UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

Programa de Pós-Graduação em Química

NATÁLIA DE JESUS DA SILVA COSTA

Catalisadores nanoparticulados de
níquel e níquel-paládio obtidos a
partir de precursores organometálicos

Versão corrigida da Tese defendida conforme Resolução CoPGr 5890
O original se encontra disponível na Secretaria de Pós-Graduação do IQ-USP

São Paulo
Data do depósito na SPG:
03/08/2012

NATÁLIA DE JESUS DA SILVA COSTA

Catalisadores nanoparticulados de níquel
e níquel-paládio obtidos a partir de
precursores organometálicos

*Tese apresentada ao Instituto de Química
da Universidade de São Paulo para
obtenção do título de Doutora em
Química*

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

São Paulo
2012

Natália de Jesus da Silva Costa

Catalisadores nanoparticulados de níquel e níquel-paládio obtidos a partir de precursores organometálicos

Tese apresentada ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutora em Química

Aprovado em: _____

Banca Examinadora

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Aos meus pais e avó com amor

Agradecimentos

Aos meus pais Arlindo A. S. Costa e Luciana R. de Jesus e à minha avó Maria de Lourdes R. de Jesus por toda a dedicação e amor incondicional.

Ao Me Lucas L. R. Vono por todo amor, amizade, companheirismo e por acreditar sempre na minha capacidade profissional.

À Maria Luiza L. Vono e Marília L. R. Vono pelo apoio, carinho e compreensão.

A todos meus tios e tias, primos e primas e ao meu padrinho Braz Oliveira Rocha e sua família que sempre torceram pela minha felicidade mesmo estando distantes.

Aos amigos Desirée B. Neiva, Kátia Santina da Silva, e Sônia G. da Silva, Maria Lúcia C. Dejavitte e Augusto Dejavitte e suas respectivas famílias por sempre acreditarem no meu sucesso.

À Dra. Liane M. Rossi pela orientação deste trabalho e pela amizade e carinho.

Ao Dr. Breno Pannia Espósito pelos anos de orientação na iniciação científica que serviram de base para a profissional que sou hoje.

À Dra. Karine Philippot, chefe da equipe "Nanostructures et Chimie organométallique" do LCC-CNRS em Toulouse na França, pelos 6 meses de orientação no estágio doutoral.

Aos Dr. Miguel Guerrero, Dra. Patricia L. Muñoz, Ma. Tugce Ayvali e Nuria R. Fernández pela grande amizade e apoio à minha adaptação no estágio doutoral na França.

A todas as pessoas da equipe "Nanostructures et Chimie organométallique" do LCC-CNRS que estavam sempre dispostos a me ajudar.

Aos amigos e companheiros de laboratório Me. Anderson Arndt, Ma. Fernanda P. da Silva, Dr. Fernando B. Effenberger, Me. Tiago Artur da Silva, Marco Aurélio S. Garcia, Dr. Marcos José Jacinto e Thiago N. R. Andrade, pelo apoio durante todos esses anos de trabalho.

Aos alunos de iniciação científica Ludimilla Souza Silva, Camila Damasceno e Éder S. Lima com quem tive a oportunidade de ensinar e aprender.

Ao Dr. Érico T. Neto pelas análises de MEVT-EDS e HAADF.

Ao Dr. Pedro K. Kiyohara e à Simone P. de Toledo do IF-USP pelas análises de microscopia eletrônica.

Ao Dr. Renato F. Jardim e à Dra Sueli H. Masunaga do IF-USP pelas medidas magnéticas.

Ao Dr. Richard Landers do IF- UNICAMP pelas análises de XPS.

À Dra. Daniela Zanchet do IQ-UNICAMP pelas análises de XANES.

À Dra. Rusiene M. de Almeida do IQ-UFAL pelas análises de TPR.

Ao Laboratório Nacional de Luz Sincrotron, LNLS, pela disponibilização dos equipamentos para análises de MEAR, MEVT-EDS e HAADF.

À FAPESP, CNPq e INCTcatálise pelo apoio financeiro

À CAPES-COFECUB pela bolsa de estágio doutoral concedida.

À CAPES pela bolsa de doutorado concedida

Todas as pessoas, instituições e fundações aqui mencionadas contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

"Se, a princípio, a ideia não é absurda, então não há esperança para ela."

Albert Einstein

Resumo

Costa, N. J. S. **Catalisadores nanoparticulados de níquel e níquel-paládio obtidos a partir de precursores organometálicos**. 2012. (173p). Tese de Doutorado – Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

A catálise é a chave para o desenvolvimento de processos químicos sustentáveis e, portanto, o preparo de catalisadores que sejam mais ativos e seletivos é sempre uma questão atual. Utilizando as propriedades diferenciadas de nanopartículas metálicas e as vantagens de separação e estabilidade de um catalisador heterogêneo, este trabalho descreve novos catalisadores de níquel e de níquel-paládio em escala nanométrica, suportados em sólidos magnéticos, para hidrogenação de olefinas.

Os catalisadores de níquel apresentados neste trabalho foram preparados pela metodologia de decomposição do precursor organometálico $\text{Ni}(\text{COD})_2$ (COD = ciclo-octadieno), que apresenta o metal em estado de oxidação zero e permite a formação de nanopartículas metálicas após a hidrogenação das ligações $\text{C}=\text{C}$ do ligante. O catalisador de níquel aprimorado, composto por nanoagregados de níquel, apresentou atividade superior a qualquer outro reportado na literatura para o mesmo tipo de reação. Além disso, mesmo com a facilidade de oxidação do $\text{Ni}(0)$, este novo catalisador teve apenas sua superfície oxidada a NiO ao ser armazenado em ar. O NiO formado foi facilmente reduzido por hidrogênio a $\text{Ni}(0)$ em condições brandas (75°C) se comparado ao NiO *bulk* ($270\text{-}520^\circ\text{C}$).

Os catalisadores bimetálicos de níquel-paládio foram sintetizados por uma reação de substituição galvânica com $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ em um catalisador de $\text{Ni}(0)$ suportado e por decomposição simultânea dos precursores organometálicos $\text{Ni}(\text{COD})_2$ e $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (dba = dibenzilideno acetona) em diferentes frações molares. Os catalisadores bimetálicos preparados por substituição galvânica não resultaram em estruturas *core*(Ni)-*shell*(Pd) como o esperado, mas sim em nanopartículas de paládio depositadas sobre os nanoagregados de níquel. Os catalisadores preparados por decomposição simultânea dos complexos organometálicos, seja pela decomposição direta dos precursores sobre o suporte magnético ou pela impregnação de nanopartículas coloidais previamente formadas, resultaram tanto em nanoligas quanto em nanopartículas com segregação de níquel na superfície de acordo com as proporções empregadas dos dois metais. Todos os métodos explorados possibilitaram a obtenção de catalisadores bimetálicos ativos na hidrogenação do cicloexeno, sendo que o catalisador composto por 1,3% em massa de Ni e 0,017% em massa de Pd, obtido por uma reação de substituição galvânica, foi o catalisador que atingiu a maior atividade na reação de hidrogenação do cicloexeno.

O uso de precursores organometálicos para a síntese de nanopartículas suportadas de níquel e níquel-paládio se mostrou um método eficiente para a obtenção de catalisadores com atividade diferenciada. A separação magnética, método empregado para a separação e recuperação dos catalisadores de níquel, permitiu o fácil manuseio e evitou a exposição ao ar e oxidação dos catalisadores, prolongando sua vida útil.

Palavras – chave: nanocatálise, níquel, níquel-paládio, organometálicos, hidrogenação.

Abstract

Costa, N.J.S. **Nickel and nickel-palladium supported nanocatalysts obtained from organometallic precursors.** 2012. (173p) PhD Thesis – Graduate program in Chemistry. Institute of Chemistry, University of São Paulo, São Paulo.

Catalysis is the key for the development of sustainable chemical processes, and consequently, the preparation of active and selective catalysts is always a current issue. Using the unique properties of metal nanoparticles and the advantages of separation and stability of heterogeneous catalysts, this Thesis describes new nanometric nickel and nickel-palladium catalysts, supported on magnetic solids, for hydrogenation of olefins.

The nickel catalysts described in this Thesis were synthesized by the decomposition of the organometallic precursor $\text{Ni}(\text{COD})_2$ ($\text{COD} = 1,5\text{-cyclooctadiene}$), which contains zerovalent nickel, and allows the formation of metal nanoparticles after the hydrogenation of the $\text{C}=\text{C}$ bonds of the ligand. The optimized nickel catalyst, composed by nickel nanoaggregates, showed superior activity when compared to any other catalyst reported in the literature for the same kind of reaction. Even with the propensity of oxidation of $\text{Ni}(0)$, this new catalyst had only the surface oxidized when exposed to air. The fine NiO shell formed was easily reduced to $\text{Ni}(0)$ with hydrogen under mild conditions (75°C) when compared to NiO bulk ($270\text{-}520^\circ\text{C}$).

The bimetallic nickel-palladium catalysts were synthesized by the galvanic replacement reaction of $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ and a supported $\text{Ni}(0)$ catalyst and by the simultaneous decomposition of the organometallic precursors $\text{Ni}(\text{COD})_2$ and $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ ($\text{dba} = \text{dibenzylidene acetone}$) in different molar ratios. The bimetallic catalysts obtained by the galvanic replacement reaction were not formed by core(Ni)-shell(Pd) structures as expected, but they were formed by palladium nanoparticles deposited over the nickel nanoaggregates. The catalysts obtained by simultaneous decomposition of the organometallic complexes, either by the decomposition of the precursors directly over the support or by the impregnation of pre-synthesized nanoparticles, resulted in both nanoalloys and nanoparticles with nickel segregation on the surface, depending of the ratio between the two metals. All methods of preparation of the bimetallic catalysts explored in this study allowed the formation of very active catalysts. On top of that is the catalyst with 1,3 wt% of Ni and 0,017 wt% of Pd , obtained by the galvanic replacement reaction, which achieved the highest activity in the hydrogenation of cyclohexene.

The organometallic approach for the synthesis of supported nickel and nickel-palladium nanoparticles is an efficient method to obtain catalysts with outstanding activities. The magnetic separation method employed for separation and recovery of the catalysts containing nickel allows the easy handling and prevents exposure to air and undesirable oxidation of catalysts, extending their lifetimes.

Keywords: nanocatalysis, nickel, nickel-palladium, organometallic, hydrogenation.

Lista de Abreviaturas e Siglas

C-C – Carbono ligado a carbono

CG - cromatografia gasosa

DEAS - Difração eletrônica de área selecionada

DRX – Difração de raios X

EDS – Espectroscopia de raios X por dispersão em energia

Fe₃O₄@SiO₂ – NP de magnetita revestida com sílica

Fe₃O₄@SiO₂C₃H₆NH₂ – NP de magnetita revestida com sílica com a superfície modificada com grupos amina

Fe₃O₄@SiO₂C₃H₆NH₂-Ni₉PdD - NP de magnetita revestida com sílica com a superfície modificada com grupos amina contendo NP de níquel: paládio, 9:1, obtidas via decomposição direta dos precursores organometálicos

Fe₃O₄@SiO₂C₃H₆NH₂-Ni₉PdI – NP de magnetita revestida com sílica com a superfície modificada com grupos amina contendo NP coloidais de níquel:paládio, 9:1

Fe₃O₄@SiO₂C₃H₆NH₂-NiD - NP de magnetita revestida com sílica com a superfície modificada com grupos amina contendo NP de níquel obtidas via decomposição direta do precursor organometálico

Fe₃O₄@SiO₂C₃H₆NH₂-NiI – NP de magnetita revestida com sílica com a superfície modificada com grupos amina contendo NP coloidais de níquel

Fe₃O₄@SiO₂C₃H₆NH₂-NiPd₉D - NP de magnetita revestida com sílica com a superfície modificada com grupos amina contendo NP de níquel: paládio, 1:9, obtidas via decomposição direta dos precursores organometálicos

Fe₃O₄@SiO₂C₃H₆NH₂-NiPd₉I – NP de magnetita revestida com sílica com a superfície modificada com grupos amina contendo NP coloidais de níquel:paládio, 1:9

Fe₃O₄@SiO₂C₃H₆NH₂-NiPdD - NP de magnetita revestida com sílica com a superfície modificada com grupos amina contendo NP de níquel: paládio, 1:1, obtidas via decomposição direta dos precursores organometálicos

Fe₃O₄@SiO₂C₃H₆NH₂-NiPdI – NP de magnetita revestida com sílica com a superfície modificada com grupos amina contendo NP coloidais de níquel:paládio, 1:1

Fe₃O₄@SiO₂C₃H₆NH₂-PdD - NP de magnetita revestida com sílica com a superfície modificada com grupos amina contendo NP de paládio obtidas via decomposição direta do precursor organometálico

Fe₃O₄@SiO₂C₃H₆NH₂-PdI – NP de magnetita revestida com sílica com a superfície modificada com grupos amina contendo NP coloidais de paládio

Fe₃O₄@SiO₂-Ni – NP de magnetita revestida com sílica contendo nanoagregados de níquel (2,4% em massa)

Fe₃O₄@SiO₂-Ni1.3 - NP de magnetita revestida com sílica contendo nanoagregados de níquel (1,3% em massa)

Fe₃O₄@SiO₂-Ni1.3Pd0.017- NP de magnetita revestida com sílica contendo nanoagregados de níquel(1,3% em massa)-paládio(0,017 % em massa)

Fe₃O₄@SiO₂-Ni1.3Pd0.22 – NP de magnetita revestida com sílica contendo nanoagregados de níquel(1,3% em massa)-paládio(0,22% em massa)

Fe₃O₄@SiO₂-Pd0.017 - NP de magnetita revestida com sílica contendo 0,017 % em massa de paládio

Fe₃O₄oléico – NP de magnetita revestida com ácido oléico

FR - frequência de rotação

ICP OES - Espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado

Igepal CO-520 - polioxietileno nonil fenil éter

MET - Microscopia eletrônica de transmissão

METAR - Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução

MEVT-EDS - Microscopia eletrônica de varredura por transmissão associada à espectroscopia de raios X por dispersão em energia

Ni Raney – catalisador níquel Raney

Ni(COD)₂ - bis(1,5-ciclo-octadieno)níquel (0)

Ni₉PdC – NP coloidais de níquel:paládio 9:1

NiC – NP coloidais de níquel

NiCl₂(py)₄ - diclorotetrakis(piridina)níquel(II)

NiPd₉C – NP coloidais de níquel:paládio 1:9

NiPdC – NP coloidais de níquel:paládio 1:1

NP – Nanopartícula(s)

Pd₂(dba)₃ - tris(dibenzilidenoacetona)dipaládio(0)

PdC – NP coloidais de paládio

ppm – partes por milhão

rpm – rotações por minuto

SQUID - Dispositivo supercondutor de interferência quântica

t.a. – temperatura ambiente

TPR - Redução à temperatura programada

u.a. – unidade arbitrária

XAS - Espectroscopia de absorção de raios X

XPS - Espectroscopia de fotoelétrons excitada por raios X

Lista de Figuras

Figura 1: Exemplos de algumas transformações químicas que ocorrem pela adição de H_2 .(Nishimura, 2001; Hagen, 2006).....	26
Figura 2: Mecanismo simplificado de hidrogenação do eteno utilizando um catalisador heterogêneo metálico.....	29
Figura 3: Formas de estabilização de NP metálicas	34
Figura 4: Esquema de decomposição do $Ni(COD)_2$ em presença de H_2	40
Figura 5: Exemplo de uma curva de magnetização de um material ferromagnético.	71
Figura 6: Esquema do sistema usado para realizar reações de hidrogenação e monitorar o consumo de gás H_2 durante a reação.	75
Figura 7: Curva de hidrogenação do cicloexeno com um catalisador de níquel sintetizado neste trabalho. Conversão > 99%.	78
Figura 8: (a) imagem de MET do $Fe_3O_4@SiO_2$ e (b) imagem de MET do $Fe_3O_4@SiO_2-C_3H_6NH_2$. Tamanho médio do suporte em (a) e (b): 37 nm.	81
Figura 9: (a) Separação magnética de NP de níquel sobre sílica comercial. (b) Separação magnética de NP de níquel sobre o suporte $Fe_3O_4@SiO_2$. Os sólidos contêm ~2,4 % de Ni nos exemplos (a) e (b). Esses exemplos correspondem aos catalisadores sintetizados neste trabalho.	82
Figura 10: (a) Catalisador sintetizado via entrada 4 da tabela 2, (b) Catalisador sintetizado via entrada 1 da tabela 2e seus respectivos espectros EDS (a') e (b') da região demarcada por um retângulo.	85
Figura 11: Influencia do tipo de suporte no tempo de ativação do catalisador preparado pela decomposição do $Ni(COD)_2$ diretamente sobre o suporte.	86

Figura 12: (a) Imagem de MET do material SiO ₂ comercial-Ni e (b) análise de EDS do mesmo.....	87
Figura 13: Gráfico $\ln$ (constante de velocidade aparente) <i>versus</i> inverso da temperatura. Influência da temperatura na hidrogenação do cicloexeno.	90
Figura 14: Reuso dos catalisadores Ni “bulk” (em preto) e Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -Ni (em cinza) na hidrogenação do cicloexeno: 2,4 mg de Ni, 1,1 g de cicloexeno, 6 bar H ₂ manométrico e 75°C, 25 minutos.....	91
Figura 15: Imagem obtida por MET do catalisador Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -Ni.	92
Figura 16: Comportamento do Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -Ni frente a oxidação. (□) Atividade inicial antes da exposição ao ar. (○) Atividade após 72 h de exposição ao ar, 1ª reação. (Δ) Atividade após 72 h de exposição ao ar, 2ª reação. Condições de hidrogenação: 300 mol _{cicloexeno} · mol _{Ni} ⁻¹ , 6 bar H ₂ , 75 °C e 700 rpm.	94
Figura 17: (a) HRTEM do catalisador Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -Ni. Os retângulos indicam as áreas selecionadas para os cálculos das distâncias interplanares. (b) Difratoograma obtido pela DEAS. Distâncias interplanares calculadas com auxílio do programa Image Tool.....	96
Figura 18. Análise de XPS para Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -Ni.	98
Figura 19: Análise de TPR para Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -Ni 2,3% Ni (linha contínua) e Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -NiO 1,8% Ni (linha pontilhada).	98
Figura 20: Análise de XANES para Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -Ni, e para os padrões de Ni(0) e NiO.	100
Figura 21: Curva de hidrogenação do cicloexeno em função do tempo para os catalisadores formados pela adição de paládio a Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -Ni1.3. Condições: 50 mg de Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -Ni1.3 + paládio em cicloexeno, 6bar de H ₂ e 75°C.....	102
Figura 22: Atividade catalítica expressa em FR em função da quantidade de Pd adicionada em Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -Ni (●, linha de tendência sólida) e Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ (○, linha de tendência pontilhada). Condições: 50 mg de catalisador em cicloexeno, 6bar de H ₂ e 75°C.	103

Figura 23: Mapeamento químico por MEVT-EDS do catalisador $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NiPd10}$	105
Figura 24: Esquema de substituição galvânica de Pd(II) sobre nanoagregados de Ni(0). (a) Pd(II) < Ni(0) na superfície (b) Pd(II) $\geq$ Ni(0) na superfície. Os íons Pd(II) e Ni(II) têm como contra-íon o acetato que não está representado no esquema.	106
Figura 25: Esquema de síntese de catalisadores de níquel-paládio suportados pela decomposição simultânea de $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ e $\text{Ni}(\text{COD})_2$	108
Figura 26: MET dos catalisadores preparados por deposição direta dos metais no suporte (a) suporte não funcionalizado, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NiPdD}$ e (b) suporte funcionalizado com grupos amina, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2\text{-NiPdD}$	111
Figura 27: Imagem TEM do catalisador $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2\text{-NiD}$	113
Figura 28: Imagens MET dos catalisadores (a) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2\text{-Ni}_9\text{PdD}$, (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2\text{-NiPdD}$, (c) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2\text{-NiPd}_9\text{D}$ e (d) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2\text{-PdD}$ e seus respectivos histogramas de distribuição de tamanho (a'), (b'), (c') e (d').....	115
Figura 29: Material obtido por decomposição do Pd_2dba_3 em tolueno.	117
Figura 30: Imagens de MET das NP coloidais (a) NiC; (b) Ni_9PdC ; (c) NiPdC ; (d) NiPd_9C ; e (e) PdC e seus respectivos histogramas de distribuição de tamanho de NP (a'), (b'), (c'), (d') e (e').	122
Figura 31: Reprodutibilidade da síntese das NP coloidais. (a) PdC e (b) NiPd_9C e seus respectivos histogramas de distribuição de tamanho (a') e (b').	123
Figura 32: Imagem por MET de NiC após 1 dia de exposição ao ar.	124
Figura 33: Imagem por MEAR das NP bimetálicas coloidais (a) NiC, (b) Ni_9PdC , (c) NiPdC , (d) NiPd_9C e (e) PdC e as respectivas distâncias interplanares obtidas por transformada de Fourier (a'), (b'), (c'), (d'), (e'). As imagens da transformada de Fourier não estão em escala.	128

Figura 34: DRX das NP coloidais de níquel-paládio expostas ao ar. ($\square$) Pd(0), ($\circ$) Ni(0) e (*) NiO ou Ni(OH) ₂ .	130
Figura 35: Curvas de histerese a -271 °C das NP coloidais NiC, Ni ₉ PdC, NiPdC, NiPd ₉ C.	131
Figura 36: Imagem obtida por HAADF das NP coloidais NiPdC.	134
Figura 37: Soluções obtidas após duas horas de impregnação das NP coloidais no sólido magnético (a) não funcionalizado e (b) funcionalizado com grupos amina, e as respectivas imagens de MET das soluções (a') e (b').	134
Figura 38: Solução antes (a) e após (b) impregnação das NP coloidais NiC em Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ C ₃ H ₆ NH ₂ durante 72 horas.	136
Figura 39: Imagens obtidas por MET para os catalisadores (a) Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ C ₃ H ₆ NH ₂ -NiI, (b) Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ C ₃ H ₆ NH ₂ -Ni ₉ PdI, (c) Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ C ₃ H ₆ NH ₂ -NiPdI, (d) Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ C ₃ H ₆ NH ₂ -NiPd ₉ I, (e) Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ C ₃ H ₆ NH ₂ -PdI.	137
Figura 40: Mapeamento químico por MEVT-EDS e perfil de distribuição dos metais. (a) Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ C ₃ H ₆ NH ₂ NiPdI e (b) Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ C ₃ H ₆ NH ₂ NiPd ₉ I. O níquel está representado em vermelho e o paládio está representado em azul.	140
Figura 41: Imagem obtida por HAADF dos catalisadores: (a) Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ C ₃ H ₆ NH ₂ Ni ₉ PdI, (b) Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ C ₃ H ₆ NH ₂ NiPd ₉ I.	141
Figura 42: Reutilização dos catalisadores bimetálicos mais ativos: Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -NiPd ₉ D (em preto), Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ C ₃ H ₆ NH ₂ -NiPd ₉ D (em cinza clara), Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ C ₃ H ₆ NH ₂ -NiPd ₉ I (em cinza escura).	146
Figura 43: Imagens obtidas por MET dos catalisadores (a) Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -NiPd ₉ D, (b) Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ C ₃ H ₆ NH ₂ -NiPd ₉ D e (c) Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ C ₃ H ₆ NH ₂ -NiPd ₉ I.	147

Lista de Tabelas

Tabela 1: Principais processos industriais baseados em catálise heterogênea.	25
Tabela 2: Desempenho catalítico de NP de níquel suportadas que foram preparadas pela decomposição do Ni(COD)_2 sobre o suporte magnético em diferentes condições de p e T	84
Tabela 3: Atividade catalítica do $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Ni}$ na hidrogenação do cicloexeno.	89
Condições: $300 \text{ mol}_{\text{cicloexeno}} \cdot \text{mol}_{\text{Ni}}^{-1}$, 75°C , 700 rpm	89
Tabela 4: Dados comparativos da literatura para catalisadores de Ni na hidrogenação do cicloexeno utilizando H_2 como agente redutor.	93
Tabela 5: Reprodutibilidade do desempenho catalítico para os catalisadores mais ativos preparados por substituição galvânica.	107
Tabela 6: Quantificação de metal dos catalisadores bimetálicos suportados preparados por decomposição direta dos complexos organometálicos sobre o suporte magnético.	112
Tabela 7: Atividade catalítica dos catalisadores obtidos por decomposição dos precursores metálicos sobre o suporte magnético.	119
Tabela 8: Quantificação de níquel e de paládio presente nas amostras de NP coloidais.	125
Tabela 9: Valores das distâncias interplanares de Ni (0), Pd(0) e dos óxidos de níquel e paládio.	129
Tabela 10: Valores da literatura de magnetização de saturação para amostras de níquel e níquel-paládio.	132
Tabela 11: Quantificação de metal dos catalisadores coloidais suportados por impregnação de NP coloidais.	138
Tabela 12: Análise elementar dos catalisadores de níquel-paládio obtidos por impregnação de NP coloidais.	138

Tabela 13: Atividade catalítica dos catalisadores obtidos por impregnação de NP coloidais obtidas a partir da decomposição dos precursores organometálicos.	141
Tabela 14: Comparação de atividade dos catalisadores de níquel sintetizados neste trabalho.	144
Tabela 15: Lixiviamento de metal após reuso dos catalisadores bimetálicos de composição NiPd ₉	146

Sumário

1. Introdução	21
1.1. Catálise e reações de hidrogenação	21
1.2. Catalisadores para reações de hidrogenação de olefinas	27
1.2.1. Mecanismo de hidrogenação de ligações duplas C-C via catálise heterogênea	28
1.2.2. Catalisadores comerciais de níquel	30
1.3. Nanocatálise.....	32
1.3.1. Síntese de NP para aplicação em catálise.....	33
1.3.1.1. Síntese de NP coloidais para aplicação em catálise	35
1.3.1.2. Síntese de NP suportadas para aplicação em catálise	37
1.3.1.3. Complexos organometálicos para síntese de NP aplicadas à catálise	39
1.3.3. Hidrogenação de olefinas em nanopartículas.....	40
1.3.4. Nanopartículas de níquel em reações de hidrogenação	42
1.3.5. Nanopartículas de níquel-paládio em reações de hidrogenação	44
1.4. Separação magnética.....	46
2. Objetivos.....	49
2.1. Geral.....	49
2.2. Específicos	49
3. Experimental.....	51
3.1. Materiais	51
3.2. Metodologia	51
3.2.1. Síntese do suporte magnético.....	51
3.2.2. Considerações iniciais sobre a síntese dos catalisadores e testes catalíticos	54
3.2.3. Síntese dos catalisadores de níquel.	54
3.2.4. Síntese dos catalisadores de níquel-paládio	56
3.2.4.1. Substituição galvânica.....	57
3.2.4.2. Decomposição simultânea de precursores organometálicos.....	58
3.2.4.2.1. Decomposição dos precursores organometálicos sobre o suporte magnético.....	58
3.2.2.2. Impregnação de nanopartículas coloidais no suporte magnético	59
3.2.5. Atividade catalítica	60
3.2.5.1. Catalisadores de níquel.....	61
3.2.5.2. Catalisadores de níquel-paládio por deposição galvânica	62
3.2.5.3. Catalisadores de níquel-paládio por decomposição simultânea de precursores organometálicos	62
3.3. Instrumentação.....	63
3.3.1. Microscopia eletrônica de transmissão (MET) e microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (METAR).....	63
3.3.2. Difração de raios X (DRX)	65
3.3.3. Espectroscopia de fotoelétrons excitada por raios X (XPS).....	66
3.3.4. Espectroscopia de absorção de raios X (XAS).....	67
3.3.5. Magnetômetro SQUID (Dispositivo supercondutor de interferência quântica).	69
3.3.6. Espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES).....	72
3.3.7. Microanálise.....	73
3.3.8. Redução a temperatura programada (TPR)	74
3.3.9. Sistema de reatores construído para monitorar as reações de hidrogenação	75
3.3.9.1. Sistema usado para monitorar o consumo de gás durante uma reação	75

3.3.9.2 Tratamento dos resultados.....	76
3.3.10. Cromatografia Gasosa (CG).....	79
4. Resultados e Discussão	81
4.1. Suporte magnético	81
4.2. Catalisador de níquel preparado via decomposição do Ni(COD)_2	83
4.3. Catalisadores de níquel-paládio	101
4.3.1. Catalisadores bimetálicos por substituição galvânica	101
4.3.2. Catalisadores por decomposição de precursores organometálicos	108
4.3.2.1. Decomposição direta dos precursores organometálicos sobre o suporte magnético	109
4.3.2.2. Impregnação de nanopartículas coloidais de níquel-paládio no suporte magnético	120
4.4. Decomposição direta versus impregnação.....	143
5. Conclusões	150
6. Perspectivas	152
7. Referências	153
8. Anexos.....	171
8.1. Súmula Curricular	171

1. INTRODUÇÃO

Este trabalho consistiu na preparação de novos catalisadores em dimensões nanométricas a base de níquel e de níquel-paládio suportados em sólidos magnéticos pela decomposição de precursores organometálicos. Os catalisadores foram utilizados em reações de hidrogenação de olefinas.

Na introdução será descrita a importância das reações de hidrogenação assim como os sistemas catalíticos comumente utilizados na indústria para esse tipo de reação. Também serão relatados os avanços tecnológicos propiciados pelo uso de nanocatálise focando na descrição dos métodos de síntese de nanopartículas para catálise, em especial utilizando precursores organometálicos, e nos parâmetros que influenciam a atividade catalítica de nanopartículas (NP). Por fim, serão discutidos exemplos de catalisadores nanoparticulados para hidrogenação a base de níquel e níquel-paládio encontrados na literatura até o momento, e as vantagens do uso da separação magnética para reações de hidrogenação em fase líquida.

1.1. Catálise e reações de hidrogenação

A fermentação alcoólica corresponde à uma das primeiras indicações do uso de catálise na história da humanidade. Até o século XIX, algumas reações catalisadas foram exploradas sem uma maior compreensão sobre os fenômenos envolvidos, como a preparação de ácido sulfúrico por meio da oxidação de gás sulfuroso úmido na presença de ar e uma pequena quantidade de óxido de nitrogênio. Mitscherlich em 1834 foi o primeiro a observar que na preparação de éter a partir de álcool e ácido sulfúrico, o álcool se decompunha em éter

e água, quando em contato com o ácido, e este último apenas promovia a reação sem ser consumido ou sofrer alguma alteração. Em 1836, finalmente, o conceito “catálise” foi introduzido por Berzelius, que questionou os efeitos do aumento da temperatura, a seletividade dos catalisadores e a orientação da reação química por meio de catalisadores, além de introduzir a ideia de que o conceito “catálise” era existente nos micro-organismos vivos. Em 1868 surgiu o primeiro processo catalítico aplicado industrialmente, desenvolvido por Deacon e Hunter, na fabricação do cloro a partir de cloreto e ar utilizando cloreto cúprico como catalisador. Em 1895, W. Ostwald deu um grande passo para o avanço na área com a descoberta de que um catalisador acelera a velocidade, mas não afeta o equilíbrio químico de uma reação. Neste mesmo ano também foi descoberta a hidrogenação de hidrocarbonetos empregando um catalisador de níquel, sendo este um marco importante para o estudo de reações de hidrogenação, pois se acreditava que essa reação apenas acontecia com metais nobres (Ciola, 1981). Não há dúvida de que hoje a catálise é a base da maioria dos processos industriais e tem ganhado extrema importância na Química Verde por ser considerada a chave da sustentabilidade.

Processos sustentáveis priorizam a minimização de resíduos por meio da eficiência na transformação dos reagentes, e isso pode ser facilmente atingindo com uso de catalisadores. Uma reação catalisada acontece mais rapidamente e em condições mais brandas quando comparada à mesma reação na ausência de um catalisador. Além disso, a seletividade que pode ser alcançada com o uso de um catalisador diminui, ou até mesmo evita, a formação de subprodutos indesejáveis (Rothenberg, 2008).

A catálise é um fenômeno que pode ocorrer em solução, em superfícies, em cavidades ou sítios específicos (por exemplo, enzimas, polímeros, zeólitas) e o mecanismo depende do catalisador utilizado (Gates, 1992).

Os catalisadores são divididos basicamente em (Hagen, 2006):

- Catalisadores homogêneos: são catalisadores que estão presentes na mesma fase dos reagentes e produtos. Geralmente são reações realizadas em fase líquida.
- Catalisadores heterogêneos: são catalisadores que estão presentes em fase diferente dos reagentes e produtos. Geralmente os catalisadores são sólidos e os reagentes e produtos estão em uma fase líquida ou gasosa. Catalisadores homogêneos fixados em um suporte sólido por ligação química ou interação eletrostática, também conhecidos como catalisadores híbridos ou catalisadores heterogeneizados, podem ser incluídos nessa categoria.
- Biocatalisadores: os catalisadores são enzimas que apresentam uma atividade e seletividade impressionante em reações em condições brandas, mas são muito sensíveis, necessitando um manuseio mais cuidadoso. As enzimas podem ser classificadas entre os catalisadores homogêneos moleculares e os catalisadores heterogêneos macroscópicos. A imobilização em suportes sólidos geralmente aumenta a estabilidade das enzimas.

