**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA**

Programa de Pós-Graduação em Química

FERNANDA PARRA DA SILVA

**Estudo da seletividade de catalisadores a
base de cobre e paládio em transformações
de hidrocarbonetos insaturados**

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

São Paulo

Data do Depósito na SPG:

09/12/2015

FERNANDA PARRA DA SILVA

Estudo da seletividade de catalisadores a base de cobre
e paládio em transformações de hidrocarbonetos
insaturados

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

Orientadora: Profa. Dra. Liane Marcia Rossi

São Paulo

2015

Ficha Catalográfica
Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

Silva, Fernanda Parra da
S586e Estudo da seletividade de catalisadores a base de cobre e paládio
em transformações de hidrocarbonetos insaturados / Fernanda Parra
da Silva. -- São Paulo, 2015.
224p.

Tese (doutorado) – Instituto de Química da Universidade de
São Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador: Rossi, Liane Marcia

1. Catálise : Química inorgânica 2. Cobre 3. Hidrogenação
4. Paládio 5. Nanopartículas 6. Separação magnética I. T. II.
Rossi, Liane Marcia, orientador.

546.121 CDD

A meu pai, que tão repentinamente me deixou e brilha hoje junto às estrelas do céu.

AGRADECIMENTOS

À minha mãe e meu pai (*in memorian*) pelo apoio, dedicação e carinho.

À minha irmã, Roberta, pelas grandes e necessárias horas de descontração e por ser minha companheira para a vida, sempre disposta a uma simples ida ao mercado ou para atravessar o Brasil e o mundo comigo.

À Profª Drª. Liane Marcia Rossi pela oportunidade em seu laboratório e por todos esses anos de orientação, desde a iniciação científica até o doutorado.

Aos valiosos amigos que coletei ao longo destes anos de laboratório, agradeço pelas boas risadas, e pelo apoio durante todo o curso.

Ao Marco, por tantas coisas. Marco, whenever, wherever, we're meant to be together...I'll be there and you'll be near and that's the deal my dear!

À Taty, essa pessoa maravilhosamente louca que não deixa de me surpreender. Querida, você é para sempre! Juntas, ainda colocaremos fogo no mundo!

Ao Rubens, meu parceiro desde a graduação. Companheiro de estudo, bandejões, cafés e espero que de trabalho em um futuro próximo. Rubens, como eu sempre digo para você, o bom é que precisamos de muito pouco para nos divertirmos!

Ao Tiago Rosa, a pessoa mais zen e despreocupada que eu conheço. Meu amigo de jogos, de filmes de terror, de viagens pelo google maps e de outback! Ainda tiraremos essas viagens da tela do computador!

Ao Jhonatan, por seus desfiles e entradas triunfantes pelo laboratório. Jhon Jhon lamento ter passado tão pouco tempo ao seu lado no laboratório, mas meu carinho por você não precisa de tempo para existir!

Ao Tiago Artur. Murango, obrigada pelas boas risadas!

Ao Jean e Balto, pelas mentiras, trambicagens e pelos ótimos churrascos e risadas sempre garantidas. Ainda nos divertiremos muito juntos, seja em terras paulistas ou em terras piauienses!

Ao professor Renato Gonçalves, do Instituto de Física da USP São Carlos, e ao Dr Érico Teixeira Neto, do Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano LNLS), pelos tratamentos de XAS e XRD e microscopias eletrônicas de transmissão, respectivamente.

Ao LNLS pelas análises de MET, XAS e XPS.

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

Ao CNPq e à CAPES pela bolsa de doutorado.

Ninguém ignora tudo.
Ninguém sabe tudo.
Todos nós sabemos alguma coisa.
Todos nós ignoramos alguma coisa.
Por isso aprendemos sempre.

Paulo Freire

RESUMO

Silva, F.P. **Estudo da seletividade de catalisadores a base de cobre e paládio em transformações de hidrocarbonetos insaturados**. 2015. 224p. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Compreender a correlação entre as características de um catalisador particular e seu desempenho catalítico tem sido um dos principais objetos da pesquisa em catálise heterogênea a fim de usar esse conhecimento para o desenho racional de catalisadores mais ativos, seletivos e estáveis. A seletividade é um dos fatores mais importantes a ser controlado pelo desenho de catalisadores, podendo ser alcançada de diversas maneiras, levando-se em consideração mudanças do tipo estrutural, química, eletrônica, de composição, de cinética e de energia. O trabalho descrito nessa tese de doutorado compreende a síntese e caracterização de catalisadores compostos de nanopartículas de óxido de cobre, paládio e cobre-paládio e seu estudo em reações de hidrogenação e oxidação seletivas de hidrocarbonetos insaturados. Os catalisadores foram preparados através da deposição de nanopartículas dos metais cataliticamente ativos sobre suportes magneticamente recuperáveis compostos de nanopartículas de magnetita revestidas por sílica com superfícies funcionalizada com diferentes grupos orgânicos. A natureza magnética do suporte permitiu a fácil separação do catalisador do meio reacional pela simples aproximação de um ímã na parede do reator. O catalisador pôde ser completamente separado da fase líquida, fazendo com que a utilização de outros métodos de separação como filtração e centrifugação, comumente utilizados em sistemas heterogêneos líquidos, fossem completamente dispensados. Os catalisadores foram inicialmente testados em reações de hidrogenação de alquenos e alquinos. As reações de hidrogenação foram realizadas utilizando hidrogênio molecular como agente redutor, dispensando a utilização de agentes redutores mais agressivos. Os catalisadores compostos de NPs de Pd mostram excelente atividade e capacidade de reutilização na hidrogenação de cicloexeno, podendo ser utilizados em até 15 ciclos sem perda de atividade. Nas reações de hidrogenação de alquinos, os catalisadores que contêm cobre mostraram

maior seletividade para a obtenção dos produtos de semi-hidrogenação, com destaque para o catalisador composto de NPs de CuPd, que não apresenta nem traços do produto de hidrogenação completa na amostra final. Esse catalisador bimetalico alia as características do paládio (elevada atividade) e do cobre (elevada seletividade) para fornecer um catalisador ativo e seletivo para a transformação desejada. Além disso, os grupos funcionais presentes na superfície do suporte catalítico mostraram influência na atividade e seletividade para a hidrogenação de alquenos e alquinos. Os catalisadores sintetizados também foram testados na reação de oxidação de cicloexeno e mostraram seletividade para a produção do composto carbonílico α,β -insaturado, cicloex-2-en-1-ona, que é um reagente de partida de grande interesse para a síntese de diversos materiais na indústria química. As reações de oxidação foram realizadas utilizando-se apenas O_2 como oxidante primário, dispensando o uso de oxidantes tóxicos como cromatos, permanganatos ou compostos halogenados, que não são recomendados do ponto de vista ambiental. Os catalisadores sintetizados puderam ser reutilizados em sucessivos ciclos de oxidação, mostrando seletividade para a formação dos produtos alílicos em todos os ciclos. Os catalisadores foram estáveis sob as condições reacionais e não apresentaram problemas de lixiviação da espécie ativa para o meio reacional, que é comum na catálise heterogênea. Um estudo cinético mostrou que, mesmo no início da reação, o catalisador tem seletividade para a ocorrência de oxidação alílica em detrimento da reação de oxidação direta que dá origem ao epóxidos correspondente, e se mostrou condizente com o mecanismo proposto na literatura para a reação de oxidação de alquenos via radicalar.

