nanopartículas de ouro.

Alternativas para eliminar o uso de base nas reações de oxidação de alcoóis têm sido investigadas, porém como muitos fatores influenciam a atividade dos catalisadores, o número de variáveis é muito grande e, dificulta conclusões definitivas sobre o efeito nas propriedades dos catalisadores (Biella, Castiglioni *et al.*, 2002).

Uma análise da literatura leva a três caminhos para evitar a desativação de catalisadores de ouro nesse tipo de reação: (i) a troca do suporte catalítico por outro mais resistente ao meio básico, (ii) a troca do suporte por um que apresente propriedades redox, que dispensaria o uso de base ou (iii) o emprego de um sistema bimetalico com o ouro, formando nanopartículas ativas na ausência de base.

O suporte catalítico empregado nos estudos com ouro é composto por nanopartículas de magnetita revestida com sílica. Devido à dificuldade de controlar a deposição de outros óxidos para revestir a magnetita, escolhemos o terceiro caminho, ou seja, desenvolver metodologias para a imobilização de nanopartículas bimetálicas sobre o suporte magnético e estudar a atividade catalítica, a separação magnética e a reciclagem desses novos catalisadores de ouro.

As ligas bimetálicas de Au e Pd têm chamado atenção como catalisadores na oxidação seletiva de alcoóis, atingindo taxas de conversão e seletividade para aldeído sem a necessidade de adição de base. A sinergia entre Au e Pd cria catalisadores bimetálicos mais ativos e seletivos nas reações de oxidação que catalisadores preparados pelos componentes monometálicos (Figura 5) e, tem estimulado pesquisas nessa área (Enache, Edwards *et al.*, 2006; Wang, Villa *et al.*, 2008). O entendimento dos efeitos da variação da composição e morfologia das nanopartículas bimetálicas obtidas por diferentes métodos de síntese em suas propriedades catalíticas é fundamental para a preparação de catalisadores cada vez mais ativos e seletivos. Em muitos casos há dificuldade na preparação de ligas devido à segregação de partículas monometálicas, levando a uma menor atividade e seletividade (Villa, Wang *et al.*, 2010).

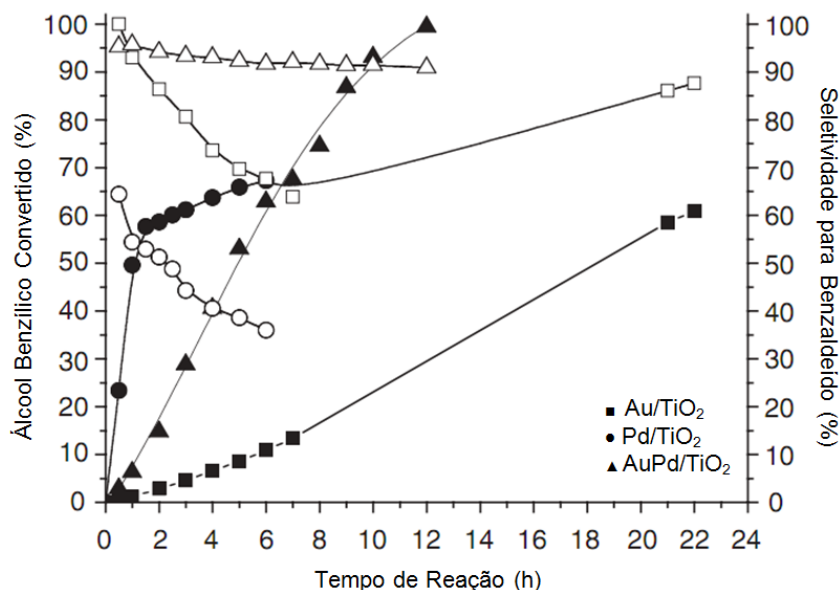


Figura 5: Conversão do álcool benzílico e seletividade para benzaldeído em função do tempo para catalisadores de Au, Pd e AuPd. Condições: 1 bar O₂; 373 K (Enache, Edwards *et al.*, 2006).

Para um melhor controle das propriedades das nanopartículas, o uso de técnicas avançadas de microscopia eletrônica se torna necessário na caracterização de sistemas bimetálicos. O avanço nas técnicas de microscopia eletrônica de varredura por transmissão associada à técnica de espectroscopia de raios-X dispersiva em energia (STEM-XEDS) tem permitido a obtenção de informações sobre a homogeneidade e segregação de fases de nanopartículas individuais, as relações entre tamanho e composição de liga, a detecção de traços dos elementos que formam as ligas e a distribuição dos componentes metálicos em sistemas catalíticos extremamente dispersos (Herzing, Watanabe *et al.*, 2008).

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho é investigar a atividade catalítica de nanopartículas bimetálicas de ouro e paládio suportadas em nanopartículas de magnetita recobertas com sílica na oxidação de alcoóis, tornando-os recuperáveis do meio reacional e reutilizáveis em sucessivas reações.

2.2. Objetivos Específicos

- Preparação e caracterização morfológica de nanopartículas bimetálicas de ouro e paládio imobilizadas em nanopartículas de magnetita recobertas com sílica;
- Determinação da atividade catalítica em uma reação modelo de oxidação de alcoóis;
- Estudo do efeito da composição e morfologia das nanopartículas bimetálicas de ouro e paládio nas reações catalíticas;
- Estudo da capacidade de reutilização dos catalisadores em reações sucessivas de oxidação de alcoóis.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais

3.1.1. Reagentes

Cloreto de ferro(II), cloreto de paládio(II) e acetato de paládio(II) foram fornecidos pela Alfa Aesar. Hidróxido de amônio e metanol foram fornecidos pela J. T. Baker. Álcool benzílico foi fornecido pela Merck. Cloreto de ferro(III), ácido oléico, tetraetilortossilicato (TEOS), 3-aminopropiltrietoxissilano (APTES), álcool poli(vinílico), IGEPAL CO-520 (polioxietilenononilfenileter), cicloexano, benzaldeído, benzoato de benzila, ácido benzóico, p-xileno, diclorometano, HAuCl_4 (solução aquosa 30% m/m), e boroidreto de sódio foram fornecidos pela Sigma-Aldrich. Todos os reagentes foram de alta pureza e usados sem tratamento adicional. O tolueno foi seco e destilado antes do uso.

3.2. Métodos

3.2.1. Síntese e estabilização de nanopartículas de magnetita

Os núcleos magnéticos (Fe_3O_4) foram sintetizados pelo método de co-precipitação de sais de Fe(II) e Fe(III) (Philipse, Vanbruggen *et al.*, 1994). Uma mistura de soluções aquosas de cloretos de Fe(III) (20,0 mL, $1,0 \text{ mol L}^{-1}$) e Fe(II) (5,0 mL, $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ em HCl $2,0 \text{ mol L}^{-1}$) foi adicionada a 250 mL de solução aquosa de NH_3 ($0,7 \text{ mol L}^{-1}$). A mistura reacional foi mantida em atmosfera de N_2 sob agitação mecânica a 10 000 rpm (Ultra-Turrax T18 Homogenizer, IKA Works) por 30 minutos. As nanopartículas de magnetita formadas foram separadas por decantação com auxílio de um ímã, seguido por lavagem com três alíquotas de 100 mL de água deionizada para remoção do excesso de amônia, separando o sólido por decantação a cada lavagem.

O sólido foi redisperso em 250 mL de água deionizada para a etapa de estabilização das nanopartículas com ácido oléico. Adicionaram-se lentamente 5,0 mL de uma solução $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de ácido oléico dissolvido em acetona. A reação foi mantida sob agitação mecânica a 10 000 rpm por 30 minutos. As nanopartículas de magnetita revestidas com ácido oléico foram precipitadas com 250 mL de acetona e separadas com auxílio de um ímã, seguido por lavagem com três alíquotas de 100 mL de acetona para remoção do excesso de ácido oléico, separando o sólido por decantação a cada lavagem. As nanopartículas revestidas foram redispersas em 45,0 mL de cicloexano e centrifugadas a 2 000 rpm por 30 minutos para remoção do

material não estabilizado. O sobrenadante é a solução de interesse contendo nanopartículas de magnetita estabilizadas em cicloexano na concentração de 23,3 mg mL⁻¹ (determinada gravimetricamente).

3.2.2. Revestimento das nanopartículas de magnetita com sílica

O revestimento do núcleo magnético com sílica foi realizado pelo método da microemulsão (Jacinto, Kiyohara *et al.*, 2008). Transferiram-se 178,4 g de IGEPAL CO-520 para um balão de 5,0 L contendo 2,8 L de cicloexano. Em seguida, foram adicionados 800 mg de nanopartículas de magnetita estabilizadas com ácido oléico (34,3 mL de solução de nanopartículas em cicloexano) e 38,0 mL de hidróxido de amônio. A mistura foi mantida sob agitação mecânica (agitador mecânico IKA RW 20) vigorosa até a solução se tornar translúcida. Foram adicionados 30,8 mL de tetraetilortossilicato (TEOS) e a mistura foi mantida sob agitação lenta.

Após 16 horas de reação, as nanopartículas de magnetita revestidas com sílica foram precipitadas com adição de 320 mL de metanol e isoladas com um funil de separação. A fase contendo o sólido foi centrifugada a 7 000 rpm durante 60 minutos, e lavada com uma alíquota de 300 mL de metanol e três alíquotas de 100 mL de etanol, separado por centrifugação a 7 000 rpm a cada etapa. O sólido obtido foi seco em estufa a 100 °C por 8 h e posteriormente macerado. O rendimento médio foi de 5 - 6 g de material magnético.

3.2.3. Funcionalização das partículas de magnetita revestidas com sílica

A funcionalização da superfície do suporte com grupos amino foi realizada pela adição de 1,50 mL de 3-aminopropiltriétoxissilano (APTES) a 800 mg de nanopartículas de magnetita revestidas com sílica dispersas em 150 mL de tolueno seco em um erlenmeyer, com auxílio de agitação magnética e sob atmosfera de N₂. Após 2 h de reação, o sólido foi separado por decantação com auxílio de um ímã e lavado com duas alíquotas de 50 mL de tolueno e uma alíquota de 50 mL de etanol, separado a cada etapa de lavagem. O sólido funcionalizado foi levado à estufa a 100 °C por 20 horas.

3.2.4. Síntese de nanopartículas bimetálicas de AuPd em suspensão

As nanopartículas bimetálicas foram sintetizadas através da redução de uma solução aquosa de cloretos de Au(III) e Pd(II) utilizando-se álcool poli(vinílico) (PVA) como estabilizante. A redução dos metais para formação das nanopartículas foi conduzida pela adição de NaBH₄ (Meenakshisundaram, Nowicka *et al.*, 2010).

Adicionaram-se 18,7 mg de solução de H₂AuCl₄ (16,5 μmol Au) e 2,9 mg de PdCl₂ (16,4 μmol Pd) a 40 mL de água deionizada. À solução dos metais foram adicionados 0,50 mL de uma solução de PVA 2,0% (m/m) (80% hidrolisado, massa

molar 13 000 - 23 000) sob agitação magnética. Em seguida, 1,65 mL de uma solução recém preparada de NaBH_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ foram adicionados gota a gota e deixou-se a solução sob agitação por 30 min para formação das nanopartículas em solução.