Os catalisadores homogêneos são seletivos e muito ativos, no entanto são sensíveis a condições de alta pressão e temperatura. A maior vantagem dos catalisadores homogêneos, principalmente quando comparados aos catalisadores heterogêneos, é a facilidade do estudo do mecanismo das reações. Com catalisadores homogêneos é possível isolar e caracterizar mais facilmente produtos e intermediários da reação, assim como caracterizar o próprio catalisador durante a reação. A principal desvantagem dos catalisadores homogêneos está na

separação do catalisador do meio reacional. Como o catalisador está na mesma fase que os reagentes e produtos, a separação do catalisador geralmente é feita por uma coluna de separação ou pela precipitação do catalisador com a adição de algum outro reagente químico. De qualquer forma, a separação do catalisador envolve várias etapas e muitas vezes o catalisador não é recuperado na sua forma ativa, e não pode ser reutilizado. A fixação de um catalisador homogêneo em um suporte sólido para facilitar a separação nem sempre é um processo viável, pois a ligação do catalisador com o suporte pode influenciar de forma negativa na atividade do catalisador.

Os catalisadores heterogêneos são considerados menos seletivos que os catalisadores homogêneos e apenas os átomos da superfície participam da catálise, por isso uma quantidade maior de catalisador é necessária. As vantagens de estabilidade e facilidade de separação dos catalisadores heterogêneos garantem que a maior parte dos processos industriais catalíticos seja realizada via catálise heterogênea. Dos processos sintéticos industriais, 75% utilizam catalisadores, onde 60-65% correspondem ao uso de catálise heterogênea (Hagen, 2006). A Tabela 1 mostra os principais processos industriais que fazem uso de catálise heterogênea (Chorkendorff e Niemantsverdriet, 2003).

Tabela 1: Principais processos industriais baseados em catálise heterogênea.

Catalisador	Processos
Ag	Epoxidação do etileno
CuCl ₂	Produção de cloreto de vinila
Fe	Síntese de amônia
Ni	Reforma à vapor de metano, metanação e hidrogenação de óleos
Óxido de vanádio	Produção de ácido sulfúrico
Pt-Rh	Oxidação da amônia
Pt, Pd	Oxidação de CO e de hidrocarbonetos
Rh, óxido de vanádio	Redução de NO _x
Óxido de ferro, Cu-ZnO	Reação de deslocamento de água (WGSR)
Bi-Mo, Fe-Sb (óxidos)	Produção de acrilonitrila a partir de propileno e amônia
Pt, Pt-Re, Pt-Ir	Reforma de nafta
Co-Mo, Ni-Mo, Ni-W	Hidrotratamento de petróleo
Cr, TiCl _x /MgCl ₂	Polimerização de etileno e propileno
H ₂ SO ₄ , HF, sólidos ácidos	Alquilação
Zeólitas	Craqueamento catalítico de petróleo

Dentro das principais reações industriais onde os catalisadores heterogêneos são aplicados estão as reações de hidrogenação (Figura 1). As reações de hidrogenação são definidas pela a adição de H₂ a uma molécula em uma reação de redução. Essa adição de H₂ pode ser feita à dupla ou tripla ligação C-C resultando em alcenos ou alcanos, como também a um grupo funcional.

Figura 1: Exemplos de algumas transformações químicas que ocorrem pela adição de H_2 .(Nishimura, 2001; Hagen, 2006)

Neste trabalho focamos na produção de novos catalisadores para a reação de hidrogenação de olefinas. Segundo a definição da IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), os alquenos, cicloalquenos e seus respectivos polienos são denominados olefinas (Iupac, 25 de maio 2012).

A produção de margarina é um importante exemplo de processo industrial que envolve a hidrogenação de ligações $\text{C}=\text{C}$. Neste processo o óleo vegetal é hidrogenado, resultando em um material rançoso altamente resistente à oxidação. A hidrogenação do óleo vegetal não é

um processo tão simples, pois envolve uma hidrogenação seletiva onde o objetivo principal consiste em hidrogenar o ácido linoléico (que possui três ligações duplas) presente no óleo vegetal à ácido oléico (que possui uma ligação dupla). Se a catálise não for seletiva, o ácido linoléico pode ser totalmente hidrogenado, resultando no ácido esteárico (Hagen, 2006).

A ligação $C=C$ está entre os grupos que são mais facilmente hidrogenados, a menos que esta ligação esteja localizada em uma região da molécula impedida estericamente. Apesar de ser uma reação relativamente fácil de ocorrer, altas temperaturas e pressão são necessárias em processos de larga escala para economia de tempo e diminuição da quantidade de catalisador (Nishimura, 2001).

Geralmente a facilidade de hidrogenação de uma dupla ligação isolada depende primeiramente do grau de substituição dos carbonos que participam da dupla ligação. Quanto maior o grau de substituição, mais difícil a reação ocorre. A natureza, o tamanho e o grau de ramificação dos substituintes também são importantes e a reatividade do composto passa a depender também do catalisador utilizado. Quando um composto apresenta duas ou mais duplas ligações isoladas com diferentes graus de substituição entre os carbonos que as compõe, a seletividade da reação de hidrogenação pode ser mais facilmente controlada (Nishimura, 2001).

1.2. Catalisadores para reações de hidrogenação de olefinas

Os catalisadores de níquel e de paládio suportados são os mais utilizados para hidrogenação de olefinas, mas outros metais como, por exemplo, platina, rutênio, ródio, irídio, cobre e cobalto também catalisam esse tipo de reação. Dependendo do catalisador, a presença de hidrogênio também promove a migração da dupla ligação ou a isomerização cis-trans, resultando em subprodutos indesejáveis. Cada catalisador pode ser diferenciado

principalmente pela sua capacidade de promover a isomerização ou migração, e pelo comportamento catalítico frente a outras funções que estão presentes na molécula a ser hidrogenada. Por exemplo, a platina é um catalisador vantajoso quando se deseja evitar a migração da ligação dupla. O irídio e o rutênio são úteis quando se deseja evitar hidrogenólise, quebra de uma ligação simples C-C em presença de H₂ (Rylander, 1979).

1.2.1. Mecanismo de hidrogenação de ligações duplas C-C via catálise heterogênea

Um dos primeiros mecanismos para hidrogenação de olefinas foi proposto por Horiuti e Polanyi (Horiuti e Polanyi, 1934) e embora com o passar dos anos tenha sofrido algumas modificações e refinamentos, a ideia principal do mecanismo continua a mesma: quimissorção dissociativa de H₂ e quimissorção da olefina na superfície do metal seguida pela transferência dos hidretos para a olefina formando o alceno correspondente. O processo de quimissorção é reversível e por isso observa-se a isomerização ou a migração da ligação dupla em alguns casos (Rylander, 1979; Hagen, 2006).

O mecanismo básico de hidrogenação de olefinas está exemplificado na Figura 2.

Figura 2: Mecanismo simplificado de hidrogenação do eteno utilizando um catalisador heterogêneo metálico.

Outros complexos podem ser formados na quimissorção dos alquenos, como por exemplo, complexos π através de uma ligação de caráter doador-aceptor, ou complexos obtidos através de quimissorção dissociativa. A quimissorção dissociativa ocorre preferencialmente em um grupo metil alílico próximo à ligação dupla (propeno, por exemplo), pois a abstração de hidrogênio dá origem a um radical alil estabilizado por ressonância (Hagen, 2006).

O mecanismo demonstrado na Figura 2 representa apenas um modelo simplificado do mecanismo de hidrogenação para uma olefina na superfície de um metal. Por exemplo, na superfície (1 1 1) de platina o intermediário mais importante para a reação de hidrogenação do eteno é o complexo obtido pela quimissorção através da ligação π (Cremer, Su *et al.*, 1996).

Assim, a catálise heterogênea real, ainda mais quando acontece sobre um catalisador suportado, possui um mecanismo considerado bem mais complexo a nível molecular e sensível ao metal utilizado (Doyle, Shaikhutdinov *et al.*, 2003).

1.2.2. Catalisadores comerciais de níquel

Os catalisadores explorados neste trabalho são, principalmente, à base de níquel, e por isso é importante citar alguns exemplos de catalisadores comerciais de níquel utilizados em reações de hidrogenação.

As reações de hidrogenação com catalisadores de níquel heterogêneos acontecem apenas em superfícies de Ni(0), no entanto, este metal em estado de oxidação zero não é estável e quando armazenado ao ar é facilmente oxidado a NiO, que é inativo para reações de hidrogenação. Um dos meios de se obter níquel metálico na indústria é através da redução de NiO com H₂, um processo que requer temperaturas ao redor de 350 °C. Quando o NiO é suportado em algum material como SiO₂ ou Al₂O₃, por exemplo, a redução do NiO é dificultada e uma temperatura ao redor de 500°C é necessária, porém o Ni(0) suportado chega a ser 10 vezes mais ativo que o Ni(0) obtido pela redução do NiO não suportado. Outro processo industrial para obtenção de Ni(0) é através de decomposição de formiato de níquel. Quando este composto é aquecido a 210 °C resulta em um pó finamente dividido de Ni(0) e em uma mistura gasosa composta principalmente de CO₂, H₂ e água. A deposição de níquel sobre pó de zinco em meio ácido ou básico resulta também em um catalisador muito ativo de níquel conhecido como níquel Urushibara. Entre todos os catalisadores de níquel comerciais, o níquel Raney (Ni Raney) é o mais utilizado industrialmente para reações de hidrogenação (Nishimura, 2001).

O Ni Raney é obtido através do tratamento de uma liga de níquel-alumínio com uma solução de hidróxido de sódio a 80 °C. O hidróxido de sódio consome preferencialmente parte do alumínio presente em uma das fases da liga (fase NiAl_3) com a formação de ânions tetraidroxialuminato. O pó resultante da corrosão da liga níquel-alumínio por hidróxido de sódio é extremamente poroso e o catalisador é muito ativo devido à exposição de sítios de $\text{Ni}(0)$. O tempo e a temperatura de corrosão afetam na atividade do catalisador final. Se a temperatura é alta, acontece uma reestruturação da liga e o catalisador se torna menos ativo. Os catalisadores Ni Raney mais utilizados são formados de proporções de Ni:Al de 50:50, 42:58 e 30:70. A adição de pequenas quantidades de outros metais no preparo do Ni Raney, como por exemplo, Pt, Co, Mo e Cr podem promover a atividade deste catalisador na hidrogenação de diferentes grupos funcionais (Nishimura, 2001).

Exemplo de duas reações industriais importantes que utilizam catalisadores comerciais de níquel são:

- hidrogenação de óleos vegetais para produção de margarina e,
- hidrogenação do nitrobenzeno à anilina. A anilina é um precursor importante para síntese de moléculas utilizadas em corantes, síntese de explosivos e herbicidas, principalmente.

O níquel é um metal barato e disponível, e embora seja utilizado em alguns processos industriais importantes, seu uso é limitado. A pouca atividade do níquel exige que ele seja utilizado em condições de alta temperatura e pressão. Outros metais nobres como paládio e platina, embora mais caros, são muito mais ativos e podem ser utilizados em uma diversidade maior de reações. O desenvolvimento de catalisadores de níquel mais ativos permitirá ampliar o escopo de reações que empregam esse metal.

Hoje, com o grande aumento no número de estudos na área de nanocatálise, catalisadores de níquel com atividade diferenciada têm sido obtidos (ver seção 1.3.4).

1.3. Nanocatálise

A catálise em si é um fenômeno que ocorre intrinsecamente na escala nanométrica, pois os passos elementares da reação acontecem em escala atômica ou molecular. Sendo assim, a necessidade de introduzir uma nova área na catálise intitulada nanocatálise é controversa. Por outro lado, considerando que a nanocatálise não se refere ao fenômeno catalítico em si, mas sim às propriedades intrínsecas dos catalisadores que se alteram quando estes se encontram em escala nanométrica, tal denominação se justifica. Novas propriedades oriundas do tamanho reduzido geralmente surgem em partículas na faixa de tamanho de 1-10 nm (Finke, 2002).

Os metais de transição, especialmente do grupo da platina, do níquel, do cobalto e do ferro, têm uma importância muito grande na área de catálise e da mesma forma, nanopartículas desses metais ganham destaque na literatura. O primeiro efeito da redução de tamanho dos particulados metálicos é o aumento da área superficial e consequentemente do número de sítios metálicos expostos para catálise. Essa, porém, não é a maior vantagem de se utilizar NP metálicas para catálise, pois a estrutura eletrônica da superfície do metal em escala nanométrica também tem um papel importante na atividade catalítica da NP. A energia de ligação dos elétrons dos orbitais de valência do metal varia conforme o tamanho da NP. A variação da energia de ligação dos elétrons associado ao ganho de energia e do estresse de superfície das NP metálicas influenciam na interação do reagente com a superfície do catalisador e, consequentemente, influenciam seu comportamento catalítico. A dimensão do reagente também passa a ser levada em conta, e assim, nem sempre a atividade do catalisador aumenta linearmente com a diminuição do tamanho da partícula (Heiz e Landman, 2007; Murzin, 2011).

A seletividade, o aumento da atividade catalítica e a presença de atividade em reações que o metal *bulk* não atua são reflexos das novas propriedades adquiridas pelo catalisador em escala nanométrica. Os catalisadores nanoparticulados apresentam as vantagens de catalisadores homogêneos, como ganho de seletividade e atividade, e as vantagens de catalisadores heterogêneos, pela facilidade de separação do meio, principalmente quando são catalisadores suportados. Essas qualidades fazem com que a nanocatálise seja um grande aliado de processos químicos sustentáveis tão enfatizados em pesquisas científicas atuais (Astruc, Lu *et al.*, 2005; Astruc, 2008; Barbaro, Dal Santo *et al.*, 2010; Kalidindi e Jagirdar, 2012).

O controle das propriedades catalíticas de NP metálicas a fim de direcioná-las para aplicações em reações específicas de interesse é o grande desafio da área de nanocatálise. Esse desafio está sendo vencido aos poucos com o desenvolvimento de técnicas de análise de superfície *in situ* (por exemplo, a microscopia de tunelamento em alta pressão ou difração de raios X resolvida no tempo) que contribuem muito para o aumento na compreensão do comportamento catalítico de sistemas nanométricos, que é o primeiro passo para o controle das propriedades catalíticas (Schlogl e Abd Hamid, 2004; Somorjai, Frei *et al.*, 2009; Somorjai, Beaumont *et al.*, 2011; Kubacka, Iglesias-Juez *et al.*, 2012; Sun, 2012).

1.3.1. Síntese de NP para aplicação em catálise

A síntese de NP metálicas pode ser feita por processos físicos e químicos. Nos métodos físicos, o *bulk* metálico é dividido em partículas menores. Os métodos físicos geralmente são caros e dificilmente geram partículas menores que 5 nm.

Nos métodos químicos as NP são obtidas a partir dos íons ou átomos do metal, ou seja, a NP é sintetizada através do crescimento de núcleos metálicos e não através da divisão de

partículas maiores. A forma mais estável de um metal é sua forma *bulk*, portanto a formação de NP metálicas por métodos químicos é controlada por fatores cinéticos. A maioria dos métodos químicos de síntese de NP metálicas envolve basicamente a redução do cátion metálico em presença de um agente estabilizante. As formas de estabilização de NP por processos químicos estão representadas na Figura 3.

Figura 3: Formas de estabilização de NP metálicas

A atividade catalítica de NP metálicas é extremamente sensível ao tamanho e forma das NP (Narayanan e El-Sayed, 2008; Somorjai e Park, 2008; Van Santen, 2009; Li, Liu *et al.*, 2011), e também aos componentes de síntese como, por exemplo, o tipo de estabilizante (Stowell e Korgel, 2005; Narayanan e El-Sayed, 2008; Moreno, Ibanez *et al.*, 2011) e o

suporte (Cuenya, 2010). Por isso, o método de preparo das NP para uso em catálise deve ser selecionado com cuidado.

Este trabalho está direcionado para síntese de NP coloidais e NP suportadas por métodos químicos que serão melhores explicados a seguir.

1.3.1.1. Síntese de NP coloidais para aplicação em catálise

Os estabilizantes utilizados para preparação de NP coloidais compreendem uma variedade enorme de substâncias. Entre elas estão os polímeros, dendrímeros, moléculas com grupos funcionais como aminas e tióis, surfactantes e líquidos iônicos (Ott e Finke, 2007).

Três métodos principais são empregados na síntese de NP coloidais (Jia e Schueth, 2011):

- Redução química dos íons metálicos: neste caso, um sal do metal desejado é dissolvido em um solvente (por exemplo, água, etanol, tetraidrofurano) contendo o agente estabilizante solubilizado e, em seguida é adicionado o agente redutor. Os agentes redutores mais comuns são H_2 , $Na(0)$, boroidreto de sódio e hidrazina. Neste método o tamanho e forma das partículas podem ser controlados pelo estabilizante, pH da solução, agente redutor e solvente. É o método mais fácil e menos dispendioso em termos de energia para obtenção de NP.
- Síntese eletroquímica: este método evita contaminação das NP por subprodutos gerados por agentes químicos redutores, o tamanho da partícula é controlado e as NP são facilmente isoladas por precipitação. Na síntese eletroquímica de NP os seguintes passos são necessários:

1) dissolução oxidativa do anodo de sacrifício,

- 2) migração dos íons do metal para o catodo,
 - 3) formação de átomos do metal zero na superfície do catodo,
 - 4) formação das NP metálicas pela nucleação e crescimento,
 - 5) controle do crescimento das NP pela adição de agente estabilizante,
 - 6) precipitação das NP.
- Decomposição térmica: neste método, as NP metálicas são formadas pela decomposição térmica dos precursores metálicos em uma solução contendo o agente estabilizante. O método de decomposição térmica resulta em partícula de tamanho e dispersão controlados, mas a decomposição do precursor pode muitas vezes gerar subprodutos indesejáveis na superfície da NP.

As NP bimetálicas apresentam sistemas mais complexos e dependendo do método de síntese as estruturas resultantes tanto podem ser nanoligas ou nanopartículas na forma casca-carão (*core-shell*, termo usado mais comumente em inglês). As nanoligas podem ser feitas basicamente através dos três métodos principais descritos acima empregando uma mistura dos dois precursores metálicos. No método eletroquímico a formação de nanoligas ocorre quando dois anodos metálicos de sacrifício são utilizados simultaneamente (Toshima e Yonezawa, 1998). Adicionalmente, estruturas bimetálicas do tipo *core-shell* podem ser obtidas principalmente através dos métodos de substituição galvânica e de crescimento por semente. A reação de substituição galvânica acontece entre a NP do metal de sacrifício e íons do outro metal livre em solução, portanto este método é baseado na diferença do potencial de redução entre dois metais. O crescimento por semente ocorre pela redução de íons de um metal, com ajuda de um agente redutor, sobre a superfície de uma NP pré-formada de outro metal (Sastri, Swami *et al.*, 2005; Jiang e Xu, 2011).

Existem outros métodos mais elaborados de síntese de NP para catálise, porém menos utilizados atualmente na literatura, como por exemplo, a micro-emulsão (Eriksson, Nylen *et al.*, 2004).

1.3.1.2. Síntese de NP suportadas para aplicação em catálise

NP suportadas têm maior aplicação na área de catálise, pois a separação do meio reacional é mais fácil e a presença do suporte promove a estabilização das NP. Além disso, efeitos de sinergia entre o suporte e a NP podem influenciar na atividade catalítica. A estrutura da superfície e os defeitos do suporte influenciam na adsorção e difusão dos reagentes podendo promover a catálise. Ainda, a interação da NP com o suporte pode promover a formação de novos sítios catalíticos (Libuda, Schalow *et al.*, 2006).

Os métodos mais empregados na síntese de NP suportadas para uso em catálise são (Campelo, Luna *et al.*, 2009):

- Impregnação e redução: este método consiste na impregnação do precursor metálico no suporte seguido de redução do metal. O método mais comum é a impregnação úmida. Na impregnação úmida o sal do metal (por exemplo, cloretos e nitratos metálicos) é dissolvido em uma quantidade mínima de solvente. Depois, a solução concentrada é misturada ao suporte poroso e o solvente é removido por evaporação. O sólido resultante é calcinado e, muitas vezes, a NP é formada na etapa de calcinação. Em alguns casos é necessária a redução no metal no suporte através do aquecimento do material em uma atmosfera redutora.

- Co-precipitação: este método consiste na precipitação simultânea do metal e do suporte. O sólido resultante geralmente é calcinado em atmosfera redutora, e as NP do metal ficam imersas nos poros do suporte.
- Precipitação-deposição: neste método o suporte é misturado a uma solução do precursor metálico e o pH é ajustado para meio básico. Desta forma o metal é depositado na superfície do suporte na forma de hidróxido, e então é calcinado para formação das NP.

Nos métodos citados acima a distribuição de tamanho das NP formadas é larga, mas geralmente apresentam-se bem dispersas no suporte. Um método que tem sido explorado mais recentemente para obtenção de NP suportadas de tamanho controlado é a deposição de NP pré-formadas no suporte.

Concomitantemente com o desenvolvimento desta tese, foi realizado um trabalho onde foi mostrado que também é possível obter um ótimo controle do tamanho de nanopartículas suportadas quando essas são feitas através da impregnação do precursor metálico em um suporte que apresenta grupos funcionais orgânicos na superfície seguida de redução química do metal (Rossi, Nangoi *et al.*, 2009).

Existem outros métodos de síntese de NP suportadas ainda pouco explorados quando comparados aos métodos tradicionais, como por exemplo, deposição química em fase vapor e redução eletroquímica (Campelo, Luna *et al.*, 2009).

Recentemente um novo tipo de NP suportada a qual a NP metálica é revestida por óxidos porosos (por exemplo, TiO_2 , SiO_2), em estruturas *core-shell* ou *yolk-shell* (como se as NP estivessem presas em uma gaiola) tem sido reportada. A camada de óxido promove uma estabilidade térmica às NP metálicas e esses materiais são ativos como catalisadores, principalmente em reações em fase gasosa (De Rogatis, Cargnello *et al.*, 2010).

Na síntese de NP bimetálicas suportadas, embora os métodos tradicionais sejam os mesmos citados acima, um controle maior da morfologia e composição é obtido quando as NP são pré-sintetizadas e depois impregnadas no suporte.

1.3.1.3. Complexos organometálicos para síntese de NP aplicadas à catálise

O uso de complexos organometálicos para síntese de NP é um assunto relativamente novo, proposto no final da década de 80 pelo pesquisador Chaudret e que atualmente é tema de estudo de seu grupo de pesquisa juntamente com a Dra. Karine Philippot (Chaudret, 2005; Chaudret e Philippot, 2007). O método de decomposição de precursores organometálicos foi a base deste trabalho e por isso merece atenção.

Os complexos organometálicos são compostos formados pela ligação direta mais ou menos polar entre um centro metálico e o átomo de carbono, o que torna a maioria desses precursores sensíveis ao ar e à umidade. A decomposição de complexos organometálicos para formação de NP pode ser feita através de temperatura ou através de redução do ligante. Os precursores organometálicos mais utilizados na síntese de NP são tipicamente formados por ligantes olefínicos, onde as ligações C=C estão coordenadas ao metal no estado de oxidação zero. A ligação entre a olefina e o centro metálico se dá através de dois átomos de carbono por uma doação σ e uma retrodoação π (Dupont, 2005). A hidrogenação do ligante olefínico resulta na liberação dos centros metálicos, que, na presença de um estabilizante, formam as NP. A molécula resultante da redução do ligante olefínico é um alceno/cicloalceno que não coordena na superfície da NP, sendo então facilmente removido nas etapas de purificação. A decomposição por H_2 do complexo organometálico mais utilizado nesse trabalho, o bis(1,5-ciclo-octadieno)níquel (0), $Ni(COD)_2$, é demonstrado na Figura 4.

Figura 4: Esquema de decomposição do Ni(COD)_2 em presença de H_2 .

O uso de precursores organometálicos tem se mostrado uma eficiente metodologia para síntese controlada de NP metálicas de tamanho pequeno e com superfícies livre de contaminantes provenientes de outros precursores metálicos e agentes redutores (Axet, Philippot *et al.*, 2011; Lara, Rivada-Wheelaghan *et al.*, 2011). Como resultado, NP com atividades e propriedades diferenciadas das obtidas por outros métodos podem ser geradas.

1.3.3. Hidrogenação de olefinas em nanopartículas

As reações de hidrogenação de olefinas não são beneficiadas apenas pelo ganho de área superficial quando NP são utilizadas como catalisadores, como também o uso de NP no estudo da química de superfície em reações de hidrogenação favoreceu avanços na elucidação

de mecanismos em catalisadores heterogêneos. NP de metais nobres são as mais exploradas no estudo da química de superfície em reações de hidrogenação por sua alta atividade.

Estudando o comportamento de NP de paládio em reações de hidrogenação de alceno, Doyle e colaboradores (Doyle, Shaikhutdinov *et al.*, 2003) observaram que a hidrogenação é uma reação sensível a estrutura da NP. A hidrogenação de alcenos em condições de baixa pressão não ocorre em monocristais de Pd, no entanto a reação procede sem problemas quando são usadas NP de paládio. Essa diferença de comportamento abriu um novo caminho para os estudos de mecanismo em reações de hidrogenação. Doyle mostrou que, na verdade, o hidrogênio quimissorvido em camadas internas mais próximas a superfície metálica é o fator chave para a reação ocorrer de forma eficaz. O hidrogênio adsorvido nas camadas internas mais próximas da superfície está presente tanto no monocristal de paládio (1 1 1) quanto nas NP de paládio. No bulk de paládio, porém, os átomos de hidrogênio difundem tão profundamente que em condições de baixa pressão não ficam acessíveis para reagir com a olefina. Já no caso das NP de paládio, o tamanho das partículas permite que esse hidrogênio seja acessível ao alceno para que a reação ocorra. Deste modo, em reações de hidrogenação, as NP metálicas costumam ser muito mais ativas do que seu correspondente *bulk*.

Mais um exemplo que envolve a contribuição da catálise por NP no estudo do mecanismo de reações de hidrogenação em catalisadores heterogêneos foi reportado por Bratlie e colaboradores (Bratlie, Lee *et al.*, 2007). Bratlie monitorou a hidrogenação do benzeno em faces (1 1 1) e (1 0 0) da platina. Nanocubos de platina com face (1 0 0) levaram à hidrogenação total de benzeno a cicloexano, enquanto NP cubo octaédricas de platina com face (1 0 0) e (1 1 1) resultaram no produto parcialmente hidrogenado contendo uma mistura de cicloexano e cicloexeno. Bratlie mostrou que, dependendo das faces, observam-se diferentes seletividades na reação de hidrogenação.

1.3.4. Nanopartículas de níquel em reações de hidrogenação

NP de níquel coloidais foram bastante exploradas por Alonso e colaboradores na hidrogenação de várias classes de substâncias por meio de transferência de hidrogênio (Alonso, Osante *et al.*, 2006; Alonso, Riente *et al.*, 2008; Alonso, Riente *et al.*, 2010). A reação consiste na formação de hidrogênio *in situ* na superfície metálica, proveniente de um álcool (normalmente o isopropanol). O hidrogênio gerado é adicionado ao reagente (por exemplo, olefina, nitrocompostos) e ocorre a reação de hidrogenação. Os produtos finais obtidos são cetonas ou aldeídos provenientes do álcool (fonte de hidrogênio), e o produto hidrogenado desejado. NP de níquel suportadas em magnetita com a superfície amino-funcionalizada também foram utilizadas em reações de hidrogenação por transferência de hidrogênio (Polshettiwar, Baruwati *et al.*, 2009). A reação por transferência de hidrogênio é considerada importante para o desenvolvimento de processos verdes, pois ela acontece rapidamente à temperatura ambiente e pressão atmosférica. Essa reação é mais explorada com catalisadores a base de metais nobres, tanto em catálise homogênea quanto heterogênea. Portanto, o fato de NP de níquel apresentarem atividade catalítica neste tipo de reação foi um avanço na catálise por níquel.

Migowski e colaboradores (Migowski, Machado *et al.*, 2007) sintetizaram NP de níquel em líquidos iônicos utilizando o complexo organometálico Ni(COD)_2 . As NP apresentaram uma boa atividade catalítica na hidrogenação do cicloexeno utilizando H_2 como agente redutor.

NP formadas pela redução de Ni(II) à Ni(0) por hidreto de lítio e alumínio (LiAlH_4) foram bastante ativas para hidrogenação por H_2 de alcenos após uma transformação química dos subprodutos provenientes da decomposição do LiAlH_4 presentes na superfície da nanopartícula com compostos doadores de prótons (Belykh, Titova *et al.*, 2011).

Quando é utilizado gás H_2 para a hidrogenação de olefinas, NP de níquel suportadas são mais desejáveis que as coloidais, pois geralmente as NP suportadas são mais estáveis nas condições reacionais que envolvem alta pressão e temperatura. Zhao e colaboradores reportaram a síntese de NP de níquel suportadas em estruturas metalorgânicas, através do método de impregnação úmida, mais ativas que o catalisador comercial de níquel Ni/SiO_2 na hidrogenação do crotonaldeído. O crotonaldeído possibilita o estudo da seletividade do catalisador em função da hidrogenação da dupla ligação C-C e da função aldeído. O catalisador proposto por Zhao mostrou alta seletividade para formação do butiraldeído, ou seja, o catalisador foi seletivo para hidrogenação da dupla ligação C-C (Zhao, Song *et al.*, 2012).

Rinaldi e colaboradores mostraram que a deposição em sílica de NP de níquel pré-sintetizadas pela decomposição térmica do acetato de níquel(II) em difenil éter e em presença de trioctilamina, resulta em um catalisador inativo para hidrogenação de olefina e para reforma a vapor de etanol, mesmo o material apresentando uma boa dispersão das NP na superfície do suporte (Rinaldi, Porcari *et al.*, 2009).

A hidrazina e o boroidreto de sódio ($NaBH_4$) também podem ser utilizados como fontes de hidrogênio para reações de hidrogenação. Dahkshinamoorthy e Pitchumani (Dhakshinamoorthy e Pitchumani, 2008) mostraram que NP de níquel retidas em argila atuam como catalisadores para hidrogenação de olefinas com hidrazina. Na ausência do catalisador de níquel suportado a hidrogenação não acontece. Zoh e colaboradores (Zhu, Guo *et al.*, 2011) utilizaram NP de Ni encapsuladas em um polímero aniônico para redução do 4-nitrofenol para 4-aminofenol com $NaBH_4$ e uma ótima atividade catalítica foi observada. A vantagem de se utilizar redutores como hidrazina e $NaBH_4$ para as reações de hidrogenação por níquel é que o metal também é reduzido nas condições reacionais e a formação de NiO não se torna um problema.

A hidrogenação de outras classes de compostos, principalmente grupos nitro, também é explorada na literatura para NP suportadas de níquel (Mahata, Cunha *et al.*, 2008; Kovalenko, Rudina *et al.*, 2009; Mahata, Cunha *et al.*, 2009; Chettibi, Boudjahem *et al.*, 2011; Kalbasi, Nourbakhsh *et al.*, 2011; Wu, Chen *et al.*, 2012). Um exemplo é o catalisador de NP de níquel suportadas em filamento de carbono sintetizado por Mahata e colaboradores (Mahata, Cunha *et al.*, 2008; 2009). O catalisador apresentou atividade catalítica na hidrogenação do cloronitrobenzeno superior a atividade do catalisador comercial Ni Raney além de também realizar um bom desempenho na hidrogenação do nitrobenzeno sem formação de subprodutos. Algumas NP de níquel coloidais também foram ativas para reações de hidrogenação do nitrocompostos (Singla, Negi *et al.*, 2007; Xu, Xie *et al.*, 2007; Chen, Wang *et al.*, 2009).

1.3.5. Nanopartículas de níquel-paládio em reações de hidrogenação

Em muitos casos, o uso de partículas bimetálicas em catálise proporciona uma melhor atividade catalítica quando comparado aos seus metais componentes isolados. (Toshima e Yonezawa, 1998) Os catalisadores bimetálicos podem ser divididos em dois tipos: uma mistura de partículas monometálicas constituindo cada componente ou partículas bimetálicas. No primeiro caso, um fenômeno cooperativo governa a atividade catalítica através de um efeito aditivo das atividades. No segundo caso, novas propriedades catalíticas podem ser obtidas com dois metais de transição em contato por meio dos chamados efeitos sinérgicos (Massard, Uzio *et al.*, 2007). Os efeitos de sinergia correspondem ao “ensemble effect” (Sinfelt, Yates *et al.*, 1972; Martin, 1988) que ocorre quando é necessário um certo número de átomos na superfície para a reação ocorrer; o efeito ligante associado a modificações eletrônicas induzidas pelos sistemas constituintes e o “bi-site effect” no qual ambos

componentes desempenham um papel específico nos reagentes de uma reação catalítica (Tri, Massardier *et al.*, 1984).