Palavras-chave: Cobre, paládio, nanopartículas, alquino, hidrogenação, separação magnética.

ABSTRACT

Silva, F.P. **Study of copper and palladium-based catalysts selectivity in transformations of unsaturated hydrocarbons.** 2015. (224p.). PhD Thesis - Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Understanding the correlation between the characteristics of a particular catalyst and its catalytic performance has been the main goal in heterogeneous catalysis research in order to use this knowledge for the rational design of more active, selective, and stable catalysts. Selectivity is one of the most important factors to be controlled by catalyst design as it can be tuned in several ways such as by structural, chemical, electronic, compositional, kinetic and energy considerations. This PhD thesis describes the synthesis and characterization of catalysts composed of palladium, copper oxide and copper-palladium nanoparticles and their study for selective hydrogenation and oxidation reactions of unsaturated hydrocarbons. The catalysts were prepared by deposition of the catalytic active metal nanoparticles on magnetically recoverable supports comprised of magnetite and silica-coated magnetite functionalized with different organic groups. The magnetic nature of support allowed the easy separation of the catalyst from the reaction medium by the approximation of a magnet on the reactor wall. The catalyst could be completely separated from the liquid phase, making unnecessary further uses of other separation methods, e.g. as filtration and centrifugation, commonly used in heterogeneous systems. Catalysts were initially tested in hydrogenation reactions of alkenes and alkynes. The hydrogenation reactions were carried out using molecular hydrogen as reducing agent, eliminating the use of more aggressive reducing agents. The Pd NPs catalyst showed excellent activity and recyclability for up to 15 cycles of hydrogenation of cyclohexene without losing activity. In alkyne hydrogenation, the catalysts containing copper showed the highest selectivity to obtain the semi-hydrogenation products, especially the CuPd NP catalyst, which does not display any traces of the complete hydrogenated product. This bimetallic catalyst combines the best characteristics of palladium (high activity) and copper (high selectivity) to provide an active and selective catalyst for the desired

transformation. The functional groups present on the support surface showed influence on the activity and selectivity for the hydrogenation of alkenes and alkynes. The synthesized catalysts were also tested in the cyclohexene oxidation reaction and showed selectivity for the carbonyl α,β -unsaturated compound, cyclohex-2-en-1-one, which is a starting material of great interest for the synthesis of various materials in the chemical industry. The oxidation reactions were carried out using only O₂ and primary oxidant, eliminating the use of toxic oxidants such as permanganates and chromates, which are not recommended from an environmental point of view. The synthesized catalyst could be reused in successive oxidation cycles, showing selectivity for the formation of the allylic products in all cycles. The catalysts were stable under reaction conditions and there was no leaching of the active species in the reaction medium, a common problem in heterogeneous catalysis. A kinetic study showed that even at the beginning of the reaction the catalyst has selectivity for the occurrence of allylic oxidation at the expense of direct oxidation reaction that gives rise to the corresponding epoxide, which is consistent with the mechanism proposed in the literature for a radical-chain oxidation of olefins.

Keywords: Copper, palladium, nanoparticles, alkyne, hydrogenation, magnetic separation.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

NP – Nanopartícula

NPM – Nanopartícula magnética

NR – Numero de rotação ($\text{mol}_{\text{substrato}}/\text{mol}_{\text{catalisador}}$)

FR – *Frequência de rotação* ($\text{mol}_{\text{substrato}}/\text{mol}_{\text{catalisador}} \cdot \text{h}$)

TEOS – Tetraetilortossilicato

APTES – (3-aminopropil)triethoxisilano

AEAPTMS – [3-(2-aminoetilamino)propil]trimetoxisilano

MPTMS – (3-mercaptopropil)trimetoxisilano

AO – Ácido Oleico

TT – Tratamento Térmico

FTIR – Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão

EDS – Espectroscopia Dispersiva em Energia de Raios X

XPS – Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X

XAS – Espectroscopia da Absorção de Raios X

XANES – Espectroscopia de Absorção de Raios X próximo a Borda Estrutural

EXAFS – Espectroscopia de Absorção de Raios X de Estrutura Fina Estendida

FAAS – Espectroscopia de Absorção Atômica por Chama

CG – Cromatografia Gasosa

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	22
1.1. CATÁLISE: UMA BREVE INTRODUÇÃO HISTÓRICA	22
1.2. CATÁLISE HETEROGÊNEA	24
1.2.1. O ciclo catalítico	26
1.2.2. Sítios ativos e padrão de atividade catalítica	28
1.2.3. Tempo de vida do catalisador	35
1.2.4. Processos de desativação e regeneração de catalisadores	36
1.3. CATÁLISE POR METAIS DE TRANSIÇÃO E SEUS ÓXIDOS	38
1.3.1. Cobre, paládio e sua associação: propriedades e aplicações em catálise	41
a. Cobre	42
b. Paládio	46
c. Catalisadores bimetálicos de cobre e paládio	50
2. OBJETIVOS	53
2.1. OBJETIVO GERAL	53
2.2. OBJETIVO ESPECÍFICOS	53
3. MATERIAIS E MÉTODOS	55
3.1. MATERIAIS	55
3.2. MÉTODOS DE SÍNTESE	55