3.2.5. Síntese do catalisador de AuPd pelo método da deposição de nanopartículas pré-formadas sobre o suporte magnético

A 500 mg do suporte magnético foram adicionados 60 mL de água deionizada e toda a solução contendo as nanopartículas bimetálicas de AuPd preparadas no item 3.2.4. A mistura resultante foi deixada sob agitação magnética por 2 h. O sólido foi então separado e lavado com duas alíquotas de 25 mL de água deionizada quente ($70 \text{ }^\circ\text{C}$) por duas alíquotas de 25 mL de etanol, sendo separado por decantação com auxílio de um ímã a cada etapa. O catalisador foi seco em estufa na temperatura de $80 \text{ }^\circ\text{C}$ por 10 h. O mesmo procedimento foi realizado com o sólido magnético que passou pelo processo de funcionalização da sua superfície descrito no item 3.2.3.

3.2.6. Síntese de nanopartículas bimetálicas de Au@Pd pelo método de redução sequencial de Au e Pd sobre o suporte magnético

Nanopartículas de ouro suportadas no sólido magnético foram preparadas por modificação de um procedimento descrito anteriormente (Oliveira, Kiyohara *et al.*, 2010). Em 20 mL de água deionizada foram adicionados 500 mg do suporte sólido magnético modificado por grupos amino e 20 mL de uma solução aquosa de HAuCl_4 ($1,37 \text{ mg L}^{-1}$) com pH 6,0. A mistura foi mantida sob agitação magnética por 2 h para a impregnação do ouro. Após a separação magnética, o sólido foi lavado com duas alíquotas de 25 mL de água deionizada quente ($70 \text{ }^\circ\text{C}$) e duas alíquotas de 25 mL de etanol, sendo separado por decantação com auxílio de um ímã a cada etapa, e seco a vácuo.

A etapa de redução do ouro para formação das nanopartículas suportadas empregou gás hidrogênio, pois de acordo com estudos prévios do grupo (Oliveira, Kiyohara *et al.*, 2010) formam-se nanopartículas de tamanho mais controlado. A 500 mg do sólido contendo íons Au(III) foram adicionados 2,0 mL de cicloexano em um reator do tipo Fischer-Porter. O reator foi alimentado com uma pressão de gás hidrogênio de 4,0 bar e aquecido a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2h sob agitação. A cor do sólido muda de marrom para marrom avermelhado, o que evidencia a formação de nanopartículas de ouro.

A deposição de paládio sobre as nanopartículas de ouro foi realizada pela adição de quantidades variáveis de acetato de paládio(II) ao catalisador de ouro e posterior redução por gás hidrogênio. A 75 mg do catalisador de ouro suportado, em um reator do tipo Fischer-Porter, foi adicionado 1,0 mL de uma solução de acetato de paládio(II) em álcool benzílico com concentrações que variaram de $7,5$ a 449 mg L^{-1} com o objetivo de preparar catalisadores contendo 1,0 a 70 mol% de Pd em relação

a quantidade de Au presente. A redução do paládio foi conduzida submetendo-se a mistura a uma pressão de hidrogênio de 4,0 bar, sob agitação, a 100 °C por 30 min.

3.5.6. Atividade catalítica

O desempenho catalítico dos novos catalisadores de AuPd preparados neste estudo foi testado através da reação de oxidação do álcool benzílico, um substrato que apresenta alta reatividade e produtos de fácil identificação, servindo como um modelo para a oxidação de alcoóis primários.

As reações de oxidação foram realizadas em um reator de vidro do tipo Fischer-Porter de 100 mL, conectado a um reservatório de oxigênio, de modo a manter a pressão no reator de vidro constante. Para as reações de oxidação, 75 mg de catalisador¹ e 1,0 mL de álcool benzílico (9,6 mmol) foram adicionados ao reator. O reator foi purgado, carregado com 6 bar de oxigênio e mantido em um banho de silicone a temperatura constante (controlador de temperatura IKA ETS-D5) e sob agitação magnética (700 rpm, IKA C-MAG-HS7). Após a reação, o catalisador foi recuperado magneticamente (Figura 6) e a fase orgânica coletada com o auxílio de uma seringa. Os produtos foram analisados por cromatografia gasosa (CG) para determinação da conversão e seletividade das reações catalíticas. A possibilidade de reutilização sucessiva dos catalisadores também foi avaliada pela adição de novas porções de substrato ao catalisador recuperado.

¹ A quantidade de metal em cada catalisador foi determinada por ICP OES a cada nova preparação. As relações substrato/metálico serão especificadas nas tabelas de dados apresentadas.

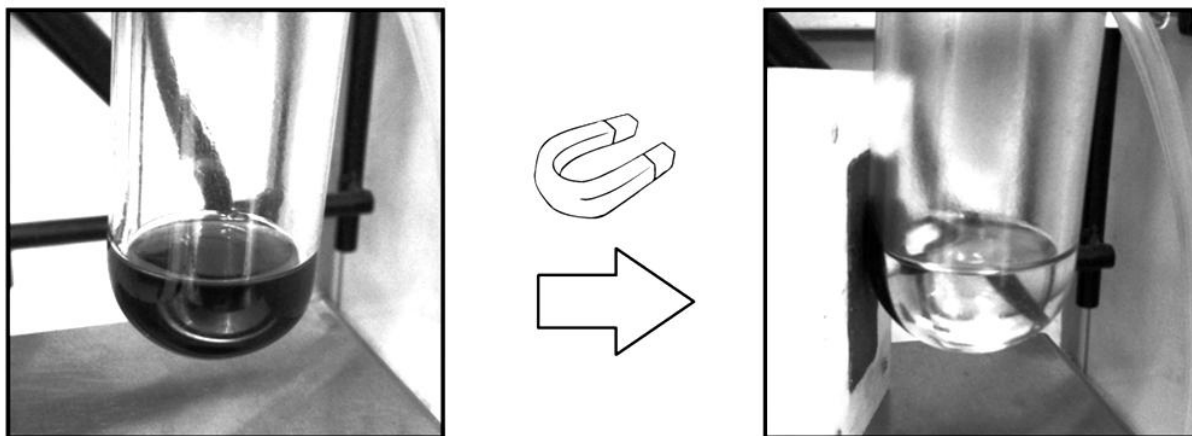


Figura 6: Separação magnética do catalisador em uma mistura reacional.

3.3. Técnicas analíticas

3.3.1. Microscopia eletrônica

As análises de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) foram realizadas em um equipamento Philips CM 200 operando a 200 kV, no Instituto de Física da Universidade de São Paulo, no laboratório de Microscopia Eletrônica em colaboração com o Prof. Dr. Pedro Kiyohara. As análises de Microscopia Eletrônica de Alta Resolução (HR-TEM) foram realizadas em um microscópio JEOL JEM-3010 ARP, operando a uma voltagem de 300 kV, no Laboratório de Microscopia Eletrônica (LME) do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS, Campinas – SP). As análises de mapeamento químico foram realizadas pelo Prof. Dr. Erico Teixeira Neto do Instituto de Química da Universidade de São Paulo, por Microscopia Eletrônica de Transmissão por Varredura com Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (STEM-XEDS) em um microscópio JEOL JEM-2100 ARP, operando com

aceleração de 200 kV, no LME-LNLS, e as análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) foram realizadas em um Microscópio Eletrônico JEOL FEG-SEM JSM 6330F, operando com aceleração de 30 kV, na Universidade Federal do ABC (UFABC).

As amostras foram preparadas por deposição de uma gota de uma suspensão de 0,5 mg dos catalisadores em 1,0 mL de água deionizada sobre uma grade de cobre de 200 mesh revestida por Formvar e carbono (Ted Pella, Inc.). As amostras foram secas ao ar por 24 h.

A determinação do tamanho das partículas foi feita com auxílio do programa ImageJ. Os dados obtidos foram tratados com o programa Origin 8.0 para confecção dos histogramas de distribuição de tamanho.

3.3.2. Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado

A determinação do percentual de metal nos catalisadores após cada preparação foi determinada por ICP OES. As análises foram realizadas em um espectrômetro de emissão óptica por plasma indutivamente acoplado da marca Spectro modelo Spectro Arcos SOP - FHS1 na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo.

3.3.3. Cromatografia gasosa

As análises de cromatografia gasosa foram feitas em um cromatógrafo Shimadzu GC-2010 com detector de ionização em chama (FID) equipado com uma coluna capilar Rtx-Wax de 30 metros.

As condições operacionais foram otimizadas para a separação dos produtos da reação de oxidação do álcool benzílico obtendo-se os seguintes parâmetros: temperatura inicial de 60 °C constante por 2 min, temperatura final de 200 °C, taxa de aquecimento de 20 °C min⁻¹ e fluxo de gás (hélio) de 2,48 mL min⁻¹.

As conversões e seletividade foram calculadas comparando as áreas dos picos calibrados com padrão interno (p-xileno). Os picos foram calibrados por comparação do padrão interno com os produtos da reação preparados em soluções de concentração conhecida.

3.3.4. Espectroscopia na região do UV-vis

Os espectros de UV-vis foram obtidos em solução aquosa, utilizando cubetas de quartzo com caminho óptico de 1 cm. O espectrofotômetro utilizado foi da marca Shimadzu, modelo UV-1700, equipado com lâmpadas do tipo tungstênio-halogênio e deutério como fonte de luz, e com um detector do tipo fotodiodo de silício.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A separação magnética tem sido aplicada como uma ferramenta para a recuperação de catalisadores e apresenta uma série de vantagens frente aos métodos tradicionais, como filtração ou centrifugação. A separação do catalisador do meio reacional é rápida, limpa, econômica, ambientalmente segura e pode ser realizada nas condições de temperatura e pressão usadas durante a síntese e, ainda, não requer a remoção do catalisador de dentro do reator. Esse método de separação dispensa o uso de elementos filtrantes, solventes ou outros materiais, minimizando, portanto, a geração de resíduos.

Para aplicar a separação magnética a catalisadores nanoparticulados, basta utilizar um suporte com propriedades magnéticas e aplicar uma metodologia para imobilizar a espécie cataliticamente ativa na superfície do suporte. Assim a aplicação de um campo magnético, que em pequena escala pode ser feito com o uso de um ímã permanente, separa o catalisador do meio reacional.

Dado o grande interesse atual na catálise por nanopartículas de ouro, o nosso grupo de pesquisa foi pioneiro na preparação de catalisadores de ouro magneticamente recuperáveis (Oliveira, Kiyohara *et al.*, 2010). Apesar de ter sido desenvolvido um catalisador de ouro com alta eficiência e seletividade na conversão de alcoóis em aldeídos, o mesmo só se mostrou ativo na presença de base, assim como outros catalisadores nanoparticulados de ouro. A separação magnética das nanopartículas

de ouro foi eficiente, porém problemas foram observados quando se tentou reutilizar o catalisador em sucessivas reações. O catalisador perdeu atividade devido à coalescência das nanopartículas de ouro e ataque do suporte catalítico pelo meio básico empregado nas reações.

Neste trabalho serão apresentados os resultados da adição de um segundo metal, paládio, para a formação de catalisadores que são capazes de realizar as mesmas transformações que ouro puro, porém sem a necessidade de adição de base, portanto, preservando a integridade do suporte catalítico. A seguir serão apresentados os resultados da síntese do suporte catalítico, dos catalisadores bimetálicos e seu desempenho catalítico.

4.1. Preparação e caracterização do suporte magnético

A preparação do suporte magnético consistiu de três etapas, seguindo uma metodologia já estabelecida em estudos anteriores (Jacinto, Kiyohara *et al.*, 2008): a preparação de nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4) através da precipitação de uma mistura de cloretos de Fe(II) e Fe(III) em solução alcalina, seguida pelo revestimento de suas superfícies com sílica, criando uma estrutura do tipo *core-shell*, e funcionalização com grupos amino (NH_2) com o uso de APTES (Figura 7).