Em reações de hidrogenação de olefinas, onde NP bimetálicas contendo paládio são as mais destacadas, dois fatores chaves podem ser responsáveis pela melhoria de atividade catalítica comparada às NP monometálicas: o arranjo geométrico dos átomos de forma a interagirem especificamente com o reagente ou a mudança do caráter eletrônico do sistema metálico. A mudança do caráter eletrônico geralmente acontece quando há a diferença de eletronegatividade entre os dois metais. Quando se trata de um sistema bimetalico contendo paládio, uma melhor atividade em reações de hidrogenação é observada quando se adiciona um metal mais eletronegativo que o paládio. Neste sistema, uma suave carga positiva é promovida e acredita-se que ocorre um aumento na afinidade entre o H_2 e a olefina quimissorvidos (Knecht e Pacardo, 2010). O níquel é menos eletronegativo que o paládio e, portanto, o aumento de atividade observado para sistemas bimetalicos níquel tem sido atribuído ao arranjo geométrico dos átomos.

NP bimetalicas de níquel-paládio que apresentam os átomos de paládio na superfície dos átomos de níquel, em uma estrutura do tipo *core-shell*, devido à facilidade do paládio segregar na superfície do níquel; no entanto, também é possível induzir diferentes arranjos para os átomos usando a técnica de crescimento gradativo (Teranishi e Miyake, 1999). Existem poucos trabalhos na literatura que utilizam NP de níquel-paládio em reações de hidrogenação. Massard e seus colaboradores (Massard, Uzio *et al.*, 2007) preparam NP de níquel revestidas por paládio, em uma estrutura *core-shell*, suportadas em alumina através de dois métodos: impregnação de um sal de níquel no suporte seguido de redução do níquel e adição de paládio e pré-síntese das NP coloidais e posterior impregnação no suporte. Os catalisadores nanoparticulados apresentaram entre uma e duas camadas de átomos paládio sobre as NP de níquel e foram testados na hidrogenação do buta-1,3-dieno. Ao contrário do

observado para o bulk bimetálico, o catalisador não foi mais ativo que a NP monometálica de paládio.

A hidrogenação de grupos nitro também foi estudada para nanopartículas bimetálicas de níquel-paládio (Lu, Teranishi *et al.*, 1999; Lu e Toshima, 2000; Nagaveni, Gayen *et al.*, 2002). Lu e Toshima perceberam que quando a proporção da liga níquel-paládio é 2:3, o catalisador é mais ativo para hidrogenação do nitrobenzeno. Quando são hidrogenados os derivados de nitrobenzeno, contudo, a liga níquel-paládio 1:4 é mais ativa, e a atividade aumenta segundo a ordem: $-\text{CH}_3\text{O}- < -\text{CH}_3 < -\text{CH}_3\text{OOC} < -\text{CN}$. Ou seja, grupos sacadores de elétrons facilitam a hidrogenação do grupo nitro por nanoligas NiPd₄ (Lu e Toshima, 2000).

Nagaveni e colaboradores (Nagaveni, Gayen *et al.*, 2002) mostraram que NP de níquel(*core*)-paládio(*shell*) foram mais ativas na hidrogenação do nitrobenzeno que o catalisador comercial de paládio Pd/C.

As caracterizações das NP de níquel-paládio são feitas principalmente por difração de raios X, absorção de raios X e espectroscopia de fotoelétrons excitada por raios X. Recentemente tem sido utilizada a técnica de mapeamento químico por espectroscopia de energia dispersiva de raios X. Wu e colaboradores (Wu, Wang *et al.*, 2011) caracterizam com sucesso, por meio de mapeamento químico, a formação de nanoliga de níquel-paládio que foram muito ativas em reações de acoplamento C-C.

1.4. Separação magnética

O uso de suportes magnéticos facilita a remoção do catalisador de reações em fase líquida, como as empregadas neste trabalho.

Tais suportes são uma poderosa ferramenta para uma fácil e rápida separação de um catalisador do meio reacional, permitindo uma alternativa para um dos problemas mais

importante da catálise: a separação do catalisador. Em contraste com os procedimentos de filtração, centrifugação ou extração (líquido-líquido ou cromatográfica), a separação magnética evita o uso de substâncias auxiliares (solventes, elementos filtrantes, etc), tornando o processo ambientalmente mais limpo, seguro e rápido. Na separação magnética, o catalisador não precisa ser removido do reator, o que é especialmente importante para sistemas sensíveis à oxidação. Além disso, não ocorre a perda de massa de catalisador relacionada às etapas de transferências. O consumo de energia não é considerado um problema para o uso da separação magnética, já que um ímã eletromagnético utiliza menos energia quando comparado com a uma bomba ou centrífuga.

O primeiro exemplo de separação magnética encontrado na literatura refere-se ao uso das propriedades intrínsecas de catalisadores de Fe, Ni e Co (Yoo, 1998). Desde 2003 houve um crescimento exponencial no desenvolvimento de suportes com propriedades magnéticas, especialmente óxidos de ferro, para imobilização de catalisadores de outros metais que não fossem magnéticos. Um dos primeiros exemplos na literatura foi um catalisador quiral de Rh reportado por Yoon e colaboradores (Yoon, Lee *et al.*, 2003). Hoje, os inúmeros trabalhos que utilizam a separação magnética sintetizam os catalisadores por meio da deposição direta do metal em NP magnéticas, em NP magnéticas revestidas com óxidos e com superfícies funcionalizadas. Exemplos envolvem a imobilização de catalisadores homogêneos (catalisadores orgânicos, complexos de metais de transição ou enzimas) covalentemente ligados ao suporte magnético e catalisadores heterogêneos (Shylesh, Schuenemann *et al.*, 2010; Polshettiwar, Luque *et al.*, 2011).

Uma classe de materiais explorada como suporte para catalisadores neste trabalho são os óxidos de ferro superparamagnéticos a temperatura ambiente. No superparamagnetismo, um fenômeno que ocorre em escala nanométrica, cada partícula se comporta como um “átomo” paramagnético apresentando um único domínio magnético que resulta em um

momento magnético gigante em presença de um campo aplicado, daí o termo superparamagnetismo, a ausência de magnetização residual depois de cessada a aplicação de um campo magnético. Existe um tamanho crítico de partícula que depende do material magnético utilizado, por exemplo, o raio crítico para o ferro é 15 nm e para o cobalto é 35 nm. A faixa de tamanho para o raio crítico dos materiais magnéticos compreende entre 10 – 1000 nm. Acima deste tamanho crítico, a formação de um único domínio é energeticamente desfavorável e o fenômeno do superparamagnetismo deixa de existir (Bedanta e Kleemann, 2009). As partículas superparamagnéticas não apresentam histerese nas curvas de magnetização (M) em função do campo aplicado (H), ou seja, a magnetização é nula depois de cessada a aplicação de um campo magnético (Bedanta e Kleemann, 2009). A ausência de histerese é muito importante na aplicação dessas partículas em separação magnética, pois assim, as partículas podem por inúmeras vezes serem magneticamente recuperadas e redispersas em um meio reacional.

Neste trabalho, os catalisadores de níquel e níquel-paládio são suportados em sólidos magnéticos formados de NP de magnetita revestidas por sílica. O revestimento das NP de magnetita por sílica protege o núcleo magnético preservando suas propriedades magnéticas, além de permitir preparar superfícies modificadas pela reação com organossilanos comerciais e de facilitar a caracterização dos catalisadores. As propriedades magnéticas do níquel não foram exploradas para a separação magnética porque a quantidade presente no suporte é pequena (~2% m/m) para promover uma separação eficiente do catalisador.

2. OBJETIVOS

2.1. Geral

O objetivo geral deste trabalho é o desenvolvimento de novos catalisadores nanoparticulados de níquel e níquel-paládio, suportados em sólidos magnéticos, para reações de hidrogenação de olefinas em fase líquida.

2.2. Específicos

Os objetivos específicos deste trabalho envolvem:

- Uso de suporte magnético formado por um núcleo de magnetita revestido por sílica, podendo ou não estar com a superfície amino-funcionalizada, para facilitar a separação do catalisador do meio reacional.
- Síntese de NP de níquel e níquel-paládio suportados por meio da decomposição de um composto organometálico de níquel e de paládio diretamente sobre o suporte magnético.
- Síntese de NP de níquel e níquel-paládio coloidais seguida de impregnação no suporte magnético.
- Caracterização das NP de níquel e níquel-paládio suportados por meio de microscopia eletrônica de transmissão, difração de raios X, medidas magnéticas, espectroscopia de fotoelétrons excitada por raios X, e outras técnicas auxiliares.
- Estudo da atividade catalítica das NP de níquel e níquel-paládio suportados por meio da hidrogenação do cicloexeno em fase líquida.

- Estudo da estabilidade das NP suportadas de níquel e níquel-paládio por meio da reutilização destes na hidrogenação de cicloexeno em fase líquida e posterior caracterização por microscopia eletrônica de transmissão e quantificação do metal lixiviado.
- Comparação entre a metodologia de síntese e a atividade catalítica das NP suportados de níquel e níquel-paládio.

3. EXPERIMENTAL

3.1. Materiais

Reagentes provenientes da Sigma Aldrich: polioxietileno nonil fenil eter (Igepal CO-520), 3-aminopropiltriethoxysilano 99%, ciclohexano >99%, ciclohexeno >99%, tris(dibenzilidenoacetona)dipaládio(0), bis(1,5-ciclo-octadieno)níquel(0) >99%, cloreto de ferro (III) hexaidratado > 98%, pentano P. A. , tolueno P. A., piridina 99,8%, éter etílico 99%, hexadecilamina 99%, benzeno P.A., 1,5-ciclo-octadieno > 99%.

Reagentes da Alfa Aesar: Acetato de paládio (II) 99%, ácido oléico 90%, sulfato de ferro (II) hidratado 99%, tetraetilortossilicato, cloreto de níquel(II) hexaidratado 99%.

Reagentes da Cromoline: cloreto de sódio P. A.

Reagentes da J. T. Baker: metanol P. A. e hidróxido de amônio 28-30%.

Reagentes da Synth: sulfato de magnésio seco P.A., etanol P.A., isopropanol P.A. e acetona P.A.

3.2. Metodologia

3.2.1. Síntese do suporte magnético

NP de magnetita revestidas com uma camada de sílica compõem o material que foi utilizado como suporte para as NP de níquel e níquel-paládio neste trabalho. Esse material foi

representado por $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$, onde o símbolo @ representa a formação de uma estrutura do tipo dentro@fora. O primeiro uso desse tipo de representação foi feita para átomos metálicos encapsulados dentro de fulerenos (Chai, Guo *et al.*, 1991).

A primeira etapa para a síntese do suporte magnético consiste no preparo das NP de magnetita (Fe_3O_4). As NP de Fe_3O_4 foram sintetizadas pelo método da co-precipitação (Philipse, Vanbruggen *et al.*, 1994), onde, em um balão de fundo redondo, 10,0 mL de uma solução aquosa de FeCl_3 (1 mol. L^{-1}) e 2,5 mL de uma solução aquosa ácida (HCl , 2 mol. L^{-1}) de FeCl_2 foram misturados simultaneamente com 250,0 mL de uma solução aquosa de NH_4OH (0,7 mol. L^{-1}) em agitação mecânica (10000 rpm, Ultra-Turrax T18 Homogenizer, IKA Works) e atmosfera de N_2 . Imediatamente após a mistura dos reagentes, a solução tornou-se preta, indicando a formação do óxido de ferro. A reação foi mantida em agitação por 30 minutos e em seguida as NP de Fe_3O_4 foram separadas magneticamente com auxílio de um ímã de neodímio-ferro-boro, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (mesmo ímã utilizado para todas as separações magnéticas realizadas neste trabalho) e lavadas três vezes com porções de 250,0 mL de água destilada, isolando-as magneticamente em cada etapa de lavagem.

O processo de revestimento das NP de magnetita com sílica foi feito através de uma microemulsão reversa. Uma microemulsão consiste em um sistema composto por dois líquidos imiscíveis estabilizados por um filme interfacial composto de surfactantes. Quando, em uma microemulsão, gotículas de água, normalmente de dimensões nanométricas, são dispersas em um solvente apolar com ajuda de um surfactante, o sistema é chamado de microemulsão reversa. Portanto, para que as NP de Fe_3O_4 sintetizadas neste trabalho pudessem ser dispersas no meio reacional da microemulsão reversa, foi preciso conferir a elas um caráter hidrofóbico por meio de um tratamento com ácido oléico.

Na estabilização com ácido oléico, as NP de Fe_3O_4 foram dispersas em 250,0 mL de água destilada e em seguida foram adicionados, lentamente, 5,0 mL de uma solução 1,0

mmol. L⁻¹ de ácido oléico em acetona. A mistura foi mantida por 30,0 minutos sob agitação mecânica (10000 rpm) e as NP de magnetita revestida com ácido oléico (Fe₃O₄oléico) foram precipitadas com igual volume de acetona e lavadas três vezes com 50,0 mL de acetona, sendo magneticamente separadas em cada etapa de lavagem. Em seguida, o Fe₃O₄oléico foi disperso em 50,0 mL de cicloexano e centrifugado a 2000 rpm por 30 minutos para remover as partículas maiores e que não estivessem estabilizadas. A solução resultante conteve em torno de 25,0 g. L⁻¹ de Fe₃O₄oléico em cicloexano. A síntese de nanopartículas magnéticas estabilizadas com ácido oléico foi reproduzível.

Na próxima etapa, as NP de magnetita foram revestidas com sílica. Inicialmente 2,8 L de cicloexano foram adicionados a 178,4 g de Igepal CO-520 em um balão de fundo redondo. O Igepal CO-520 foi disperso no cicloexano com agitação mecânica de 200 rpm (agitador mecânico IKA Labortechnik) e depois de 15 minutos a agitação foi cessada. Em seguida, foram adicionados 800,0 mg de Fe₃O₄oléico (32,0 mL de uma solução 25,0 g. L⁻¹) e 38,0 mL de hidróxido de amônio (solução aquosa comercial 29%) e a mistura foi mantida sob agitação mecânica vigorosa (200 rpm) até a solução se tornar translúcida. Em seguida, com agitação lenta (20 rpm), foram adicionados 30,8 mL de tetraetilortossilicato.

Após 16 horas de reação, com agitação lenta, as NP magnéticas revestidas com sílica, Fe₃O₄@SiO₂, foram precipitadas com adição de 350 mL metanol à microemulsão. O sólido foi separado por centrifugação a 7000 rpm durante 40 minutos e em seguida foi lavado 3 vezes com igual volume de etanol, separando sempre as partículas por centrifugação à 7000 rpm por 1 hora. O sólido Fe₃O₄@SiO₂ foi seco à temperatura ambiente, moído e levado à estufa a 100 °C por 20 horas.

Neste trabalho, estudou-se também a atividade catalítica do metal suportado no sólido magnético com a superfície funcionalizada com grupos amina. Na funcionalização do suporte, 1,5 mL de 3-aminopropiltriethoxissilano foram adicionados a 1,0 g de Fe₃O₄@SiO₂ e 150 mL

de tolueno em agitação magnética. A mistura foi agitada por 2 horas e então o suporte magnético amino-funcionalizado, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-C}_3\text{H}_6\text{NH}_2$, foi lavado duas vezes com tolueno e uma vez com acetona, sendo separado magneticamente nas etapas de lavagem. O sólido $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-C}_3\text{H}_6\text{NH}_2$ foi seco em estufa a 100 °C por 20 horas.

A síntese deste suporte magnético, bem como sua funcionalização, já são bem estabelecidas pelo nosso grupo de trabalho (Jacinto, Kiyohara *et al.*, 2008) com caracterizações por microscopia eletrônica de transmissão, ICP OES e medidas magnéticas.

3.2.2. *Considerações iniciais sobre a síntese dos catalisadores e testes catalíticos*

O manuseio de compostos organometálicos, assim como de um metal facilmente oxidável como o Ni, envolve cuidados especiais com os reagentes utilizados. A síntese do catalisador e todos os testes catalíticos foram feitos com solventes secos e destilados em atmosfera de N_2 ou Ar. Os solventes foram tratados no mesmo dia em que foram consumidos, ou seja, não foram utilizados solventes armazenados por mais de 12 horas. Todas as transferências de solvente foram feitas em atmosfera de N_2 ou Ar com auxílio de uma seringa, ou cânula, utilizando a técnica de Schlenk em linha de vácuo-argônio ou *glovebox*.

3.2.3. *Síntese dos catalisadores de níquel.*

O precursor organometálico [bis(1,5-ciclo-octadieno)níquel (0)], $\text{Ni}(\text{COD})_2$ foi adquirido de fonte comercial ou preparado de acordo com o procedimento descrito por Carneiro (Carneiro, Dupont *et al.*, 1988).

O primeiro passo para o preparo do precursor Ni(COD)_2 foi a síntese do complexo diclorotetrakis(piridina)níquel(II), $\text{NiCl}_2(\text{py})_4$, onde 5 g de cloreto de níquel hexaidratado foram misturados a 100 mL de piridina em agitação magnética por 4 horas. O $\text{NiCl}_2(\text{py})_4$ formado (sólido azul) foi filtrado a vácuo e lavado com éter etílico.

A síntese do Ni(COD)_2 se procedeu com a mistura de 1,25 g de $\text{NiCl}_2(\text{py})_4$, 12,5 mL de tetraidrofurano seco e desaerado, 1,04 mL de 1,5-ciclo-octadieno desaerado e 0,14 g de raspas de sódio metálico em um frasco Schlenk de 100 mL em atmosfera de N_2 e agitação magnética. Após 4 horas de reação, a suspensão resultante de coloração preta foi concentrada à metade do volume inicial e 6 mL de metanol seco e desaerado foram adicionados. Com a adição do metanol, observou-se a presença de um precipitado que foi decantado por 30 minutos para retirada cautelosa do sobrenadante (formado de uma suspensão preta). O sólido obtido foi lavado com porções de 4 mL de metanol seco e desaerado até a obtenção de um sólido com coloração predominantemente amarela. Em seguida o sólido foi dissolvido em 6 mL de benzeno seco e desaerado e a solução resultante foi filtrada em celite em atmosfera de N_2 . Ao filtrado foram adicionados novamente cerca de 4 mL de metanol seco e desaerado para a precipitação do Ni(COD)_2 na forma de um sólido amarelo. O precursor foi lavado três vezes com 4 mL de metanol seco e desaerado e seco a vácuo. O rendimento da reação foi de 34%.

Por se tratar de um reagente sensível ao ar e temperatura, o Ni(COD)_2 foi armazenado em baixa temperatura (freezer) e manipulado exclusivamente em condições inertes em *glovebox*.

A síntese do catalisador de níquel foi feita por meio da deposição direta de Ni(0) no suporte, após a hidrogenação do ligante do 1,5-ciclo-octadieno do precursor organometálico Ni(COD)_2 . As condições de síntese foram variadas (pressão, temperatura e suporte) para estabelecer as melhores condições de preparo do catalisador.

A um reator de vidro tipo Fisher-Porter foram adicionados 100,0 mg de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$. O reator foi evacuado e preenchido com gás N_2 após três ciclos de vácuo- N_2 . Em seguida, 2,5 mL de uma solução contendo 5,0 mg. mL^{-1} de $\text{Ni}(\text{COD})_2$ em cicloexeno seco e desaerado, preparada em um Schlenk em N_2 , foram transferidos ao reator cuidadosamente com auxílio de uma seringa e sob fluxo de N_2 . O reator contendo a mistura da solução de $\text{Ni}(\text{COD})_2$ com o suporte magnético foi submetida a diferentes condições reacionais (pressões de 6 e 3 bar de H_2 e temperaturas de 27 e 75 °C) sob agitação magnética de 700 rpm. Os sólidos resultantes apresentaram em torno de 2,4 % de níquel em massa determinados por ICP OES.

Como será detalhado adiante, a condição de temperatura e pressão que resultou no catalisador mais ativo foi de 3 bar H_2 e 27 °C. Nestas condições estudou-se a influência do tipo de suporte ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$, Fe_3O_4 , sílica comercial, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ calcinado e $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-C}_3\text{H}_6\text{NH}_2$) e da quantidade de metal (4,0, 2,4 e 1,3% de níquel obtido pela variação da massa de suporte nas condições de síntese) no preparo do catalisador. O $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ calcinado foi obtido através da calcinação do $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ a 500 °C por 2 horas em atmosfera de ar.

O consumo de H_2 na etapa de síntese do catalisador foi monitorado em função do tempo no sistema explicitado na seção 3.3.9. O tempo decorrido até o início do consumo de H_2 foi denominado como tempo de ativação do catalisador. O catalisador foi mantido nas condições de síntese por 15 minutos após o início da queda de pressão de H_2 e em seguida o catalisador foi isolado magneticamente, seco a vácuo e utilizado nos testes catalíticos.

3.2.4. Síntese dos catalisadores de níquel-paládio

NP bimetálicas podem ser encontradas tanto na forma de ligas bimetálicas (distribuição homogênea dos dois metais ao longo do material), como na forma *core-shell*

(núcleo rico em um dos metais envolto por uma camada rica no segundo metal). Neste trabalho foi explorada a síntese de catalisadores bimetálicos de níquel-paládio contendo essas duas diferentes formas de distribuição de domínios metálicos.

3.2.4.1. Substituição galvânica

Na síntese de uma estrutura do tipo *core-shell* (níquel = *core* e paládio = *shell*) por substituição galvânica, uma solução contendo Pd(II) foi adicionada ao catalisador pré-sintetizado e ativado de Ni (0). O catalisador de níquel foi preparado como descrito na seção 3.2.3, onde 25,0 mL de uma solução 5,0 mg. mL⁻¹ de Ni(COD)₂ em cicloexeno seco e desaerado foram misturados a 2,0 g de Fe₃O₄@SiO₂ em um reator Fisher-Porter. A mistura foi mantida sob agitação magnética (700 rpm), 3 bar de H₂ e em temperatura ambiente até que começasse o consumo de H₂ para hidrogenação do cicloexeno. O sólido, contendo 1,3% de níquel em massa determinados por ICP OES, foi seco a vácuo e armazenado em atmosfera de ar.

Na próxima etapa, a um reator Fisher-Porter foram adicionados 50,0 mg do catalisador de níquel e 1,0 mL de cicloexeno seco e desaerado. O reator foi submetido às condições de 6 bar de H₂, 75 °C e agitação magnética a 700 rpm para reativação do catalisador por 30 minutos, garantindo a presença de Ni(0). Em seguida, o catalisador foi seco a vácuo e misturado a 1,0 mL de solução de Pd(OAc)₂ em cicloexeno seco e desaerado contendo paládio em proporções molares de 0,75; 1,25; 2,5; 5; 10; e 20% com relação a quantidade molar de níquel presente nos 50 mg de catalisador, resultando em sólidos com 0,017, 0,055, 0,11, 0,22, 0,33 e 0,44 % em massa de paládio respectivamente. Em nenhum momento o sólido foi retirado do reator e exposto ao ar. O catalisador de níquel ficou em contato com a solução de Pd(OAc)₂ por 15 minutos com agitação magnética a 700 rpm para substituição

galvânica, antes de submeter o sistema a pressão de H_2 e monitoramento da hidrogenação do cicloexeno.

Para averiguar a presença de efeito sinérgico resultante da interação entre os dois metais, o procedimento de adição de paládio sobre o catalisador de níquel foi repetido, mas desta vez, a adição de paládio foi feita diretamente sobre $Fe_3O_4@SiO_2$, obedecendo as mesmas quantidades empregadas nos catalisadores bimetálicos. Desta forma foi possível distinguir a atividade catalítica proveniente do paládio da atividade que poderia ser proveniente da presença de ligação Ni-Pd.

3.2.4.2. Decomposição simultânea de precursores organometálicos

Dois métodos de síntese de NP suportadas foram explorados utilizando a decomposição simultânea do $Ni(COD)_2$ e do tris(dibenzilidenoacetona)dipaládio(0), $Pd_2(dba)_3$. O primeiro método foi baseado na síntese do catalisador de níquel proposto na seção 3.2.3, onde os precursores organometálicos foram decompostos por H_2 diretamente sobre o suporte $Fe_3O_4@SiO_2-C_3H_6NH_2$. O segundo método consiste na imobilização de NP bimetálicas coloidais pré-sintetizadas no suporte $Fe_3O_4@SiO_2-C_3H_6NH_2$.

3.2.4.2.1. Decomposição dos precursores organometálicos sobre o suporte magnético

A um reator de vidro tipo Fisher-Porter foi adicionado 1,0 g de suporte magnético amino-funcionalizado. O reator foi evacuado, e preenchido com argônio após 3 ciclos de vácuo-argônio. Em seguida foram adicionados ao reator, com auxílio de uma seringa, 25,0

mL de uma solução 0,45 mmol de metal total. mL⁻¹ (níquel + paládio) em tolueno seco e desaerado, prepara em um Schlenk em atmosfera de argônio. A mistura foi submetida a 3 bar de H₂ a 25 °C por 1 hora com agitação magnética (700 rpm) e então o catalisador foi separado magneticamente e lavado com 5,0 mL de tolueno seco e desaerado por 2 vezes em atmosfera de argônio. O sólido foi seco com vácuo por uma hora e armazenado ao ar. As proporções molares Ni:Pd foram variadas em 1:9, 1:1 e 9:1, e catalisadores monometálicos foram sintetizados nas mesmas condições para comparação de atividade catalítica.

3.2.2.2.2. *Impregnação de nanopartículas coloidais no suporte magnético*

A um reator Fischer-Porter imerso em um banho de etanol e nitrogênio líquido (1:1) contendo uma mistura dos precursores sólidos Ni(COD)₂ e Pd₂(dba)₃ previamente pesados em uma *glovebox*, foram adicionados 30,0 mL de uma solução 0,3 mmol. mL⁻¹ de hexadecilamina (HDA) em tolueno seco e desaerado. A quantidade de precursores utilizada para essas condições resultou sempre 0,9 mmol de metal total (níquel+paládio), variando as proporções molares Ni:Pd em 1:9, 1:1, 9:1. Em seguida o reator foi evacuado, o banho frio removido e a mistura foi submetida a 3 bar de H₂ em temperatura ambiente sob agitação magnética (700 rpm). Após 20 minutos o reator foi imerso em um banho de silicone a 110 °C com agitação magnética por 20 horas para formação das NP. Dois procedimentos foram realizados a partir da suspensão coloidal resultante após as 20 horas de reação: purificação das nanopartículas ou impregnação no suporte magnético

Na purificação das NP, a suspensão coloidal foi concentrada até atingir o volume de 5,0 mL com auxílio de vácuo. Em seguida, a suspensão coloidal concentrada foi imersa em um banho de gelo e 30,0 mL de pentano gelado, seco e desaerado, foram adicionados para precipitar as NP. As NP foram lavadas com 30,0 mL de pentano gelado seco e desaerado por

mais 4 vezes, sendo separadas por decantação e o solvente removido com auxílio de uma seringa. O sólido resultante foi seco por 1 hora a vácuo e armazenado em uma atmosfera de ar ou em uma *glovebox*. Adicionalmente, NP monometálicas de níquel e de paládio foram sintetizadas nas mesmas condições para teste comparativo de atividade.

Na impregnação das NP no suporte magnético, 6 mL da suspensão coloidal foram adicionados a 1,0 g de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-C}_3\text{H}_6\text{NH}_2$ previamente seco a vácuo por 1 hora. A mistura foi agitada magneticamente por 2 horas em temperatura ambiente e em seguida o sólido foi lavado 5 vezes com 6 mL de pentano seco e desaerado com auxílio de separação magnética. O sólido resultante foi seco a vácuo e armazenado em atmosfera de ar ou em uma *glovebox*.

3.2.5. Atividade catalítica

A hidrogenação do cicloexeno é a principal reação modelo (Watzky e Finke, 1997; Besson, Finney *et al.*, 2005a; b) para hidrogenação de olefinas. Como se trata de uma olefina cíclica, a adição de hidrogênio é mais dificultada comparada a uma olefina de cadeia aberta como o eteno. Como o desenvolvimento deste trabalho foi focado nas metodologias de síntese e caracterização dos catalisadores, assim como a influência do método de síntese na atividade catalítica, optou-se por realizar todos os testes catalíticos apenas na reação de hidrogenação do cicloexeno.

Devido à dificuldade de manuseio dos reagentes em atmosfera inerte para os testes catalíticos, não foi possível pesar o cicloexeno. As transferências do cicloexeno foram realizadas com uma seringa previamente preenchida com N_2 e, por isso, a massa explicitada no procedimento refere-se ao valor médio obtido após 10 pesagens do mesmo volume

utilizando sempre a mesma seringa. Estas pesagens foram realizadas em dias diferentes e valores semelhantes foram obtidos.

Todas as pressões indicadas neste trabalho referem-se a pressões manométricas.

3.2.5.1. Catalisadores de níquel

No ensaio experimental dos catalisadores de níquel, 1,3 mL (1,1 g; 13,4 mmol) de cicloexeno seco e desaerado foram adicionados a cerca de 100 mg de catalisador recém preparado no reator Fischer-Porter, sob atmosfera de N_2 , resultando em uma razão de $300 \text{ mol}_{\text{cicloexeno}} \cdot \text{mol}_{\text{Ni}}^{-1}$. A reação foi iniciada com 6 bar de H_2 , 75 °C e agitação magnética (700 rpm), sendo o reator previamente purgado com 3 bar de H_2 por 3 vezes. Após o término da reação o catalisador foi recuperado magneticamente com o auxílio de um ímã. O produto foi recolhido e o catalisador isolado pôde ser seco a vácuo e reutilizado pela adição de novas porções de substrato.

Para fins comparativos foi averiguada a atividade catalítica do níquel na ausência do suporte. Um pó magnético de Ni (0) foi obtido ao submeter 2,5 mL de uma solução 5,0 mg. mL^{-1} de $\text{Ni}(\text{COD})_2$ em cicloexeno seco e desaerado a 3 bar de H_2 e 27 °C com agitação magnética de 700 rpm em um reator Fischer-Porter por 30 minutos. Em seguida o sólido foi seco a vácuo e 1,3 mL (1,1 g; 13,4 mmol) de cicloexeno foram adicionados resultando na mesma razão de $300 \text{ mol}_{\text{substrato}} \cdot \text{mol}_{\text{Ni}}^{-1}$ utilizada nos testes catalíticos do níquel suportado. A reação foi iniciada com 6 bar de H_2 , 75 °C e agitação magnética (700 rpm).

Para reação comparativa com o catalisador comercial NiRaney foram utilizados 10,0 mg de NiRaney (1:1, Ni:Al) e 2,6 mL (2,0 g; 24,3 mmol) de cicloexeno, resultando na razão de $300 \text{ mol}_{\text{substrato}} \cdot \text{mol}_{\text{Ni}}^{-1}$. A reação foi conduzida sob agitação magnética (700 rpm), 6 bar de H_2 e 75 °C no reator Fischer-Porter.

3.2.5.2. *Catalisadores de níquel-paládio por deposição galvânica*

Para o ensaio experimental dos catalisadores bimetálicos por deposição galvânica, a própria solução inicialmente contendo acetato de paládio em cicloexeno seco e desaerado foi submetida a 6 bar de H_2 e 75 °C e agitação magnética de 700 rpm para monitoramento da hidrogenação do cicloexeno. Desta forma o razão entre o número de mol de substrato e o número de mol de catalisador variou para cada sistema catalítico.

3.2.5.3. *Catalisadores de níquel-paládio por decomposição simultânea de precursores organometálicos*

Para o ensaio experimental dos catalisadores bimetálicos preparados por decomposição simultânea de compostos organometálicos, foi introduzida uma etapa de reativação a seco submetendo o sólido dentro de um reator Fischer-Porter à pressão de 1 bar de H_2 e 75 °C por 1 hora. Em seguida, em atmosfera de N_2 , foram adicionados 2,0 mL de cicloexeno (1,6 g; 19,5 mmol) seco e desaerado. A mistura contendo a razão $20000 \text{ mol}_{\text{substrato}} \cdot \text{Mol}_{\text{Ni+Pd}}^{-1}$ foi mantida a 6 bar de H_2 e 75 °C sob agitação magnética de 700 rpm. O catalisador foi recuperado com o auxílio de um ímã, o produto foi recolhido com uma seringa e o catalisador isolado pôde ser seco a vácuo e reutilizado pela adição de novas porções de substrato.