3.2.1.	Síntese de nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4) e estabilização em fase orgânica ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{AO}$).....	55
3.2.2.	Revestimento de nanopartículas magnéticas por sílica via microemulsão ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$).....	57
3.2.3.	Funcionalização da superfície de NPMs não revestidas ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-L}$) e revestidas com sílica ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-L}$).....	57
3.2.4.	Captura de espécies iônicas de paládio em solução aquosa por nanopartículas de magnetita funcionalizadas	59
3.2.5.	Síntese dos catalisadores compostos de nanopartículas de paládio preparados por impregnação-redução ($\text{Pd}/\text{Fe}_3\text{O}_4\text{L}$).....	60
3.2.6.	Síntese dos catalisadores composto por nanopartículas de cobre coloidais pré-formadas ($\text{Cu}/\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{L}$)	60
3.2.7.	Síntese dos catalisadores compostos de nanopartículas de paládio coloidais pré-formadas ($\text{Pd}/\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{L}$).....	61
3.2.8.	Síntese dos catalisadores compostos de nanopartículas de cobre-paládio coloidais pré-formadas ($\text{CuPd}/\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{L}$).....	62
3.2.9.	Hidrogenação de cicloexeno	63
3.2.10.	Hidrogenação de alquinos	64
3.2.11.	Oxidação de cicloexeno.....	65
3.3.	MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO	67
3.3.1.	Espectroscopia de absorção atômica por chama (FAAS)	67
3.3.2.	Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	68
3.3.3.	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)	69
3.3.4.	Difração de raios X em pó (XRD)	69

3.3.5.	Espectroscopia de absorção de raios X (XAS).....	69
3.3.6.	Cromatografia gasosa (CG)	70
3.3.7.	Calibração dos picos de CG.....	70
4. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES DE COBRE, PALÁDIO E COBRE-PALÁDIO.....		73
4.1.	ESCOLHA DO SUPORTE	73
4.1.1.	Óxido de ferro como suporte para catalisadores.....	76
4.1.2.	Óxido de ferro revestido com sílica como suporte para catalisadores	80
4.2.	SÍNTESE DOS CATALISADORES.....	84
4.2.1.	Catalisadores de paládio preparados pelo método de impregnação-redução	84
4.2.2.	Catalisadores de paládio preparados pelo método de imobilização de NP pré-formadas.....	85
4.2.3.	Catalisadores de cobre preparados pelo método de imobilização de NP pré-formadas.....	89
4.3.	CATALISADORES BIMETÁLICOS DE COBRE E PALÁDIO PREPARADOS PELA MÉTODO DE IMOBILIZAÇÃO DE NP PRÉ-FORMADAS	104
5. ATIVIDADE CATALÍTICA: REAÇÕES DE HIDROGENAÇÃO.....		111
5.1.	INTRODUÇÃO AO TEMA: HIDROGENAÇÃO	111
5.2.	ATIVIDADE CATALÍTICA: HIDROGENAÇÃO DE OLEFINAS	117
5.3.	ATIVIDADE CATALÍTICA: HIDROGENAÇÃO DE ALQUINOS.....	142
5.3.1.	Catalisadores compostos de nanopartículas de paládio	142

5.3.2.	Catalisadores compostos de nanopartículas de óxido de cobre	158
5.3.3.	Catalisadores compostos de nanopartículas de óxido de cobre e paládio.	160

6. ATIVIDADE CATALÍTICA: REAÇÕES DE OXIDAÇÃO 167

6.1.	INTRODUÇÃO: OXIDAÇÕES SELETIVAS.....	167
------	--------------------------------------	-----

6.2.	OXIDAÇÃO ALÍLICA DE OLEFINAS	174
------	------------------------------------	-----

6.2.1.	Atividade catalítica de catalisadores compostos de nanopartículas de óxido de cobre.....	174
--------	--	-----

6.2.2.	Atividade catalítica de catalisadores compostos de Pd e CuPd	189
--------	--	-----

7. CONCLUSÕES..... 195

8. PERSPECTIVAS 201

9. REFERÊNCIAS 202

TABELAS

Tabela 1: Exemplos de processos químicos nos quais óxidos de metais de transição são utilizados como catalisadores (Kung, 1989).	39
Tabela 2: Adsorção de Pd por nanopartículas de magnetita funcionalizadas ^a	84
Tabela 3: Parâmetros estruturais calculados por EXAFS para os catalisadores de cobre sintetizados.	104
Tabela 4: Análise de FAAS dos catalisadores de CuPd sintetizados.	105
Tabela 5: Hidrogenação de cicloexeno por Pd/C e Pd/Fe ₃ O ₄ L. ^a	120
Tabela 6: Hidrogenação de cicloexeno por Pd/C e Pd/Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -L. ^a	127
Tabela 7: Hidrogenação de cicloexeno por PdPVA e [Pd(en) ₂]Cl ₂ . ^a	136
Tabela 8: Hidrogenação de 3-butin-1-ol utilizando os catalisadores de Pd/Fe ₃ O ₄ -L e Pd/C.	146
Tabela 9: Hidrogenação competitiva de 3-butin-1-ol e cicloexeno por Pd/C e Pd/Fe ₃ O ₄ -L. ^a	148
Tabela 10: Hidrogenação de alquinos utilizando os catalisadores Pd/Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -L. ^a	150
Tabela 11: Hidrogenação de alquinos utilizando os catalisadores de CuO sintetizados. ^a	159
Tabela 12: Hidrogenação de alquinos utilizando os catalisadores de CuPd sintetizados. ^a	161
Tabela 13: Hidrogenação de 1,2-difenilacetileno utilizando mistura dos catalisadores monometálicos de Cu e Pd sintetizados. ^a	165
Tabela 14: Oxidantes doadores de oxigênio (Centi, Cavani e Trifirò, 1955).	169

Tabela 15: Oxidação de cicloexeno utilizando diferentes catalisadores de óxido de cobre (Cu_2O) não calcinado. ^a	176
Tabela 16: Oxidação de cicloexeno utilizando o catalisadore de óxido de cobre calcinado. ^a	178
Tabela 17: Efeito da adição de BHT na oxidação de cicloexeno pelo catalisador $\text{Cu}/\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{NH}_2\text{-TT}$. ^a	187
Tabela 18: Oxidação de diferentes substratos olefínicos pelo catalisador $\text{Cu}/\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{NH}_2\text{-TT}$. ^a	188
Tabela 19: Oxidação de cicloexeno utilizando catalisadores de paládio e cobre-paládio. ^a	189

FIGURAS

Figura 1: Síntese de benzeno via desidrogenação de propano seguida de dimerização e ciclização, sobre catalisador de Pt/Sn.	25
Figura 2: Esquema representativo de um ciclo catalítico sobre um catalisador heterogêneo.	26
Figura 3: Proporção dos diferentes tipos de átomos presentes na superfície de uma nanopartículas em função do seu tamanho (Bartholomew, 2001).	31
Figura 4: Comportamento observado em termos de atividade para a oxidação de CO versus calor de formação dos óxidos de metais de transição relacionados (Vijh, 1974).	34
Figura 5: Oxidações de hidrocarbonetos catalisadas por cobre (Allen <i>et al.</i> , 2013).	45
Figura 6: Obtenção de dienos através da semi-hidrogenação de compostos acetilênicos utilizando o catalisador de Lindlar.....	50
Figura 7: Esquema de monitoração de reações de hidrogenação	64
Figura 8: Esquema da hidrólise de organo-alcoxissilanos na superfície da sílica (Howarter e Youngblood, 2006) - (A) condensação entre as moléculas de alcoxissilano, (B) condensação do alcoxissilano na superfície do suporte magnético de sílica.	78
Figura 9: Espectros de FTIR dos sólidos magnéticos funcionalizados e não funcionalizado.	80
Figura 10: Esquema de mecanismo de formação de nanopartículas de magnetita revestida com sílica via microemulsão reversa. Adaptado de Rossi et al., 2014.	82