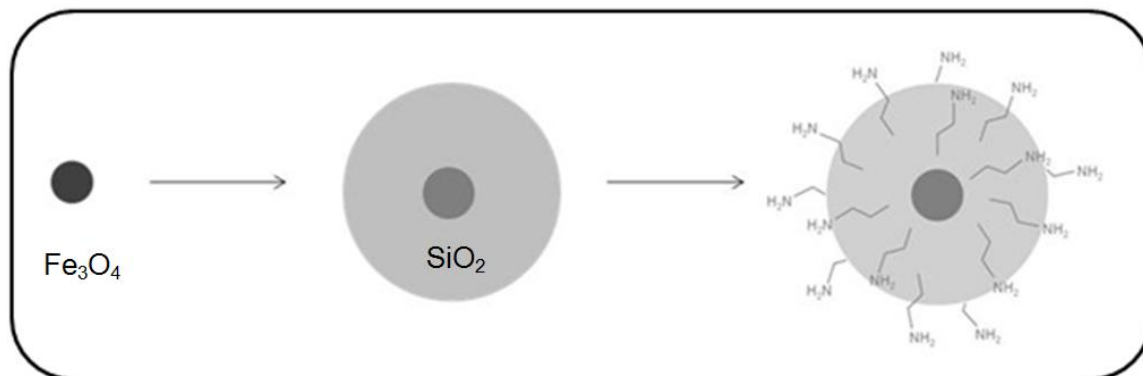


Figura 7: Esquema de síntese do suporte magnético mostrando o revestimento das nanopartículas de magnetita por sílica, seguido de funcionalização da superfície com grupos amino.

Nanopartículas de magnetita são uma boa escolha para compor os núcleos magnéticos, pois apresentam elevada magnetização e superparamagnetismo (ausência de remanência e coercividade em campo nulo), possibilitando separação com aplicação de um campo magnético e dispersão em solução na ausência de campo. O procedimento de síntese das nanopartículas de Fe_3O_4 usado neste estudo já foi estabelecido anteriormente em nosso grupo e resulta em nanopartículas de tamanho médio de $10 \pm 0,36$ nm (Rossi, Vono *et al.*, 2007).

Para serem usadas como suportes catalíticos, as nanopartículas magnéticas foram revestidas com sílica. O revestimento das nanopartículas foi feito a partir de precursores orgânicos, pela técnica de microemulsão reversa já descrito por Jacinto *et al.* (Jacinto, Kiyohara *et al.*, 2008). O método consiste no uso de micelas formadas pelo surfactante IGEPAL CO-520 na interface orgânico-aquosa como reatores para o crescimento da sílica em torno das nanopartículas de magnetita e leva à formação de um material do tipo *core-shell*. A síntese das nanopartículas dentro dessas micelas permite a formação de esferas de sílica de tamanho controlado e uniforme, e evita aglomeração do material (Aubert, Grasset *et al.*, 2010).

Embora esse tipo de material já tivesse sido preparado em nosso grupo de pesquisa por diversas vezes, a morfologia do sólido obtido e empregado neste trabalho foi analisada por TEM e SEM (Figura 8). A análise morfológica por SEM mostra tratar-se de um sólido composto por esferas de SiO_2 e a análise por TEM mostra um material com estrutura *core-shell*, com nanopartículas de magnetita no interior de esferas de sílica com tamanho médio de 36 nm.

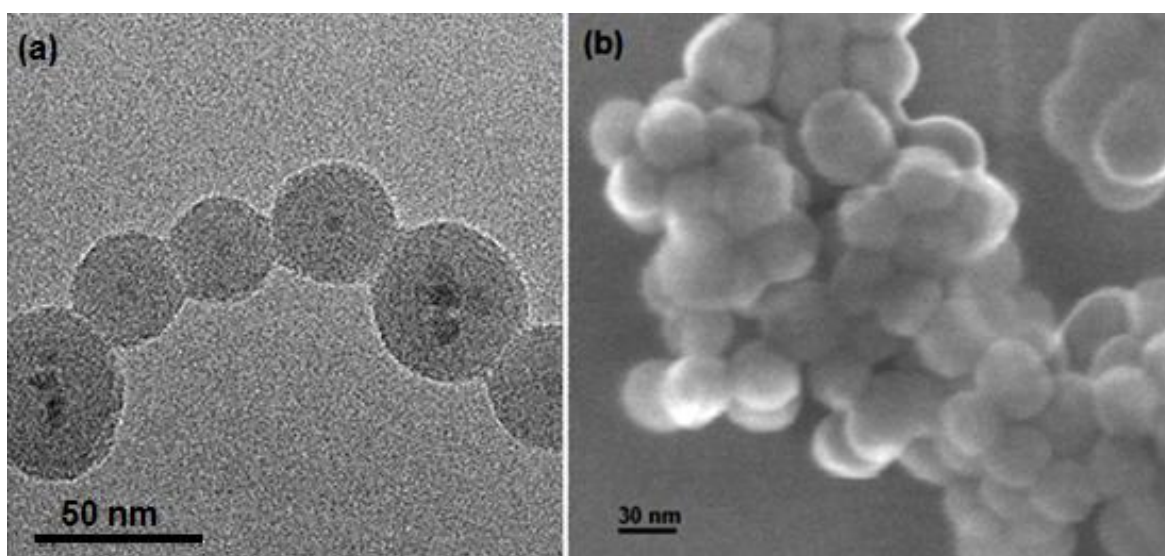


Figura 8: Micrografias obtidas por TEM (a) e por SEM (b) das nanopartículas de magnetita revestidas por sílica.

As propriedades magnéticas desse tipo de material já foram investigadas. As nanopartículas magnéticas revestidas com sílica apresentam propriedades superparamagnéticas, respondendo a um campo magnético aplicado sem, no entanto, manter a interação entre as partículas na ausência do campo. A curva de magnetização do material obtido anteriormente no grupo (Jacinto, Santos *et al.*, 2009) apresenta um formato característico de um material superparamagnético, possuindo baixa coercividade, de aproximadamente 2 Oe à temperatura ambiente, e

remanência próxima de zero na ausência de campo aplicado. Essas características são ideais para o emprego desse sólido como um suporte catalítico, pois permitem o seu fácil isolamento pela aplicação de um campo magnético e posterior re-dispersão para reações sucessivas, graças à ausência de memória magnética.

4.2. Catalisador bimetálico composto por uma liga de AuPd

4.2.1. Síntese e caracterização do catalisador bimetálico de AuPd

O estudo inicial da atividade de nanopartículas bimetálicas de AuPd suportadas em sílica magnética foi efetuado através da síntese de nanopartículas de AuPd em solução, seguida pela deposição no suporte funcionalizado com grupos amino.

A síntese das nanopartículas bimetálicas consistiu na redução simultânea de sais de Au(III) e Pd(II), com relação molar 1:1, na presença de um estabilizante (PVA). O uso de estabilizantes na síntese de nanopartículas é necessário para que as partículas formadas não cresçam de forma desordenada e formem o metal mássico, que é o mínimo termodinâmico (Dupont, Fonseca *et al.*, 2002).

Para a preparação do catalisador, o sólido magnético foi tratado com uma suspensão aquosa de nanopartículas de AuPd. O sólido magnético sem funcionalização da superfície foi pouco eficiente na imobilização das nanopartículas de AuPd. Após ser tratado com a solução de nanopartículas, separado

magneticamente, lavado e analisado, o resultado obtido por ICP OES revelou a porcentagem de apenas 0,10% de Pd e 0,20% de Au (m/m) no sólido. Isso corresponde a uma pequena parcela do conteúdo de Au e Pd presentes na solução.

Baseado nos estudos de Oliveira et al. (Oliveira, Zanchet *et al.*, 2011) a funcionalização da superfície da sílica do suporte magnético com grupos NH_2 pode facilitar a imobilização de ouro. Assim, o suporte foi tratado com APTES para obter uma superfície rica em NH_2 . A reação foi efetuada em tolueno seco para evitar aglomeração durante a hidrólise e condensação do APTES. Após lavagem com etanol, o sólido foi mantido durante 20 h em estufa a 100 °C para formação completa das ligações do APTES com o suporte (Vrancken, Decoster *et al.*, 1995). Não foram encontradas mudanças significativas na morfologia das esferas de sílica após a funcionalização como verificado por TEM.

O catalisador preparado com o sólido funcionalizado apresentou 0,30% de Pd e 0,57% de Au (m/m) (determinados por ICP OES), ou seja, um aumento de três vezes na concentração de metal comparado ao material não funcionalizado, mostrando mais uma vez que os grupos amino desempenham um papel importante na fixação das nanopartículas na superfície da sílica. A quantidade de metal encontrada no catalisador corresponde a uma razão molar Au: Pd próxima a 1:1, como esperado.

As micrografias do catalisador bimetálico de AuPd obtidas por TEM mostraram partículas esféricas e bem distribuídas no suporte. O histograma de distribuição de tamanho revelou partículas de $5,1 \pm 1,2$ nm (Figura 9), por meio da medida do diâmetro de 200 partículas.

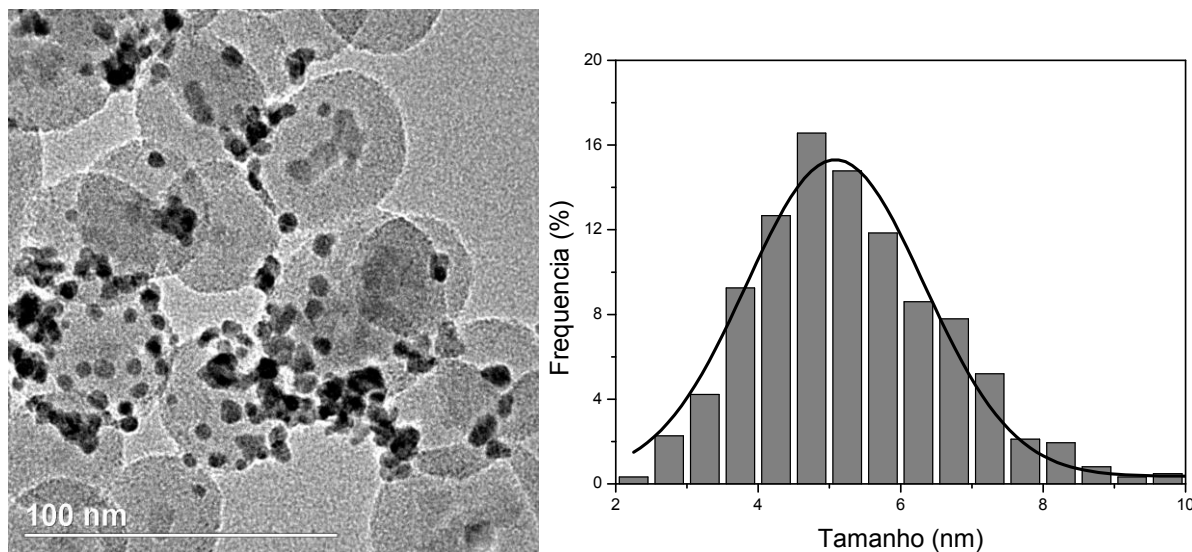


Figura 9: Micrografia obtida por TEM do catalisador preparado por deposição de nanopartículas bimetálicas de AuPd e histograma de distribuição de tamanho.

De acordo com a método de síntese usado na preparação das nanopartículas bimetálicas, espera-se que esta seja formada por uma liga homogênea de AuPd (Meenakshisundaram, Nowicka *et al.*, 2010). A preservação das características de uma liga homogênea nas nanopartículas bimetálicas de AuPd suportadas foi confirmada por HR-TEM. A Figura 10 mostra a micrografia obtida para duas nanopartículas, com os planos cristalinos em evidência. Por meio da medida do espaçamento entre as franjas de interferência observadas, foi obtido o valor de 2,31 Å, que está em concordância com o valor obtido por Jana e colaboradores (Jana, Dandapat *et al.*, 2009) para nanopartículas formadas por uma liga de composição semelhante, correspondendo ao plano (1 1 1) da liga AuPd.