3.3. Instrumentação

3.3.1. *Microscopia eletrônica de transmissão (MET) e microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (METAR)*

A técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET) consiste de um microscópio que, ao contrário dos microscópios convencionais, utiliza feixe de elétrons ao invés de feixes de luz. Em um microscópio eletrônico são utilizadas lentes eletromagnéticas que permitem a mudança da magnificação da imagem pelo controle da força dessas lentes. Quando o feixe de elétrons interage com a amostra (que deve ser ultrafina, < 100 nm, para uma melhor análise) uma parte do feixe atravessa a amostra e entra em contato com uma lente objetiva responsável por formar a imagem. A imagem pode ser magnificada e focada em uma tela fluorescente, em uma camada de filme fotográfico ou pela detecção da imagem por um sensor, por exemplo, uma câmera CCD, que transmite a imagem para um computador. A microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (METAR) consiste em um modo de obtenção de imagem do microscópio eletrônico de transmissão onde são feitas imagens de estruturas cristalográficas na escala atômica. Neste caso o contraste da imagem é obtido não só através do feixe de elétrons transmitido, mas também do feixe de elétrons espalhado. Algumas técnicas auxiliares a microscopia foram utilizadas neste trabalho, como a difração eletrônica de área selecionada de imagem (DEAS) ou espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS). Também foram feitas análises de mapeamento químico através da técnica de microscopia eletrônica de varredura por transmissão associada à espectroscopia de raios X por dispersão em energia (MEVT-EDS). Na microscopia eletrônica de varredura por transmissão (MEVT) o feixe de elétrons focado em uma pequena região da amostra é varrido

ponto a ponto. Se uma análise de EDS é realizada em cada região explorada é possível visualizar a disposição dos elementos na amostra. No MEVT também é possível usar a técnica HAADF (imagem de campo escuro em alto ângulo), onde a imagem é obtida pela coletânea de elétrons espalhados a altos ângulos por um detector de campo escuro anular. O HAADF é altamente sensível ao número atômico e um maior contraste da imagem é obtido.

Os seguintes microscópios foram utilizados:

- Microscópio Philips CM 200, operando a 200 kV. Análise feita no Instituto de Física da Universidade de São Paulo com auxílio da Simone Perche de Toledo em colaboração do professor Dr. Pedro K. Kiyohara.
- Microscópio Jeol-3010 ARP operando a 300 kV – MEAR. A análise foi realizada no Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS).
- Microscópio JEOL JEM 2010 operando a 200 kV – MET. A análise foi realizada pelo serviço de microscopia eletrônica do Centro Nacional de Pesquisa Científica em Toulouse, França, com a colaboração da Dra. Karine Philippot e com auxílio do pós-doutorando Miguel Guerrero.
- Microscópio JEOL JEM 2100F operando a 200 kV- MEVT e HAADF. A análise foi realizada no LNLS com a colaboração do professor Dr. Érico Teixeira Neto.

As amostras foram preparadas pela adição de uma gota de solução contendo os catalisadores no porta-amostra constituído por uma grade de cobre revestida com filmes finos de carbono e Formvar (Ted Pella). As soluções foram preparadas em etanol ou isopropanol. A amostra foi deixada secar ao ar durante pelo menos uma noite após a aplicação no porta-amostra.

O tamanho médio das NP foi determinado pelas imagens de microscopia eletrônica de transmissão com auxílio do programa Image Tool. Para cada partícula esférica foi realizada

uma medida de diâmetro sendo que foram medidas 100-300 partículas de cada amostra. Os dados obtidos para cada amostra foram tratados, com auxílio da função estatística (contagem de frequência) no programa Origin Pro 8.0, para a obtenção da quantidade de partícula em intervalos de 0,5 nm na faixa de diâmetro. Os histogramas de distribuição de tamanhos das partículas foram ajustados para uma função Gaussiana ou Lognormal com auxílio do programa OriginPro 8.0, permitindo a obtenção dos diâmetros médios e distribuição de tamanhos nas amostras de nanopartículas.

O mapa composicional das amostras foi obtido pelo tratamento das imagens espectrais obtidas por EDS no sistema Digital Micrograph (Gatan Inc.) e no programa 1.8 e Image-Pro Plus 6.0. As imagens espectrais foram obtidas com resolução 22×50 , com um tempo de permanência de 1 s/pixel, usando uma correção *drift* a cada 100 s. Uma sonda de elétrons de 0,7 nm foi obtida com o instrumento JEM 2100F em modo MEVT, permitindo que a densidade da corrente fosse suficiente em cada ponto de amostragem para a aquisição de estatisticamente significativa de raios-X para os elementos investigados.

3.3.2. Difração de raios X (DRX)

A difração de raios X (DRX) é uma técnica que permite a identificação de um material cristalino provendo informações sobre a dimensão das células unitárias e o sistema cristalino. Nesta técnica a interação dos raios X com a amostra cristalina produz uma interferência construtiva de raios X difratados. O pico máximo de raios X difratados ocorre quando a lei de Bragg é satisfeita ($n\lambda = 2d \sin\theta$, onde n é um número inteiro, λ é o comprimento de onda da radiação incidente, d é a distância entre os planos atômicos e θ é o ângulo de incidência em relação ao plano considerado). Os raios X difratados são contados e processados com ajuda de

um detector de raios X e por meio da exploração da amostra em todos os ângulos de incidência, todas as possíveis difrações de rede do material são obtidas. Os valores de θ dos picos de difração podem ser indexados ou convertidos para as distâncias interplanares aplicando-se a lei de Bragg. Como cada material possui um conjunto de 2θ ou distâncias interplanares característicos, é possível a identificação do mesmo por indexação a padrões encontrados em fichas cristalográficas do JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

Os difratômetros utilizados neste trabalho foram:

- Difratômetro de raios X de pó MPD-Pro da Panalytical. Análises realizadas pelo serviço de Difração de raios X do Centro Nacional de Pesquisa Científica em Toulouse, França, com a colaboração da Dra. Karine Philippot.
- Difratômetro de raios X de pó RIGAKU, modelo Ultima +. Análises realizadas no Instituto de Física da Universidade de São Paulo pelo técnico Antônio Carlos Franco da Silveira.

Condições das medidas: 40kV, 20mA, 15s por ponto, 15rpm de rotação, passo angular de 0.02 graus e fonte de raios X Cu $K\alpha_1$.

3.3.3. Espectroscopia de fotoelétrons excitada por raios X (XPS)

A espectroscopia de fotoelétrons excitada por raios X (XPS) é uma técnica que permite determinar o estado químico e eletrônico, assim como a composição elementar e quantitativa de um material. Nesta técnica, um átomo de uma molécula ou sólido irradiado com raios X absorve um fóton e consequentemente um elétron é ionizado e emitido da

camada mais interna do átomo. Assim, com a ajuda de um analisador de energia de elétrons, a distribuição da energia cinética dos elétrons emitidos pode ser medida resultando em um espectro de fotoelétrons. Com a conservação de energia neste sistema, a diferença entre a energia do feixe de elétrons irradiada na amostra e a energia cinética dos elétrons emitidos fornece a energia de ligação do elétron que é característico para cada elemento. Por isso, no espectro resultante da análise, a presença de picos em determinadas energias indica a presença de um elemento específico e a intensidade do pico está relacionada com a concentração do elemento dentro da região irradiada. Como o feixe de elétrons tem uma baixa penetração em amostras sólidas, esta técnica é considerada uma técnica de superfície.

A análise de XPS foi realizada no Instituto de Física da Universidade Estadual de Campinas com a colaboração do professor Dr. Richard Landers. Os espectros de XPS foram obtidos com um analisador esférico VSWHA-100 usando um anodo de alumínio (linha Al $K\alpha$, $h\nu = 1486,6$ eV) como fonte de raios X. Para corrigir os efeitos de carga os espectros foram ajustados com a energia de ligação de 284,6 eV para o C 1s. Um “background” do tipo Shirley foi subtraído dos dados e a curva foi ajustada a uma função Gaussiana.

Para o preparo da amostra, o material em pó foi fixado através de uma fita dupla face em um porta-amostra de aço.

3.3.4. Espectroscopia de absorção de raios X (XAS)

A espectroscopia de absorção é uma técnica que mede a absorção da radiação por uma amostra em função da frequência ou comprimento de onda. Na espectroscopia de absorção por raios X é medido o coeficiente de absorção de raios X do elemento químico presente na amostra em função da energia de fótons incidentes que varia de 0,1-100 keV (elétrons mais

próximos ao núcleo podem ser excitados). O experimento geralmente é executado com fontes de radiação síncroton que fornece feixes intensos de raios X, onde a energia do fóton é controlada utilizando um monocromador cristalino. Desta forma é possível obter informações sobre o ambiente geométrico e eletrônico dos elementos presentes na amostra. A análise pode ser realizada para amostras em fase gasosa, líquida ou sólida.

Neste trabalho foi explorada uma região específica do espectro de absorção de raios X de uma amostra conhecida como XANES (X-ray Absorption Near-Edge Structure) onde são compreendidas estruturas na pré-borda e nos primeiros 50 eV acima da borda de absorção. Com um espectro XANES é possível obter informações de uma monocamada superficial ou interna da amostra sendo possível identificar o estado químico dos elementos analisados. Na análise de XANES a amostra é irradiada com raios X que são absorvidos na camada mais interna do átomo resultando na emissão de um fotoelétron. A vacância deixada pelo elétron emitido pode ser preenchida por um processo Auger ou pela captura de um elétron de outra camada pelo relaxamento inelástico, emitindo um fóton fluorescente.

O processo Auger começa pela relaxação eletrônica de um elétron em uma camada mais externa para uma vacância da camada interna do átomo. Neste momento ocorre uma liberação de energia que corresponde à diferença de energia entre os orbitais. A energia liberada é então transmitida para um elétron de camada mais externa e enfim esse elétron é emitido da amostra. O elétron emitido da camada mais externa é detectado com a ajuda de um detector de elétrons.

A diferença da técnica XPS para a de XANES é que na primeira as informações adquiridas provêm do fotoelétron inicial emitido e na última as informações provêm dos elétrons Auger ou do fóton fluorescente. A técnica de XANES não é somente uma técnica superficial, pois é possível caracterizar átomos em camadas mais internas.

A amostra foi preparada como pastilha auto-suportada e os experimentos de XAS foram realizados na borda K do Ni, em modo transmissão, na linha D04B-XAFS1 no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, Campinas, SP. Como padrões, foram utilizados NiO em pó, preparado na forma de membrana, e uma folha de Ni metálico. A análise dos dados contou com a colaboração com a Profa. Dra. Daniela Zanchet da Universidade Estadual de Campinas.

3.3.5. Magnetômetro SQUID (Dispositivo supercondutor de interferência quântica).

As medidas magnéticas foram realizadas em um magnetômetro do tipo SQUID. Um magnetômetro é um equipamento capaz de medir a intensidade, direção e sentido de campos magnéticos em sua proximidade. A análise de uma amostra magnética em um magnetômetro fornece informações sobre a magnetização da amostra em função da temperatura ou de um campo magnético externo aplicado. O SQUID é um magnetômetro muito sensível, pois ele mede mudanças no campo magnético associado a um fluxo quântico.

Dentro dos fenômenos que envolvem magnetismo e nanopartículas alguns conceitos merecem ser discutidos. Quando se trabalha com materiais ferromagnéticos em escala nanométrica é possível encontrar um fenômeno chamado superparamagnetismo. No superparamagnetismo todos os átomos presente em uma NP magnética apresentam um mesmo momento magnético (direção e sentido) e a nanopartícula se torna um monodomínio magnético. Assim, considera-se que a NP apresenta um momento magnético gigante que corresponde à soma dos momentos magnéticos dos átomos individuais em uma NP. Quando um campo magnético externo é aplicado a um material superparamagnético seus momentos

magnéticos tendem a se alinhar ao campo aplicado, e quando esse campo é removido os momentos magnéticos da NP tendem a voltar para sua disposição inicial. Por isso, a curva de magnetização em função de um campo magnético aplicado para um material superparamagnético tende a ser reversível (não apresenta histerese) e em forma de um “S”. A ausência de histerese é importante para o uso de nanopartículas superparamagnéticas como suportes para catalisadores, pois o suporte não permanece magnetizado após a retirada do campo magnético. O catalisador pode ser separado por um ímã do meio reacional e os produtos recolhidos. Para reutilizar o catalisador, basta remover o ímã, adicionar novas porções dos reagentes e o catalisador torna-se novamente disperso no meio reacional. Esse processo pode ser repetido inúmeras vezes.

Como materiais ferromagnéticos apresentam magnetização de saturação (todas as partículas tendem a se alinhar com o campo externo) então toda curva de magnetização em função do campo externo aplicado de um material superparamagnético tende a apresentar uma magnetização de saturação (Figura 5).

Figura 5: Exemplo de uma curva de magnetização de um material ferromagnético.

As curvas de magnetização (M) em função do campo (H) foram obtidas utilizando magnetômetros do tipo SQUID:

- Magnetômetro XL-200 da Quantum Design. Análise realizada no Instituto de Física da Universidade de São Paulo com a colaboração do professor Dr. Renato F. Jardim e da Dra. Sueli H. Masunaga.
- Magnetômetro MPMS-5 da Quantum Design (5 T, criostato 2 – 400K). Análise realizada pelo serviço de medidas magnéticas do Centro Nacional de Pesquisa Científica em Toulouse, França com a colaboração da Dra. Karine Philippot.

As amostras foram analisadas a 2 K e as curvas obtidas foram analisadas no programa OriginPro 8.0.

3.3.6. *Espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES)*

A técnica de espectrometria de emissão ótica consiste na medida do espectro de radiação eletromagnética emitida pelo átomo ou íon de um elemento. De acordo com a emissão característica e com a intensidade da emissão é possível quantificar o elemento na amostra. O ensaio experimental consiste na atomização da amostra, excitação, e na medida da emissão do elemento a ser quantificado. Para cada análise é necessário fazer uma curva de calibração com soluções de padrões. Na espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado faz-se uso de plasma com fonte de atomização e excitação. O plasma consiste de um gás altamente ionizado de carga elétrica neutra composta por íons, elétrons e átomos. Quando o elemento a ser quantificado está preso em uma matriz, como é o caso dos catalisadores deste trabalho, a amostra precisa ser pré-tratada ou digerida, antes da análise. Como os metais, níquel e paládio, estão depositados sobre a superfície do suporte não é necessário tratar a amostra com ácido fluorídrico para dissolução da sílica. O mesmo resultado foi obtido para quantificação realizada com a digestão da amostra apenas com água régia, e para digestão da amostra com ácido fluorídrico e água régia. Então, o procedimento de abertura das amostras consistiu em pesar cerca de 10,0 mg dos catalisadores em um béquer de 50 mL. Em seguida adicionou-se 2,0 mL de ácido nítrico concentrado e a mistura foi aquecida a 100 °C. Após duas horas, adicionou-se 8,0 mL de ácido clorídrico concentrado e a mistura foi mantida a 100 °C por mais uma hora. A solução foi resfriada à temperatura ambiente e então diluída em um balão volumétrico de 25,0 mL com água MilliQ. Uma curva de calibração foi feita com soluções padrões do metal a ser quantificado.

Quando a quantificação de metal foi feita em amostras líquidas para determinação de metal lixiviado na reação, um volume conhecido de amostra é evaporado até a secura. Em

seguida o procedimento prossegue igual ao procedimento para amostra sólida a partir da adição de ácido nítrico.

O metal foi quantificado por espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado nos equipamentos:

- Spectro Ciros CCD. Análise realizada pela Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo.
- iCAP 6300 (radial) da Thermo Scientific. Análise realizada No Serviço Central de Análise em do Centro Nacional de Pesquisa Científica em Lyon, França com a colaboração da Dra. Karine Philippot.

3.3.7. Microanálise

A microanálise ou análise elementar consiste na quantificação de carbono, hidrogênio e nitrogênio pela análise dos gases CO₂, H₂O e óxidos de nitrogênio resultantes da pirólise da amostra.

A análise elementar foi realizada no equipamento PERKIN ELMER 2400 série II pelo serviço de análises químicas do Centro Nacional de Pesquisa Científica em Toulouse, França com a colaboração da Dra. Karine Philippot e pelo serviço da Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo.

3.3.8. Redução a temperatura programada (TPR)

A redução à temperatura programada é uma técnica utilizada para determinar a temperatura de redução por gás H_2 de uma amostra oxidada. Normalmente a amostra oxidada é colocada em um forno com um fluxo contínuo de uma mistura gasosa de H_2 e N_2 . Um detector acoplado na saída do forno mede a quantidade de H_2 na mistura gasosa. Quando a temperatura alcança um valor em que a amostra reage com o gás H_2 , é observado um pico referente ao consumo do gás redutor, e então é definida a temperatura de redução da amostra.

No procedimento experimental deste trabalho, 50 mg da amostra foi seca à $150^\circ C$ durante 1 hora sob atmosfera de N_2 e em seguida a amostra foi submetida a um fluxo de gás de 95% N_2 e 5% of H_2 com aquecimento de 303 K a 1173 K. Também foi realizada outra medida nas mesmas condições utilizando um fluxo de gás de 100% N_2 para corrigir sinais de eliminação de alguma impureza da amostra. A análise foi realizada em um reator de quartzo e um detector de condutividade térmica foi utilizado para monitorar o consumo de H_2 . Uma coluna de PM5A foi utilizada para reter água formada durante o processo.

Esse experimento foi realizado com a colaboração da Profa. Dra. Rusiene Monteiro de Almeida do Grupo de Catálise e Reatividade Química da Universidade Federal de Alagoas (UFAL).

3.3.9. Sistema de reatores construído para monitorar as reações de hidrogenação

3.3.9.1. Sistema usado para monitorar o consumo de gás durante uma reação

O sistema de monitoramento das reações de hidrogenação consiste em um reator de vidro Fischer-Porter conectado por meio de um regulador de pressão a um reservatório de hidrogênio (um reator de aço) como mostra a figura 6.

Figura 6: Esquema do sistema usado para realizar reações de hidrogenação e monitorar o consumo de gás H₂ durante a reação.

O reator de vidro tipo Fischer-Porter alimentado com o substrato e com o catalisador é conectado a um reservatório de gás H₂ por meio de um regulador de pressão ajustado na pressão desejada (tipicamente inferior a 6 bar). Desse modo, a pressão dentro do reator é mantida constante uma vez que gás hidrogênio é constantemente suprido. Assim, é formado um sistema fechado e quando a reação é iniciada, o gás H₂ é consumido, e, como a pressão é mantida constante no reator Fischer-Porter, observa-se uma queda na pressão do gás H₂ no reservatório. A queda da pressão do gás H₂ é medida por um transdutor de pressão instalado

no reservatório de H₂. Os dados são adquiridos pelo equipamento Novus Field Logger e transmitidos para um computador contendo o software Novus FieldChart 1.55 que fornece as curvas de pressão (no reservatório) em função do tempo.

Quando o consumo de gás H₂ cessa, ou seja, não há mais registro de queda de pressão no reservatório, isso pode indicar dois resultados: fim da reação com > 99% de conversão ou desativação do catalisador. Quando uma olefina é hidrogenada, a queda de pressão é diretamente proporcional à quantidade de mol de duplas ligações hidrogenadas. Portanto se o volume e temperatura do reservatório de H₂ são mantidos constantes, a variação da pressão (diferença entre a pressão inicial e a pressão final) de uma reação será a mesma para uma mesma quantidade de substrato (duplas ligações). Assim, uma vez realizada a reação até o momento em que o consumo de gás H₂ cessa e detectada a conversão total do reagente com auxílio de um cromatógrafo gasoso, por exemplo, é possível determinar a variação de pressão que ocorre por mol de substrato. Desta forma todas as reações sequentes realizadas com o mesmo reservatório poderão ser consideradas completas depois de alcançado o valor da variação de pressão referente à conversão > 99% ($\Delta p = 1,8$ bar para hidrogenação de cerca de 1 g de cicloexeno no sistema utilizado). Qualquer valor menor que o valor obtido para variação de pressão na conversão de > 99% de olefina pode ser atribuída à desativação do catalisador.

3.3.9.2 Tratamento dos resultados

O tratamento da curva de pressão em função do tempo foi feito no programa Origin 8.0. Como a queda de pressão é diretamente proporcional à quantidade de ligações duplas hidrogenadas de uma olefina, se todas as ligações duplas forem hidrogenadas é possível

ajustar facilmente os dados de forma a obter uma curva de porcentagem de olefina em função do tempo através da fórmula

$$\% \text{Olefina} = \frac{P_i - P_t}{P_i - P_f} \times 100$$

onde P_i e P_f corresponde a pressão no início e no término da reação respectivamente, e P_t corresponde a pressão em determinado tempo t de reação.

A atividade do catalisador é determinada pela frequência de rotação (FR), que neste trabalho foi definida como:

$$FR = \frac{n_{\text{olefina hidrogenada}}}{n_{\text{metal total}} \times t}$$

onde n é o número de mol e t é o tempo em hora. Neste trabalho utilizamos como modelo a hidrogenação do cicloexeno. A curva obtida com relação à quantidade de cicloexeno em função do tempo corresponde a um período inicial sem conversão, chamado de tempo de ativação, seguido por um decaimento exponencial, portanto a quantidade de cicloexeno convertido a cicloexano vai diminuindo com o tempo quando a reação se aproxima do fim (Figura 7). A FR pode ser calculada empregando o tempo total correspondente à reação completa ou, conforme discutido na literatura recentemente (Umpierre, De Jesus *et al.*, 2011), pode ser mais indicado empregar uma conversão mais baixa, ainda nos momentos iniciais da reação, onde a conversão varia linearmente com o tempo. Essa estratégia é comum na química clássica através no método das velocidades iniciais para evitar a interferência de intermediários de reação nas medidas. Neste trabalho, optou-se por determinar a FR no tempo correspondente a 20% de conversão da olefina. Esse valor foi calculado pela equação linear do gráfico obtido com os valores de tempo no intervalo de 5 a 60 % de cicloexeno hidrogenado, ou seja, de 95 a 40% de olefina ainda presente no meio reacional (Figura 7). Se o catalisador apresentou um tempo de ativação na reação maior que 0,1 hora, esse tempo foi descontado para o cálculo de FR.

Outro parâmetro empregado para comparar o desempenho de catalisadores é o número de rotação (NR) que é definido como:

$$NR = \frac{n_{olefina}}{n_{metal\ total}} \times \text{conversão}$$

onde n é o número de mol.

Quando um catalisador é reutilizado até sua total desativação, a soma dos NR obtidos é definida como número máximo de rotação (NRm) ou número de rotação total (NRt). Na literatura é muito comum considerar como desativação do catalisador a queda da atividade inicial do catalisador para valores abaixo de 50% da atividade inicial, pois alguns catalisadores não desativam totalmente mesmo após inúmeros ciclos de reuso. Assim um NRm ou NRt pode ser referente à soma dos NR obtidos até o reuso em que a FR é igual a 50% da FR inicial.

Figura 7: Curva de hidrogenação do cicloexeno com um catalisador de níquel sintetizado neste trabalho. Conversão > 99%.

A FR é uma terminologia utilizada tanto por catálise enzimática como organometálica, portanto na equação onde é definido o número de mol total de metal neste trabalho, deveria referir-se na verdade ao número de mols de sítios ativos do catalisador. No entanto, quando se trabalha com NP como catalisadores esse número deve ser corrigido para o número de átomos na superfície da NP (Umpierre, De Jesus *et al.*, 2011). Neste trabalho foi utilizado o número total de mol metal (átomos presentes na superfície e no interior da NP), pois os catalisadores propostos são compostos por NP suportadas, portanto parte da área superficial da NP está comprometida por interações com o suporte. Esse problema poderia ter sido contornado pela determinação da área superficial do metal através de experimentos de quimissorção de CO, por exemplo, mas tais experimentos não foram realizados. A definição adotada neste trabalho, e em muitos outros da literatura referente ao emprego de NP em catálise, não comprometeu a discussão e comparação de resultados.

3.3.10. Cromatografia Gasosa (CG)

A cromatografia gasosa é uma técnica que se baseia na separação de substâncias em fase gasosa através da passagem da amostra, com auxílio de um fluxo de gás, através de uma fase estacionária geralmente composta por uma coluna de sílica, que pode ser modificada com diferentes grupos na superfície. Os componentes da amostra interagem de forma diferente com a fase estacionária permitindo a separação. Quando as condições de análise estão ajustadas para uma boa separação dos picos relacionados às substâncias contidas em uma amostra, o cromatograma obtido fornece o tempo de retenção na coluna e a área de cada pico. Como na hidrogenação do cicloexeno o único produto formado é o cicloexano que apresenta fator de resposta = 1 com relação ao cicloexeno, não é necessário utilizar padrão interno ou

curva de calibração para quantificação do produto. Apenas a relação entre as áreas do pico do cicloexeno e do cicloexano fornece a conversão.

O espectro de massa para identificação do produto foi obtido utilizando um CG/MS Shimadzu 14B/QP5050A com uma coluna DB5 de 30 m. As análises quantitativas por cromatografia gasosa foram realizadas em um Shimadzu GC-2010 com a coluna Rtx-5 de 30 m.

Determinação de produto de hidrogenação do cicloexeno: $T_i = 50^\circ\text{C}$, $T_f = 150^\circ\text{C}$, taxa de aquecimento = $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Suporte magnético

O suporte magnético formado por um núcleo de magnetita revestido por sílica ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$) podendo ter a superfície amino-funcionalizada ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-C}_3\text{H}_6\text{NH}_2$) já é bem caracterizado pelo laboratório de pesquisa onde foi desenvolvido este trabalho, e apresenta excelentes propriedades magnéticas para a aplicação em separação magnética (Jacinto, 2010; Vono, 2010). O material foi produzido seguindo o método descrito na seção 3.2.1, que se mostrou reproduzível de acordo com as análises morfológica obtidas por MET (Figura 8).

Figura 8: (a) imagem de MET do $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ e (b) imagem de MET do $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-C}_3\text{H}_6\text{NH}_2$.

Tamanho médio do suporte em (a) e (b): 37 nm.

Os materiais, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-C}_3\text{H}_6\text{NH}_2$, respondem a um campo magnético externo devido a alta magnetização de saturação em temperatura ambiente ($M_S \sim$

54 emu.g⁻¹ de Fe₃O₄ a 50 Oe) e não permanecem magnetizados quando o campo magnético é removido (coercividade desprezível em temperatura ambiente), pois o superparamagnetismo do núcleo magnético é mantido mesmo após o crescimento da camada de sílica. Essas propriedades magnéticas permitem uma separação rápida e fácil do catalisador de uma reação com vários componentes, além de fácil dispersão nas etapas de lavagem e reuso do catalisador. Assim, há a grande vantagem de realizar todos os procedimentos com o catalisador dentro do reator durante todo o processo, o que minimiza o uso de substâncias auxiliares, a perda de catalisador, o consumo de tempo nos procedimentos de separação como filtração, por exemplo, e a oxidação do catalisador que é o mais importante para o caso dos catalisadores sensíveis ao ar, como o níquel.

NP de níquel possuem propriedades superparamagnéticas que poderiam ser suficientes para a separação magnética do material pela aproximação de um ímã permanente. Observamos em nossos estudos que se for depositado sobre um suporte não magnético uma quantidade baixa de níquel, como nos casos dos catalisadores aqui desenvolvidos (~2% m/m), não ocorre uma boa separação magnética (Figura 9 (a)). Já o uso de um suporte magnético contendo 9% de magnetita promove a separação das NP de níquel suportadas (Figura 9 (b)).

Figura 9: (a) Separação magnética de NP de níquel sobre sílica comercial. (b) Separação magnética de NP de níquel sobre o suporte Fe₃O₄@SiO₂. Os sólidos contêm ~2,4 % de Ni nos exemplos (a) e (b).

Esses exemplos correspondem aos catalisadores sintetizados neste trabalho.

4.2. Catalisador de níquel preparado via decomposição do Ni(COD)₂

Como descrito na seção 3.2.3, os catalisadores de níquel foram sintetizados pela decomposição do complexo organometálico Ni(COD)₂ sobre o suporte magnético por meio da redução com H₂ dos ciclo-octadienos coordenados ao Ni(0). A influência da temperatura e da pressão de H₂ na decomposição do precursor organometálico foi estudada e os resultados obtidos estão representados na Tabela 2. Cada sólido, assim que o complexo foi decomposto sobre o suporte formando um catalisador ativo, foi magneticamente separado e a solução contendo cicloexeno, cicloexano e ciclooctano, foi removida com uma seringa. Em seguida, o catalisador foi seco a vácuo e uma nova porção de cicloexeno foi adicionada sob atmosfera de N₂ na razão 300 mol_{cicloexeno} · mol_{Ni}⁻¹. A mistura foi submetida às condições escolhidas de hidrogenação (6 bar H₂ e 75 °C) obtendo-se assim a FR para cada catalisador na hidrogenação do cicloexeno expressa em mol_{cicloexeno} · mol_{Ni}⁻¹ · h⁻¹.

Todas as reações foram monitoradas até o término de consumo de hidrogênio (conversão > 99%). A quantidade de níquel foi determinada por ICP OES para o sólido final resultante em cada experimento obtendo-se um valor médio de 2,4% de níquel em massa, o que está de acordo com a porcentagem teórica desejada (2,5 %).

Tabela 2: Desempenho catalítico de NP de níquel suportadas que foram preparadas pela decomposição do Ni(COD)_2 sobre o suporte magnético em diferentes condições de p e T .

Entrada	Suporte	Pressão H_2 (bar)	Temperatura (°C)	FR($\text{mol}_{\text{cicloexeno}} \cdot \text{mol}_{\text{Ni}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$) ^(a)
1	$\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$	6	75	264
2	$\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$	6	27	1500
3	$\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$	3	75	1000
4	$\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$	3	27	1111
5	$\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 - \text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2$	3	27	1111
6	Ausente	3	27	706

(a) Condições reacionais: 100 mg catalisador com 2,4% de Ni, 1,1 g cicloexeno, 6 bar manométrico H_2 , 75°C, agitação magnética 700 rpm.

Os resultados da Tabela 2 mostram que quando o catalisador é sintetizado em alta pressão e alta temperatura (Entrada 1, Tabela 2), sua atividade é cerca de 4 vezes menor que um catalisador sintetizado em baixa temperatura (Entrada 2, Tabela 2), baixa pressão (Entrada 3, Tabela 2) ou baixa pressão e temperatura (Entrada 4, Tabela 2). O catalisador sintetizado com o suporte $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 - \text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2$ apresentou atividade similar ao sintetizado com o suporte $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$ e na ausência de suporte uma queda de atividade foi observada provavelmente devido à formação do *bulk* de níquel. Para pressões menores que 3 bar de H_2 não foi observada a decomposição do Ni(COD)_2 em 2 horas de reação.

Os resultados observados nas entradas 1 a 4 da Tabela 2 podem ser explicados pela velocidade de decomposição do complexo organometálico. Em condições mais severas o Ni é depositado mais rapidamente no suporte formando agregados mais dispersos como pode ser observado nas imagens de MET da Figura 10. Com a deposição mais lenta de níquel em condições amenas ocorre a formação de agregados mais concentrados de metal. Isso sugere

que a atividade catalítica é maior quanto menor a dispersão do metal sobre o suporte, o que de certa forma não é o comportamento esperado. Provavelmente foram obtidas nanoestruturas de níquel com áreas superficiais diferentes em cada condição de decomposição do $\text{Ni}(\text{COD})_2$. Por exemplo, os sítios metálicos ativos podem diminuir com maior interação das nanoestruturas com suporte quando estas estão mais dispersas.

Figura 10: (a) Catalisador sintetizado via entrada 4 da tabela 2, (b) Catalisador sintetizado via entrada 1 da tabela 2 e seus respectivos espectros EDS (a') e (b') da região demarcada por um retângulo.

Visando obter um catalisador com uma boa atividade catalítica e que pudesse ser sintetizado em condições brandas, a condição de 3 bar H_2 e 27 °C foi escolhida para decomposição do $\text{Ni}(\text{COD})_2$ no preparo dos catalisadores para os estudos seguintes.

Uma vez definida as condições para decomposição do Ni(COD)_2 , o segundo passo consistiu em averiguar o efeito do suporte. Como o cicloexeno foi o solvente utilizando na etapa de síntese do catalisador, quando o Ni(COD)_2 é decomposto sobre o suporte e forma um catalisador ativo, tem início o consumo de H_2 . O tempo que leva para o início do consumo de H_2 foi definido como tempo de ativação do catalisador e esse foi o parâmetro escolhido para discussão do efeito do suporte (Figura 11). As setas presentes na Figura 11 indicam o momento em que o consumo de H_2 começa.

Figura 11: Influência do tipo de suporte no tempo de ativação do catalisador preparado pela decomposição do Ni(COD)_2 diretamente sobre o suporte.