Figura 11: (a) Imagem de MET e (b) histograma de distribuição de tamanho de NPs de magnetita revestida com sílica.	83
Figura 12: Imagem de MET das NPs de PdPVA não-suportadas (a) e do catalisador Pd/Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ NH ₂ (b). Em (c), histograma de distribuição de tamanho de NPs de PdPVA ajustado para uma função Gaussiana.	87
Figura 13: Espectro de XPS e deconvolução da linha de fotoemissão de Pd 3d para a amostra Pd/Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ NH ₂	89
Figura 14: (a) Imagem de MET de nanopartículas de CuPVA não suportadas; (b) histograma de distribuição de tamanho de NPs; (c) imagem de MET do catalisador de Cu suportado em sílica magnética (Cu/Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ NH ₂) e (d) análise de EDS das regiões circundadas em (c) utilizando como porta amostra uma grade de Ni.	91
Figura 15: Padrão de difração de raios-X: (a) Cu/SiO ₂ e (b) Cu/SiO ₂ -TT obtido após processo de calcinação (600°C, 2h).	93
Figura 16: Espectros de XPS e deconvolução da linha de fotoemissão de Cu 2p para (a) Cu/SiO ₂ e (b) Cu/SiO ₂ -TT obtido após processo de calcinação (600°C, 2h).	95
Figura 17: Espectros de XANES da borda K de Cu para: (a) Cu/SiO ₂ e (b) Cu/SiO ₂ -TT obtido após processo de calcinação (600°C, 2h). Os espectros foram deslocados verticalmente visando melhor clareza dos picos de absorção.	98
Figura 18: Evolução dos espectros de XANES da borda K de Cu com a temperatura em atmosfera de O ₂ para catalisador Cu/SiO ₂ Condições: temperatura 25°C - 600°C com rampa de aquecimento de 10°C/min e fluxo constante de O ₂	99
Figura 19: Espectros de EXAFS da borda K de Cu dos catalisadores antes e após o processo de calcinação. (a) Transformada de Fourier (FT) em espaço-k para Cu/SiO ₂ ;	

(b) FT em espaço-R para Cu/SiO ₂ ; (c) FT em espaço-k para Cu/SiO ₂ -TT e (d) FT em espaço-R para o catalisador Cu/SiO ₂ -TT.	102
Figura 20: a) imagem de MET de nanopartículas de CuPd não suportadas; b) imagem de MET de nanopartículas de CuPd não suportadas; (c) histograma de distribuição de tamanho de NPs.....	106
Figura 21: Imagem de MET do catalisador de CuPd/Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ NH ₂ suportado em sílica e medidas de EDS mostrando a composição de metal das amostras.	108
Figura 22: Deconvolução da linha de fotoemissão dos catalisadores de CuPd suportados: (a) linha Cu 2p e (b) linha Pd 3d.....	109
Figura 23: Mecanismo de hidrogenação de alquenos sobre catalisadores heterogêneos de metais de transição.	113
Figura 24: Semi-hidrogenação e hidrogenação completa de compostos acetilênicos.	115
Figura 25: Hidrogenação de cicloexeno por Pd/C e Pd/Fe ₃ O ₄ L. Condições: 6 bar H ₂ (pressão constante), 75°C e proporção substrato/catalisador=2500.....	118
Figura 26: Exemplo de separação magnética.	121
Figura 27: Reuso dos catalisadores Pd/C e Pd/Fe ₃ O ₄ -L na hidrogenação de cicloexeno. Condições: 2500 mol substrato/mol catalisador a cada ciclo reacional, 75°C e 6 bar H ₂	123
Figura 28: Hidrogenação de cicloexeno por Pd/C e pelos catalisadores Pd/Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ L antes e após calcinação. Condições: 6 bar H ₂ , 75°C, 17,5 mmol cicloexeno e 0,007 mmol Pd (NR=2500 mol _{substrato} /mol _{catalisador}).....	125

Figura 29: Reuso dos catalisadores Pd/Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ NH ₂ e Pd/Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ NH ₂ -TT na hidrogenação de cicloexeno. Condições: 6 bar H ₂ , 75°C, 17,5 mmol cicloexeno e 0,007 mmol Pd a cada ciclo reacional (cicloexeno/paládio = 2500/1).	128
Figura 30: Imagem de MET do catalisador Pd/Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ NH ₂ -TT após processo de calcinação a 400°C em atmosfera de ar.	129
Figura 31: Reuso dos catalisadores Pd/Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ en e Pd/Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ en-TT na hidrogenação de cicloexeno. Condições: 6 bar H ₂ , 75°C, 17,5 mmol cicloexeno e 0,007 mmol Pd a cada ciclo reacional (cicloexeno/paládio = 2500/1).	130
Figura 32: Curvas de hidrogenação de cicloexeno por Pd/Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ en-TT: (a) reação realizada sem adição de etilenodiamina e (b) reação realizada com adição de 10 eq. molar de etilenodiamina. Condições: 6 bar H ₂ , 75°C, 8,1 mmol cicloexeno, 0,003 mmol de Pd (substrato/catalisador = 2500/1) e 0,03 mmol etilenodiamina (10 eq. molar).	131
Figura 33: Efeito da adição de etilenodiamina à reação de hidrogenação de cicloexeno por Pd/Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -en, não calcinado: Condições: 6 bar H ₂ , 75°C, 8,1 mmol cicloexeno, 0,003 mmol de Pd (substrato/catalisador = 2500/1) e 0,03 mmol etilenodiamina (10 eq. molar).	133
Figura 34: Comportamento do catalisador Pd/Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ en-TT frente à adição de etilenodiamina na reação de hidrogenação de cicloexeno. Condições: 6 bar H ₂ , 75°C, 8,1 mmol cicloexeno, 0,003 mmol Pd (substrato/catalisador: 2500/1).	134
Figura 35: Teste de envenenamento utilizando mercúrio metálico (Hg(0)) e dissulfeto de carbono (CS ₂) para o catalisadores Pd/ Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ L (a) L = NH ₂ (b) L = en. .	138
Figura 36: Influência da pressão na hidrogenação de cicloexeno pelos catalisadores (a) Pd/Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ NH ₂ e (b) Pd/Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ en.	139