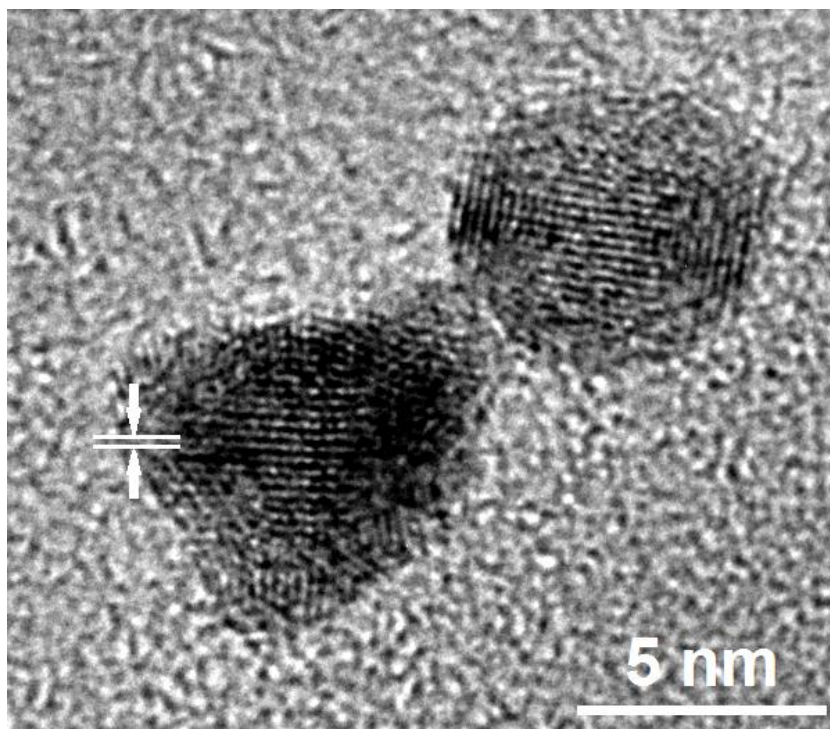


Figura 10: Micrografia obtida por HR-TEM de nanopartículas bimetálicas de AuPd mostrando o espaçamento reticular de 2,31 Å.

O valor de espaçamento interplanar de 2,31 Å para o plano (1 1 1) da liga AuPd se localiza em um valor intermediário entre os planos Au(1 1 1) de 2,36 Å e Pd (1 1 1) de 2,23 Å. Não foram encontrados valores de espaçamento reticular coincidentes com os planos Au(1 1 1) ou Pd(1 1 1), o que é uma evidência de que não houve segregação dos metais ou formação de outros tipos de estruturas com composições variadas.

4.2.2. Desempenho do catalisador bimetálico composto por uma liga de AuPd em reações de oxidação de alcoóis

Os estudos foram focados na oxidação do álcool benzílico, um substrato modelo para a oxidação de alcoóis primários. Segundo os estudos de Oliveira (Oliveira, 2009), no caso de ouro puro essa reação só acontece na presença de base. Para o caso específico do suporte do catalisador composto por sílica, foi demonstrado que a presença de base é prejudicial e causa corrosão da camada de sílica e desativação do catalisador após alguns reusos. Por outro lado, na literatura recente foi demonstrado que nanopartículas bimetálicas de AuPd dispensam o uso de base.

Uma das principais propriedades associadas a catalisadores de Au e AuPd é a alta seletividade alcançada nas reações de oxidação de alcoóis. Hutchings e colaboradores (Enache, Knight *et al.*, 2005; Meenakshisundaram, Nowicka *et al.*, 2010) sugerem que as reações de oxidação apresentam dois caminhos com a formação de benzaldeído, ácido benzóico e benzoato de benzila na oxidação com O₂ e tolueno e benzaldeído na reação de clivagem do álcool benzílico. A Figura 11 esquematiza as principais reações na oxidação do álcool benzílico.

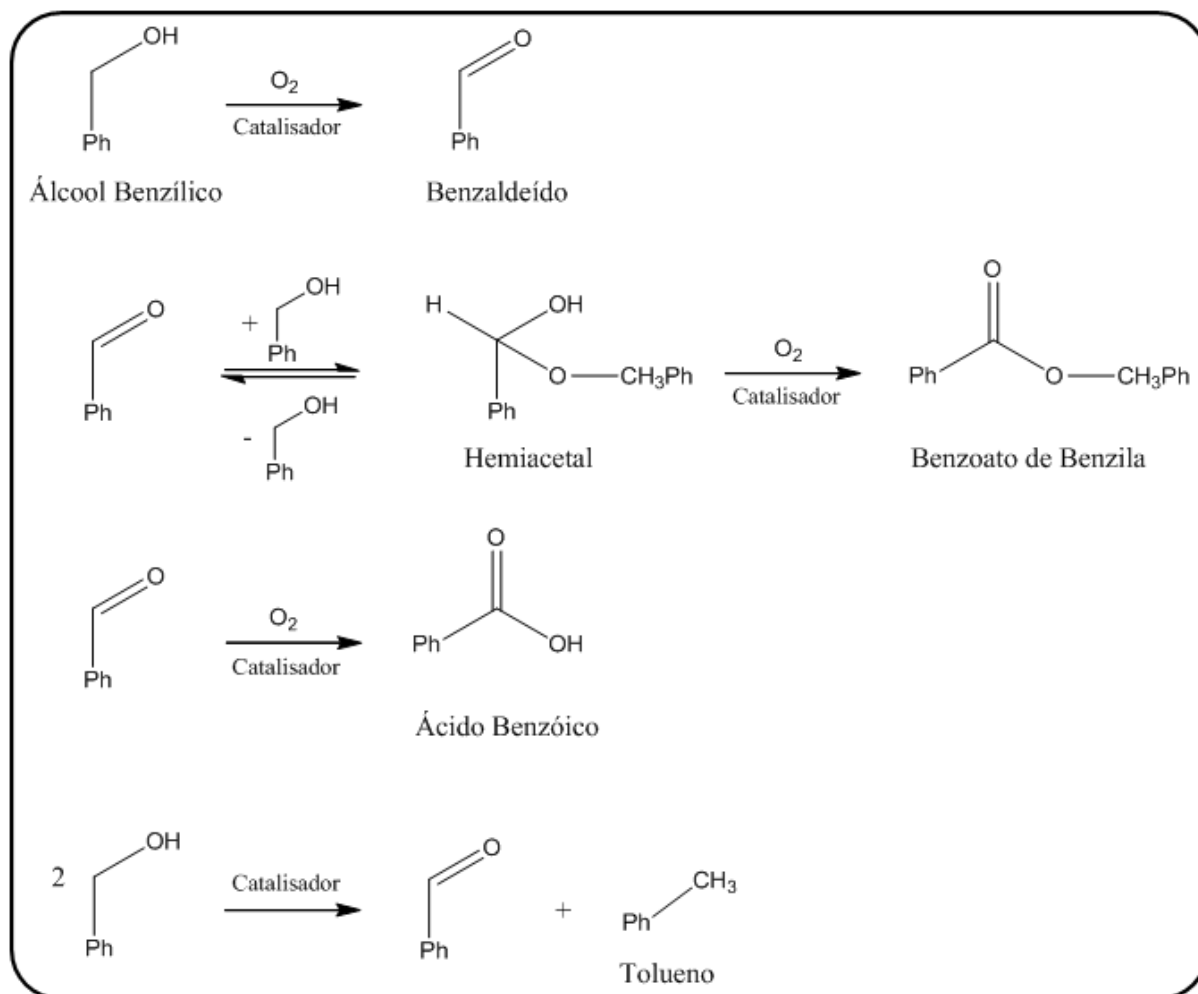


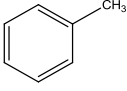
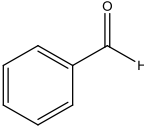
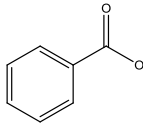
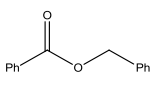
Figura 11: Esquema de oxidação do álcool benzílico mostrando os possíveis produtos da reação.

O benzaldeído é produzido pela oxidação do álcool, mas pode ser consumido pela formação de ácido benzóico e benzoato de benzila. A formação de ácido benzóico se dá de forma indireta, através da oxidação do benzaldeído. Já a formação de benzoato de benzila se dá pela oxidação de um intermediário hemiacetal, formado pela adição de álcool ao benzaldeído, catalisada pelos sítios ácidos de Brønsted na superfície do suporte (Enache, Knight *et al.*, 2005). No caso do catalisador constituído por uma liga de AuPd, o catalisador foi seletivo para a formação de benzaldeído como será mostrado adiante.

O catalisador de AuPd foi testado em diversas condições reacionais para determinação das melhores condições para a oxidação do álcool benzílico. Em um experimento típico, álcool benzílico e catalisador foram adicionados ao reator na proporção molar de 2200:1 (álcool: Au+Pd) e colocados para reagir por 2,5 horas em diversas condições de pressão e temperatura (Tabela 2).

Um aspecto muito importante no contexto desse trabalho que foi feito com ligas de AuPd, é que foi possível confirmar que a reação ocorreu na ausência de base no meio reacional, alcançando-se altas conversões em condições otimizadas, ao contrário de catalisadores constituídos por ouro monometálico (Oliveira, Kiyohara *et al.*, 2010).

Tabela 2: Oxidação do álcool benzílico pelo catalisador formado por uma liga bimetálica de AuPd.

| Pressão O ₂ (bar) | Temperatura (°C) | Conversão (%) | Seletividade (%) | | | |
|---------------------------------|---------------------|------------------|---|--|---|---|
| | | |  |  |  |  |
| 2 | 100 | 48,5 | 0,31 | 96,8 | 1,81 | 1,05 |
| 4 | 100 | 82,5 | 0,64 | 95,5 | 1,96 | 1,90 |
| 6 | 60 | 3,80 | - | 100 | - | - |
| 6 | 80 | 17,3 | - | 97,1 | 1,94 | 0,98 |
| 6 | 100 | 92,1 | 0,40 | 90,1 | 7,16 | 1,34 |

Condições reacionais: 75 mg catalisador ($4,3 \cdot 10^{-3}$ mmol Au + Pd); 9,6 mmol álcool benzílico; 2,5h; 6 bar O₂; 100 °C.

As condições escolhidas para dar continuidade aos estudos foram a temperatura de 100 °C e pressão de 6 bar, por propiciarem maior conversão com alta seletividade para benzaldeído. A reação de oxidação nas condições otimizadas de temperatura e pressão foi acompanhada em função do tempo a fim de determinar o perfil de formação dos produtos de oxidação do álcool benzílico. Amostras foram coletadas com uma seringa em diferentes intervalos de tempo, após resfriar o reator, aliviar a pressão de O₂ e separar o catalisador com um ímã. A Figura 12 apresenta os dados obtidos no estudo até 2,5 h de reação. A amostra após 3,0 h de reação solidificou, o que evidencia a conversão do aldeído a ácido (ácido benzóico apresenta ponto de fusão de 122 °C). Até 120 minutos, a reação foi altamente seletiva para a formação de benzaldeído (seletividades de 90-97%). Após 150 minutos de reação e alta conversão do álcool, observou-se a formação do ácido benzóico, com concomitante diminuição na quantidade de benzaldeído.