Apenas os catalisadores formados nos suportes $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2$ e, ou aquele obtido na decomposição do Ni(COD)_2 na ausência de suporte (Ni bulk), apresentaram atividade catalítica relevante. Quando são utilizados magnetita, sílica comercial e o $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ calcinado como suporte não há indício da formação de um catalisador ativo nas três primeiras horas. O suporte SiO_2 comercial foi deixado reagindo por mais tempo com

o complexo $\text{Ni}(\text{COD})_2$ e após 8 h iniciou-se o consumo muito lento de hidrogênio. O comportamento observado pode ser explicado pela interação que o complexo organometálico tem com o suporte. A magnetita (Jacinto, 2010), o $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ calcinado e a sílica comercial (Oliveira, 2009) são materiais que apresentam uma porosidade maior que os outros suportes estudados. Se grande parte do $\text{Ni}(\text{COD})_2$ é impregnado nos poros do material, sua decomposição é mais lenta e as NP formadas ficam confinadas no sólido. Na imagem MET do material $\text{SiO}_2\text{comercial-Ni}$ (Figura 12), não foi possível identificar NP de níquel, mas através da análise de EDS foi possível comprovar a existência do níquel. Aparentemente o metal está bem disperso e imerso nos poros do suporte. Desta forma, os sítios ativos do metal estão menos expostos e como consequência a atividade catalítica é bem menor quando comparado ao metal disposto somente na superfície do suporte $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$.

Figura 12: (a) Imagem de MET do material $\text{SiO}_2\text{comercial-Ni}$ e (b) análise de EDS do mesmo.

O suporte $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ não calcinado e o $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2$ possui baixa porosidade (Jacinto, 2010) por não serem termicamente tratados para remoção da matéria orgânica. Assim todo o metal é praticamente depositado na superfície do suporte e o catalisador formado é mais ativo. A decomposição do complexo organometálico acontece mais rapidamente nestes suportes menos porosos porque, provavelmente, as primeiras NP

formadas na superfície do suporte catalisam a decomposição do precursor restante que está ainda em solução.

Quando o Ni(COD)_2 é decomposto na ausência do suporte há a formação imediata de níquel *bulk* que é menos ativo que os agregados de níquel nanoparticulados suportados. O desempenho catalítico do níquel no suporte $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2$ foi o mesmo que o observado para o suporte $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ com um FR de $1111 \text{ mol}_{\text{cicloexeno}} \cdot \text{mol}_{\text{Ni}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ (Entrada 6, Tabela 2), o que torna a etapa de funcionalização do suporte com grupos amina desnecessária para o catalisador de níquel sintetizado nessas condições.

Após o estudo da influência do suporte do catalisador, a porcentagem de metal a ser depositada no suporte foi variada em 4,0; 2,4 e 1,3% de metal em massa. O sólido formado pela deposição de 4,0 % de Ni não teve atividade catalítica determinada, pois uma grande quantidade de metal foi depositada na parede do reator, assim a síntese desse catalisador não é vantajosa e dificilmente seria reproduzível. Os sólidos com 2,4 e 1,3% apresentaram uma FR de 1111 e $250 \text{ mol}_{\text{cicloexeno}} \cdot \text{mol}_{\text{Ni}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ respectivamente, na hidrogenação do cicloexeno ($300 \text{ mol}_{\text{cicloexeno}} \cdot \text{mol}_{\text{Ni}}^{-1}$, 6 bar H_2 e 75°C). Uma quantidade maior de Ni permite a formação de agregados maiores de metal, o que está de acordo com os resultados obtidos nos estudos em diferentes condições reacionais. Assim, o melhor catalisador de Ni proposto neste trabalho foi aquele sintetizado nas condições de 3 bar de H_2 à 27°C com 2,4 % de níquel no suporte $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$, resultando no catalisador denominado **$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Ni}$** .

A atividade do catalisador $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Ni}$ foi monitorada em diferentes pressões para hidrogenação do cicloexeno à 75°C (Tabela 3).

Tabela 3: Atividade catalítica do Fe₃O₄@SiO₂-Ni na hidrogenação do cicloexeno.

Entrada	Pressão H ₂ (bar)	FR(mol _{cicloexeno} · mol _{Ni} ⁻¹ · h ⁻¹)
1	1	254
2	2	461
3	3	653
4	4	909
5	5	1181
6	6	1111
7	7	1052

Condições: 300 mol_{cicloexeno}· mol_{Ni}⁻¹, 75 °C, 700 rpm.

Observa-se que a partir de 5 bar de pressão de H₂ (Entrada 5, Tabela 3) não há mais influência da pressão de H₂ na atividade catalítica. Então, a influência da temperatura na reação foi monitorada fixando a pressão em 6 bar de H₂. Baseado na equação de Arrhenius,

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R T}$$

onde k é a constante de velocidade, A é o parâmetro de Arrhenius, R é a constante dos gases, e T é a temperatura; é possível obter a energia de ativação aparente (E_a) para a hidrogenação do cicloexeno pelo Fe₃O₄@SiO₂-Ni. Para isto, utilizou-se o gráfico da constante de velocidade aparente (k_{ap}) em função do inverso da temperatura (Figura 13). A constante de velocidade aparente corresponde à inclinação da curva de hidrogenação e é obtida pelo ajuste linear dos primeiros pontos da curva de consumo de cicloexeno em função do tempo (seção 3.3.9.2). Para obter o valor da E_a em J·mol⁻¹ foi necessário transformar o valor de consumo de cicloexeno (%) para concentração em mol·L⁻¹ de cicloexano e, o valor de tempo para segundos. Como as reações foram feitas em ausência de solvente, a concentração do cicloexeno foi calculada de acordo com sua densidade.

Utilizando $R = 8,3145 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ a energia de ativação aparente obtida para hidrogenação do cicloexeno pelo catalisador $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Ni}$ foi $19,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. O valor de E_a encontrado nesse trabalho possui ordem de grandeza coerente com as energias de ativação obtidas para a hidrogenação de cicloexeno catalisada por metais de transição (Mccrea e Somorjai, 2000; Qu e Prins, 2002; Rioux, Hsu *et al.*, 2008; Yuan, Wang *et al.*, 2009).

Figura 13: Gráfico $\ln$ (constante de velocidade aparente) *versus* inverso da temperatura. Influência da temperatura na hidrogenação do cicloexeno.

Embora a reação proceda em condições mais brandas, optou-se por continuar os testes catalíticos na condição de 6 bar de H_2 e 75°C . Nestas condições a reação aconteceu rapidamente, economizando tempo para os experimentos de reuso. É importante enfatizar que o catalisador é ativo em condições mais brandas, o que torna possível o estudo desse catalisador para reações de hidrogenações em processos mais “verdes”.

O estudo de reuso na hidrogenação do cicloexeno foi feito para o catalisador $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Ni}$ e para o níquel *bulk* obtido pela decomposição do $\text{Ni}(\text{COD})_2$ na ausência do

suporte (Figura 14). Um tempo de 25 minutos, que corresponde ao dobro do tempo obtido para a primeira reação, foi fixado para o estudo de reuso. Assim, se a reação não se completa em 25 minutos indica que a atividade do catalisador está abaixo de 50% da atividade inicial caracterizando a desativação do catalisador.

Aproveitando-se das propriedades magnéticas do Ni(0), o sólido formado na ausência do suporte também foi separado magneticamente para os teste de reuso. Os resultados mostram que o catalisador suportado em $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ apresentou não só uma atividade catalítica maior que o não suportado, mas também uma estabilidade muito maior. O $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Ni}$ foi reutilizado por 15 ciclos com conversão total do cicloexeno à cicloexano, enquanto a desativação ocorreu no terceiro ciclo para o níquel não suportado. Além do mais, a presença de níquel lixiviado para o produto está abaixo do limite de detecção, $< 0,01$ ppm, para o $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Ni}$ enquanto para o níquel *bulk* foi detectado 3,90 ppm de níquel no produto final. A perda de metal para o produto pode ter contribuído para desativação do Ni “bulk”.

Figura 14: Reuso dos catalisadores Ni “bulk” (em preto) e $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Ni}$ (em cinza) na hidrogenação do cicloexeno: 2,4 mg de Ni, 1,1 g de cicloexeno, 6 bar H_2 manométrico e 75°C , 25 minutos.

Segundo a análise por MET, a morfologia do suporte e do catalisador $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Ni}$ foi preservada após o reuso (Figura 15). A técnica de MET não permite avaliar se houve mudança na dispersão do metal sobre o suporte no reuso devido ao alto grau de aglomeração do níquel já no catalisador recém-sintetizado.

Figura 15: Imagem obtida por MET do catalisador $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Ni}$.

O catalisador comercial NiRaney (Ni: Al, 1:1) é o mais utilizado industrialmente para hidrogenação de olefinas e, portanto, foi testado na hidrogenação do cicloexeno exatamente nas mesmas condições utilizadas para o $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Ni}$. Após 25 minutos de reação com o catalisador comercial a conversão foi de 0%, e após 48 horas de reação a conversão alcançou 29 %. Isso mostra que o catalisador Ni Raney não foi ativado nas mesmas condições usadas para ativar o catalisador desenvolvido neste estudo.

Abaixo se encontra uma tabela comparativa da atividade do $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Ni}$ em comparação a outros catalisadores nanoparticulados da literatura e o NiRaney na hidrogenação do cicloexeno utilizando H_2 como agente redutor.

Tabela 4: Dados comparativos da literatura para catalisadores de Ni na hidrogenação do cicloexeno utilizando H₂ como agente redutor.

Catalisador	Cicloexeno/Ni (mol/mol)	<i>p</i> (bar)	<i>T</i> (°C)	<i>t</i> (min)	Conversão (%)	Referência
Fe₃O₄@SiO₂-Ni	300	6	75	11	>99	Este trabalho
Fe₃O₄@SiO₂-Ni	300	6	27	33	>99	Este trabalho
Fe₃O₄@SiO₂-Ni	300	4	75	14	>99	Este trabalho
NiRaney (Ni:Al, 1:1)	300	6	75	2880	29	Este trabalho
NiRaney (Ni:Al, 1:1)	20	5	25	120	90	(Rinaldi, Porcari <i>et al.</i> , 2009)
NP Ni/SiO₂	10	10	100	-	A reação não ocorreu	(Rinaldi, Porcari <i>et al.</i> , 2009)
NP Ni em líquido iônico	250	4	100	840	>99	(Migowski, Machado <i>et al.</i> , 2007)

De acordo com a Tabela 4, o catalisador Fe₃O₄@SiO₂-Ni apresentou um desempenho catalítico excepcional comparado a outros catalisadores nanoparticulados de Ni na literatura e ao catalisador comercial NiRaney mais utilizado industrialmente. Não há dados de reuso para os catalisadores da literatura reportados na Tabela 4, o que impede uma comparação com o catalisador aqui apresentado que converteu 4500 mol de cicloexeno por mol de catalisador em 15 ciclos sem sinal de desativação.

Os estudos com o catalisador Fe₃O₄@SiO₂-Ni prosseguiram para explorar, com mais detalhes, a sua estabilidade em presença de ar. Um dos grandes problemas associado aos

catalisadores de Ni está relacionada à instabilidade do Ni(0) em presença de ar resultando na formação de óxido de níquel, NiO, que não é ativo como catalisador para reações de hidrogenação. Adicionalmente, o NiO é reduzido à Ni(0) por gás H₂ em condições de alta temperatura, entre 227 e 527 °C, dependendo do suporte (Roman e Delmon, 1973; Floquet e Dufour, 1983; Mile, Stirling *et al.*, 1988; Espinos, Gonzalezzeipe *et al.*, 1992; Richardson, Turk *et al.*, 1992; Ahn, Hai *et al.*, 2010; L'vov, 2010; Li, Yu *et al.*, 2010), o que dificulta a reativação de um catalisador de Ni após exposição ao ar.

Para verificar a estabilidade do Fe₃O₄@SiO₂-Ni frente à oxidação, após o primeiro ciclo de hidrogenação do cicloexeno, o catalisador foi exposto ao ar por três dias e em seguida, foi novamente utilizado para hidrogenar o cicloexeno nas mesmas condições iniciais (Figura 16).

Figura 16: Comportamento do Fe₃O₄@SiO₂-Ni frente a oxidação. (□) Atividade inicial antes da exposição ao ar. (○) Atividade após 72 h de exposição ao ar, 1ª reação. (Δ) Atividade após 72 h de exposição ao ar, 2ª reação. Condições de hidrogenação: 300 mol_{cicloexeno} · mol_{Ni}⁻¹, 6 bar H₂, 75 °C e 700 rpm.

Um resultado inesperado foi obtido após a exposição do $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Ni}$ ao ar. O $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Ni}$ apresentou uma diminuição da atividade catalítica (longo tempo de ativação) após o contato com o ar, no entanto a atividade inicial foi totalmente recuperada ao reutilizar o catalisador em uma reação sucessiva realizada sem expor o material ao ar. Isso significa que provavelmente uma camada de NiO tenha sido formada na superfície do Ni(0), o que explica o maior tempo de ativação observado na primeira reação, pois envolveu uma etapa de redução do NiO à Ni(0) nos primeiros 24 minutos onde nenhuma atividade catalítica foi observada. É inesperado que o NiO tenha reduzido nas condições reacionais, que são condições consideradas brandas para redução de NiO por H_2 (temperatura de apenas 75 °C). Além disso, a reação é em fase líquida e limitada pela solubilidade do gás H_2 no meio reacional, o que deveria ser um problema para redução do NiO. Esse resultado foi reproduzido pelo catalisador sintetizado no suporte funcionalizado com amina.

Para verificar se que o NiO *bulk* realmente não reduz nessas condições dois experimentos foram realizados. O primeiro experimento utilizou uma amostra de NiO comercial que foi submetido a condições reacionais iguais às utilizadas com o catalisador $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Ni}$. Não foi observada conversão do cicloexeno à cicloexano em 24 h. O segundo experimento consistiu em sintetizar nanoagregados de NiO no suporte magnético via impregnação. Na síntese do $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NiO}$, 10 mL de uma solução aquosa de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (6,2 mg/mL) foram misturados a 500 mg de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ com agitação magnética de 700 rpm. A solução foi evaporada até a secagem e o sólido obtido foi calcinado em atmosfera de ar por 2 h a 500°C. O $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NiO}$, contendo 1,9 % de Ni determinado por ICP OES, também foi submetido a condições reacionais iguais às utilizadas com o catalisador $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Ni}$ na hidrogenação do cicloexeno. Novamente não houve conversão mesmo após 24 h de reação. O motivo mais provável para a reação não ter acontecido é que não houve a redução do NiO a Ni(0) nestas condições.

Considerando os resultados com NiO bulk e NiO suportado em $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$, que diferem muito dos resultados do catalisador $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Ni}$, a composição do catalisador ativo preparado via decomposição do $\text{Ni}(\text{COD})_2$ foi investigada por meio de análises de MET com DEAS, TPR, XPS e XANES.

A análise feita pela imagem de MEAR (Figura 17 (a)) permitiu determinar a distância interplanar de 2,034 Å que é característica de Ni(0) dentro de uma faixa de erro < 1%. Esse resultado foi confirmado por DEAS, Figura 17 (b), onde foi possível determinar as distâncias interplanares de 2,070; 1,794; 1,268; 1,095; 0,899; 0,836 e 0,805 que correspondem aos planos hkl (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0), (3 1 1), (4 0 0), (1 3 3) e (4 2 0), respectivamente, de um sistema cúbico para Ni(0) (JCPDS # 011260) com erro estimado < 2%. Com esses resultados não foi possível observar a formação de espécies oxidadas de níquel, mas o tempo de ativação observado para o catalisador utilizado após a exposição ao ar é um forte indício de uma oxidação parcial do níquel. Portanto, para confirmar a formação de uma camada contendo espécies oxidadas de níquel fez-se uso de uma técnica de análise química de superfície, o XPS.

Figura 17: (a) HRTEM do catalisador $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Ni}$. Os retângulos indicam as áreas selecionadas para os cálculos das distâncias interplanares. (b) Difratoograma obtido pela DEAS. Distâncias interplanares calculadas com auxílio do programa Image Tool.

Com os resultados obtidos por XPS para Ni 2p_{3/2} foi possível verificar a presença de Ni(0) e NiO (Figura 18). De acordo com a literatura, para Ni(0) deve-se esperar uma energia de ligação em torno de 852,3 - 852,6 eV (Gonzalezeli, Holgado *et al.*, 1992; Xiang, Zu *et al.*, 2004; Yan, Zhang *et al.*, 2009). Essa energia pode ser deslocada até 853,5 eV com a formação de silicato e hidroxissilicato de Ni quando Ni é depositado sobre silício e submetido a altas temperaturas (Cheung, Grunthaner *et al.*, 1981). No espectro obtido para Fe₃O₄@SiO₂-Ni foi observado um pico em 853,2 eV, que neste caso pode ser atribuído a Ni(0), visto que nosso material não foi submetido a altas temperaturas para formação de silicatos de Ni. Espera-se para o NiO uma energia de ligação para o orbital Ni 2p_{3/2} de 854,7 eV (Rao, Vijayakrishnan *et al.*, 1995; Li, Wang *et al.*, 2010). O espectro do Fe₃O₄@SiO₂-Ni apresenta também um pico em 855,9 eV. Esse deslocamento dessa energia para 856 eV pode estar relacionado a presença de Ni³⁺ formado para neutralizar vacâncias de Ni²⁺ presentes em NiO não estequiométrico, como pode também ser atribuído a efeitos de superfície em NiO (Soriano, Preda *et al.*, 2007). Portanto, o pico encontrado em 855,9 eV no Fe₃O₄@SiO₂-Ni pode ser atribuído a presença de NiO no material. O pico encontrado em 861,1 eV é um pico de ressonância relacionado ao NiO, considerado como pico satélite (860,7 eV (Moya, Martins *et al.*, 2011)). Houve claramente um desvio dos valores das energias de ligação encontradas em relação aos valores mais corriqueiros da literatura, no entanto, a atribuição dos picos feita nesse trabalho está coerente com a de Koltypin e colaboradores que encapsulou NP níquel em carbono via decomposição sonoquímica do Ni(COD)₂, o mesmo precursor de Ni utilizado neste trabalho, obtendo os valores no XPS de Ni 2p_{3/2} de 853 eV para Ni metálico e 855,7 eV e 861,4 eV para NiO (Koltypin, Fernandez *et al.*, 1999).

Figura 18. Análise de XPS para $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Ni}$.

A análise por TPR foi realizada para amostras de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Ni}$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NiO}$ conforme demonstrado na Figura 19. Essa técnica também permite identificar a presença de NiO na amostra.

Figura 19: Análise de TPR para $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Ni}$ 2,3% Ni (linha contínua) e $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NiO}$ 1,8% Ni (linha pontilhada).

Para a amostra de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Ni}$ é observado um pico discreto em 670 K que corresponde à redução de NiO a Ni(0), enfatizando mais uma vez a presença de NiO no catalisador exposto ao ar (Mile, Stirling *et al.*, 1988; Moya, Martins *et al.*, 2011). O pico encontrado em 870 K corresponde à redução de espécies de NiO que estão interagindo mais com o suporte e o pico intenso em 1008 K corresponde à formação de silicatos e hidroxissilicatos de níquel (Cheng, Juskelis *et al.*, 1993). O catalisador $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NiO}$ apresenta picos similares ao catalisador proposto, no entanto para $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NiO}$ o pico por volta de 700K representando a redução de NiO a Ni(0) é muito mais intenso que para $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Ni}$, mesmo possuindo uma porcentagem menor de metal. Esses resultados sugerem que o catalisador $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Ni}$ está parcialmente oxidado, sendo coerente com a formação de uma camada de NiO após exposição do catalisador ao ar. Vale ressaltar que estas medidas realizadas sob fluxo de H_2 e N_2 podem não refletir o que de fato está ocorrendo em condições reacionais, em reatores sob pressão.

Adicionalmente, foi realizada uma análise de XANES do catalisador $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Ni}$ (Figura 20) e comparada com as medidas realizadas para padrões de Ni(0) e NiO. Como esta técnica não envolve apenas a superfície, mas também o interior do material, o perfil da absorção do $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Ni}$ comprovou a existência predominante de Ni(0), que pode ser verificada pela absorção na região pré-borda característica de Ni(0) em 8335 eV, em comparação com o padrão de níquel. Contudo, o XANES não excluiu a presença de óxido pela intensidade relativa da absorção na borda K do NiO por volta de 8350 eV.

Figura 20: Análise de XANES para $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Ni}$, e para os padrões de Ni(0) e NiO.

Os resultados obtidos pela caracterização do $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Ni}$ pela análise de MET com DEAS, TPR, XPS e XANES mostraram que o catalisador, armazenado em ar, é formado por nanoagregados de níquel que possui predominantemente Ni(0) revestido por uma fina camada de NiO. A camada de NiO pôde ser reduzida facilmente em presença de hidrogênio nas condições reacionais (6 bar de H_2 e 75°C) mantendo-se um catalisador ativo.

4.3. Catalisadores de níquel-paládio

4.3.1. Catalisadores bimetálicos por substituição galvânica

Nesta parte do trabalho desejou-se obter uma camada de paládio sobre nanoagregados pré-formados de níquel, em uma estrutura do tipo *core-shell*, através substituição galvânica de Pd(II) por Ni(0) como descrito na seção 3.2.4.1. Neste estudo utilizamos o catalisador $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Ni}$ com 1,3% de níquel, reportado na sessão 4.2., com FR inicial na hidrogenação de cicloexeno de $250 \text{ mol}_{\text{cicloexeno}} \cdot \text{mol}_{\text{Ni}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$. Esse material será especificado aqui como **$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Ni1.3}$** para facilitar a compreensão do texto. Como o $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Ni1.3}$ tem uma atividade menor que o $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Ni}$, fica mais fácil observar o efeito da adição de paládio no comportamento do catalisador. Assim, o desempenho do catalisador $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Ni1.3}$ foi determinado após a adição de paládio. Também foi determinado o desempenho só de paládio adicionado ao suporte $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ na ausência de níquel para efeito de comparação.

Desta forma foi possível estudar os efeitos da associação entre o níquel e o paládio na atividade catalítica. Inicialmente observou-se que conforme diminuía a porcentagem de paládio adicionada sobre o $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Ni1.3}$, aumentava consideravelmente o tempo de ativação do catalisador na reação (Figura 21). Esse mesmo comportamento foi observado quando apenas paládio foi adicionado no suporte $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$.

w

Figura 21: Curva de hidrogenação do cicloexeno em função do tempo para os catalisadores formados pela adição de paládio a $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Ni1.3}$. Condições: 50 mg de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Ni1.3}$ + paládio em cicloexeno, 6bar de H_2 e 75°C .

Devido ao tempo considerável para o início da atividade dos catalisadores contendo pequenas porcentagens de paládio, os valores de FR foram normalizados descontando o tempo de ativação de cada reação.

As atividades catalíticas dos catalisadores formados pela adição de paládio a $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Ni1.3}$ e a $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$, expressos em mol de cicloexeno convertidos por ml de Pd por hora, estão representadas na Figura 22. No eixo x está o percentual em massa de paládio presente no sólido.

Figura 22: Atividade catalítica expressa em FR em função da quantidade de Pd adicionada em Fe₃O₄@SiO₂-Ni (●, linha de tendência sólida) e Fe₃O₄@SiO₂ (○, linha de tendência pontilhada).

Condições: 50 mg de catalisador em cicloexeno, 6bar de H₂ e 75°C.

Observa-se que na região entre 0,017 e 0,11% em de paládio há um aumento considerável na atividade do catalisador comparado ao catalisador equivalente monometálico de paládio. Esse aumento pode estar relacionado ao melhor aproveitamento dos átomos de paládio ao depositarem na superfície do níquel, ou seja, maior dispersão de paládio neste caso em comparação ao paládio adicionado ao suporte sem Ni. O excesso de paládio que se depositasse em uma superfície de níquel já recoberta de paládio, não promoveria um aumento de atividade catalítica, que é o observado para os pontos em 0,33 e 0,44% de paládio.

Outra possibilidade a ser considerada é o efeito sinérgico entre Ni e Pd, que contribuiria para o aumento da atividade. Resultados observados na literatura mostraram que catalisadores contendo uma porcentagem pequena de paládio, incapaz de cobrir toda a superfície de NP de níquel, apresentou as melhores atividades em reações de hidrogenação

(Nagaveni, Gayen *et al.*, 2002; Massard, Uzio *et al.*, 2007) devido à formação de novos sítios ativos com a ligação Ni-Pd na superfície.

Como o níquel está presente na forma de nanoagregados depositados em um suporte, não é possível estimar teoricamente a área de superfície do níquel. Como não foram utilizadas outras metodologias para determinar o número de átomos de Ni expostos na superfície (p.ex. quimissorção), não sabemos se a quantidade de paládio que está sendo adicionado aos catalisadores mais ativos deste trabalho é insuficiente pra cobrir toda superfície dos nanoagregados de níquel. De qualquer forma, um efeito sinérgico não pode ser descartado.

O catalisador bimetálico com 0,017% de paládio (**Fe₃O₄@SiO₂-Ni1.3Pd0.017**) e seu correspondente catalisador monometálico de paládio (**Fe₃O₄@SiO₂-Pd0.017**) foram expostos ao ar e reutilizados na hidrogenação do cicloexeno. Desta forma, esperava-se identificar uma queda maior da atividade catalítica do catalisador Fe₃O₄@SiO₂-Ni1.3Pd0.017 caso houvesse um efeito sinérgico associado à ligação Ni-Pd devido a maior propensão a oxidação do Ni(0). Experiências anteriores no grupo de pesquisa mostram que o paládio é apenas superficialmente oxidado e pode ser facilmente reduzido por H₂ recuperando a atividade na hidrogenação do cicloexeno (Rossi, Silva *et al.*, 2007; Rossi, Nangoi *et al.*, 2009).

O resultado obtido foi uma desativação muito maior do catalisador bimetálico. A FR inicial de 140765 mol_{cicloexeno}.mol_{Pd}⁻¹.h⁻¹ para o Fe₃O₄@SiO₂-Ni1.3Pd0.017 diminuiu para 7709 mol_{cicloexeno}.mol_{Pd}⁻¹.h⁻¹ e a FR inicial de 80238 mol_{cicloexeno}.mol_{Pd}⁻¹.h⁻¹ para o catalisador Fe₃O₄@SiO₂-Pd0.017 diminuiu para e 37095 mol_{cicloexeno}.mol_{Pd}⁻¹.h⁻¹, o que corresponde a reduções de atividade de 94 e 54 %, respectivamente. Esses resultados podem caracterizar a existência de um efeito sinérgico relacionado à ligação Ni-Pd, que foi afetado pela oxidação do níquel no catalisador exposto ao ar.

Não foi possível caracterizar o catalisador bimetálico mais ativo por microscopia, pois a quantidade de paládio foi tão pequena que não foi identificado um sinal que garantisse

determinar a disposição do paládio na amostra. Optou-se, então, por analisar o catalisador contendo 0,22% de paládio em presença de níquel ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Ni1.3Pd0.22}$) e um resultado inesperado foi obtido. Observou-se que NP de paládio foram formadas próximas às NP de níquel e que o paládio não depositou como uma camada uniforme sobre o níquel (Figura 23). Esse pode ser o motivo pelo qual no caso do catalisador contendo valores iguais ou maiores que 0,22 mol % de paládio a atividade é muito próxima da atividade do respectivo catalisador monometálico de paládio.

Figura 23: Mapeamento químico por MEV-EDS do catalisador $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NiPd10}$.

As atividades catalíticas indicam que existe claramente um efeito sinérgico quando as porcentagens de paládio são menores. É provável que para uma pequena quantidade de Pd(II) em presença do Ni(0), a redução de cada íon Pd(II) a Pd(0) e a consequente oxidação do Ni(0) a Ni(II) ocorrem em sítios isolados do nanoagregado de Ni(0). Quando há uma quantidade maior de paládio, ao invés de formar uma camada sobre o Ni(0), ocorre a segregação de paládio na forma de NP sobre o níquel. Enquanto as NP de paládio são formadas ocorre a liberação de íons Ni(II) para a solução. A presença de níquel e paládio no produto foi

averiguada por ICP OES, correspondendo a $<0,02$ ppm de paládio e $<0,01$ ppm de níquel para a amostra preparada com 0,22% de paládio, ou seja, não ocorre a liberação mensurável desses metais em solução. O fato de não ter sido observado níquel em solução não significa que não tenha ocorrido a substituição galvânica uma vez que pode ter sido formado acetato de níquel (acetato proveniente do paládio). Um experimento rápido de solubilidade mostrou que embora o $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ seja pouco solúvel em cicloexeno/cicloexano, o $\text{Ni}(\text{OAc})_2$ não é solúvel. De qualquer forma foi observada uma cor ligeiramente esverdeada no sólido final, sendo este um forte indício da oxidação do níquel e, portanto a ocorrência de substituição galvânica. Como a atividade do paládio monometálico é a mesma que do paládio no suporte com $\text{Ni}(0)$ para $\text{Pd} \geq 10\%$ com relação ao níquel, conclui-se que a presença de $\text{Ni}(\text{OAc})_2$ não influencia na atividade catalítica.

Figura 24: Esquema de substituição galvânica de $\text{Pd}(\text{II})$ sobre nanoagregados de $\text{Ni}(0)$. (a) $\text{Pd}(\text{II}) < \text{Ni}(0)$ na superfície (b) $\text{Pd}(\text{II}) \geq \text{Ni}(0)$ na superfície. Os íons $\text{Pd}(\text{II})$ e $\text{Ni}(\text{II})$ têm como contra-íon o acetato que não está representado no esquema.

A metodologia de síntese por substituição galvânica proposta neste trabalho não se mostrou reprodutível quanto à atividade catalítica. Os valores de FR de catalisadores preparados de forma similar em diferentes bateladas não foram reprodutíveis, porém seguem uma mesma tendência de atividade. Quando comparados os pontos referentes a 0,017 e 0,055% em massa de paládio no sólido (Tabela 5), as variações de FR chegaram a 50%.

Tabela 5: Reprodutibilidade do desempenho catalítico para os catalisadores mais ativos preparados por substituição galvânica.

Entrada	Sólido	Pd (% em massa)	FR ($\text{mol}_{\text{substrato}} \cdot \text{mol}_{\text{Pd}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)
1	$\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$	0,017	80238 ^a ; 69419 ^b
2	$\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$	0,055	42432 ^a ; 19984 ^b
3	$\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2\text{-Ni}1.3$	0,017	140765 ^a ; 79924 ^b
4	$\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2\text{-Ni}1.3$	0,055	75275 ^a ; 30719 ^b

a e b correspondem as duplicatas do experimento utilizando dois suportes sintetizados em dias diferentes.

O fato dos experimentos não serem reprodutíveis está relacionado ao procedimento experimental. As soluções de paládio são muito diluídas e a transferência é feita com uma seringa para evitar contato com o ar. Além disso, o tempo de ativação do catalisador de níquel $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2\text{-Ni}1.3$ pode não ser reprodutível e o tempo de ativação pode não ter sido suficiente para redução total da camada de NiO. O método deve ainda ser melhorado para uma reprodutibilidade melhor caso seja de interesse para aplicação comercial. O importante é enfatizar que os resultados não comprometem a discussão sobre a existência de um efeito de sinergia entre os dois metais.

4.3.2. Catalisadores por decomposição de precursores organometálicos

Nesta parte do trabalho os catalisadores de níquel-paládio foram preparados através da decomposição simultânea dos precursores organometálicos por dois métodos: decomposição direta dos precursores sobre o suporte magnético e impregnação de NP coloidais (Figura 25). Os catalisadores monometálicos de níquel e de paládio foram preparados empregando as mesmas condições reacionais que os correspondentes bimetálicos para efeito de comparação.

Parte desta etapa do projeto, que diz respeito à síntese dos catalisadores, foi realizada em um estágio doutoral com supervisão da Dra. Karine Philippot, chefe do grupo “Nanoestruturas e Química Organometálica” que faz parte do laboratório de Química de Coordenação do Centro Nacional de Pesquisa Científica em Toulouse na França. Os testes catalíticos foram realizados após o retorno ao Brasil.

Figura 25: Esquema de síntese de catalisadores de níquel-paládio suportados pela decomposição simultânea de $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ e Ni(COD)_2 .

4.3.2.1. Decomposição direta dos precursores organometálicos sobre o suporte magnético

Os catalisadores preparados por decomposição direta de $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ e $\text{Ni}(\text{COD})_2$ sobre o suporte magnético foram caracterizados apenas por TEM e pela sua atividade catalítica. Quando a decomposição dos precursores é feita diretamente sobre o suporte não é possível caracterizar as NP bimetálicas por DRX, pois os picos referentes aos planos da magnetita são muito intensos e sobrepõem o sinal do metal. A caracterização desse tipo de sistema por meio de medidas magnéticas também é um problema. Como a porcentagem de níquel é baixa, o erro associado à medida magnética desse material, descontando a contribuição do suporte, seria alto.