Figura 37: Influência da temperatura na hidrogenação de cicloexeno pelos catalisadores Pd/Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ NH ₂ (Ea = 12,9kJ/mol; R ² = 0,96) e Pd/Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ en (Ea = 20,7 kJ/mol; R ² = 0,94).	141
Figura 38: Esquema de seletividade para a hidrogenação de alquinos (adaptado de Bridier, 2012).	144
Figura 39: Hidrogenação de 3-butin-1-ol utilizando Pd/C e os catalisadores Pd/Fe ₃ O ₄ L. Condições: 6 bar de H ₂ , 75°C e NR = 2500 mol _{substrato} /mol _{catalisador} .	145
Figura 40: Estruturas e reações de hidrogenação dos substratos acetilênicos utilizados neste trabalho.	149
Figura 41: Hidrogenação compostos acetilênicos pelos catalisadores (a) Pd/Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ NH ₂ . e (b) Pd/Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ en. Condições: 6 bar de H ₂ , 75°C e NR = 1000 mol _{substrato} /mol _{catalisador} .	150
Figura 42: Perfil de distribuição de produtos ao longo do tempo para a hidrogenação de álcool propargílico utilizando o catalisador Pd/Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ NH ₂ .	152
Figura 43: Perfil de distribuição de produtos ao longo do tempo para a hidrogenação de álcool propargílico utilizando o catalisador Pd/Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ en.	153
Figura 44: Perfil de distribuição de produtos ao longo do tempo para a hidrogenação de 3-butin-1-ol utilizando o catalisador Pd/Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ NH ₂ .	154
Figura 45: Perfil de distribuição de produtos ao longo do tempo para a hidrogenação de 3-butin-1-ol utilizando o catalisador Pd/Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ en.	155
Figura 46: Perfil de distribuição de produtos ao longo do tempo para a hidrogenação de 1,2-difenilacetileno utilizando o catalisador Pd/Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ NH ₂ .	156
Figura 47: Perfil de distribuição de produtos ao longo do tempo para a hidrogenação de 1,2-difenilacetileno utilizando o catalisador Pd/Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ en.	157

Figura 48: Reações sucessivas de hidrogenação de 1,2-difenilacetileno por CuPd/Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ en. Condições: 6 bar H ₂ , 100°C, 10,0 mmol de 1,2-difenilacetileno, 2 mL de etanol e 0,01 mmol de CuPd (NR=1000 mol _{substrato} /mol _{catalisador}).....	163
Figura 49: Representação esquemática do ciclo redox durante uma oxidação seletiva envolvendo o oxigênio da rede cristalina.	171
Figura 50: Esquema representativo de oxidação alílica de alquenos.....	173
Figura 51: Principais produtos da oxidação do cicloexeno: (1) 7-oxabicyclo-[4.1.0]-heptano ou óxido de cicloexeno; (2) 2-cicloexen-1-ol; (3) 2-cicloexen-1-ona e (4) 7-oxabicyclo-[4.1.0]-heptan-2-ona.	174
Figura 52: Reuso dos catalisadores de óxido de cobre sintetizados na oxidação de cicloexeno. Condições: 4 bar O ₂ , 75°C, 20,0 mmol cicloexeno e 0,04 mmol Cu a cada ciclo reacional (cicloexeno/cobre = 500/1).	180
Figura 53: Perfil de atividade do catalisador Cu/Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ NH ₂ -TT, em termos de conversão total e seletividade dos produtos formados na oxidação alílica de cicloexeno com a variação da temperatura. Condições de reação: 500 mol de substrato por mol catalisador, 4 bar de O ₂ e 4 h de reação.	181
Figura 54: Perfil de atividade do catalisador Cu/Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ NH ₂ -TT em termos de conversão total e seletividade dos produtos formados na oxidação alílica de cicloexeno com a variação da pressão. Condições de reação: 500 mol de substrato por mol catalisador, 100°C e 4 h de reação.	182
Figura 55: Perfil de atividade do catalisador Cu/Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ NH ₂ -TT na oxidação alílica de cicloexeno, em termos de conversão total e perfil de seletividade dos produtos encontrados. Condições de reação: 500 mol de substrato por mol catalisador, 4 bar de pressão de O ₂ e 100°C.	183

Figura 56: Mecanismo proposto para a oxidação de cicloexeno via radicalar levando em consideração os produtos obtidos (adaptado de Alshammari <i>et al.</i> , 2012).	185
Figura 57: Estrutura de di-terc-butil metil fenol (BHT).	186
Figura 58: Iniciador radicalar TBHP.	188
Figura 59: Distribuição de produtos ao longo do tempo para a oxidação de cicloexeno com Pd/Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ NH ₂ . Condições: proporção molar substrato/catalisador = 500/1; 100°C e 4 bar de pressão de O ₂	192
Figura 60: Distribuição de produtos ao longo do tempo para a oxidação de cicloexeno com CuPd/Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ NH ₂ . Condições: proporção molar substrato/catalisador = 500/1; 100°C e 4 bar de pressão de O ₂	193

1. INTRODUÇÃO

1.1. Catálise: uma breve introdução histórica

Nos primórdios do século 19, quando importantes descobertas eram feitas no campo da química e da física, um conjunto de reações, que eram afetadas por quantidades traços de outras substâncias não consumidas no processo, chamou a atenção dos estudiosos da época. Os fenômenos observados não puderam, no entanto, ser relacionados com o que era conhecido em relação à reatividade química. Estes eventos ocorreram muito antes de métodos precisos para a medida das velocidades e taxas de reação serem desenvolvidos. O que os cientistas da época não sabiam era que lidavam com um campo da ciência que, nos dias de hoje, tem vital importância em inúmeros aspectos da vida moderna. O uso de catalisadores atualmente permite o acesso a inúmeros processos que não seriam economicamente viáveis sem o emprego de catalisadores das mais diversas formas e composições (Armor, 2011).

Apesar do entendimento dos fenômenos catalíticos ter se desenvolvido ao longo do século 19 até os dias de hoje, o homem primitivo já fazia uso das vantagens dos catalisadores. O primeiro registro histórico do uso de uma reação catalítica data do período neolítico (12 mil a 5 mil a.C.), antes mesmo da invenção da escrita, quando alguns seres humanos primitivos descobriram, ao acaso, a fermentação alcoólica. Apesar das raízes da transformação de açúcar em álcool ser pré-histórica, foi apenas durante a era da alquimia que o processo foi realmente formulado. A primeira

referência conhecida ao uso de um catalisador inorgânico é de 1552, quando Valerius Cordus fez uso de ácido sulfúrico para catalisar a conversão de álcool em éter (Lindström e Pettersson, 2003; Wisniak, 2010). Apesar disso, foi apenas em 1794, mais de 200 anos após a primeira referência ao uso de um catalisador, que as principais características da catálise foram apresentadas por Fulhame ao sugerir que a presença de pequenas quantidades de água era necessária para a ocorrência da oxidação de monóxido de carbono e que esta não era afetada pela reação química. Muitos cientistas fizeram observações semelhantes nos anos que se seguiram, no entanto, foi apenas em 1835 que, ao reunir e analisar todos os estudos existentes na época, Berzelius apresentou uma analogia para explicar os fenômenos observados, dando a estes o nome de “*força catalítica*” e o nome de “*catálise*” à decomposição de compostos por esta força. Com isto, Berzelius deu início à era da catálise (Force e Ages, 1993; Robertson, 1975).