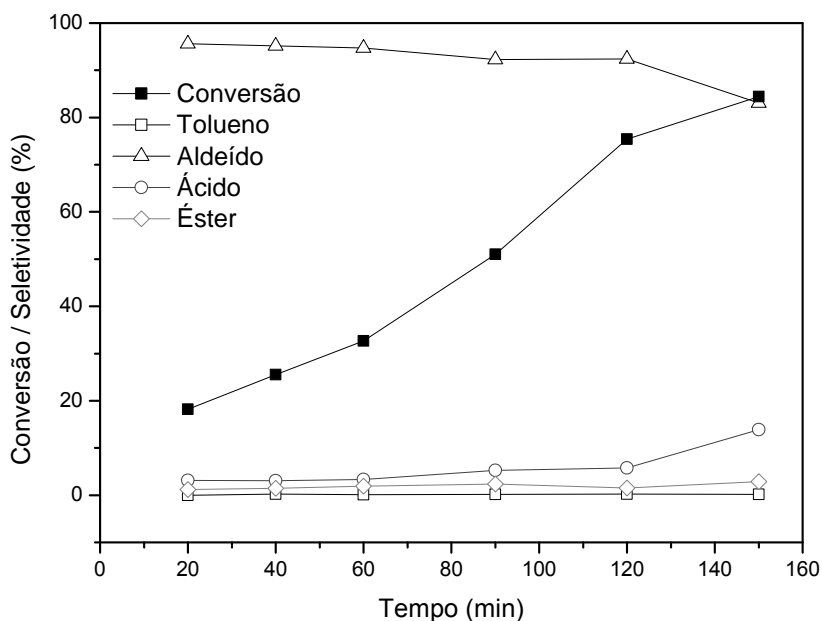
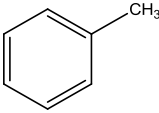
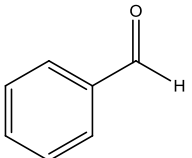
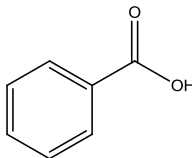
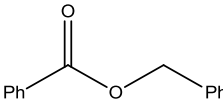


Figura 12: Perfil de atividade do catalisador bimetalico de AuPd em conversão e seletividade na reação de oxidação do álcool benzílico. Condições de reação: 9,6 mmol álcool benzílico; 2,5h; 6 bar O₂; 100 °C.

Um catalisador preparado com suporte não funcionalizado foi testado para comparação do efeito da funcionalização do suporte com grupos amino na estabilidade de catalisador para a reação de oxidação do álcool benzílico.

Os resultados obtidos na oxidação do álcool benzílico com o catalisador bimetálico de AuPd preparado com o suporte de magnetita revestida com sílica com e sem funcionalização com APTES são apresentados na Tabela 3. Para a reação do catalisador preparado com o suporte funcionalizado com grupos amino, observa-se uma queda de aproximadamente 15% na conversão do catalisador para cada reuso, entretanto o catalisador mantém a seletividade. O produto das reações foi analisado por ICP OES e não foram encontradas quantidades significativas de ouro e paládio no produto reacional, indicando que não ocorreu lixiviamento de metal para o produto. Já para o catalisador preparado com o suporte não funcionalizado, foram observadas excelentes atividade e seletividade para benzaldeído na primeira reação de oxidação, mesmo com uma quantidade de metal aproximadamente três vezes menor que do catalisador preparado com suporte funcionalizado. No reuso, o catalisador não funcionalizado não apresentou atividade. A análise por ICP OES do produto da primeira reação mostrou lixiviamento do metal, o que pode explicar a alta atividade na primeira reação, e a atividade nula no reuso do catalisador.

Tabela 3: Reuso dos catalisadores bimetálicos de AuPd preparados com suporte magnético com^a e sem^b funcionalização.

| Reação | Conv. (%) | Seletividade (%) | | | |
|----------------|--------------|---|---|--|---|
| | |  |  |  |  |
| 1 ^a | 92,1 | 0,40 | 90,1 | 7,16 | 1,34 |
| 2 ^a | 77,4 | 0,52 | 90,8 | 6,50 | 2,05 |
| 3 ^a | 58,7 | 0,35 | 94,3 | 3,95 | 1,39 |
| 1 ^b | 99,0 | 0,4 | 98,2 | - | 1,4 |
| 2 ^b | 0 | - | - | - | - |

Condições reacionais: 75 mg catalisador ($4,3 \cdot 10^{-3}$ ^a e $1,5 \cdot 10^{-3}$ ^b mmol Au + Pd); 9,6 mmol álcool benzílico; 2,5h; 6 bar O₂; 100 °C.

4.3. Catalisador bimetálico *core-shell* de Au@Pd

4.3.1. Síntese e caracterização do catalisador bimetálico *core-shell* de Au@Pd

A preparação de nanopartículas do tipo *core-shell* com ouro como caroço e paládio como casca (Au@Pd) teve como passo inicial a preparação prévia de um catalisador de ouro seguido da deposição de paládio sobre o ouro.

O catalisador de ouro foi preparado por impregnação de HAuCl_4 no suporte funcionalizado com grupos amino, seguido de redução com H_2 para a formação de nanopartículas de ouro. A análise de Au por ICP OES apresentou 0,88% (m/m) de metal no suporte magnético. A Figura 13 apresenta a micrografia obtida por TEM do catalisador de ouro. Pôde-se observar a morfologia característica do suporte catalítico e nanopartículas mais escuras de ouro. O histograma obtido por análise das micrografias obtidas por TEM das nanopartículas de ouro formadas na reação resultou em tamanho médio de $8,1 \pm 2,8$ nm.

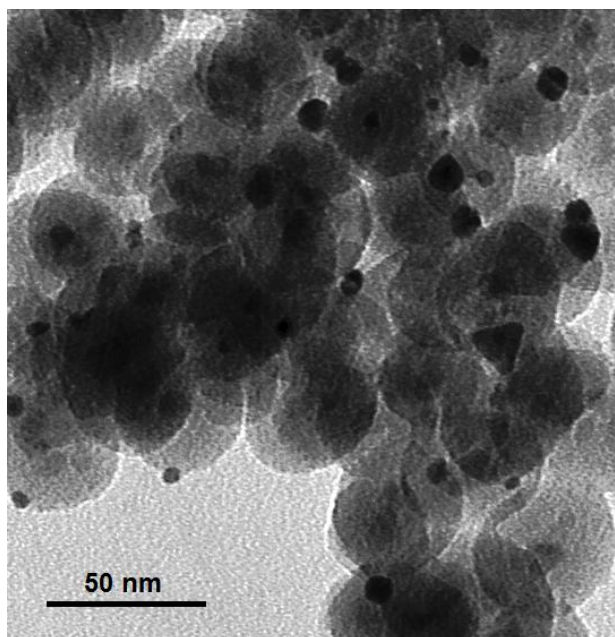


Figura 13: Micrografia obtida por TEM do catalisador de ouro sobre o suporte de magnetita revestida com sílica funcionalizada com APTES.

Para a preparação do catalisador bimetálico de Au@Pd , paládio foi depositado sobre o catalisador de ouro, por meio do tratamento do catalisador com uma solução de acetato de paládio(II) em álcool benzílico, contendo a quantidade desejada de metal, seguida de redução com hidrogênio.

A deposição de paládio sobre ouro foi analisada primeiramente por espectroscopia no UV-vis, pois a adição de paládio deve suprimir a banda de ressonância plasmônica de superfície do Au. A Figura 14 apresenta indícios de deposição do paládio sobre a superfície das nanopartículas de ouro pelo desaparecimento da banda de absorção em 565 nm, causado pela adição de soluções de diferentes concentrações de acetato de paládio(II) e redução com H₂.

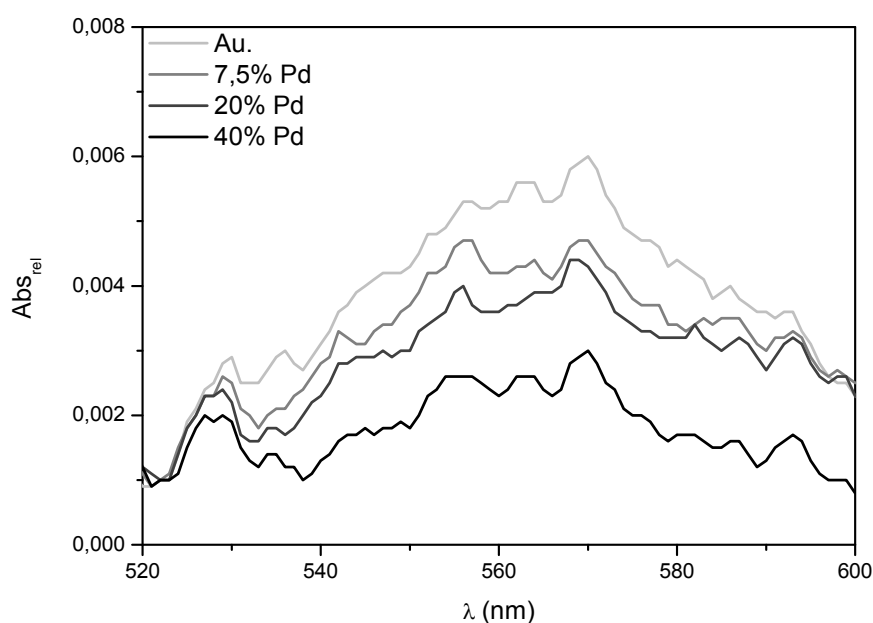


Figura 14: Espectro UV-vis mostrando a supressão da banda de ressonância plasmônica do Au com adições sucessivas de Pd. As concentrações de Pd são relativas à concentração molar total de Au no catalisador.

A técnica de HR-TEM foi utilizada para investigar as nanopartículas bimetálicas de Au@Pd. A Figura 15 apresenta a micrografia obtida por HR-TEM de um catalisador preparado pela adição de 10% de Pd em relação à concentração molar de Au no catalisador (0,88% de Au e 0,048% de Pd em massa), que, como demonstrado mais adiante, foi o catalisador mais ativo da série. Não foi possível diferenciar uma camada de paládio envolvendo as nanopartículas de ouro por meio dessa técnica, e

apenas o espaçamento interplanar de 2,35 Å, muito próximo ao espaçamento interplanar do plano Au(1 1 1) de 2,36 Å, pôde ser determinado, embora paládio esteja presente na amostra como determinado pelo espectro de XEDS (Figura 15 c).