No laboratório no exterior não havia um sistema de monitoramento de consumo de gás H_2 durante as reações de hidrogenação como o utilizado na síntese dos catalisadores de níquel (item 4.2.), portanto não foi possível monitorar a formação do catalisador utilizando uma reação de hidrogenação (por exemplo do cicloexeno). Neste caso foi escolhido outro solvente para os precursores organometálicos. Devido à alta solubilidade do $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ e do $\text{Ni}(\text{COD})_2$, o tolueno foi utilizado como solvente e o tempo de decomposição dos precursores foi fixado em uma hora. O tempo determinado foi suficiente para a decomposição e deposição total do precursor de $\text{Ni}(\text{COD})_2$ ($< 0,01$ ppm de níquel em solução, determinado por ICP OES). Visualmente, a solução amarela ($\text{Ni}(\text{COD})_2$) ou roxa ($\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ e a mistura dos dois precursores) se torna totalmente incolor nos primeiros 20 minutos, indicando a decomposição dos complexos organometálicos. As quantidades de suporte e precursor, assim como as condições de temperatura e pressão, foram baseadas nas condições aperfeiçoadas para o catalisador de níquel da seção 4.2. Inicialmente foi utilizado o suporte magnético não funcionalizado.

Como os catalisadores foram armazenados ao ar, foi necessária uma pré-etape de ativação para os testes catalíticos realizados após o retorno ao Brasil. Desta vez optou-se por averiguar a possibilidade de reativação desses catalisadores na forma de pó ao invés de ativá-lo com monitoramento da hidrogenação do cicloexeno. A ativação do catalisador foi realizada com sucesso submetendo-se o sólido à pressão de 1 bar de H_2 e $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 1 hora (condições baseadas na ativação do catalisador de níquel). A vantagem deste método é que a ativação em pó pode ser feita em condições mais brandas, pois não há o problema de transferência de gás H_2 na fase líquida, além de evitar desperdício de reagente. Por outro lado perde-se informação sobre o tempo de ativação de cada catalisador. Como o número de reações para os testes catalíticos dos catalisadores bimetálicos foi muito grande, optou-se por economizar reagentes e utilizar as condições mais brandas na ativação do sólido em pó. É importante ressaltar que as condições de ativação para um catalisador de níquel utilizado nesse trabalho são condições extremamente brandas devido à maior resistência à oxidação de agregados de níquel preparados a partir do precursor $Ni(COD)_2$, conforme já discutido.

A princípio, foi averiguado que o uso de tolueno ao invés de cicloexeno como solvente no preparo do catalisador monometálico de níquel não afeta o desempenho do catalisador. O catalisador sintetizado em tolueno apresentou atividade catalítica correspondente a uma $FR = 1210\text{ mol}_{\text{cicloexeno}}.\text{mol}_{Ni}^{-1}.\text{h}^{-1}$ na hidrogenação do cicloexeno ($300\text{ mol}_{\text{cicloexeno}}.\text{mol}_{Ni}$, 6 bar H_2 , 75°C), que corresponde a uma atividade semelhante ao catalisador sintetizado em cicloexeno ($FR = 1111\text{ mol}_{\text{cicloexeno}}.\text{mol}_{Ni}^{-1}.\text{h}^{-1}$, seção 4.2).

Quando o $Pd_2(dba)_3$ é decomposto sobre o suporte magnético nas mesmas condições que o $Ni(COD)_2$ observa-se NP de paládio fora do suporte. Esse mesmo comportamento foi observado para os sistemas bimetálicos, mesmo aqueles com uma porcentagem menor de paládio (Figura 26 (a)).

Para contornar esse problema foi utilizado o suporte amino-funcionalizado. Sabe-se que quando um suporte está funcionalizado com grupos aminas o lixiviamento do metal é evitado pela interação do grupo funcional com a NP, além de promover uma dispersão melhor do metal sobre o suporte (Jacinto, Kiyohara *et al.*, 2008; Costa, Kwohara *et al.*, 2010; Oliveira, Zanchet *et al.*, 2011). Como resultado, as NP formadas sobre o suporte amino-funcionalizado ficaram mais dispersas e a presença de partícula fora do suporte não foi mais observada (Figura 26 (b)). Portanto, para esse estudo, os catalisadores bimetálicos por decomposição direta do precursor foram preparados sobre o suporte magnético amino-funcionalizado e foram intitulados como, **Fe₃O₄@SiO₂C₃H₆NH₂-NiD**, **Fe₃O₄@SiO₂C₃H₆NH₂-N₉PdD**, **Fe₃O₄@SiO₂C₃H₆NH₂-NiPdD**, **Fe₃O₄@SiO₂C₃H₆NH₂-NiPd₉D** e **Fe₃O₄@SiO₂C₃H₆NH₂-PdD** onde “D” foi a sigla selecionada para indicar “decomposição direta”. A quantificação de metal foi realizada por ICP OES e a proporção entre níquel e paládio foi muito próxima do valor teórico (Tabela 6).

Figura 26: MET dos catalisadores preparados por deposição direta dos metais no suporte (a) suporte não funcionalizado, Fe₃O₄@SiO₂-NiPdD e (b) suporte funcionalizado com grupos amina, Fe₃O₄@SiO₂C₃H₆NH₂-NiPdD.

Tabela 6: Quantificação de metal dos catalisadores bimetálicos suportados preparados por decomposição direta dos complexos organometálicos sobre o suporte magnético.

Catalisador	Ni (%)	Pd (%)	Ni:Pd (mol:mol)
Fe₃O₄@SiO₂C₃H₆NH₂-NiD	2,64	-	1:0
Fe₃O₄@SiO₂C₃H₆NH₂-Ni₉PdD	2,13	0,75	9,2:0,8
Fe₃O₄@SiO₂C₃H₆NH₂-NiPdD	1,33	2,01	5,5:4,5
Fe₃O₄@SiO₂C₃H₆NH₂-NiPd₉D	0,3	3,69	1,3:8,7
Fe₃O₄@SiO₂C₃H₆NH₂-PdD	-	3,29	0:1

As NP monometálicas de níquel estão dispostas sobre o suporte na forma de pequenos nanoagregados, com poucas NP de níquel isolada (Figura 27). Os agregados em Fe₃O₄@SiO₂C₃H₆NH₂-NiD são mais dispersos do que os obtidos no catalisador preparado pela decomposição em cicloexeno (Figura 10, seção 4.2.). A decomposição do Ni(COD)₂ em tolueno e suporte funcionalizado foi o único experimento de decomposição direta do precursor organometálico que exigiu o aumento de temperatura para 75 °C. Na reação realizada à temperatura ambiente não foi observada a decomposição do Ni(COD)₂ mesmo após 72 horas. No entanto, na presença de Pd₂(dba)₃, a decomposição ocorre rapidamente à temperatura ambiente, pois o precursor de paládio também pode catalisar a decomposição do precursor de níquel.

Figura 27: Imagem TEM do catalisador Fe₃O₄@SiO₂C₃H₆NH₂-NiD.

O catalisador Fe₃O₄@SiO₂C₃H₆NH₂-NiD foi testado na hidrogenação do cicloexeno (300 mol_{cicloexeno} · mol_{Ni}⁻¹, 6 bar H₂, 75°C) e sua atividade catalítica foi menor, FR = 701 mol_{cicloexeno} · mol_{Ni}⁻¹ · h⁻¹, comparado ao catalisador de níquel preparado nas mesmas condições em suporte não funcionalizado (FR = 1210 mol_{cicloexeno} · mol_{Ni}⁻¹ · h⁻¹). Esse comportamento não foi observado para os catalisadores de níquel preparados em cicloexeno, que apresentaram atividade catalítica semelhante tanto para o suporte Fe₃O₄@SiO₂C₃H₆NH₂ quanto para o suporte Fe₃O₄@SiO₂. Assim, é pouco provável que a presença do grupo funcional amina seja responsável pela diminuição da atividade catalítica do níquel neste novo sistema.

Em presença de Fe₃O₄@SiO₂C₃H₆NH₂ e cicloexeno, a decomposição do Ni(COD)₂ ocorre em poucas horas sem a necessidade de adição de temperatura ou pressão de hidrogênio, ao contrário do observado para tolueno. Isso significa que o complexo organometálico é bem mais estabilizado pelo tolueno do que pelo cicloexeno. Utilizando tolueno como solvente a presença de grupos amina passa também a influenciar na formação do catalisador. Como resultado, os nanoagregados menores e mais dispersos de níquel em Fe₃O₄@SiO₂C₃H₆NH₂-NiD resultam em um catalisador menos ativo. Esses resultados se

assemelham aos observados na seção 4.2 onde quanto mais disperso o níquel no suporte $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$, menor é a atividade catalítica.

Os catalisadores de paládio monometálico e os bimetálicos NiPd apresentaram uma melhor dispersão do metal, na forma de NP isoladas, do que o catalisador monometálico de níquel. Uma distribuição monomodal de tamanhos de partículas foi obtida para todas as amostras, exceto a composição NiPd₉. Os diâmetros médios obtidos foram de $6,9 \pm 1,5$ nm para a amostra de composição Ni₉Pd (Figura 28 (a)), $3,7 \pm 0,7$ nm para a amostra de composição NiPd (Figura 28 (b)), $3,2 \pm 0,1$ nm para a amostra de composição NiPd₉ (Figura 28 (c)) e $3,5 \pm 0,8$ nm para a amostra monometálica de paládio (Figura 28 (d)). Na imagem do catalisador $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2\text{-NiPd}_9\text{D}$ é possível identificar partículas maiores, com diâmetro em torno de 12 nm, e menores, em torno de 3 nm, que estão em maior proporção, mascarando o resultado apresentado no histograma. Há claramente uma distribuição bimodal de tamanhos de partículas na amostra $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2\text{-NiPd}_9\text{D}$. Até o momento não foi possível verificar, mas é provável que a composição das partículas menores seja diferente das partículas maiores.

Figura 28: Imagens MET dos catalisadores (a) $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2\text{-Ni}_9\text{PdD}$, (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2\text{-NiPdD}$, (c) $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2\text{-NiPd}_9\text{D}$ e (d) $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2\text{-PdD}$ e seus respectivos histogramas de distribuição de tamanho (a'), (b'), (c') e (d').

As NP bimetálicas, comparadas ao catalisador formado apenas por níquel, tenderam a uma maior dispersão sobre o suporte e uma morfologia mais definida quando paládio é adicionado. Uma possível explicação para esse comportamento seria uma melhor estabilização das NP pelo possível álcool formado na hidrogenação do ligante dibenzilideno acetona (dba). Se as NP formadas são ativas como catalisadores, as duplas ligações carbono-carbono e o grupo funcional acetona podem ser hidrogenados na etapa de síntese, resultando em um álcool que pode servir como estabilizante para as NP. Essa explicação também é coerente com a existência de partículas pequenas fora do suporte quando foi utilizado o $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$. Foi realizado um experimento onde o precursor $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ foi decomposto nas mesmas condições de preparo do catalisador, mas desta vez em ausência de qualquer suporte ou outro agente estabilizante. Se ocorresse a formação de um álcool capaz de estabilizar NP a decomposição do $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ em tolueno deveria resultar em uma suspensão coloidal de NP de paládio. O resultado obtido foi um pó preto no fundo do reator. Esse material foi analisado por MET (Figura 29), mostrando a formação de grandes agregados de nanoestruturas de Pd com pouquíssimas NP isoladas, portanto, não parece haver relação entre uma possível estabilização de NP pelo produto de hidrogenação do ligante do precursor de paládio e o controle da morfologia e dispersão das NP suportadas quando paládio é adicionado.

Como a decomposição de $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ em tolueno resulta em grandes agregados de nanoestruturas de paládio, fica claro que a presença do suporte é essencial para estabilização das NP. A adsorção do precursor no suporte permite que o precursor seja decomposto na superfície do suporte criando centros de nucleação e crescimento das NP.

Figura 29: Material obtido por decomposição do Pd_2dba_3 em tolueno.

Uma possível explicação para o efeito observado pela adição de paládio ao níquel pode ser dada em função das propriedades de cada metal. O níquel possui alta energia coesiva quando comparado ao paládio (Ferrando, Jellinek *et al.*, 2008), por isso, ocorre formação dos nanoagregados no catalisador de níquel monometálico, e também as NP contendo 92% de níquel possui um diâmetro maior comparado aos outros sistemas. Quando o paládio é adicionado, a energia de coesão é diminuída formando NP menores e mais dispersas.

Todos os catalisadores bimetálicos foram testados na hidrogenação do cicloexeno com uma razão de $20000 \text{ mol}_{\text{cicloexeno}} \cdot \text{mol}_{\text{Ni+Pd}}^{-1}$. Essa razão é quase 67 vezes maior que a razão utilizada para os testes catalíticos dos catalisadores de níquel. Como o paládio é um metal muito mais ativo que o níquel é necessário uma razão substrato/catalisador maior para que a reação não ocorra muito rapidamente e a atividade entre os catalisadores bimetálicos possa ser comparada. Os valores de FR foram calculados para a quantidade total de metal (níquel + paládio) e também para quantidade apenas de paládio, visando estudar possíveis efeitos sinérgicos entre os metais.

Os dados apresentados na Tabela 7 mostram que o catalisador $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2\text{-NiPd}_9\text{D}$ foi o mais ativo e as atividades obtidas considerando apenas o paládio não é

diretamente proporcional à quantidade de paládio nas diferentes proporções. Portanto, a decomposição simultânea dos complexos organometálicos não deve ter resultado em uma mistura apenas de NP monometálicas isoladas, mas sim em NP bimetalicas. Essa afirmação pode ser facilmente atribuída para as amostras $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2\text{-NiPdD}$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2\text{-NiPd}_9\text{D}$ que apresentaram tamanho similar ao $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2\text{-PdD}$. Embora as NP em $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2\text{-Ni}_9\text{PdD}$ apresentem praticamente o dobro do tamanho das NP dos outros catalisadores, a disposição das partículas é completamente diferente do níquel e do paládio monometálico o que sugere a formação de um sistema bimetalico. A existência de algumas poucas NP monometálicas nesses catalisadores de níquel-paládio não deve ser excluída, principalmente no caso do catalisador $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2\text{-NiPd}_9\text{D}$ onde é possível visualizar uma distribuição de tamanhos de NP bimodal.

A caracterização da distribuição dos sítios metálicos em cada NP bimetalica é difícil, mas algumas poucas informações podem ser fornecidas pela atividade catalítica. Provavelmente, ocorre a segregação de paládio para a superfície formando uma estrutura *core-shell* para a amostra $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2\text{-NiPdD}$. Com a segregação de paládio para a superfície, a atividade do catalisador (em $\text{mol}_{\text{cicloexeno}} \cdot \text{mol}_{\text{Pd}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$) de diâmetro semelhante deveria ser maior ou igual ao do $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2\text{-PdD}$ devido a economia de átomos, e é exatamente o que acontece para o $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2\text{-NiPdD}$ (comparar entradas 3 e 5 da Tabela 7). O catalisador mais ativo, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2\text{-NiPd}_9\text{D}$ poderia facilmente apresentar segregação de paládio na superfície, pois sua atividade em $\text{mol}_{\text{cicloexeno}} \cdot \text{mol}_{\text{Pd}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ é maior comparado ao $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2\text{-PdD}$, no entanto a atividade também é maior considerando a soma dos dois metais, o que sugere um efeito sinérgico.

Por outro lado, se houvesse segregação de níquel na superfície das NP os catalisadores bimetalicos não apresentariam atividade, assim como o catalisador monometálico de Ni.

Através dessas informações conclui-se que seja provável que tenham sido formadas nanoligas de níquel-paládio para as amostras $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2\text{-Ni}_9\text{PdD}$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2\text{-NiPd}_9\text{D}$. Como a comparação da composição entre os catalisadores foi feita apenas com relação a sua atividade catalítica, não se pode excluir a possibilidade da amostra $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2\text{-NiPdD}$ também ser um nanoliga com a atividade em função do paládio similar ao $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2\text{-PdD}$.

Tabela 7: Atividade catalítica dos catalisadores obtidos por decomposição dos precursores metálicos sobre o suporte magnético.

Entrada	Catalisador	FR* (Ni+Pd)	FR* (Pd)
1	$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2\text{-NiD}$	0	0
2	$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2\text{-Ni}_9\text{PdD}$	1459	13373
3	$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2\text{-NiPdD}$	11665	24337
4	$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2\text{-NiPd}_9\text{D}$	35901	40780
5	$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2\text{-PdD}$	24536	24536

* FR expresso em mol de substrato por mol de metal por hora.
Condições: $20000 \text{ mol}_{\text{substrato}} \cdot \text{mol}_{\text{Ni+Pd}}^{-1}$, 6 bar de H_2 , 75 °C, 700 rpm.

A baixa atividade obtida para $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2\text{-Ni}_9\text{PdD}$ não deve ser vista como um resultado ruim. Catalisadores bimetálicos menos ativos podem ser catalisadores interessantes, pois podem ser utilizados para reações de hidrogenação seletiva, como por exemplo, redução de uma ligação carbono-carbono tripla para uma ligação dupla.

Mesmo sendo observada a possibilidade de um efeito sinérgico relacionado à formação de liga entre níquel e paládio, a disposição desses metais na NP não foi bem caracterizada. Uma melhor caracterização e discussão serão mais bem exploradas na próxima seção.

4.3.2.2. *Impregnação de nanopartículas coloidais de níquel-paládio no suporte magnético*

A pré-síntese de NP coloidais e posterior impregnação no suporte magnético foi uma metodologia explorada nesse trabalho com o objetivo principal de uma melhor caracterização dos sistemas bimetálicos obtidos por decomposição simultânea do Ni(COD)_2 e Pd_2dba_3 . Com a síntese de NP coloidais é possível caracterizar o catalisador antes de sua impregnação no suporte, e por isso o uso de algumas técnicas de caracterização é facilitado.

O tamanho e forma das NP, condições de síntese (temperatura, pressão, precursor, estabilizante e solvente) e o tipo de suporte influenciam na atividade catalítica de uma NP. Assim, para estudar o efeito da composição de uma NP bimetálica na atividade catalítica o ideal seria encontrar uma condição de síntese em que são formadas partículas semelhantes (em forma e tamanho) independente da composição da NP. Optou-se por trabalhar com a hexadecilamina como agente estabilizante, pois desta forma, a atividade desses catalisadores coloidais também poderia ser discutida e comparada aos catalisadores preparados pela deposição direta do precursor organometálico no suporte magnético amino-funcionalizado. Alguns trabalhos anteriores realizados no grupo da Dra. Philippot, previamente chefiado pelo Dr. Bruno Chaudret, mostraram que a decomposição com gás H_2 tanto do precursor $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (Ramirez, Jansat *et al.*, 2004) quanto do Ni(COD)_2 (Cordente, Respaud *et al.*, 2001) formam partículas mais bem definidas quando são utilizados 10 equivalentes de hexadecilamina, no entanto nas condições normais de síntese utilizada pelo grupo (3 bar de H_2 e tetrahydrofurano como solvente) são formadas NP de paládio esféricas (temperatura ambiente) e de NP de níquel na forma de bastões (temperatura de 70 °C). Geralmente, na síntese de NP coloidais a partir de Ni(COD)_2 é necessário o uso de alta temperatura ou um tempo muito grande de

reação pois a decomposição deste precursor é muito lenta quando comparada à decomposição do $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$.

Considerando todas as informações provenientes de pesquisas anteriores, a síntese das NP bimetálicas coloidais proposta neste trabalho consistiu na decomposição dos precursores organometálicos de paládio e de níquel em presença de 10 equivalentes de hexadecilamina a 3 bar de H_2 e 110 °C em tolueno. O tolueno foi utilizado no lugar do tetraidrofurano para que fosse possível atingir uma temperatura mais alta para a reação, visto que a 70 °C são formados bastonetes de níquel. Além disso, o tetraidrofurano é um solvente que pode coordenar facilmente na superfície da NP e posteriormente influenciar na atividade catalítica. Com o uso de tolueno como solvente, também é possível comparar os resultados obtidos nessa seção com os resultados da seção 4.3.2.1.

Como resultado da variação nas condições de síntese, a maioria das NP bimetálicas, assim como as monometálicas de níquel e paládio, apresentaram forma esférica (Figura 30). As amostras foram intituladas como **NiC**, **Ni₉Pd₁C**, **NiPdC**, **NiPd₉C** e **PdC**, onde “C” refere-se à “coloidal”. As partículas Ni₉PdC se aproximaram mais do tamanho das NP de NiC, e as NP NiPd₉C se aproximaram mais do tamanho das NP de PdC, embora essas quatro amostra tenham diferença máxima de 1,2 nm de diâmetro entre si. Apenas para a amostra NiPdC, o diâmetro determinado foi consideravelmente menor que para as outras amostras. As amostras contendo mais paládio, NiPd₉C e PdC apresentaram algumas poucas NP de formato mais alongado.

Figura 30: Imagens de MET das NP coloidais (a) NiC; (b) Ni₉PdC; (c) NiPdC; (d) NiPd₉C; e (e) PdC e seus respectivos histogramas de distribuição de tamanho de NP (a'), (b'), (c'), (d') e (e').

A caracterização do tamanho por imagens de MET foi repetida para sínteses diferentes das NP coloidais PdC e de NiPd₉C para averiguar a reprodutibilidade da síntese. Os resultados obtidos indicam que a síntese é reprodutível no que se diz respeito ao diâmetro e à forma das NP (Figura 31).

Figura 31: Reprodutibilidade da síntese das NP coloidais. (a) PdC e (b) NiPd₉C e seus respectivos histogramas de distribuição de tamanho (a') e (b').

Como as análises de microscopia foram realizadas pelo menos um mês após a síntese das amostras e estas ficaram em contato com o ar, é possível que tenha ocorrido a formação de NiO e isto tenha influenciado no diâmetro determinado para as NP. O níquel é um metal com elevada propensão à oxidação, porém como já foi demonstrado na seção 4.2., NP de níquel suportadas que foram preparadas por decomposição do Ni(COD)₂ demonstraram ser mais resistentes a oxidação. No entanto, acredita-se que NP coloidais de níquel preparadas a

partir do mesmo precursor possam ter um comportamento diferente, especialmente se o suporte contribui para estabilização do Ni(0). Uma segunda síntese de NP coloidais de níquel com exposição da amostra ao ar por um dia indicou a presença de duas populações de diâmetro das NP (Figura 32). Esse comportamento mostra que é possível que as amostras que contém níquel oxidem com o tempo e o diâmetro determinado para as NP por MET não correspondam ao diâmetro real da NP livre de contato com oxigênio.

Figura 32: Imagem por MET de NiC após 1 dia de exposição ao ar.

Após a etapa de purificação das NP coloidais foi realizada a quantificação de metal no sólido resultante e os resultados são demonstrados na Tabela 8.

Tabela 8: Quantificação de níquel e de paládio presente nas amostras de NP coloidais.

Entrada	Catalisador	Ni (%)	Pd (%)	Ni:Pd (mol:mol)
1	NiC	4,75	-	0:1
2	Ni ₉ PdC	2,34	0,43	9,1:0,9
3	NiPdC	1,32	2,31	5,1:4,9
4	NiPd ₉ C	0,5	7,67	1,1:8,9
5^(a)	NiPd ₉ C	0,28	3,91	1,1:8,9
6	PdC	-	16,25	0:1
7^(b)	PdC	-	85	0:1

(a) Etapa de purificação como na entrada 4 desta tabela.

(b) Etapa de purificação sem banho de gelo.

Como o esperado, a proporção entre os dois metais ficou muito próxima do valor teórico, mas uma quantidade alta de hexadecilamina está presente no sólido final obtido. As NP estabilizadas por hexadecilamina são muito bem dispersas em muitos solventes orgânicos, o que prejudica a separação dessas NP do meio reacional. Portanto, foi necessária a precipitação das NP através da adição de pentano gelado a uma solução concentrada de NP em banho de gelo. A solubilidade da hexadecilamina diminui com diminuição da temperatura e, por isso, apenas uma parte da hexadecilamina livre é removida. A etapa de purificação não é um processo reprodutível e amostras com diferentes quantidades de estabilizante foram obtidas mesmo quando o processo de purificação foi realizado de forma similar (entrada 4 e 5 da Tabela 8). A fim de remover o máximo de hexadecilamina tentou-se precipitar as NP apenas com pentano gelado na ausência de um banho de gelo (entrada 7 da Tabela 8). Embora uma quantidade maior de hexadecilamina tenha sido removida, grande parte das NP coloidais foi perdida no processo, portanto um banho de gelo deve ser utilizado na etapa de purificação.

A caracterização de NP bimetálicas não é fácil, principalmente de níquel e paládio. Devido à alta energia coesiva do níquel e a baixa energia de superfície do paládio, o paládio tende a segregar na superfície de uma liga *bulk* de níquel-paládio. Quando se trata de nanoligas esses fatores juntamente com o pequeno tamanho de partícula favorecem a formação de estruturas do tipo *core-shell* com níquel no centro e paládio na superfície (Ferrando, Jellinek *et al.*, 2008). Quando é feita uma co-redução dos íons Pd(II) e Ni(II) a tendência é formar uma estrutura *core-shell* oposta, pois como o paládio é um metal nobre ele reduz mais facilmente que o níquel e portanto o paládio se torna o centro da estrutura *core-shell* (Son, Jang *et al.*, 2004), o que não é interessante para catálise pois o níquel é menos ativo. Até a finalização deste trabalho, não foi descrita na literatura a síntese de NP bimetálicas de níquel-paládio utilizando a decomposição simultânea de precursores organometálicos. Embora a decomposição do Pd₂ (dba)₃ ocorra mais rápido que a do Ni(COD)₂ quando eles estão em soluções isoladas, com a mistura dos dois precursores, o próprio precursor de paládio pode ajudar na hidrogenação dos ligantes do Ni(COD)₂. Desta forma, a liberação dos centros metálicos de níquel e de paládio pode acontecer quase que simultaneamente favorecendo a formação de uma nanoliga e não uma estrutura do tipo *core-shell*. Outra característica importante do uso de precursores organometálicos para síntese de NP níquel-paládio que pode justificar a formação de liga é que a decomposição do complexo organometálico é feita por H₂. No caso do níquel e do paládio, ambos são metais com afinidade por hidrogênio. Geralmente quando uma NP bimetálica é submetida, com temperatura, a uma atmosfera de um gás como H₂, CO ou O₂, o metal com mais afinidade pelo determinado gás tende a ir para superfície formando uma estrutura do tipo *core-shell* (Jiang e Xu, 2011). Se os dois metais possuem afinidade pelo mesmo gás, então a formação de uma estrutura *core-shell* pode ser um pouco mais dificultada. Técnicas de HRTEM, XRD e

SQUID foram exploradas para identificar a distribuição dos sítios metálicos nas NP bimetálicas de níquel-paládio.

As distâncias interplanares identificadas através da transformada de Fourier da imagem de alta resolução mostrada na Figura 33 (a) caracterizaram as NP NiC como níquel metálico em um sistema cúbico. Esse resultado não descarta a formação de NiO, como já discutido na seção 4.2. Se a oxidação ocorre superficialmente, grande parte da NP é formada por Ni(0) que pode ser caracterizado através das distâncias interplanares obtidas. O paládio também foi caracterizado como Pd(0) em um sistema cúbico.

Nas amostras bimetálicas Ni₉PdC e NiPdC e NiPd₉C; Figura 33 (b), (c) e (d); as distâncias interplanares são valores intermediários, mas muito próximos ao Pd(0) e ao Ni(0). Assim tanto pode ter ocorrido a segregação de paládio e de níquel na forma de estruturas core-shell quanto a formação de nanoligas. Os valores teóricos das distâncias interplanares e os respectivos planos são demonstrados na Tabela 9.

Figura 33: Imagem por MEAR das NP bimetálicas coloidais (a) NiC, (b) Ni₉PdC, (c) NiPdC, (d) NiPd₃C e (e) PdC e as respectivas distâncias interplanares obtidas por transformada de Fourier (a'), (b'), (c'), (d'), (e'). As imagens da transformada de Fourier não estão em escala.

Tabela 9: Valores das distâncias interplanares de Ni (0), Pd(0) e dos óxidos de níquel e paládio.

Material	Ficha cristalográfica	Sistema	$d^{(a)} - (hkl)$
Ni(0)	JCPDS#011258	Cúbico	2,0344 Å – (1 1 1) 1,7619 Å – (2 0 0)
Pd(0)	JCPDS#870643	Cúbico	2,2562 Å – (1 1 1) 1,9540 Å – (2 0 0)
NiO	JCPDS#040835	Cúbico	2,4100 Å – (1 1 1) 2,0880 Å – (2 0 0) 1,4760 Å – (2 2 0)
PdO	JCPDS#461211	Cúbico	3,2600 Å – (1 1 1) 2,8200 Å – (2 0 0) 1,9900 Å – (2 2 0) 1,6300 Å – (2 2 2)

(a) Distâncias interplanares nos sinais mais intensos.

As análises de DRX foram feitas para amostras armazenadas ao ar e para amostras armazenadas em argônio. No preparo da amostra para análise de DRX realizada em atmosfera inerte foi necessário o uso de um capilar que foi posteriormente selado. A quantidade de amostra no capilar compreendia menos de 5 mg e como a porcentagem de metal nas amostras é pequena a análise ficou comprometida. Os sinais obtidos para a DRX em atmosfera de argônio foram muito fracos ou ausentes (no caso da amostra NiC, Ni₉PdC e NiPdC) e, assim esses resultados não serão discutidos neste trabalho.

No difratograma (Figura 34) da amostra PdC exposta ao ar foram identificadas as difrações de Bragg em $2\theta = 39,9^\circ$ e $46,4^\circ$ atribuídas aos planos hkl (1 1 1) e (2 0 0) de Pd(0) em sistema cúbico. Nos difratogramas das amostras NiC, Ni₉PdC e NiPdC exposta ao ar foram identificadas as difrações de Bragg correspondentes à oxidação do Ni(0), embora seja possível identificar também a presença das difrações de Bragg em $2\theta = 43,9^\circ$ e $51,8^\circ$ dos

planos hkl (1 0 0) e (2 0 0) do Ni(0). No trabalho reportado por Wu e colaboradores, por meios de um difratograma de nanoligas não oxidadas de níquel-paládio foi observada uma tendência de deslocamento do plano (2 0 0) de Pd(0) para valores maiores de 2θ (Wu, Wang *et al.*, 2011). Neste trabalho, devido à oxidação da amostra, a análise foi comprometida. Como as amostras bimetálicas Ni₉PdC e NiPdC estão oxidadas, acredita-se que ocorra a segregação de níquel nessas amostras.

Figura 34: DRX das NP coloidais de níquel-paládio expostas ao ar. (□) Pd(0), (○) Ni(0) e (*) NiO ou Ni(OH)₂.

As medidas de magnetização em função do campo aplicado foram realizadas para as amostras contendo níquel a -271 °C (Figura 35). As magnetizações de saturação (M_s) obtidas para as amostras NiC, Ni₉PdC, NiPdC e NiPd₉C foram 51, 32, 30 e 10,8 emu.g⁻¹ respectivamente. Os valores observados estão na faixa de valores das magnetizações de saturação obtidas na literatura para ligas de níquel e paládio em proporções próximas (Tabela 10). Ao se utilizar amina como estabilizante praticamente não há influência da coordenação

do ligante nas medidas magnéticas e por isso a M_s corresponde a valores próximos ao níquel *bulk* (Cordente, Respaud *et al.*, 2001).

Figura 35: Curvas de histerese a -271 °C das NP coloidais NiC, Ni₉PdC, NiPdC, NiPd₉C.

Os resultados obtidos neste trabalho para os sistemas Ni₉Pd, NiPd e NiPd₉ não puderam ser diretamente comparado aos resultados da literatura devido a diferença das proporções de metais nas ligas e da temperatura de análise. Em baixas temperaturas, no entanto, o valor da magnetização de saturação não varia muito e os resultados apresentados na Tabela 10, adquiridos em temperaturas próximas a -271 °C são os mais comparáveis com os valores obtidos neste trabalho. Devido a semelhança dos valores de M_s de ligas bulk de níquel-paládio encontrados na literatura, com os valores de M_s obtidos para as amostras NiPdC e NiPd₉C, há um forte indício de formação de ligas.

Tabela 10: Valores da literatura de magnetização de saturação para amostras de níquel e níquel-paládio.

Ni:Pd	Característica	Temperatura (°C)	M_s (emu.g ⁻¹)	Referência
1:0	<i>bulk</i>	-273	57,5	(Cullity e Graham, 2009)
1:0	NP	-268	53,7	(Chen, Peng <i>et al.</i> , 2007)
1:0	NP	-271	~56	(Cordente, Respaud <i>et al.</i> , 2001)
6:4	<i>bulk</i>	t.a.	34,6	(Tavares, Pardal <i>et al.</i> , 2004)
5,1:4,9	<i>bulk</i>	-253	37	(Fischer, Herr <i>et al.</i> , 1968)
7:3	NP	t.a.	41,3	(Ai, Yao <i>et al.</i> , 2010)
9,2:0,8	<i>bulk</i>	- 253	53	(Fischer, Herr <i>et al.</i> , 1968)
1:9	<i>bulk</i>	< -271	13,4	(Chouteau, Fourneau.R <i>et al.</i> , 1968)
1,1:8,9	<i>bulk</i>	-271,5	14, 5	(Crangle e Scott, 1965)

O paládio apresenta um momento magnético gigante quando em presença de um metal de transição ferromagnético, e isso pôde ser visto por Nunomura e colaboradores com o aumento da M_s dos sistemas contendo acima de 8% de níquel com relação ao paládio. (Nunomura, Hori *et al.*, 1998). Esse aumento da M_s foi observado também nos resultados demonstrados neste trabalho, quando o aumento de 11% para 51% de níquel com relação ao paládio, causou um aumento de quase 200 % do valor de M_s .