A definição de catálise evoluiu desde que Berzelius inventou o termo. Atualmente sabemos que um catalisador é uma substância que aumenta a velocidade de uma reação química, ao fornecer um novo caminho com menor energia de ativação para que a reação aconteça, sem que seja consumido no processo. Um catalisador pode aumentar a taxa de uma reação química e acelerar a chegada da reação ao estado de equilíbrio, no entanto, a termodinâmica do processo deve ser obedecida. Reações que não ocorreriam naturalmente não podem ser forçadas pela adição de um catalisador e a posição de equilíbrio não pode ser modificada. Aproximadamente 90% dos produtos industriais possuem uma ou mais etapas em que um catalisador é empregado (Bartholomew e Farrauto, 2005), sendo assim uma área de vital

importância para as economias modernas e para futuros desenvolvimentos industriais, onde processos já existentes ainda necessitam de melhorias seja por razões econômicas ou ambientais.

1.2. Catálise heterogênea

A principal função de um catalisador é modificar a taxa de uma determinada reação química de tal forma que um produto específico possa ser produzido com altas taxas de rendimento e de maneira altamente seletiva. Dentre os diversos tipos de catalisadores, destacam-se os de natureza homogênea, onde tanto substratos quanto catalisadores encontram-se na mesma fase, e os de natureza heterogênea, onde o catalisador e o substrato encontram-se em fases diferentes e a reação ocorrerá na interface entre as fases envolvidas no processo.

Em um processo envolvendo catálise heterogênea, faz-se necessário o estabelecimento de alguns princípios físico-químicos fundamentais, baseados na termodinâmica, cinética e mecânica quântica, que irão predizer o comportamento experimental da reação química escolhida, como posição de equilíbrio, etapas limitantes, fenômenos interfaciais e superficiais (adsorção-dessorção, difusão e processos de transferência de massas) que envolvam a cinética global do processo. Já, a seleção do catalisador depende da engenharia do processo, particularmente de parâmetros macroscópicos de engenharia, como fenômenos de transferência de massa, calor, difusão e, principalmente, o tipo de reator utilizado no processo. Finalmente, o fator de escala e viabilidades técnicas e econômicas são fatores decisivos na escolha do catalisador e do processo a ser executado (Bond, 1987).

Na indústria de manufatura de produtos químicos é comum existirem processos que envolvem uma ou mais reações específicas, que podem ocorrer simultânea ou sequencialmente. Para esses tipos de processos, pode-se fazer uso de catalisadores que possuam características multifuncionais, isto é, um mesmo catalisador pode promover diferentes reações químicas, barateando o processo como um todo, uma vez que não é necessário a utilização de outros tipos de catalisadores e reatores para a obtenção do produto final. Por exemplo, benzeno pode ser obtido a partir da aromatização do propano, em um processo de reações sequenciais promovidas pelo mesmo catalisador, composto por uma liga de Pt/Sn suportado em alumina (**Figura 1**). Neste processo, o propano é primeiramente desidrogenado, obtendo-se propeno, que por sua vez sofre dimerização, seguida de ciclização e desidrogenação, produzindo benzeno (Pujado e Vora, 1990; Sanfilipo e Miracca, 2007; Trimm, 1980).

Figura 1: Síntese de benzeno via desidrogenação de propano seguida de dimerização e ciclização, sobre catalisador de Pt/Sn.

Na catalise heterogênea, é importante o conhecimento dos fenômenos envolvidos durante o processo catalítico, como o ciclo envolvido na reação, os sítios ativos do catalisador, os processos de desativação e recuperação do catalisador. Estes aspectos serão descritos em maiores detalhes a seguir e constituem uma parte importante na escolha do melhor catalisador para a obtenção dos produtos químicos

desejados, minimizando custos operacionais e ambientais envolvidos no processo industrial.

1.2.1. O ciclo catalítico

Durante uma reação catalítica heterogênea, reagentes e produtos são transferidos para, e da superfície catalítica, onde a reação ocorre em um ciclo ininterrupto e repetitivo de passos elementares até que o catalisador seja regenerado a sua forma inicial na etapa final. O processo catalítico pode ser dividido em cinco estágios distintos, conhecidos coletivamente como ciclo catalítico (**Figura 2**).

Figura 2: Esquema representativo de um ciclo catalítico sobre um catalisador heterogêneo.

1. *Difusão dos reagentes:* O estágio inicial é o transporte dos reagentes até a superfície do catalisador. O transporte pode ocorrer por difusão gasosa ou líquida. Em

algumas reações, como por exemplo, hidrogenações em fase líquida, onde comumente ocorre o emprego de um solvente, o gás hidrogênio precisa difundir através do reagente e do solvente para alcançar a superfície catalítica (Browker, 1998).

2. *Adsorção dos reagentes:* antes que qualquer transformação química ocorra, os reagentes precisam ser adsorvidos na superfície do catalisador. Em um primeiro momento as moléculas são associadas à superfície metálica através de interações fracas, sem que as ligações químicas sejam afetadas, em um processo conhecido como fisissorção. Uma vez adsorvidas, as moléculas podem migrar através da superfície do catalisador até encontrarem um sítio catalítico ativo. A fisissorção ocorre geralmente como um estado de transição para a ocorrência de uma adsorção mais forte ou mesmo uma quimissorção. Esta envolve a formação de ligações reais com a superfície metálica e o enfraquecimento ou mesmo quebra da ligação entre os átomos dos reagentes. A adsorção de uma molécula que permanece intacta é conhecida como adsorção associativa, enquanto uma quimissorção onde ocorre quebra de ligações formando espécies independentes, é conhecida como quimissorção dissociativa (Wijngaarden, Kronberg e Westerterp, 1998).