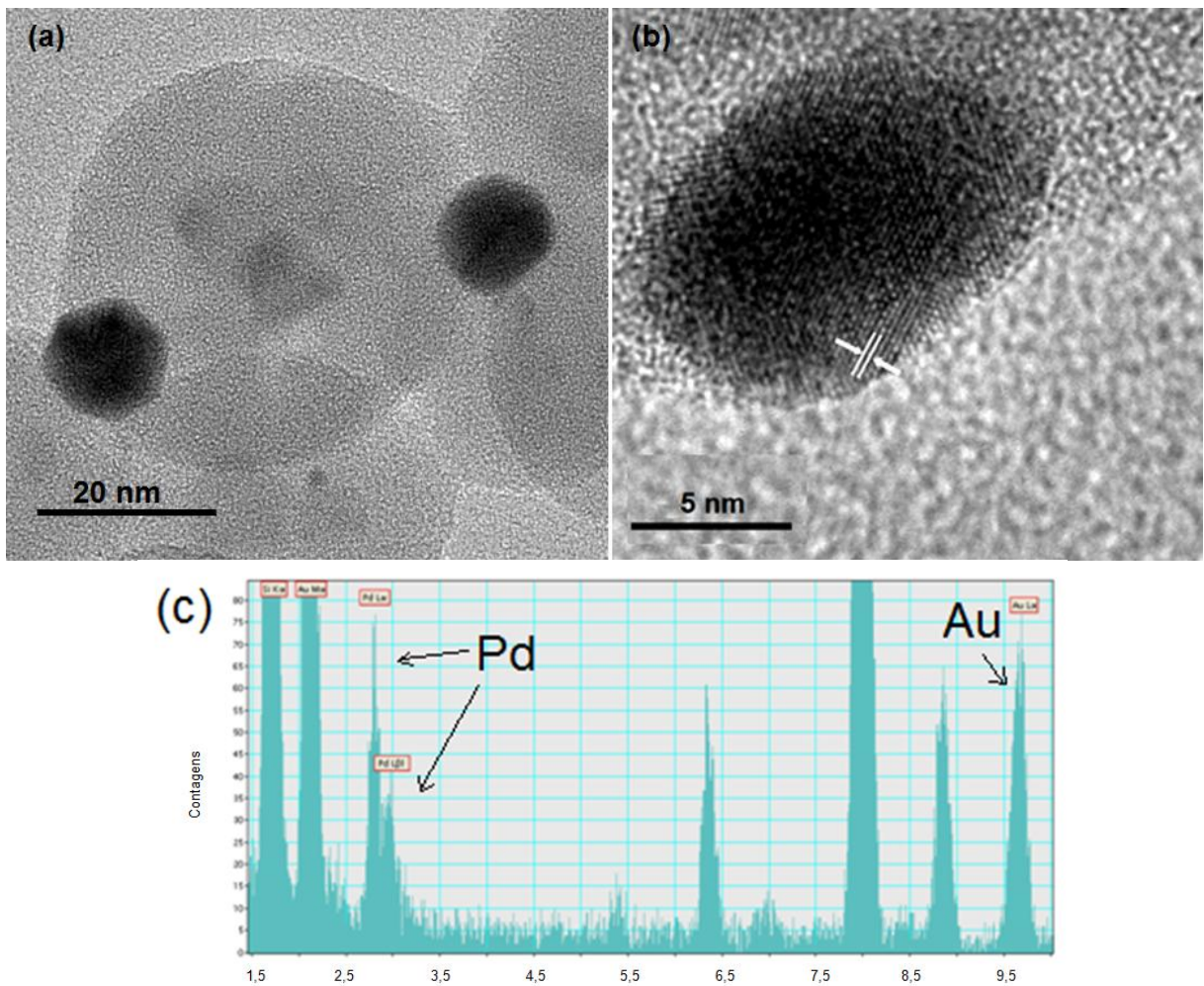


Figura 15: Micrografias obtidas por TEM (a) e HR-TEM (b) de nanopartículas bimetálicas de Au@Pd, com concentração molar de Pd de 10% em relação ao Au, mostrando o espaçamento reticular de 2,35 Å. (c) XEDS de uma partícula bimetálica.

A fim de caracterizar a morfologia do catalisador quanto à distribuição do paládio adicionado, a amostra foi analisada por microscopia eletrônica de varredura por transmissão (STEM) com mapeamento químico por espectroscopia de raios-X dispersiva em energia (XEDS) das nanopartículas bimetálicas, que permite a

obtenção da composição química da amostra em um determinado ponto, permitindo a construção de um mapa de composição química da amostra. A Figura 16 apresenta a micrografia obtida por TEM de uma nanopartícula de Au@Pd e a reconstrução dos sinais obtidos para ouro e paládio através da técnica de STEM-XEDS para a mesma nanopartícula. Observou-se uma estrutura para as nanopartículas constituída por um miolo rico em Au e uma camada externa rica em Pd. Em uma inspeção de diversas nanopartículas em diferentes regiões do grid, não foram observadas partículas monometálicas de paládio, portanto não houve segregação dos metais em nanopartículas monometálicas para as nanopartículas analisadas. Esta técnica é uma ferramenta poderosa na caracterização de sistemas tão complexos como o aqui apresentado.

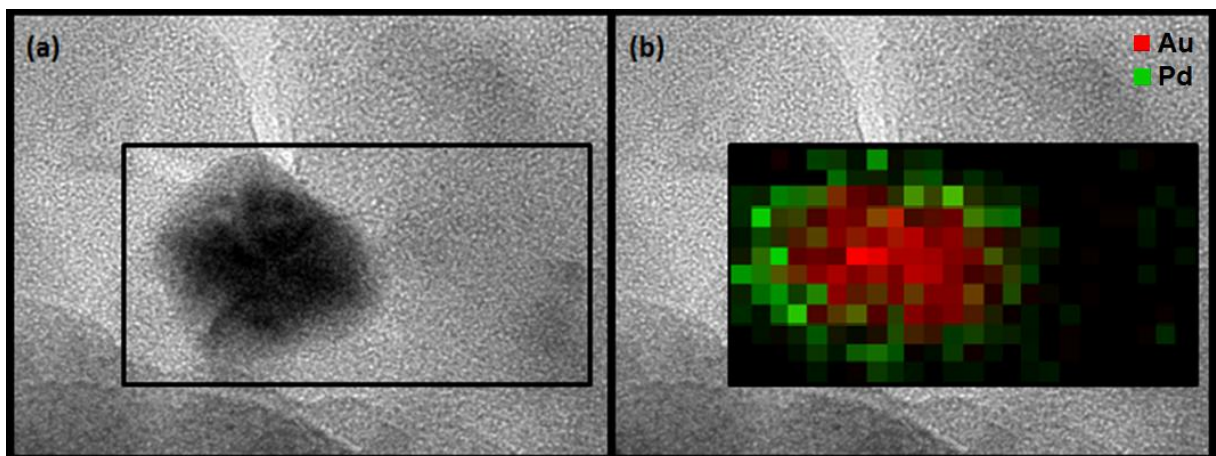


Figura 16: (a) Micrografia obtida por TEM de uma nanopartícula bimetálica de Au@Pd com composição de 10% Pd em relação à concentração molar de Au; (b) mapeamento químico obtido por STEM da área em destaque na imagem (a).

4.3.2. Desempenho do catalisador bimetálico de Au@Pd em reações de oxidação de alcoóis

Vários catalisadores diferentes foram preparados pela adição de diferentes quantidades de paládio ao catalisador de ouro. O estudo do efeito da composição das nanopartículas bimetálicas suportadas na reação de oxidação do álcool benzílico foi realizada com o objetivo de estabelecer a melhor condição de preparação de um catalisador do tipo *core-shell*.

Para a síntese dos catalisadores utilizados neste estudo, soluções com concentração variável de acetato de paládio(II) em álcool benzílico e uma certa porção do catalisador de Au foram adicionadas a um reator de vidro, que foi alimentado com hidrogênio para a redução do segundo metal. Para garantir que nenhuma massa de catalisador fosse perdida após a deposição de paládio, o reator foi despressurizado, purgado com nitrogênio e alimentado com oxigênio para dar início à reação de oxidação do álcool.

As reações de oxidação do álcool benzílico foram conduzidas com pressão de oxigênio de 6 bar por 2,5 horas e 100 °C. As conversões e seletividade encontradas para as composições do catalisador Au@Pd avaliadas são apresentado na Figura 17.

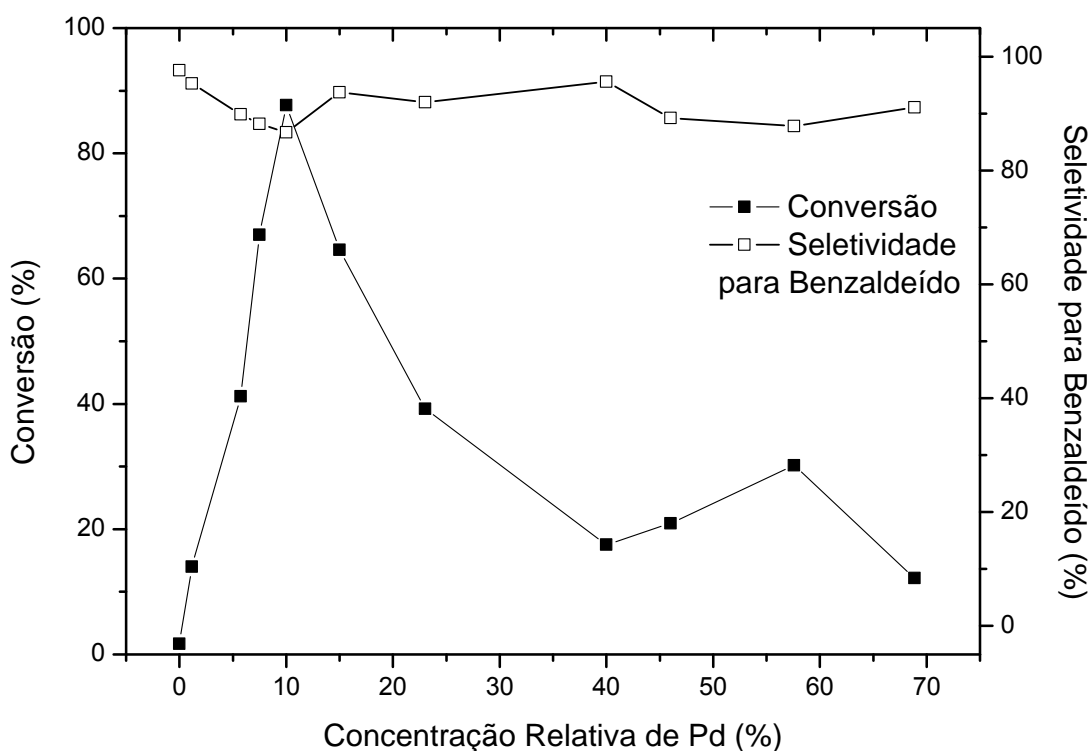


Figura 17: Efeito da adição de Pd ao catalisador de Au na conversão do álcool benzílico e seletividade para benzaldeído. A concentração de Pd está expressa em função da concentração molar total de ouro no catalisador. Condições reacionais: 75 mg catalisador ($3,4 \cdot 10^{-3}$ mmol Au e 0 a $2,3 \cdot 10^{-3}$ mmol Pd); 9,6 mmol álcool benzílico; 2,5h; 6 bar O_2 ; 100 °C.

Inicialmente foi confirmado que o catalisador monometálico de Au apresenta atividade catalítica muito baixa na ausência de base (conversão de 1,7% e seletividade de 97,5% para benzaldeído). No entanto a adição de paládio provoca o aumento da atividade do catalisador, sendo alcançado um máximo de atividade na composição de aproximadamente 10% Pd em relação ao Au com um rápido decréscimo a partir desse ponto. De fato, uma explicação razoável pode vir da análise morfológica do material. Diferentemente do catalisador formado por uma liga de AuPd que contém 50% em mol de cada metal, formando uma solução sólida, o catalisador obtido pela deposição sucessiva de metais forma uma estrutura do tipo *core-shell*, de acordo com a análise apresentada do catalisador com 10% de Pd

(Figura 16). Com base nessas informações, é razoável imaginar um modelo para a deposição de paládio na superfície do ouro (Figura 18) e a correspondente atividade catalítica.

À medida que paládio é adicionado, em quantidade não suficiente para cobrir totalmente a superfície das nanopartículas de ouro, o catalisador vai ganhando atividade (etapa I). À medida que o paládio adicionado é suficiente para formar uma monocamada na superfície do ouro o sistema atinge um máximo de atividade (etapa II). Quando o paládio adicionado passa a se depositar sobre ele mesmo, o catalisador começa a perder atividade, até que a adição de mais paládio já não tem influência sobre a atividade do catalisador (etapa III). O aumento da camada de Pd no catalisador deve provocar a perda do caráter bimetálico, diminuindo a sinergia entre Au e Pd e com isso a atividade do catalisador.