Um mapeamento químico por MEVT-EDS seria a técnica mais adequada para caracterizar a disposição do níquel e do paládio nas amostras Ni₉PdC, NiPdC, NiPd₉C, mas devido a grande quantidade de hexadecilamina, mesmo após a etapa de purificação, a análise foi totalmente comprometida devido à formação de carbono pelo feixe de elétrons incidente na amostra. Na tentativa de realizar o mapeamento químico, foi observado na imagem obtida pela técnica HAADF para a amostra NiPdC que, na verdade, a amostra apresenta mais uma população de NP de diâmetro ≤ 1 nm que não pode ser visualizada pelo microscópio eletrônico de transmissão convencional. As NP coloidais das outras composições não foram caracterizadas por HAADF e, portanto, não há informações conclusivas sobre a existência de mais de uma população de NP para essas amostras. Já que todas as NP coloidais foram sintetizadas em condições semelhantes é bastante plausível que esse comportamento se repita para as outras amostras.

Na continuidade dos experimentos, as NP coloidais caracterizadas foram impregnadas no sólido magnético funcionalizado com amina para serem utilizadas como catalisadores magneticamente recuperáveis. Observou-se visualmente que as NP de paládio impregnavam melhor no sólido amino-funcionalizado do que no sólido sem funcionalização. Na Figura 37 é apresentada uma fotografia contendo as duas soluções sobrenadantes isoladas após remoção do sólido magnético em cada caso. Na análise de MET da solução após impregnação com o suporte não funcionalizado, observou-se NP de paládio e de suporte (Figura 37 (a')). Já a solução após a impregnação no sólido amino-funcionalizado apresentou, em poucas regiões, a presença de poucas NP metálicas livres (Figura 37 (b')) e em uma única região do porta-amostra foi possível visualizar algumas NP de suporte.

Figura 36: Imagem obtida por HAADF das NP coloidais NiPdC.

Figura 37: Soluções obtidas após duas horas de impregnação das NP coloidais no sólido magnético (a) não funcionalizado e (b) funcionalizado com grupos amina, e as respectivas imagens de MET das soluções (a') e (b').

Após a impregnação das NP coloidais no suporte foi averiguado se o ligante hexadecilamina estava ainda presente no sólido final, pois um excesso desse ligante poder ter influência na atividade catalítica das NP. A solução obtida após a impregnação da amostra PdC no suporte amino-funcionalizado foi seca e a massa resultante de hexadecilamina presente na solução foi determinada como sendo 74,5 mg. Teoricamente, caso nenhuma molécula de hexadecilamina ficasse impregnada no sólido e coordenada na superfície da NP,

a massa de hexadecilamina esperada seria de 73,3 mg, portanto muito próxima do valor encontrado. O sólido magnético contendo as NP de paládio foi também caracterizado por análise elementar. Os valores das quantidades de carbono, hidrogênio e nitrogênio no sólido após a impregnação de PdC (3,02% de C; 0,81% de H; e 0,58% de N) são muito próximos aos encontrados para o suporte $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2$ antes da impregnação (3,99% de C; 1,12% de H; e 0,93% de N) confirmando que grande parte do ligante é removido nas etapas de lavagem.

O uso de uma técnica simples como a espectroscopia no infravermelho, para confirmar a interação dos grupos amina provenientes da hexadecilamina com a superfície da NP é prejudicado pelo fato do suporte, que é composto por óxido de ferro e sílica, apresentar bandas intensas em várias regiões do espectro. O uso da técnica de ressonância magnética nuclear também é impedido pela presença de óxido de ferro na amostra.

A impregnação das outras NP coloidais (NP bimetálicas e monometálica de níquel) não foi efetiva, mesmo com o suporte funcionalizado, sendo observada visualmente uma quantidade grande de NP coloidais na solução após a impregnação. O tempo de impregnação foi aumentado de duas para 72 horas, mas mesmo assim a solução continuou com a mesma coloração escura indicando a presença de NP em solução (Figura 38). Mesmo que todo o metal presente em solução não tenha sido impregnado o tempo de impregnação foi fixado em 2 horas. O suporte amino-funcionalizado foi utilizado não só pela melhor impregnação das NP de paládio, mas também para facilitar a comparação da atividade catalítica com os catalisadores preparados por decomposição direta no suporte.

Figura 38: Solução antes (a) e após (b) impregnação das NP coloidais NiC em $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2$ durante 72 horas.

Os catalisadores preparados pela impregnação das NP coloidais no suporte foram intitulados como $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2\text{-NiI}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2\text{-Ni}_9\text{PdI}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2\text{-NiPdI}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2\text{-NiPd}_9\text{I}$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2\text{-PdI}$, onde “I” refere-se à impregnação. As imagens obtidas por microscopia mostram que as NP estão bem dispersas no suporte (Figura 39).

Figura 39: Imagens obtidas por MET para os catalisadores (a) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2\text{-NiI}$, (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2\text{-Ni}_9\text{PdI}$, (c) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2\text{-NiPdI}$, (d) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2\text{-NiPd}_9\text{I}$, (e) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2\text{-PdI}$.

A quantidade do metal determinada para cada amostra (Tabela 11) mostra que a proporção entre níquel e paládio foi mantida após a impregnação, no entanto a quantidade de metal impregnada é bem menor do que quando a decomposição dos complexos organometálicos é feita diretamente sobre o suporte.

Tabela 11: Quantificação de metal dos catalisadores coloidais suportados por impregnação de NP coloidais.

Catalisador	Ni (%)	Pd (%)	Ni:Pd (mol:mol)
Fe₃O₄@SiO₂C₃H₆NH₂-NiI	0,64	-	1:0
Fe₃O₄@SiO₂C₃H₆NH₂-Ni₉PdI	0,36	0,05	9,3:0,7
Fe₃O₄@SiO₂C₃H₆NH₂-NiPdI	0,43	0,63	5,1:4,9
Fe₃O₄@SiO₂C₃H₆NH₂-NiPd₉I	0,05	0,68	1,1:8,9
Fe₃O₄@SiO₂C₃H₆NH₂PdI	-	0,8	0:1

Assim como na impregnação das NP PdC no suporte Fe₃O₄@SiO₂C₃H₆NH₂, grande parte da hexadecilamina foi removida nas etapas de lavagem para todos os catalisadores. O aumento da quantidade de hidrogênio para os catalisadores Fe₃O₄@SiO₂C₃H₆NH₂Ni₉Pd e Fe₃O₄@SiO₂C₃H₆NH₂NiPd₉ pode ser explicado pela absorção de umidade do ar, visto que para esses materiais a análise foi feita depois de armazenados por um tempo ao ar, diferentemente dos outros catalisadores que foram enviados para análise no mesmo dia em que foram sintetizados.

Tabela 12: Análise elementar dos catalisadores de níquel-paládio obtidos por impregnação de NP coloidais.

Catalisador	C (%)	H (%)	N (%)
Fe₃O₄@SiO₂C₃H₆NH₂-NiI	4,53	0,97	0,93
Fe₃O₄@SiO₂C₃H₆NH₂-Ni₉PdI	2,94	1,64	0,77
Fe₃O₄@SiO₂C₃H₆NH₂-NiPdI	3,83	0,96	0,96
Fe₃O₄@SiO₂C₃H₆NH₂-NiPd₉I	3,35	1,62	0,96
Fe₃O₄@SiO₂C₃H₆NH₂	3,02	0,81	0,58

Aproveitando-se da fácil remoção do excesso da hexadecilamina pela impregnação das NP coloidais no suporte $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2$, fez-se uso da técnica de mapeamento químico por MEVT-EDS para caracterizar a disposição dos sítios metálicos de paládio e de níquel nas NP bimetálicas (Figura 40).

O catalisador $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2\text{Ni}_9\text{PdI}$ não pôde ser caracterizado por MEVT-EDS devido à intensidade fraca dos sinais de Pd na análise de EDS. De acordo com os resultados obtidos para $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2\text{NiPdI}$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2\text{NiPd}_9\text{I}$ ficou claro que o precursor $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ é decomposto primeiro que o $\text{Ni}(\text{COD})_2$ resultando em NP com o núcleo enriquecido em paládio. A distribuição de sítios metálicos das NP presentes no catalisador $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2\text{NiPdI}$ mostra que o níquel está segregado na superfície das NP. No catalisador $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2\text{NiPd}_9\text{I}$ a distribuição dos sítios metálicos se aproxima a distribuição em uma liga. Baseado nisso, torna-se possível que as NP níquel-paládio presente em $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2\text{Ni}_9\text{PdI}$ apresentem uma estrutura do tipo *core-shell* com paládio no núcleo com uma grossa camada de níquel (cerca de 90% dos átomos são de níquel).

Figura 40: Mapeamento químico por MEVT-EDS e perfil de distribuição dos metais. (a) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2\text{NiPdI}$ e (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2\text{NiPd}_9\text{I}$. O níquel está representado em vermelho e o paládio está representado em azul.

A análise da amostra NiPdC por HAADF (Figura 36) mostrou que NP de tamanho ≤ 1 nm estavam presentes na amostra. Essas NP menores também puderam ser observadas na amostra $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2\text{NiPdI}$ (Figura 41 (a)), mas devido à limitação da técnica pelo pequeno tamanho de partícula não foi possível caracterizar a distribuição dos sítios metálicos. NP menores não estavam presentes na amostra $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2\text{NiPd}_9\text{I}$ (Figura 41 (b)).

Figura 41: Imagem obtida por HAADF dos catalisadores: (a) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2\text{Ni}_9\text{PdI}$, (b)

Os catalisadores foram testados na hidrogenação do cicloexeno à razão de 20000 $\text{mol}_{\text{cicloexeno}} \cdot \text{mol}_{\text{Ni+Pd}}^{-1}$. Os valores de FR foram calculados para a quantidade total de metal (níquel + paládio) e também para quantidade apenas de paládio para averiguar possíveis efeitos sinérgicos entre os dois metais (Tabela 13).

Tabela 13: Atividade catalítica dos catalisadores obtidos por impregnação de NP coloidais obtidas a partir da decomposição dos precursores organometálicos.

Entrada	Catalisador	FR* (Ni+Pd)	FR* (Pd)
1	$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2\text{-NiI}$	0	0
2	$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2\text{-Ni}_9\text{PdI}$	0	0
3	$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2\text{-NiPdI}$	11717	26038
4	$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2\text{-NiPd}_9\text{I}$	47433	53919
5	$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2\text{-PdI}$	31364	31364

* FR expresso em mol de substrato por mol de metal por hora.
Condições: 20000 molsubstrato. $\text{mol}_{\text{Ni+Pd}}^{-1}$, 6 bar de H_2 , 75 °C, 700 rpm.

Assim como para os catalisadores preparado por decomposição direta dos complexos organometálicos sobre o suporte, o catalisador mais ativo foi o formado por sistemas bimetalicos com razão Ni: Pd por volta de 1:9 (Tabela 13, entrada 4).

Valcarcel e colaboradores mostraram que sistemas bulk bimetalicos contendo paládio, principalmente os sistemas $\text{Pd}_8\text{Ni}_{92}$ onde corre segregação de paládio na superfície, apresentam a capacidade de concentrar hidrogênio nas camadas de metal próximas da superfície, onde são formados os hidrogênios mais reativos com fácil acesso às olefinas para a reação ocorrer. Como resultado uma liga $\text{Pd}_8\text{Ni}_{92}$, se torna mais ativa em reações de hidrogenação que o paládio metálico (Valcarcel, Morfin *et al.*, 2009). No entanto, o mesmo comportamento não foi observado para NP de níquel-paládio de composição semelhante apresentado neste trabalho.

O $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2\text{-Ni}_9\text{PdI}$, assim como o respectivo catalisador monometálico de níquel, não apresentaram atividade catalítica na reação de hidrogenação do cicloexeno nas condições representadas na Tabela 13. Este resultado está coerente com o discutido anteriormente sobre a distribuição dos sítios metálicos na amostra $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2\text{-Ni}_9\text{PdI}$, onde é provável que ocorra a formação de uma estrutura do tipo *core*(Pd)-*shell*(Ni). Neste caso, não ocorre segregação de paládio na superfície das NP e a superfície da NP é formada principalmente por níquel.

4.4. Decomposição direta versus impregnação

As diferentes metodologias, desenvolvidas neste trabalho, de síntese de catalisadores de níquel e de níquel-paládio envolvendo precursores organometálicos resultaram em catalisadores muito ativos para reações de hidrogenação de duplas ligações C-C.

Os catalisadores monometálicos de níquel mostraram atividade catalítica muito sensível ao método de deposição das NP no suporte. Os catalisadores de níquel mais ativos foram aqueles formados pela deposição direta do precursor organometálico sobre o suporte em presença de gás hidrogênio, o que resultou na formação de nanoagregados de metal. O catalisador composto de NP bem definidas e dispersas de níquel preparado por impregnação de NP coloidais no suporte amino-funcionalizado foi muito pouco ativo comparado aos outros catalisadores de níquel suportados (entrada 1,2 e 3 da Tabela 14). O problema dessa comparação é que a % de metal em $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2\text{-NiI}$ é muito baixa e uma massa maior de catalisador foi utilizada, o que torna a comparação entre os catalisadores nas mesmas condições inválida. Como já discutido na seção 4.2., a presença de grupos amina na superfície do suporte não afeta a atividade catalítica do níquel e, portanto, acreditamos que os efeitos observados correspondem exclusivamente à dispersão do metal no suporte. A estabilização das NP por um suporte é importante, visto que a atividade catalítica da NP coloidal é praticamente nula comparada as NP suportadas (entrada 4, Tabela 14). Provavelmente a remoção do excesso de hexadecilamina quando as NP coloidais são suportadas propiciou uma maior atividade do catalisador. Em um procedimento reportado por Rinaldi e colaboradores, NP de Ni de tamanho semelhante às deste trabalho foram sintetizadas utilizando a decomposição térmica do acetato de níquel em difeniléter, em presença de trioctilamina como agente estabilizante, seguido de impregnação em SiO_2 e em carbono (Rinaldi, Porcari *et al.*, 2009). As NP propostas por Rinaldi não apresentaram atividade catalítica na hidrogenação do

cicloexeno. Devido à semelhança do grupo funcional estabilizante utilizado por Rinaldi com o utilizado neste trabalho, mesmo o catalisador $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2\text{-NiI}$ apresentando uma atividade pobre, pode-se inferir que o uso de um precursor organometálico pode trazer vantagens para o preparo de NP de níquel ativas para hidrogenação.

Tabela 14: Comparação de atividade dos catalisadores de níquel sintetizados neste trabalho.

Entrada	Catalisador	Característica	FR ^(a)
1	$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{Ni}$	Grandes agregados de NP de níquel no suporte	1111
2	$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2\text{-NiD}$	Pequenos agregados de NP de níquel no suporte	701
3	$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2\text{-NiI}$	NP bem dispersas no suporte	79
4 ^(b)	NiC	NP coloidais de níquel	-

(a) FR em $\text{mol}_{\text{cicloexeno}} \times \text{mol}_{\text{Ni}} \times \text{h}^{-1}$

(b) Conversão menor que 50% em 60 horas de reação.

Condições para hidrogenação do cicloexeno: $300 \text{ mol}_{\text{cicloexeno}} \times \text{mol}_{\text{Ni}}$, 75°C , 6 bar de H_2 .

A tendência da atividade catalítica dos catalisadores bimetálicos Ni, NiPd, NiPd₉ e Pd preparados por decomposição simultânea dos precursores organometálicos diretamente no suporte foi semelhante aos respectivos catalisadores preparados por impregnação de NP coloidais. Esse resultado mostra que os dois métodos provavelmente resultam em NP de distribuição de domínios metálicos semelhantes para essas composições, embora com diferenças de tamanho. Apenas a composição Ni₉Pd apresentou diferenças de atividade catalítica de acordo com o método, resultando nos valores de $\text{FR} = 0$ e $736 \text{ mol}_{\text{cicloexeno}}$.

$\text{mol}_{\text{Ni+Pd}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ obtidos para os catalisadores $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2\text{-Ni}_9\text{PdI}$ (NP ~ 6,1 nm) e $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2\text{-Ni}_9\text{PdD}$ (NP ~ 6,9 nm). Neste caso, é provável que NP bimetálicas de composição diferente tenham sido formadas propiciando uma exposição maior dos átomos de paládio na superfície da NP, ou então favorecendo a formação de uma liga, tornando assim o catalisador $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2\text{-Ni}_9\text{PdD}$ ativo. As NP em $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2\text{-Ni}_9\text{PdI}$ tendem a apresentar uma estrutura *core(Pd)-shell(Ni)* (discutido na seção 4.3.2.2.) e a atividade se torna semelhante ao do Ni monometálico.

A maior atividade observada para sistemas bimetalicos formados por NiPd_9 quando comparado ao sistema de paládio monometálico pode ser explicada por um novo arranjo geométrico dos átomos na liga. A modificação da energia de superfície pode ter favorecido a reação de hidrogenação (Knecht e Pacardo, 2010).

Os catalisadores mais ativos $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2\text{-NiPd}_9\text{I}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2\text{-NiPd}_9\text{D}$ foram reutilizados na hidrogenação do cicloexeno e suas atividades foram comparadas (Figura 42). O catalisador preparado pela decomposição dos precursores no suporte sem funcionalização, intitulado como **$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NiPd}_9\text{D}$** , também foi reutilizado na hidrogenação do cicloexeno. Como já foi discutido na seção 4.3.2.1., algumas NP permanecem fora do suporte $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$, o que é uma desvantagem para um catalisador utilizado em reações de fase líquida, pois pode ocorrer facilmente o lixiviamento de metal para a solução. Os catalisadores foram reutilizados cinco vezes sem perda de atividade catalítica. Após o último reuso a solução foi analisada por ICP OES e os resultados estão na Tabela 15.

Figura 42: Reutilização dos catalisadores bimetálicos mais ativos: $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NiPd}_9\text{D}$ (em preto), $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2\text{-NiPd}_9\text{D}$ (em cinza clara), $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2\text{-NiPd}_9\text{I}$ (em cinza escura)

Tabela 15: Lixiviação de metal após reuso dos catalisadores bimetálicos de composição NiPd_9 .

Catalisador	Pd(ppm)	Ni (ppm)
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NiPd}_9\text{D}$	<0,02	<0,01
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2\text{-NiPd}_9\text{D}$	<0,02	<0,01
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2\text{-NiPd}_9\text{I}$	<0,02	<0,01

O catalisador $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2\text{-NiPd}_9\text{D}$ é mais ativo que o $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NiPd}_9\text{D}$ porque as NP estão mais bem dispersas e estáveis no suporte, como já discutido na seção 4.3.2.1. Embora tenha sido observada a presença de NP não aderidas ao suporte nas imagens obtidas por MET, não houve lixiviação mensurável de metal para a solução e o $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NiPd}_9\text{D}$ pode ser reutilizado com boa atividade catalítica. Curiosamente a solução resultante do preparo do catalisador $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NiPd}_9\text{D}$, assim como para o catalisador $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2\text{-NiPd}_9\text{D}$, não apresentou lixiviação de metal (<0,02 ppm

de Pd e <0,01 ppm de Ni para ambos catalisadores). É provável que a presença de NP fora do suporte para amostras preparadas por deposição direta no suporte $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ está relacionada ao desprendimento das NP no solvente (etanol) de preparação da amostra para análise por MET. A análise por MET dos catalisadores após o reuso, representado na Figura 43, mostrou que não houve aglomeração das NP metálicas comparado ao catalisador inicial.

Figura 43: Imagens obtidas por MET dos catalisadores (a) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NiPd}_9\text{D}$, (b)

$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2\text{-NiPd}_9\text{D}$ e (c) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2\text{-NiPd}_9\text{I}$.

A atividade da NP coloidal NiPd_9C foi testada nas mesmas condições reacionais e resultou em uma $\text{FR} = 8178 \text{ mol}_{\text{cicloexeno}} \cdot \text{mol}_{\text{Ni+Pd}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, ou seja, a atividade foi quase 6 vezes menor que a atividade para a NP suportada. Neste caso, o excesso de hexadecilamina e a ausência da estabilização pelo suporte contribuíram para a baixa atividade observada para o catalisador NiPd_9C .

Quando a NP é sintetizada previamente e depois impregnada no suporte magnético funcionalizado é obtido o catalisador mais ativo dos sistemas estudados por decomposição simultânea de $\text{Ni}(\text{COD})_2$ e $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$. Esse resultado é interessante, pois seria esperado que o material preparado pela decomposição direta do precursor no suporte resultasse em um catalisador mais ativo, pois a superfície ativa da NP estaria livre de agentes estabilizantes.

O nitrogênio do grupo funcional amina presente na superfície do suporte apresenta uma densidade eletrônica maior do que o nitrogênio na hexadecilamina devido ao efeito indutivo da ligação Si-C. Como a superfície de NP metálica é considerada positiva devido à presença de átomos que estão com esfera de coordenação incompleta, os grupos amins no suporte interagem melhor do que os grupos amina do estabilizante coloidal. Assim pode ocorrer um fenômeno chamado *spill-over*, onde acontece uma troca de ligantes. O ligante da superfície do suporte interage com a superfície da NP metálica, enquanto por outro lado, a hexadecilamina é expulsa da superfície. Como resultado, a face da NP de metal que interage com a superfície do suporte garante a “fixação” da NP e, nas etapas de lavagem, o excesso de hexadecilamina presente nas faces reativas da NP é removida, permanecendo provavelmente apenas a camada do estabilizante que interagem diretamente com a superfície da NP.

A remoção total de um agente estabilizante da superfície de uma NP não é realizada em simples etapas de lavagem e muitas vezes exigem tratamentos mais agressivos como a calcinação ou refluxo em solvente. Sabe-se que em NP de paládio estabilizadas por uma monocamada de grupos amina, a reatividade é alta em presença de hidrogênio permitindo a fácil formação de hidretos na superfície (Moreno, Ibanez *et al.*, 2011). Como o $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2\text{-NiPd}_9\text{I}$ é composto por cerca de 90% de paládio, acredita-se que a presença de hexadecilamina na superfície não atrapalhe na atividade catalítica.

A queda de atividade observada do $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2\text{-NiPd}_9\text{D}$ com relação ao $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2\text{-NiPd}_9\text{I}$ é de cerca de 20%. As NP visualizadas no microscópio comum em $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2\text{-NiPd}_9\text{D}$ são quase metade do tamanho das NP em $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2\text{-NiPd}_9\text{I}$. Embora uma das grandes vantagens associadas à nanocatálise seja o aumento da atividade pelo ganho da área superficial, isto também não significa que quanto menor a NP, melhor seja a atividade. Dependendo do metal e do tipo de reação, a

energia de superfície das NP muito pequenas aumenta tanto que pode causar irreversibilidade do processo de quimissorção dos reagentes que acabam sendo um veneno para o catalisador.

Apesar de apresentar maior atividade catalítica, o método de síntese do catalisador $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2\text{-NiPd}_9\text{I}$ ainda precisa ser melhorado para evitar o desperdício de metal na etapa de impregnação. No método de decomposição direta no suporte, todo o metal adicionado está no suporte, portanto não há perdas de metal. Além disso, a quantidade de suporte necessária é menor devido à possibilidade de impregnação de uma quantidade maior de metal. O suporte, por ser um material nanoestruturado, não é sintetizado de forma simples.

5. CONCLUSÕES

A decomposição de precursores organometálicos mostrou-se adequada para sintetizar catalisadores de níquel muito ativos em reações de hidrogenação. Esses catalisadores de níquel ao serem armazenados na presença de ar são oxidados apenas em sua superfície, assim a reativação do catalisador pode ser realizada rapidamente em condições brandas. NiO é reduzido a Ni(0) em temperatura de 350 °C em atmosfera contendo gás H₂ para a ativação do níquel na indústria, enquanto a redução da fina camada de níquel oxidado observada nos catalisadores suportados preparados nesse trabalho ocorre à 75°C. O catalisador de níquel sintetizados por deposição direta do Ni(COD)₂ no suporte magnético foi mais ativos na hidrogenação do cicloexeno que qualquer outro catalisador utilizado na mesma reação reportado na literatura até o momento.

A decomposição simultânea dos complexos organometálicos de paládio e níquel tanto em presença do suporte magnético amino-funcionalizado quando em presença do estabilizante hexadecilamina resultaram em NP bimetálicas ativas em reações de hidrogenação. Embora em muitos trabalhos na literatura a síntese de NP de níquel-paládio tendem a formar estruturas do tipo *core*(Ni)-*shell*(Pd) devido a facilidade de segregação de paládio na superfície, os resultados obtidos neste trabalho sugerem que a diferença de reatividade do Pd₂(dba)₃ e Ni(COD)₂ em presença de hidrogênio resultaram em NP com níquel segregado na superfície na decomposição simultânea dos precursores.

A decomposição direta dos precursores organometálicos no suporte magnético não funcionalizado formou NP menos dispersas no suporte e com atividade menor e, embora nas

imagens de MET tenham sido observadas NP metálicas fora do suporte, não ocorreu lixiviamento de metal mensurável nos testes catalíticos.

A maior atividade catalítica considerando apenas a primeira reação de hidrogenação do cicloexeno foi obtida pelo catalisador preparado pela deposição galvânica de paládio sobre um catalisador pré-sintetizado de Ni(0) na proporção Ni:Pd 0,9925:0,0075. Para a síntese deste catalisador é necessário uma quantidade muito pequena de paládio o que é considerado uma grande vantagem relacionada ao segundo catalisador mais ativo deste trabalho que é composto de uma liga de proporção Ni:Pd 1:9.

A metodologia de síntese das NP coloidais e de impregnação destas no suporte magnético ainda precisa ser melhorada, visto que as NP são formadas por 2 populações de tamanho, sendo que uma delas não foi visualizada em microscópio convencional e, uma quantidade significativa de NP permaneceu em solução após a etapa de impregnação.

Os maiores problemas encontrados na realização deste trabalho envolveram o manuseio dos precursores organometálicos que são extremamente sensíveis ao ar e à umidade.

Por fim, os objetivos propostos neste trabalho foram alcançados com êxito. Devido a processos industriais bem estabelecidos para reações de hidrogenação de olefinas a busca por melhores catalisadores para este tipo de reação não é muito enfatizada atualmente. No entanto os novos sistemas proposto neste trabalho apresentam uma atividade diferenciada e puderam contribuir de forma positiva para a área. Além disso, esses novos sistemas já caracterizados para hidrogenação de ligações C=C podem ser explorados em inúmeras outras reações de interesse emergente.

6. PERSPECTIVAS

Os resultados obtidos neste trabalho são estimulantes principalmente na área de catálise por níquel. A atividade obtida para a reação de hidrogenação com o catalisador de níquel deste trabalho é superior aos da literatura e mesmo a de catalisadores comerciais. Portanto, seria interessante continuar esse trabalho através da decomposição direta do Ni(COD)_2 em outros suportes mais simples, e utilizar esses catalisadores em outras reações, como hidrogenação de outros grupos funcionais (por exemplo, grupos nitro, carbonila), acoplamento C-C e hidrogenações por transferência de hidrogênio.

Os sistemas bimetálicos, principalmente os coloidais, podem ser explorados em reações eletrocatalíticas ou com outras funções como sensores de gás, por exemplo.

A viabilidade industrial do uso de catalisadores sintetizados via precursores organometálicos ainda é questionável. A síntese de complexos organometálicos geralmente é muito complicada, faz uso de substâncias tóxicas e gera subprodutos indesejáveis. O manuseio de precursores organometálicos requer condições especiais, ausência de oxigênio e umidade, porém se através de complexos organometálicos podem ser produzidos catalisadores com atividade diferenciada que podem oferecer uma importante contribuição para a química fina de forma sustentável, justifica-se o emprego dessas substâncias e o desenvolvimento da síntese de complexos organometálicos via processos mais verdes deve ser estimulado.

7. REFERÊNCIAS

AHN, J. G.; HAI, H. T.; KIM, D. J.; PARK, J. S.; KIM, S. B. Direct synthesis of nickel powders from NiO slurry by hydrothermal hydrogen reduction process. *Hydrometallurgy*, v. 102, n. 1-4, p. 101-104, Apr 2010.

AI, F. R.; YAO, A. H.; HUANG, W. H.; WANG, D. P.; ZHANG, X. Synthesis of PVP-protected NiPd nanoalloys by modified polyol process and their magnetic properties. *Physica E-Low-Dimensional Systems & Nanostructures*, v. 42, n. 5, p. 1281-1286, Mar 2010.

ALONSO, F.; OSANTE, M.; YUS, M. Highly stereoselective semihydrogenation of alkynes promoted by nickel(0) nanoparticles. *Advanced Synthesis & Catalysis*, v. 348, n. 3, p. 305-308, 2006.

ALONSO, F.; RIENTE, P.; SIRVENT, J. A.; YUS, M. Nickel nanoparticles in hydrogen-transfer reductions: Characterisation and nature of the catalyst. *Applied Catalysis a-General*, v. 378, n. 1, p. 42-51, 2010.

ALONSO, F.; RIENTE, P.; YUS, M. Hydrogen-transfer reductive amination of aldehydes catalysed by nickel nanoparticles. *Synlett*, n. 9, p. 1289-1292, 2008.

ASTRUC, D. (Ed.) **Nanoparticles and catalysis**. Weinheim: Wiley-VCH Verlag, v.1ed. 2008.

ASTRUC, D.; LU, F.; ARANZAES, J. R. Nanoparticles as recyclable catalysts: The frontier between homogeneous and heterogeneous catalysis. *Angewandte Chemie-International Edition*, v. 44, n. 48, p. 7852-7872, 2005 2005.

AXET, M. R.; PHILIPPOT, K.; CHAUDRET, B.; CABIE, M.; GIORGIO, S.; HENRY, C. R. TEM and HRTEM Evidence for the Role of Ligands in the Formation of Shape-Controlled Platinum Nanoparticles. *Small*, v. 7, n. 2, p. 235-241, Jan 17 2011.

BARBARO, P.; DAL SANTO, V.; LIGUORI, F. Emerging strategies in sustainable fine-chemical synthesis: asymmetric catalysis by metal nanoparticles. *Dalton Transactions*, v. 39, n. 36, p. 8391-8402, 2010 2010.

BEDANTA, S.; KLEEMANN, W. Supermagnetism. *Journal of Physics D-Applied Physics*, v. 42, n. 1, 2009.

BELYKH, L. B.; TITOVA, Y. Y.; UMANETS, V. A.; ROKHIN, A. V.; SCHMIDT, F. K. The role of lithium tetrahydroaluminate in the formation of nanodimensional nickel hydrogenation catalysts. *Applied Catalysis a-General*, v. 401, n. 1-2, p. 65-72, Jul 15 2011.

BESSON, C.; FINNEY, E. E.; FINKE, R. G. A mechanism for transition-metal nanoparticle self-assembly. *Journal of the American Chemical Society*, v. 127, n. 22, p. 8179-8184, 2005a.

_____. Nanocluster nucleation, growth, and then agglomeration kinetic and mechanistic studies: A more general, four-step mechanism involving double autocatalysis. *Chemistry of Materials*, v. 17, n. 20, p. 4925-4938, 2005b.

BRATLIE, K. M.; LEE, H.; KOMVOPOULOS, K.; YANG, P.; SOMORJAI, G. A. Platinum nanoparticle shape effects on benzene hydrogenation selectivity. *Nano Letters*, v. 7, n. 10, p. 3097-3101, Oct 2007.

CAMPELO, J. M.; LUNA, D.; LUQUE, R.; MARINAS, J. M.; ROMERO, A. A. Sustainable Preparation of Supported Metal Nanoparticles and Their Applications in Catalysis. *Chemsuschem*, v. 2, n. 1, p. 18-45, 2009.

CARNEIRO, T. M. G.; DUPONT, J.; LUKE, M.; MATT, D. The Preparation Of Keim'S Ethylene Oligomerization Catalyst. An Introductory Experiment In Organometallic Chemistry. *Química Nova*, v. 11, p. 215-217, 1988.

CHAI, Y.; GUO, T.; JIN, C. M.; HAUFLER, R. E.; CHIBANTE, L. P. F.; FURE, J.; WANG, L. H.; ALFORD, J. M.; SMALLEY, R. E. FULLERENES WITH METALS INSIDE. *Journal of Physical Chemistry*, v. 95, n. 20, p. 7564-7568, Oct 3 1991.