3. *Reação em superfície:* quando os reagentes estão adsorvidos e em posições e orientações corretas, a reação química pode então ocorrer. As transformações ocorrem na superfície catalítica, mais especificamente nos sítios ativos específicos para a reação ou transformação desejada, e muitas destas reações são sensíveis ao tamanho e geometria das partículas metálicas. Vale ressaltar que um catalisador pode

ser ativo para um diferente número de reações, no entanto, o sítio ativo requerido para que cada uma delas ocorra pode ser diferente (Thomas e Thomas, 1997).

4. *Dessorção dos produtos:* após a ocorrência da reação química, os produtos permanecerão adsorvidos na superfície catalítica e precisam ser dessorvidos antes que possam ser coletados. O processo é o reverso da adsorção e a ligação do produto à superfície catalítica precisa ser rompida liberando a molécula para o meio reacional. Qualquer produto que não desorva e permaneça na superfície catalítica pode ter um efeito prejudicial na atividade catalítica futura, podendo inclusive levar a processo de desativação do catalisador por envenenamento (Thomas e Thomas, 1997).

5. *Difusão dos produtos:* O estágio final no ciclo catalítico envolve a difusão dos produtos para longe da superfície catalítica e através do meio reacional, podendo agora ser coletado por etapas de separação (filtração, destilação, centrifugação, separação magnética, etc.).

As etapas envolvendo processo de difusão (1 e 2) seguem leis físico-químicas bem definidas e podem geralmente limitar as taxas de reação global e também a seletividade intrínseca do catalisador (Bravo-Suárez, Chaudhari e Subramaniam, 2013).

1.2.2. Sítios ativos e padrão de atividade catalítica

O ciclo catalítico descrito anteriormente acontece na superfície do catalisador. No entanto, apesar de a reação poder ocorrer em toda a superfície do catalisador é mais

provável que ocorra em locais específicos da superfície catalítica conhecidos como sítios ativos, formados por defeitos na superfície do catalisador, como planos, arestas ou vértices, com diferentes números de coordenação e que terão por consequência diferentes atividades e reatividades para determinadas reações.

O entendimento do princípio dos sítios ativos na superfície dos catalisadores heterogêneos é baseado em uma teoria conhecida como *princípio de Sabatier* (Sabatier e Senderens, 1902). O princípio de Sabatier afirma que a interação entre o catalisador e o substrato deve ser perfeita, não muito forte nem muito fraca. Se a interação for muito fraca, o substrato não conseguirá se ligar ao catalisador e nenhuma reação poderá ocorrer. Se, por outro lado, a interação for muito forte, o catalisador pode acabar ficando bloqueado por produtos ou substratos que não conseguem ser desorvidos de sua superfície. O princípio de Sabatier propõe ainda a existência de um intermediário instável formado entre a superfície do catalisador e pelo menos um dos reagentes. Este intermediário deve ser suficientemente estável para que sua formação ocorra em quantidades suficientes e, além disso, ser lábil, para que possa se decompor facilmente, dando origem ao produto, ou produtos finais (Knözinger e Kochloefl, 2002).

O princípio de Sabatier baseia-se na existência de uma ligação química entre os reagentes e a superfície do catalisador. Esta ligação ocorre, mais provavelmente entre os átomos ou grupos funcionais do reagente e os átomos presentes na superfície, mais precisamente, nos sítios ativos do catalisador. Os sítios ativos de um catalisador são conhecidamente heterogêneos, levando a extremos onde todos os átomos presentes na superfície do catalisador são ativos e casos onde apenas poucos átomos

o são (Taylor, 1925). Em outras palavras, as faces expostas de um catalisador metálico irão conter planos, arestas, vértices e lacunas que possuem átomos com diferentes números de coordenação. Da mesma forma, partículas nanométricas têm arestas e vértices que expõem átomos com diferentes números de coordenação, e esta variação de número de coordenação dos átomos de superfície levará a diferentes reatividades e atividades em função do número de sítios correspondentes. A abundância ou proporção dos diferentes tipos de átomos na superfície de uma nanopartícula varia em função do seu tamanho (**Figura 3**), o que torna o controle do tamanho de nanopartículas um fator extremamente importante para o desenho de catalisadores nanométricos. Além disso, diferentes planos cristalográficos expostos na superfície do sólido, podem levar a variação no número de coordenação dos átomos superficiais, o que por sua vez pode levar a uma heterogeneidade no ambiente de um átomo de superfície, criando assim sítios ativos não equivalentes (Che e Bennett, 1989). Portanto, a forma das nanopartículas (por exemplo, esferas, triângulos, bastões, etc.) irá refletir em diferentes planos cristalográficos exposto, podendo ser um fator determinante da atividade e, portanto, deve ser controlada durante a preparação de catalisadores nanométricos.

Figura 3: Proporção dos diferentes tipos de átomos presentes na superfície de uma nanopartículas em função do seu tamanho (Bartholomew, 2001).

Baseado em medidas cinéticas precisas e na teoria da existência de sítios ativos não equivalentes, Boudart (Boudart, 1966, 1968) criou o termo reações sensíveis e insensíveis à estrutura. Uma reação insensível à estrutura é aquela na qual todos os sítios parecem exibir as mesmas reatividades em diversos planos cristalinos. Surpreendentemente, muitas reações que operam por catálise heterogênea mostraram-se insensíveis à estrutura. Embora a superfície de um catalisador possa conter sítios não equivalentes, a porção da superfície que é cataliticamente ativa é determinada pelo tipo de reação catalisada. Em outras palavras, a superfície do catalisador se adapta às condições reacionais para uma determinada reação. A força

motriz para esta reorganização da superfície de um catalisador é a minimização da energia livre superficial, que pode ser alcançada por reconstrução superficial. Como consequência disto, a caracterização apurada dos sítios ativos de um catalisador requer análises *in situ*, durante as quais o catalisador está exposto às condições de operação do sistema catalítico-reacional escolhido (Ertl, 2000; Somorjai, 1994).

O princípio dos sítios ativos não está limitado a sistemas metálicos. Sítios ativos incluem óxidos metálicos, cátions metálicos, ânions, ácidos de Lewis e Brønsted, pares ácido-base, compostos organometálicos e enzimas imobilizadas. Um requerimento obrigatório para estes sítios serem ativos é sua acessibilidade para a adsorção das espécies presentes na fase líquida, ou seja, estes devem fornecer sítios de coordenação livres, de forma análoga aos catalisadores organometálicos homogêneos. Então, sítios ativos devem ser considerados como átomos ou grupos de átomos que estão incorporados à superfície de uma matriz na qual os átomos vizinhos agem como ligantes (Knözinger e Kochloefl, 2002).

Os princípios teóricos acima descritos predizem a heterogeneidade dos sítios ativos de superfície e, por consequência, seletividades e atividades diferentes, que precisam ser ajustadas para cada reação. Resta, então, saber qual ou quais são os parâmetros reacionais que irão ter um papel fundamental na distinção e funcionalidade dos sítios ativos de um catalisador, para um determinado tipo de reação.