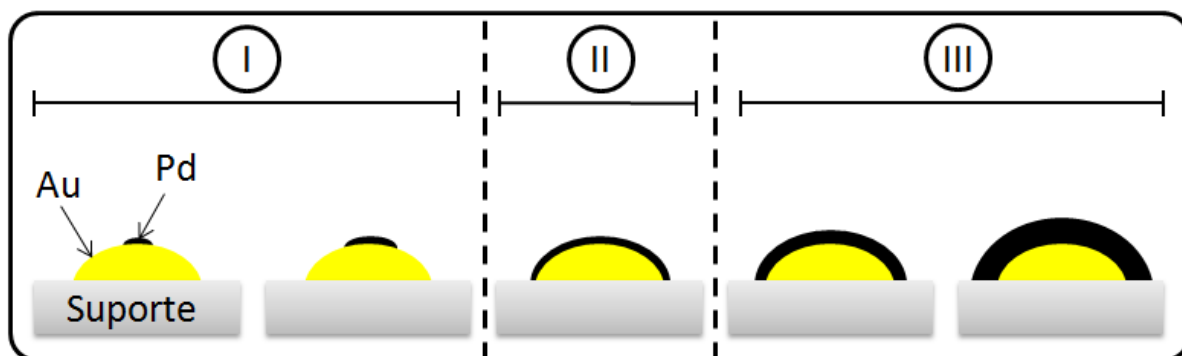


Figura 18: Esquema proposto para as etapas de deposição de paládio sobre ouro suportado em função do aumento na concentração de paládio empregada.

Depois de definir a composição do catalisador mais ativo, partimos para o estudo da capacidade de reutilizar este catalisador em reações sucessivas após separação

magnética e adição de novas porções de álcool benzílico. A Tabela 4 apresenta os dados para as seis primeiras reações de reuso do catalisador.

Tabela 4: Conversão e seletividade do catalisador *core-shell* Au@Pd em sucessivas reações de oxidação.

| Reusos | Conversão (%) | Seletividade(%) |
|--------|---------------|-----------------|
| 1 | 60,1 | 93,9 |
| 2 | 52,6 | 96,6 |
| 3 | 52,3 | 94,3 |
| 4 | 47,1 | 93,8 |
| 5 | 45,2 | 93,7 |
| 6 | 50,3 | 92,5 |

Condições reacionais: 75 mg de catalisador ($3,7 \cdot 10^{-3}$ mmol Au + Pd), 9,6 mmol álcool benzílico; 2,5h; 6 bar O₂; 100 °C.

O catalisador *core-shell* Au@Pd suportado pôde ser reutilizado em sucessivas reações com boa conversão e seletividade. Foi observada uma queda de atividade em relação à primeira reação (conversão de aproximadamente 90%) que está relacionada à perda de massa de catalisador entre a primeira reação e o primeiro reuso do catalisador. Esse comportamento se repetiu algumas vezes e ainda não encontramos uma explicação para esta estabilização do sistema catalítico que impede a separação magnética completa do catalisador. Uma possível explicação seria a formação de imina pela reação dos grupos NH₂ no suporte com o aldeído formado na reação. Após a perda de atividade inicial, o catalisador pôde ser reutilizado mais seis vezes mantendo suas propriedades catalíticas. Como o

catalisador ainda se manteve efetivo após ter sido usado em 7 reações sucessivas, uma análise de morfologia foi realizada por TEM (Figura 19).

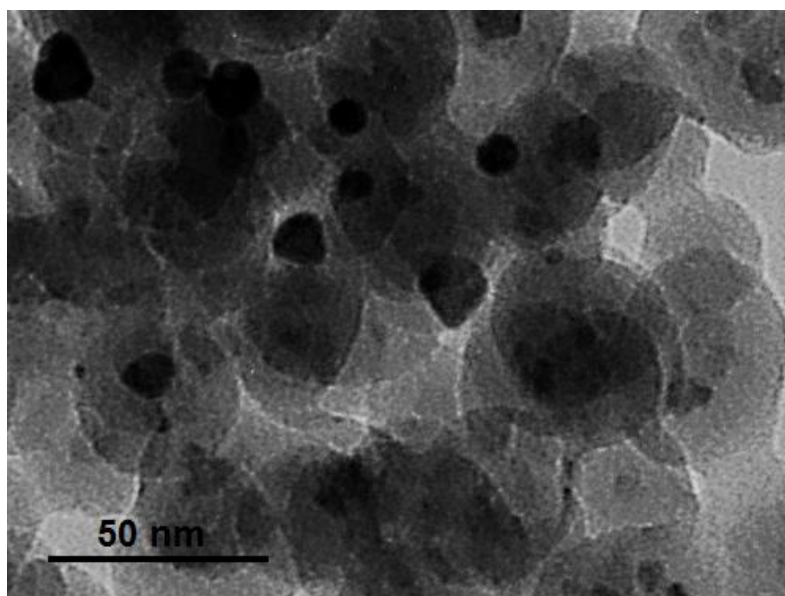


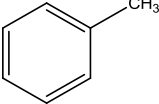
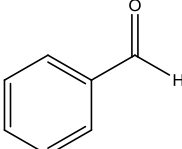
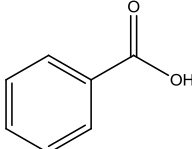
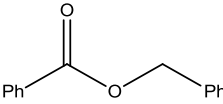
Figura 19: Micrografia obtida por TEM do catalisador com concentração molar de Pd de 10% em relação ao Au após 7 ciclos de oxidação do álcool benzílico.

Pode-se notar que não ocorreu nenhuma mudança significativa na morfologia do catalisador e do suporte catalítico. Dessa maneira o catalisador seria estável por diversos ciclos catalíticos, uma ótima vantagem sobre o catalisador nanométrico de ouro preparado anteriormente (Oliveira, Kiyohara *et al.*, 2010), que desativou por problemas relacionados à corrosão do suporte e crescimento das nanopartículas de ouro.

4.4. Comparação entre os catalisadores bimetálicos sintetizados

Os nanocatalisadores bimetálicos apresentados mostraram bons resultados para a oxidação seletiva de álcool benzílico para benzaldeído. A Tabela 5 apresenta uma comparação entre as duas primeiras reações de cada um dos catalisadores preparados.

Tabela 5: Comparação da atividade e seletividade dos catalisadores bimetálicos de AuPd e Au@Pd (10% Pd em relação ao Au).

| Reação | Conv. (%) | Seletividade (%) | | | |
|----------------|-----------|---|---|--|---|
| | |  |  |  |  |
| 1 ^a | 92,1 | 0,40 | 90,1 | 7,16 | 1,34 |
| 2 ^a | 77,4 | 0,52 | 90,8 | 6,50 | 2,05 |
| 1 ^b | 86,7 | - | 86,7 | 9,4 | 3,90 |
| 2 ^b | 60,1 | - | 93,9 | 4,6 | 1,60 |

^a Fe₃O₄@SiO₂-NH₂- AuPd; ^b Fe₃O₄@SiO₂-NH₂- Au@Pd. Condições reacionais: 75 mg de catalisador (4,3 · 10⁻³ ^a e 4,0 · 10⁻³ ^b mmol Au + Pd), 9,6 mmol álcool benzílico; 2,5h; 6 bar O₂; 100 °C.

A principal diferença entre os catalisadores formados por uma liga bimetálica de AuPd (Au_{0,50}Pd_{0,50}) e por nanopartículas *core-shell* de Au@Pd (Au_{1,00}Pd_{0,10}) deve-se à seletividade para os subprodutos: enquanto o catalisador formado por uma liga

apresenta maior formação de ácido para os reusos, que também pode ser evidenciada pela conversão de aldeído para ácido em reações com duração maior que 2,5 h, o catalisador de Au@Pd apresenta menor conversão para ácido em sucessivos reusos. Além disso, não foi observada a formação de tolueno para o catalisador *core-shell*, fator que colabora para que o catalisador de Au@Pd com concentração de Pd de 10% em relação ao Au seja um catalisador mais seletivo para benzaldeído. De fato tal hipótese pode ser confirmada nos testes iniciais com o catalisador, em que não foi observada formação de excesso de ácido benzóico para reações com duração maior que 2,5 h, ou seja, mesmo após alta conversão de álcool a aldeído.

Outras vantagens do catalisador Au@Pd sobre o catalisador bimetálico formado por uma liga de AuPd são:

- (i) síntese mais limpa por utilizar apenas H₂ como redutor;
- (ii) menor consumo de paládio quando comparado ao catalisador formado por uma liga de AuPd;
- (iii) maior número de rotação acumulado de 9 590 mol substrato/mol catalisador, após 7 ciclos de reuso. O catalisador formado por uma liga AuPd apresentou número de rotação de 5 112 substrato/mol catalisador após três ciclos de reação.

5. CONCLUSÕES

Um novo catalisador magneticamente recuperável composto por uma liga bimetálica de AuPd foi preparado pela deposição de nanopartículas bimetálicas pré-formadas em solução aquosa e estabilizadas por PVA sobre um suporte magnético formado por nanopartículas magnéticas revestidas por sílica. O catalisador apresentou nanopartículas homogêneas, sem segregação entre Au e Pd.

O catalisador de AuPd apresentou alta atividade na reação de oxidação do álcool benzílico para benzaldeído, entretanto lixiviamento dos metais foi observado quando o suporte catalítico não foi modificado por grupos NH_2 . O catalisador bimetálico de AuPd sobre o suporte magnético funcionalizado com grupos amino apresentou-se mais estável, mantendo atividade para sucessivas reações de oxidação do álcool benzílico.

Uma estratégia para a preparação de um catalisador composto por nanopartículas bimetálicas de Au e Pd com morfologia *core-shell* também foi desenvolvida. O catalisador foi preparado pela redução com H_2 de espécies de Au(III) ligadas à superfície do suporte magnético funcionalizado com grupos amino, seguido pela deposição de acetato de paládio(II), também reduzido por H_2 , na superfície das nanopartículas de ouro formadas.

Após o estudo de diferentes proporções de paládio, o catalisador de Au@Pd com a composição de 10% de Pd em relação à concentração molar de Au apresentou a mais alta atividade na reação de oxidação do álcool benzílico à benzaldeído, e pode ser reutilizado em sucessivas reações de oxidação apresentando alta seletividade. Outros catalisadores com maior ou menor proporção de paládio mostraram-se menos ativos. Um modelo tentativo para explicar a reatividade que foi medida em função da deposição sucessiva de paládio sobre nanopartículas de ouro foi proposto.

Os novos catalisadores suportados de AuPd desenvolvidos nesse estudo tiveram um melhor desempenho geral que um catalisador monometálico de Au, que só é ativo para a oxidação de alcoóis em presença de base. Os catalisadores de AuPd mostraram-se muito eficientes, permitindo eliminar o uso de base no meio reacional para alcançar boas atividades na oxidação do álcool benzílico. Com isso, o reuso de uma mesma porção de catalisador em sucessivas reações foi possível.

Os novos catalisadores suportados de AuPd desenvolvidos nesse estudo tiveram um melhor desempenho geral que um catalisador monometálico de Pd, que apresenta baixa seletividade e forma uma mistura de álcool, aldeído e ácido nas condições estudadas. Os catalisadores de AuPd mostraram-se muito seletivos para a formação do aldeído. O catalisador com morfologia core-shell Au@Pd apresentou um comportamento diferenciado, uma vez que foi observada a baixa formação de ácido mesmo em altas conversões de substrato.