CHAUDRET, B. Organometallic approach to nanoparticles synthesis and self-organization. *Comptes Rendus Physique*, v. 6, n. 1, p. 117-131, Jan-Feb 2005.

CHAUDRET, B.; PHILIPPOT, K. Organometallic nanoparticles of metals or metal oxides. *Oil & Gas Science and Technology-Revue D Ifp Energies Nouvelles*, v. 62, n. 6, p. 799-817, Nov-Dec 2007.

CHEN, R. Z.; WANG, Q. Q.; DU, Y.; XING, W. H.; XU, N. P. Effect of initial solution apparent pH on nano-sized nickel catalysts in p-nitrophenol hydrogenation. *Chemical Engineering Journal*, v. 145, n. 3, p. 371-376, 2009.

CHEN, Y.; PENG, D.-L.; LIN, D.; LUO, X. Preparation and magnetic properties of nickel nanoparticles via the thermal decomposition of nickel organometallic precursor in alkylamines. *Nanotechnology*, v. 18, n. 50, Dec 19 2007.

CHENG, W. C.; JUSKELIS, M. V.; SUAREZ, W. REDUCIBILITY OF METALS ON FLUID CRACKING CATALYST. *Applied Catalysis a-General*, v. 103, n. 1, p. 87-103, Sep 1993.

CHETTIBI, M.; BOUDJAHM, A.-G.; BETTAHAR, M. Synthesis of Ni/SiO₂ nanoparticles for catalytic benzene hydrogenation. *Transition Metal Chemistry*, v. 36, n. 2, p. 163-169, Mar 2011.

CHEUNG, N. W.; GRUNTHANER, F. J.; GRUNTHANER, P. J.; MAYER, J. W.; ULLRICH, B. M. METAL-SEMICONDUCTOR INTERFACIAL REACTIONS - NI-SI SYSTEM. *Journal of Vacuum Science & Technology*, v. 18, n. 3, p. 917-923, 1981.

CHORKENDORFF, I.; NIEMANTSVERDRIET, J. W. *Concepts os modern catalysis and kinetics*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 2003.

CHOUTEAU, G.; FOURNEAU, R.; GOBRECHT, K.; TOURNIER, R. SPECIFIC HEAT AND SUSCEPTIBILITY ENHANCEMENT IN DILUTE PD-NI ALLOYS. *Physical Review Letters*, v. 20, n. 5, p. 193-&, 1968 1968.

CIOLA, R. *Fundamentos da Catálise*. 1^a. ed. São Paulo: Editora Moderna LTDA, 1981.

CORDENTE, N.; RESPAUD, M.; SENOCQ, F.; CASANOVE, M. J.; AMIENS, C.; CHAUDRET, B. Synthesis and magnetic properties of nickel nanorods. *Nano Letters*, v. 1, n. 10, p. 565-568, 2001.

COSTA, N. J. S.; KWOHARA, P. K.; MONTEIRO, A. L.; COPPEL, Y.; PHILIPPOT, K.; ROSSI, L. M. A single-step procedure for the preparation of palladium nanoparticles and a phosphine-functionalized support as catalyst for Suzuki cross-coupling reactions. *Journal of Catalysis*, v. 276, n. 2, p. 382-389, 2010.

CRANGLE, J.; SCOTT, W. R. DILUTE FERROMAGNETIC ALLOYS. *Journal of Applied Physics*, v. 36, n. 3P2, p. 921-&, 1965 1965.

CREMER, P. S.; SU, X. C.; SHEN, Y. R.; SOMORJAI, G. A. Ethylene hydrogenation on Pt(111) monitored in situ at high pressures using sum frequency generation. *Journal of the American Chemical Society*, v. 118, n. 12, p. 2942-2949, Mar 27 1996.

CUENYA, B. R. Synthesis and catalytic properties of metal nanoparticles: Size, shape, support, composition, and oxidation state effects. *Thin Solid Films*, v. 518, n. 12, p. 3127-3150, Apr 2 2010.

CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. *Introduction to Magnetic Materials*. Second. ed.: John Wiley & Son, 2009.

DE ROGATIS, L.; CARGNELLO, M.; GOMBAC, V.; LORENZUT, B.; MONTINI, T.; FORNASIERO, P. Embedded Phases: A Way to Active and Stable Catalysts. *Chemsuschem*, v. 3, n. 1, p. 24-42, 2010.

DHAKSHINAMOORTHY, A.; PITCHUMANI, K. Clay entrapped nickel nanoparticles as efficient and recyclable catalysts for hydrogenation of olefins. *Tetrahedron Letters*, v. 49, n. 11, p. 1818-1823, 2008.

DOYLE, A. M.; SHAIKHUTDINOV, S. K.; JACKSON, S. D.; FREUND, H. J. Hydrogenation on metal surfaces: Why are nanoparticles more active than single crystals? *Angewandte Chemie-International Edition*, v. 42, n. 42, p. 5240-5243, 2003 2003.

DUPONT, J. *Química organometálica: elementos do bloco d*. Porto Alegre: Bookman, 2005.

ERIKSSON, S.; NYLEN, U.; ROJAS, S.; BOUTONNET, M. Preparation of catalysts from microemulsions and their applications in heterogeneous catalysis. *Applied Catalysis a-General*, v. 265, n. 2, p. 207-219, 2004.

ESPINOS, J. P.; GONZALEZELIPE, A. R.; CABALLERO, A.; GARCIA, J.; MUNUERA, G. THE STATE OF NICKEL IN NI/SIO₂ AND NI/TIO₂-CALCINED CATALYSTS. *Journal of Catalysis*, v. 136, n. 2, p. 415-422, Aug 1992.

FERRANDO, R.; JELLINEK, J.; JOHNSTON, R. L. Nanoalloys: From theory to applications of alloy clusters and nanoparticles. *Chemical Reviews*, v. 108, n. 3, p. 845-910, Mar 2008.

FINKE, R. G. Transition-Metal Nanoclusters: Solution-Phase Synthesis, Then Characterization and Mechanism of Formation, of Polyoxoanion- and Tretabutylammonium-Stabilized Nanoclusters. In: FELDEHEIM, D. L.; COLBY A. FOSS, J. (Ed.). *Metal Nanoparticles: Synthesis, Characterization and Applications*. New York: Marcel Dekker, 2002. Cap.2. p. 17.

FISCHER, G.; HERR, A.; MEYER, A. J. P. Magnetization and g Factor Measurements of NickelPalladium Alloys. *Journal of Applied Physics*, v. 39, 1968.

FLOQUET, N.; DUFOUR, L. C. STABILITY AND REACTIVITY OF (001)NIO AND (111)NIO - A RHEED-AES INVESTIGATION OF SI SURFACE SEGREGATION AND NI FORMATION BY GAS REDUCTION. *Surface Science*, v. 126, n. 1-3, p. 543-549, 1983.

GATES, B. C. *Catalytic Chemistry*. Singapore: John Wiley & Sons, 1992.

GONZALEZELIPE, A. R.; HOLGADO, J. P.; ALVAREZ, R.; MUNUERA, G. USE OF FACTOR-ANALYSIS AND XPS TO STUDY DEFECTIVE NICKEL-OXIDE. *Journal of Physical Chemistry*, v. 96, n. 7, p. 3080-3086, Apr 1992.

HAGEN, J. *Industrial catalysis: a practical approach*. Second. ed. Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 2006.

HEIZ, U.; LANDMAN, U. *Nanocatalysis*. Berlin: Springer 2007. (Nanoscience and Technology).

HORIUTI, I.; POLANYI, M. Exchange reactions of hydrogen on metallic catalysts. *Transactions of the Faraday Society*, v. 30, p. 1164-1172, 1934 1934.

IUPAC. *Acyclic Hydrocarbons*. Disponível em: <http://www.chem.qmul.ac.uk/iupac/class/hydro.html>. Acesso 25 de maio 2012.

JACINTO, M. J. *Desenvolvimento de catalisadores magneticamente recuperáveis para reações de hidrogenação em fase líquida*. (2010). 156 f. (Doutorado) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

JACINTO, M. J.; KIYOHARA, P. K.; MASUNAGA, S. H.; JARDIM, R. F.; ROSSI, L. M. Recoverable rhodium nanoparticles: Synthesis, characterization and catalytic performance in hydrogenation reactions. *Applied Catalysis a-General*, v. 338, n. 1-2, p. 52-57, 2008.

JIA, C.-J.; SCHUETH, F. Colloidal metal nanoparticles as a component of designed catalyst. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 13, n. 7, p. 2457-2487, 2011 2011.

JIANG, H.-L.; XU, Q. Recent progress in synergistic catalysis over heterometallic nanoparticles. *Journal of Materials Chemistry*, v. 21, n. 36, p. 13705-13725, 2011 2011.

KALBASI, R. J.; NOURBAKHSH, A. A.; BABAKNEZHAD, F. Synthesis and characterization of Ni nanoparticles-polyvinylamine/SBA-15 catalyst for simple reduction of aromatic nitro compounds. *Catalysis Communications*, v. 12, n. 11, p. 955-960, Jun 10 2011.

KALIDINDI, S. B.; JAGIRDAR, B. R. Nanocatalysis and Prospects of Green Chemistry. *Chemsuschem*, v. 5, n. 1, p. 65-75, 2012 2012.

KNECHT, M. R.; PACARDO, D. B. Employing high-resolution materials characterization to understand the effects of Pd nanoparticle structure on their activity as catalysts for olefin hydrogenation. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v. 397, n. 3, p. 1137-1155, Jun 2010.

KOLTYPIN, Y.; FERNANDEZ, A.; ROJAS, T. C.; CAMPORA, J.; PALMA, P.; PROZOROV, R.; GEDANKEN, A. Encapsulation of nickel nanoparticles in carbon obtained by the sonochemical decomposition of $\text{Ni}(\text{C}_8\text{H}_{12})_2$. *Chemistry of Materials*, v. 11, n. 5, p. 1331-1335, May 1999.

KOVALENKO, G. A.; RUDINA, N. A.; CHUENKO, T. V.; ERMAKOV, D. Y.; PERMINOVA, L. V. Synthesis of catalytic filamentous carbon by the pyrolysis of alkanes on alumina-silica foam supporting nickel nanoparticles. *Carbon*, v. 47, n. 2, p. 428-435, 2009.

KUBACKA, A.; IGLESIAS-JUEZ, A.; MARTINEZ-ARIAS, A.; DI MICHIEL, M.; NEWTON, M. A.; FERNANDEZ-GARCIA, M. Surface and Bulk Approach to Time-resolved Characterization of Heterogeneous Catalysts. *Chemcatchem*, v. 4, n. 6, p. 725-737, Jun 2012.

- L'VOV, B. V. Thermochemical approach to the mechanism and kinetics of NiO reduction with hydrogen. *Russian Journal of Applied Chemistry*, v. 83, n. 5, p. 778-786, May 2010.
- LARA, P.; RIVADA-WHEELAGHAN, O.; CONEJERO, S.; POTEAU, R.; PHILIPPOT, K.; CHAUDRET, B. Ruthenium Nanoparticles Stabilized by N-Heterocyclic Carbenes: Ligand Location and Influence on Reactivity. *Angewandte Chemie-International Edition*, v. 50, n. 50, p. 12080-12084, 2011 2011.
- LI, H.; YU, D. H.; HU, Y.; SUN, P.; XIA, J. J.; HUANG, H. Effect of preparation method on the structure and catalytic property of activated carbon supported nickel oxide catalysts. *Carbon*, v. 48, n. 15, p. 4547-4555, Dec 2010.
- LI, J. H.; WANG, C. C.; HUANG, C. J.; SUN, Y. F.; WENG, W. Z.; WAN, H. L. Mesoporous nickel oxides as effective catalysts for oxidative dehydrogenation of propane to propene. *Applied Catalysis a-General*, v. 382, n. 1, p. 99-105, Jun 2010.
- LI, Y.; LIU, Q.; SHEN, W. Morphology-dependent nanocatalysis: metal particles. *Dalton Transactions*, v. 40, n. 22, p. 5811-5826, 2011 2011.
- LIBUDA, J.; SCHALOW, T.; BRANDT, B.; LAURIN, M.; SCHAUERMANN, S. Model studies in heterogeneous catalysis at the microscopic level: from the structure and composition of surfaces to reaction kinetics. *Microchimica Acta*, v. 156, n. 1-2, p. 9-20, Nov 2006.
- LU, P.; TERANISHI, T.; ASAKURA, K.; MIYAKE, M.; TOSHIMA, N. Polymer-protected Ni/Pd bimetallic nano-clusters: Preparation, characterization and catalysis for hydrogenation of nitrobenzene. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 103, n. 44, p. 9673-9682, Nov 4 1999.

LU, P.; TOSHIMA, N. Catalysis of polymer-protected Ni/Pd bimetallic nano-clusters for hydrogenation of nitrobenzene derivatives. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, v. 73, n. 3, p. 751-758, 2000.

MAHATA, N.; CUNHA, A. F.; ORFAO, J. J. M.; FIGUEIREDO, J. L. Hydrogenation of nitrobenzene over nickel nanoparticles stabilized by filamentous carbon. *Applied Catalysis a-General*, v. 351, n. 2, p. 204-209, 2008.

_____. Hydrogenation of chloronitrobenzenes over filamentous carbon stabilized nickel nanoparticles. *Catalysis Communications*, v. 10, n. 8, p. 1203-1206, 2009.

MARTIN, G. A. A QUANTITATIVE APPROACH TO THE ENSEMBLE MODEL OF CATALYSIS BY METALS. *Catalysis Reviews-Science and Engineering*, v. 30, n. 4, p. 519-562, 1988 1988.

MASSARD, R.; UZIO, D.; THOMAZEAU, C.; PICHON, C.; ROUSSET, J. L.; BERTOLINI, J. C. Strained Pd overlayers on Ni nanoparticles supported on alumina and catalytic activity for buta-1,3-diene selective hydrogenation. *Journal of Catalysis*, v. 245, p. 133-143, 2007.

MCCREA, K. R.; SOMORJAI, G. A. SFG-surface vibrational spectroscopy studies of structure sensitivity and insensitivity in catalytic reactions: cyclohexene dehydrogenation and ethylene hydrogenation on Pt(111) and Pt(100) crystal surfaces. *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical*, v. 163, n. 1-2, p. 43-53, Dec 4 2000.

MIGOWSKI, P.; MACHADO, G.; TEXEIRA, S. R.; ALVES, M. C. M.; MORAIS, J.; TRAVERSE, A.; DUPONT, J. Synthesis and characterization of nickel nanoparticles dispersed in imidazolium ionic liquids. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 9, p. 4814-4821, 2007.

MILE, B.; STIRLING, D.; ZAMMITT, M. A.; LOVELL, A.; WEBB, M. THE LOCATION OF NICKEL-OXIDE AND NICKEL IN SILICA-SUPPORTED CATALYSTS - 2 FORMS OF NIO AND THE ASSIGNMENT OF TEMPERATURE-PROGRAMMED REDUCTION PROFILES. *Journal of Catalysis*, v. 114, n. 2, p. 217-229, Dec 1988.

MORENO, M.; IBANEZ, F. J.; JASINSKI, J. B.; ZAMBORINI, F. P. Hydrogen Reactivity of Palladium Nanoparticles Coated with Mixed Monolayers of Alkyl Thiols and Alkyl Amines for Sensing and Catalysis Applications. *Journal of the American Chemical Society*, v. 133, n. 12, p. 4389-4397, Mar 30 2011.

MOYA, S. F.; MARTINS, R. L.; SCHMAL, M. Monodispersed and nanostructured Ni/SiO₂ catalyst and its activity for non oxidative methane activation. *Applied Catalysis a-General*, v. 396, n. 1-2, p. 159-169, Apr 2011.

MURZIN, D. Y. Nanokinetics for nanocatalysis. *Catalysis Science & Technology*, v. 1, n. 3, p. 380-384, 2011 2011.

NAGAVENI, K.; GAYEN, A.; SUBBANNA, G. N.; HEGDE, M. S. Pd-coated Ni nanoparticles by the polyol method: an efficient hydrogenation catalyst. *Journal of Materials Chemistry*, v. 12, n. 10, p. 3147-3151, 2002.

NARAYANAN, R.; EL-SAYED, M. A. Some aspects of colloidal nanoparticle stability, catalytic activity, and recycling potential. *Topics in Catalysis*, v. 47, n. 1-2, p. 15-21, 2008.

NISHIMURA, S. *Handbook of heterogeneous catalytic hydrogenation for organic synthesis*. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2001.

NUNOMURA, N.; HORI, H.; TERANISHI, T.; MIYAKE, M.; YAMADA, S. Magnetic properties of nanoparticles in PdNi alloys. *Physics Letters A*, v. 249, n. 5â€“6, p. 524-530, 1998.

OLIVEIRA, R. D. L. *Nanocatalisadores de ouro: preparação, caracterização e desempenho catalítico*. (2009). Mestrado - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

OLIVEIRA, R. L.; ZANCHET, D.; KIYOHARA, P. K.; ROSSI, L. M. 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, Apr 2011.

OTT, L. S.; FINKE, R. G. Transition-metal nanocluster stabilization for catalysis: A critical review of ranking methods and putative stabilizers. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 251, n. 9-10, p. 1075-1100, May 2007.

PHILIPSE, A. P.; VANBRUGGEN, M. P. B.; PATHMAMANOCHARAN, C. MAGNETIC SILICA DISPERSIONS - PREPARATION AND STABILITY OF SURFACE-MODIFIED SILICA PARTICLES WITH A MAGNETIC CORE. *Langmuir*, v. 10, n. 1, p. 92-99, 1994.

POLSHETTIWAR, V.; BARUWATI, B.; VARMA, R. S. Nanoparticle-supported and magnetically recoverable nickel catalyst: a robust and economic hydrogenation and transfer hydrogenation protocol. *Green Chemistry*, v. 11, n. 1, p. 127-131, 2009.

POLSHETTIWAR, V.; LUQUE, R.; FIHRI, A.; ZHU, H.; BOUHRARA, M.; BASSETT, J.-M. Magnetically Recoverable Nanocatalysts. *Chemical Reviews*, v. 111, n. 5, p. 3036-3075, May 2011.

QU, L. L.; PRINS, R. Hydrogenation of cyclohexene over in situ fluorinated NiMoS catalysts supported on alumina and silica-alumina. *Journal of Catalysis*, v. 207, n. 2, p. 286-295, Apr 25 2002.

RAMIREZ, E.; JANSAT, S.; PHILIPPOT, K.; LECANTE, P.; GOMEZ, M.; MASDEU-BULTO, A. M.; CHAUDRET, B. Influence of organic ligands on the stabilization of palladium nanoparticles. *Journal of Organometallic Chemistry*, v. 689, n. 24, p. 4601-4610, Nov 29 2004.

RAO, C. N. R.; VIJAYAKRISHNAN, V.; KULKARNI, G. U.; RAJUMON, M. K. A COMPARATIVE-STUDY OF THE INTERACTION OF OXYGEN WITH CLUSTERS AND SINGLE-CRYSTAL SURFACES OF NICKEL. *Applied Surface Science*, v. 84, n. 3, p. 285-289, Mar 1995.

RICHARDSON, J. T.; TURK, B.; LEI, M.; FORSTER, K.; TWIGG, M. V. EFFECTS OF PROMOTER OXIDES ON THE REDUCTION OF NICKEL-OXIDE. *Applied Catalysis a-General*, v. 83, n. 1, p. 87-101, Apr 1992.

RINALDI, R.; PORCARI, A. D.; ROCHA, T. C. R.; CASSINELLI, W. H.; RIBEIRO, R. U.; BUENO, J. M. C.; ZANCHET, D. Construction of heterogeneous Ni catalysts from supports and colloidal nanoparticles - A challenging puzzle. *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical*, v. 301, n. 1-2, p. 11-17, 2009.

RIOUX, R. M.; HSU, B. B.; GRASS, M. E.; SONG, H.; SOMORJAI, G. A. Influence of Particle Size on Reaction Selectivity in Cyclohexene Hydrogenation and Dehydrogenation over Silica-Supported Monodisperse Pt Particles. *Catalysis Letters*, v. 126, n. 1-2, p. 10-19, Nov 2008.

ROMAN, A.; DELMON, B. PROMOTER AND CARRIER EFFECTS IN REDUCTION OF NIO-SIO₂. *Journal of Catalysis*, v. 30, n. 3, p. 333-342, 1973.

ROSSI, L. M.; NANGOI, I. M.; COSTA, N. J. S. Ligand-Assisted Preparation of Palladium Supported Nanoparticles: a Step toward Size Control. *Inorganic Chemistry*, v. 48, n. 11, p. 4640-4642, 2009.

ROSSI, L. M.; SILVA, F. P.; VONO, L. L. R.; KIYOHARA, P. K.; DUARTE, E. L.; ITRI, R.; LANDERS, R.; MACHADO, G. Superparamagnetic nanoparticle-supported palladium: a highly stable magnetically recoverable and reusable catalyst for hydrogenation reactions. *Green Chemistry*, v. 9, n. 4, p. 379-385, 2007.

ROTHENBERG, G. *Catalysis : Concepts and Green Applications*. Weinheim: Wiley-VCH, 2008.

RYLANDER, P. *Catalytic hydrogenation in organic synthesis*. San Diego: Academic Press, Inc., 1979.

SASTRY, M.; SWAMI, A.; MANDAL, S.; SELVAKANNAN, P. R. New approaches to the synthesis of anisotropic, core-shell and hollow metal nanostructures. *Journal of Materials Chemistry*, v. 15, n. 31, p. 3161-3174, 2005 2005.

SCHLOGL, R.; ABD HAMID, S. B. Nanocatalysis: Mature science revisited or something really new? *Angewandte Chemie-International Edition*, v. 43, n. 13, p. 1628-1637, Mar 19 2004.

SHYLES, S.; SCHUENEMANN, V.; THIEL, W. R. Magnetically Separable Nanocatalysts: Bridges between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis. *Angewandte Chemie-International Edition*, v. 49, n. 20, p. 3428-3459, 2010 2010.

SINFELT, J. H.; YATES, D. J. C.; CARTER, J. L. CATALYTIC HYDROGENOLYSIS AND DEHYDROGENATION OVER COPPER-NICKEL ALLOYS. *Journal of Catalysis*, v. 24, n. 2, p. 283-&, 1972 1972.

SINGLA, M. L.; NEGI, A.; MAHAJAN, V.; SINGH, K. C.; JAIN, D. V. S. Catalytic behavior of nickel nanoparticles stabilized by lower alkylammonium bromide in aqueous medium. *Applied Catalysis a-General*, v. 323, p. 51-57, 2007.

SOMORJAI, G. A.; BEAUMONT, S. K.; ALAYOGLU, S. Determination of Molecular Surface Structure, Composition, and Dynamics under Reaction Conditions at High Pressures and at the Solid-Liquid Interface. *Angewandte Chemie-International Edition*, v. 50, n. 43, p. 10116-10129, 2011 2011.

SOMORJAI, G. A.; FREI, H.; PARK, J. Y. Advancing the Frontiers in Nanocatalysis, Biointerfaces, and Renewable Energy Conversion by Innovations of Surface Techniques. *Journal of the American Chemical Society*, v. 131, n. 46, p. 16589-16605, Nov 25 2009.

SOMORJAI, G. A.; PARK, J. Y. Colloid Science of Metal Nanoparticle Catalysts in 2D and 3D Structures. Challenges of Nucleation, Growth, Composition, Particle Shape, Size Control and Their Influence on Activity and Selectivity. *Topics in Catalysis*, v. 49, n. 3-4, p. 126-135, Aug 2008.

SON, S. U.; JANG, Y.; PARK, J.; NA, H. B.; PARK, H. M.; YUN, H. J.; LEE, J.; HYEON, T. Designed synthesis of atom-economical Pd/Ni bimetallic nanoparticle-based catalysts for sonogashira coupling reactions. *Journal of the American Chemical Society*, v. 126, n. 16, p. 5026-5027, Apr 28 2004.

SORIANO, L.; PREDA, I.; GUTIERREZ, A.; PALACIN, S.; ABBATE, M.; VOLLMER, A. Surface effects in the Ni 2p x-ray photoemission spectra of NiO. *Physical Review B*, v. 75, n. 23, Jun 2007.

STOWELL, C. A.; KORGEL, B. A. Iridium nanocrystal synthesis and surface coating-dependent catalytic activity. *Nano Letters*, v. 5, n. 7, p. 1203-1207, Jul 2005.

SUN, Y. Watching nanoparticle kinetics in liquid. *Materials Today*, v. 15, n. 4, p. 140-147, Apr 2012.

TAVARES, S. S. M.; PARDAL, J. M.; GUROVA, T.; BERNARDO, J. R. R.; NETO, J. M. X-ray diffraction, scanning electron microscopy and magnetic characterization of hydrogenated Ni-Pd alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 384, n. 1-2, p. 152-156, Dec 14 2004.

TERANISHI, T.; MIYAKE, M. Novel synthesis of monodispersed Pd/Ni nanoparticles. *Chemistry of Materials*, v. 11, n. 12, p. 3414-+, Dec 1999.

TOSHIMA, N.; YONEZAWA, T. Bimetallic nanoparticles - novel materials for chemical and physical applications. *New Journal of Chemistry*, v. 22, n. 11, p. 1179-1201, Nov 1998.

TRI, T. M.; MASSARDIER, J.; GALLEZOT, P.; IMELIK, B. PT-MO BIMETALLIC CATALYSTS SUPPORTED ON Y-ZEOLITE .2. ACTIVITY AND SELECTIVITY IN N-BUTANE CONVERSION. *Journal of Catalysis*, v. 85, n. 1, p. 244-252, 1984 1984.

UMPIERRE, A. P.; DE JESUS, E.; DUPONT, J. Turnover Numbers and Soluble Metal Nanoparticles. *Chemcatchem*, v. 3, n. 9, p. 1413-1418, Sep 2011.

VALCARCEL, A.; MORFIN, F.; PICCOLO, L. Alkene hydrogenation on metal surfaces: Why and when are Pd overlayers more efficient catalysts than bulk Pd? *Journal of Catalysis*, v. 263, n. 2, p. 315-320, Apr 25 2009.

VAN SANTEN, R. A. Complementary Structure Sensitive and Insensitive Catalytic Relationships. *Accounts of Chemical Research*, v. 42, n. 1, p. 57-66, Jan 2009.

VONO, L. L. R. *Estudo da imobilização de fotossensibilizadores em nanomateriais magnéticos*. (2010). 117 f. Mestrado - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

WATZKY, M. A.; FINKE, R. G. Transition metal nanocluster formation kinetic and mechanistic studies. A new mechanism when hydrogen is the reductant: Slow, continuous nucleation and fast autocatalytic surface growth. *Journal of the American Chemical Society*, v. 119, n. 43, p. 10382-10400, 1997.

WU, Y.; WANG, D.; ZHAO, P.; NIU, Z.; PENG, Q.; LI, Y. Monodispersed Pd-Ni Nanoparticles: Composition Control Synthesis and Catalytic Properties in the Miyaura-Suzuki Reaction. *Inorganic Chemistry*, v. 50, n. 6, p. 2046-2048, Mar 21 2011.

WU, Z.; CHEN, J.; DI, Q.; ZHANG, M. Size-controlled synthesis of a supported Ni nanoparticle catalyst for selective hydrogenation of p-nitrophenol to p-aminophenol. *Catalysis Communications*, v. 18, p. 55-59, Feb 10 2012.

XIANG, X.; ZU, X. T.; ZHU, S.; WANG, L. M. Optical properties of metallic nanoparticles in Ni-ion-implanted alpha-Al₂O₃ single crystals. *Applied Physics Letters*, v. 84, n. 1, p. 52-54, Jan 5 2004.

XU, R.; XIE, T.; ZHAO, Y. G.; LI, Y. D. Quasi-homogeneous catalytic hydrogenation over monodisperse nickel and cobalt nanoparticles. *Nanotechnology*, v. 18, n. 5, 2007.

YAN, J.-M.; ZHANG, X.-B.; HAN, S.; SHIOYAMA, H.; XU, Q. Synthesis of Longtime Water/Air-Stable Ni Nanoparticles and Their High Catalytic Activity for Hydrolysis of Ammonia-Borane for Hydrogen Generation. *Inorganic Chemistry*, v. 48, n. 15, p. 7389-7393, Aug 3 2009.

YOO, J. S. Metal recovery and rejuvenation of metal-loaded spent catalysts. *Catalysis Today*, v. 44, n. 1-4, p. 27-46, Sep 30 1998.

YOON, T. J.; LEE, W.; OH, Y. S.; LEE, J. K. Magnetic nanoparticles as a catalyst vehicle for simple and easy recycling. *New Journal of Chemistry*, v. 27, n. 2, p. 227-229, 2003.

YUAN, P.-Q.; WANG, B.-Q.; MA, Y.-M.; HE, H.-M.; CHENG, Z.-M.; YUAN, W.-K. Hydrogenation of cyclohexene over Ru-Zn/Ru(0001) surface alloy: A first principles density functional study. *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical*, v. 301, n. 1-2, p. 140-145, Mar 18 2009.

ZHAO, H.; SONG, H.; CHOU, L. Nickel nanoparticles supported on MOF-5: Synthesis and catalytic hydrogenation properties. *Inorganic Chemistry Communications*, v. 15, p. 261-265, Jan 2012.

ZHU, Z.; GUO, X.; WU, S.; ZHANG, R.; WANG, J.; LI, L. Preparation of Nickel Nanoparticles in Spherical Polyelectrolyte Brush Nanoreactor and Their Catalytic Activity. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 50, n. 24, p. 13848-13853, Dec 21 2011.

8. ANEXOS

8.1. Súmula Curricular

1. Dados pessoais:

Nome: Natália de Jesus da Silva Costa

Local e data de nascimento: 21 de novembro de 1984, São Paulo, SP.

2. Formação

2004-2008 - Bacharel em química com atribuições tecnológicas pelo Instituto de Química da Universidade de São Paulo.

2008-2012 – Doutorado Direto pelo Instituto de Química da Universidade de São Paulo, sob orientação da Profa. Dra. Liane Marcia Rossi.

3. Histórico profissional

08/2008 – 09/2012

Doutoramento: Universidade de São Paulo- Instituto de Química

Projeto: Nanopartículas de níquel e níquel-paládio suportadas para catálise

Orientador(a): Liane Marcia Rossi.

Bolsa: CAPES

09/2011-03/2012

Estágio doutoral no exterior: Centre National de Recherche Scientifique – Laboratoire de Chimie de Coordination, Toulouse, França

Projeto: Novas estratégias para preparação de nanopartículas de metais nobres e aplicação em catálise.

Orientador(a): Karine Philippot

Bolsa: CAPES

08/2007 - 03/2008

Iniciação Científica: Universidade de São Paulo – Instituto de Química

Projeto: Nanopartículas de paládio para reações de hidrogenação

Orientador(a): Liane Marcia Rossi

Bolsa: FAPESP

08/2006 - 07/2007

Iniciação Científica: Universidade de São Paulo – Instituto de Química

Projeto: Atividade antifúngica de complexos de metais de transição

Orientador(a): Breno Pannia Espósito

Bolsa: FAPESP

02/2005 - 07/2006

Iniciação Científica: Universidade de São Paulo – Instituto de Química

Projeto: Atividade oxidativa de complexos metálicos em células tumorais

Orientador(a): Breno Pannia Espósito

Bolsa: CNPq

4. Publicações

Durante o doutorado:

1) Costa, N. J. S.; Jardim, R. F.; Masunaga, S. H.; Zanchet, D.; Landers, R.; Rossi, L. M. Direct Access to Oxidation-Resistant Nickel Catalysts through an Organometallic Precursor. ACS Catalysis, v.2, p.925 - 929, 2012.

2) Costa, N. J.S.; Kiyohara, P. K.; Monteiro, A. L.; Coppel, Y.; Philippot, K.; Rossi, L. M. A single-step procedure for the preparation of palladium nanoparticles and a phosphinefunctionalized support as catalyst for Suzuki cross-coupling reactions. Journal of Catalysis, v.276, p.382 - 389, 2010.

3) Rossi, L. M.; Nangoi, I. M.; Costa, N. J. S. Ligand-Assisted Preparation of Palladium Supported Nanoparticles: a Step toward Size Control. *Inorganic Chemistry*, v.48, p.4640 - 4642, 2009.

Outras publicações:

1) Costa, N. J. S., Bombardieri, C. R.; Kuribayashi, J. S.; Camargo, M. M.; Andrade, L. H.; Kagohara, E.; Esposito, B. P. Antimicrobial Activity of Ethylenediaminedisuccinate Metal Complexes. *Chemistry & Biodiversity*, v.5, p.2156 - 2159, 2008.

2) Costa, N. J. S.; Zyngier, S. B.; Bombardieri, C. R., Kuribayashi, J. S., Camargo, M. M, Esposito, B. P. Biological activity of metal-edds (ethylenediaminedisuccinate) complexes in K562 and PBMC cells. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v.19, p.123 - 130, 2008.