6. REFERÊNCIAS

Aschwanden, L., B. Panella, *et al.* Magnetically Separable Gold Catalyst for the Aerobic Oxidation of Amines. Chemcatchem, v.1, n.1, Sep, p.111-115. 2009.

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, Jan, p.201-208. 2010.

Berzelius, J. J. Jahresberichte für Chemie, v.15, p.237. 1836.

Bianchi, C., F. Porta, *et al.* Selective liquid phase oxidation using gold catalysts. Topics in Catalysis, v.13, n.3, p.231-236. 2000.

Biella, S., G. L. Castiglioni, *et al.* Application of gold catalysts to selective liquid phase oxidation. Catalysis Today, v.72, n.1-2, Feb, p.43-49. 2002.

Carabineiro, S. A. C. e D. T. Thompson. Gold Catalysis. In: C. Corti e R. Holliday (Ed.). Gold: Science and Applications. New York: CRC Press, 2009. Gold Catalysis

Carrettin, S., P. McMorn, *et al.* Selective oxidation of glycerol to glyceric acid using a gold catalyst in aqueous sodium hydroxide. Chemical Communications, n.7, p.696-697. 2002.

Chen, M., D. Kumar, *et al.* The Promotional Effect of Gold in Catalysis by Palladium-Gold. 310: 291-293 p. 2005.

Comotti, M., C. D. Pina, *et al.* Mono- and bimetallic catalysts for glucose oxidation. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v.251, n.1-2, p.89-92. 2006.

Corma, A. e M. E. Domine. Gold supported on a mesoporous CeO₂ matrix as an efficient catalyst in the selective aerobic oxidation of aldehydes in the liquid phase. Chemical Communications, n.32, p.4042-4044. 2005.

Dupont, J., G. S. Fonseca, *et al.* Transition-metal nanoparticles in imidazolium ionic liquids: Recycable catalysts for biphasic hydrogenation reactions. Journal of the American Chemical Society, v.124, n.16, p.4228-4229. 2002.

Edwin, N. N., J. K. Edwards, *et al.* The role of the support in achieving high selectivity in the direct formation of hydrogen peroxide. Green Chemistry, v.10, n.11, p.1162-1169. 2008.

Enache, D. I., J. K. Edwards, *et al.* Solvent-free oxidation of primary alcohols to aldehydes using Au-Pd/TiO₂ catalysts. Science, v.311, n.5759, Jan, p.362-365. 2006.

Enache, D. I., D. W. Knight, *et al.* Solvent-free oxidation of primary alcohols to aldehydes using supported gold catalysts. Catalysis Letters, v.103, n.1-2, p.43-52. 2005.

Freund, H. J., M. Baumer, *et al.* Preparation and characterization of model catalysts: from ultrahigh vacuum to in situ conditions at the atomic dimension. Journal of Catalysis, v.216, n.1-2, p.223-235. 2003.

Gates, B. C. Catalytic chemistry. New York: John Wiley & Sons, Inc. 1991

Gosser, L. W. e J.-A. T. Schwartz. US Pat. 4772458 1988.

Haruta, M. Size- and support-dependency in the catalysis of gold. Catalysis Today, v.36, n.1, Apr, p.153-166. 1997.

Haruta, M., T. Kobayashi, *et al.* Novel Gold Catalysts for the Oxidation of Carbon-Monoxide at a Temperature Far Below 0-Degrees-C. Chemistry Letters, n.2, p.405-408. 1987.

Heiz, U. e U. Landman. Nanocatalysis. New York: Springer Berlin Heidelberg. 2007 (NanoScience and technology)

Herzing, A. A., M. Watanabe, *et al.* Energy dispersive X-ray spectroscopy of bimetallic nanoparticles in an aberration corrected scanning transmission electron microscope. Faraday Discussions, v.138, p.337-351. 2008.

Hughes, M. D., X. Yi-Jun, *et al.* Tunable gold catalysts for selective hydrocarbon oxidation under mild conditions. Nature, v.437, n.7062, p.1132-1135. 2005.

Hutchings, G. J. Vapor-Phase Hydrochlorination of Acetylene - Correlation of Catalytic Activity of Supported Metal Chloride Catalysts. Journal of Catalysis, v.96, n.1, p.292-295. 1985.

_____. Catalysis by Gold. London: Imperial College Press. 2006 (Catalytic Science Series)

_____. Nanocrystalline gold and gold palladium alloy catalysts for chemical synthesis. Chemical Communications, n.10, Mar, p.1148-1164. 2008.

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

Jacinto, M. J., P. K. Kiyohara, *et al.* Recoverable rhodium nanoparticles: Synthesis, characterization and catalytic performance in hydrogenation reactions. Applied Catalysis a-General, v.338, n.1-2, Apr, p.52-57. 2008.

Jacinto, M. J., O. Santos, *et al.* Preparation of recoverable Ru catalysts for liquid-phase oxidation and hydrogenation reactions. Applied Catalysis a-General, v.360, n.2, Jun, p.177-182. 2009.

Jana, D., A. Dandapat, *et al.* Au@Pd Core-Shell Nanoparticle Incorporated Alumina Sols and Coatings: Transformation of Au@Pd to Au-Pd Alloy Nanoparticles. Journal of Physical Chemistry C, v.113, n.21, p.9101-9107. 2009.

Kim, J. Y. e J. S. Lee. Synthesis and Thermally Reversible Assembly of DNA-Gold Nanoparticle Cluster Conjugates. Nano Letters, v.9, n.12, Dec, p.4564-4569. 2009.

Landon, P., P. J. Collier, *et al.* Direct formation of hydrogen peroxide from H₂/O₂ using a gold catalyst. Chemical Communications, n.18, p.2058-2059. 2002.

Mallat, T. e A. Baiker. Oxidation of alcohols with molecular oxygen on solid catalysts. Chemical Reviews, v.104, n.6, Jun, p.3037-3058. 2004.

Mallat, T., Z. Bodnar, *et al.* Selective Oxidation of Cinnamyl Alcohol to Cinnamaldehyde with Air over Bi-Pt/Alumina Catalysts. Journal of Catalysis, v.153, n.1, Apr, p.131-143. 1995.

Meenakshisundaram, S., E. Nowicka, *et al.* Oxidation of alcohols using supported gold and gold-palladium nanoparticles. Faraday Discussions, v.145, p.341-356. 2010.

Nielsen, I. S., E. Taarning, *et al.* Direct aerobic oxidation of primary alcohols to methyl esters catalyzed by a heterogeneous gold catalyst. Catalysis Letters, v.116, n.1-2, Jul, p.35-40. 2007.

Nkosi, B., N. J. Coville, *et al.* Hydrochlorination of acetylene using gold catalysts: A study of catalyst deactivation. Journal of Catalysis, v.128, n.2, p.366-377. 1991.

Oliveira, R. L. Nanocatalisadores de ouro: preparação, caracterização e desempenho catalítico. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009. 84 p.

Oliveira, R. L., P. K. Kiyohara, *et al.* Clean preparation of methyl esters in one-step oxidative esterification of primary alcohols catalyzed by supported gold nanoparticles. Green Chemistry, v.11, n.9, p.1366-1370. 2009.

_____. High performance magnetic separation of gold nanoparticles for catalytic oxidation of alcohols. Green Chemistry, v.12, n.1, p.144-149. 2010.

Oliveira, R. L., D. Zanchet, *et al.* On the Stabilization of Gold Nanoparticles over Silica-Based Magnetic Supports Modified with Organosilanes. Chemistry – A European Journal, v.17, n.16, p.4626-4631. 2011.

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.

Pinxt, H., B. F. M. Kuster, *et al.* Promoter effects in the Pt-catalysed oxidation of propylene glycol. Applied Catalysis a-General, v.191, n.1-2, Jan, p.45-54. 2000.

Prati, L. e M. Rossi. Gold on carbon as a new catalyst for selective liquid phase oxidation of diols. Journal of Catalysis, v.176, n.2, Jun, p.552-560. 1998.

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, Oct, p.139-144. 2007.

Somorjai, G. A. Introduction to Surface Chemistry and Catalysis. New York: John Wiley & Sons, Inc. 1994

Thompson, D. An overview of gold-catalysed oxidation processes. Topics in Catalysis, v.38, n.4, p.231-240. 2006.

Tsunoyama, H., H. Sakurai, *et al.* Size-specific catalytic activity of polymer-stabilized gold nanoclusters for aerobic alcohol oxidation in water. Journal of the American Chemical Society, v.127, n.26, Jul, p.9374-9375. 2005.

Villa, A., D. Wang, *et al.* Using supported Au nanoparticles as starting material for preparing uniform Au/Pd bimetallic catalysts. Physical Chemistry Chemical Physics, v.12, n.9, p.2183-2189. 2010.

Vrancken, K. C., L. Decoster, *et al.* The Role of Silanols in the Modification of Silica-Gel with Aminosilanes. Journal of Colloid and Interface Science, v.170, n.1, Mar, p.71-77. 1995.

Wang, D., A. Villa, *et al.* Bimetallic gold/palladium catalysts: Correlation between nanostructure and synergistic effects. Journal of Physical Chemistry C, v.112, n.23, Jun, p.8617-8622. 2008.

Weissermer, K. e H. J. Arpe. Industrial Organic Chemistry. Weinheim: Wiley-VCH. 1997

ANEXO: SÚMULA CURRICULAR

1. DADOS PESSOAIS

Nome: Tiago Artur da Silva

Local e data de nascimento: 19 de julho de 1985, Indaial, SC.

2. EDUCAÇÃO

- EEB Arno Sieverdt – Pouso Redondo, SC, 2002.
Ensino Médio.
- Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2008.
Graduação em Bacharelado em Química.

3. OCUPAÇÃO

Bolsista de Mestrado, CNPq, 2009-2011.

4. PUBLICAÇÕES

Resumos em Congressos

- SILVA, T. A. G.; ROSSI, L. M. Magnetically recoverable bimetallic Au-Pd nanocatalyst for the oxidation of alcohols. In: XV Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry, 2010, Angra dos Reis - RJ. XV Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry, 2010.
- SILVA, T. A.; PRIEBE, J. P.; NOME, F. Estudo cinético da reação entre etil 2,4-dinitrofenilfosfato e ácido benzohidroxâmico. In: XVI Encontro de Química da Região Sul, 2008, Blumenau. Livro de Resumos, 2008. p. FQ039.

- SILVA, T. A.; SOUZA, A. J.; FIEDLER, H. D.; NOME, F. Análise da superfície de óxidos metálicos com titulação ácido-base. In: 28ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2005, Poços de Caldas. Livro de Resumos, 2005. p. FQ80.
- VENTURINI, J.; SILVA, T. A.; FIEDLER, H. D.; NOME, F. Estudo da hidrólise e do pKa do ácido benzohidroxâmico em meio micelar. In: XIII Encontro de Química da Região Sul, 2005, Florianópolis. Livro de Resumos, 2005. p. QA156.
- SOUZA, A. J.; MELLO, R. S.; SILVA, T. A.; NOME, F.; FIEDLER, H. D. Utilização de modelos de complexação superficial na análise da adsorção de espécies de Cr(VI) sobre γ -Al₂O₃ e SiO₂. In: XIII Encontro de Química da Região Sul, 2005, Florianópolis. Livro de Resumos, 2005. p. QF010.

Artigos completos em periódicos

- FRITZEN, M.; SOUZA, A.; SILVA, T. A. G.; SOUZA, L.; NOME, R.; FIEDLER, H.; NOME, F. Distribution of hexavalent Cr species across the clay mineral surface water interface. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 296, p. 465-471, 2006.