Uma vez que os sítios ativos na superfície catalítica são heterogêneos e seletivos para determinadas reações, a atividade de um catalisador vai depender em grande parte da forma e força de adsorção das moléculas à superfície catalítica. Tomando

como exemplo uma reação de hidrogenação, quanto maior o calor de adsorção do metal utilizado como catalisador, menor é a atividade do mesmo para a reação. Este fato deve-se à maior força de interação das moléculas com a superfície, o que dificulta sua futura dessorção para a liberação dos produtos no meio reacional. A força de adsorção depende do tipo de metal; metais nobres, como Pt, Pd e Rh, tem forças de adsorção pequenas e são por isso muito ativos para a reação de hidrogenação, por outro lado, metais não nobres, como Fe, Ni e Cu, apresentam grandes energias de adsorção e conseqüentemente menores atividades para a mesma reação. O mesmo comportamento pode ser observado para outros tipos de sólidos, como óxidos metálicos por exemplo (Trimm, 1980).

Além das energias de adsorção das moléculas de substrato à superfície catalítica, o parâmetro mais importante a ser considerado é a temperatura da reação, mais precisamente, a temperatura em que a reação se inicia. Eliminando-se os efeitos difusivos e de transferência de massa podemos determinar experimentalmente a taxa inicial de uma reação, além das constantes de Arrhenius (k_0 e E_a), que também dependem da temperatura. Os dois parâmetros, k_0 (fator de colisão) e E_a (energia de ativação) afetam significativamente a atividade e seletividade de uma reação. Além da temperatura, a atividade também depende de características intrínsecas ao tipo de metal ou óxido (estrutural, química, eletrônica e composição) e da reação realizada (Schmal, 2011; Trimm, 1980). A **Figura 4** mostra o comportamento típico observado para diferentes óxidos na oxidação de CO, utilizando um gráfico de vulcão da atividade pela entalpia de formação do óxido (Vijh, 1974).

Figura 4: Comportamento observado em termos de atividade para a oxidação de CO versus calor de formação dos óxidos de metais de transição relacionados (Vijh, 1974).

O perfil de atividade mostrado no gráfico da **Figura 4** mostra que as atividades dependem das propriedades dos sólidos, como estrutura, morfologia e entalpia de formação. Além disso, as moléculas adsorvidas sobre as superfícies catalíticas ainda estarão sujeitas a forma e força de adsorção entre os substratos e os sítios ativos. Uma vez que os complexos intermediários não são iguais, a atividade não é diretamente proporcional à entalpia de formação ou natureza do sólido. O perfil de vulcão obtido no gráfico é claramente obedecido se ignorarmos o valor obtido para HgO. Na parte ascendente da curva (lado esquerdo), o decréscimo da atividade está associado com o aumento da energia de ligação M-O (valores menores de $-\Delta H_f$), indicando que a etapa determinante da velocidade da oxidação de CO nesses óxidos é provavelmente a fissão dessa ligação. Já o lado direito da curva mostra o aumento

da atividade com o aumento dos valores de entalpia de formação, desta forma, a etapa determinante da velocidade para os óxidos deste lado da curva seria a formação da ligação M-O (Vijh, 1974, 1972, 1973). Consequentemente, a atividade está relacionada com o calor de formação dos intermediários, que pode ser determinado através das entalpias de formação ou adsorção. Portanto, a variação da atividade depende da temperatura e da natureza superficial do sólido, alcançando seu valor máximo em função da entalpia de formação ou adsorção dos complexos intermediários (Rootsaert e Sachtler, 1960; Trimm, 1980).

1.2.3. Tempo de vida do catalisador

Todos os catalisadores perdem atividade com o passar do tempo. Embora o catalisador não seja consumido durante o processo catalítico, um grande número de processos pode ocorrer com o catalisador lhe causando perda de atividade. O tempo de vida de um catalisador é definido como sendo o período de tempo no qual o catalisador mantém um nível satisfatório de atividade ou seletividade para o produto desejado. Em processos industriais, maximizar a vida útil do catalisador é de grande interesse. Quando um catalisador não mais exibe um nível de atividade que seja economicamente atrativo, a planta química é parada e o catalisador regenerado ou então substituído. Este é um processo custoso e leva à perda tanto na produtividade quanto nos ganhos para a indústria. Grandes esforços são concentrados na melhoria de catalisadores industriais para torná-los mais resistentes a processos de desativação, aumentando assim sua vida útil.

1.2.4. Processos de desativação e regeneração de catalisadores

Embora a definição de um catalisador inclua o fato que este deve ser de alguma forma regenerado ao final do ciclo reacional, e possa assim ser recuperado sem alterações ao final da reação, na prática, geralmente, não se observa essa premissa, sendo muito mais comum a perda de atividade do catalisador durante a operação (Trimm, 1980).

A desativação de um catalisador pode ser permanente ou temporária. A desativação permanente requer a substituição do catalisador, e pode ser causada por fatores como perda da área superficial (sinterização) ou envenenamento por compostos de difícil remoção (p. ex. arsênico). Altas temperaturas, vapor e a presença de compostos indesejados no substrato devem ser evitados para minimizar a desativação permanente do catalisador. A desativação temporária pode ser revertida, por exemplo, a deposição de carbono na superfície metálica vai levar a uma queda em sua atividade, e pode ser revertida, embora de maneira parcial, por gaseificação utilizando uma mistura de ar/vapor (Albers, Pietsch e Parker, 2001; Bartholomew, 2001). A desativação temporária pode ter origem em várias causas. Geralmente tem razões químicas como a deposição de carbono ou enxofre na superfície do catalisador. A minimização da desativação e a regeneração do catalisador são dois problemas que devem ser considerados no design de novos catalisadores (Trimm, 1983).

A regeneração é um problema específico, por exemplo, sulfetos podem ser transformados em espécies não tóxicas por oxidação, mas se exposto a hidrogênio, a redução leva a formação de espécies tóxicas de sulfeto. Ao invés disso, é melhor passar hidrogênio sobre o catalisador, gerando assim sulfeto de hidrogênio que pode (ou não) eluir do catalisador. A formação e deposição de carbono, por outro lado, pode ser revertida por gaseificação tanto em atmosfera oxidante quanto em atmosfera redutora. Geralmente, o carbono é gaseificado com uma mistura de oxigênio e vapor, mas o maior problema reside no controle da temperatura. Uma vez que a oxidação é exotérmica, um aumento muito grande na temperatura pode levar à sinterização do catalisador e consequente desativação permanente.

Minimizar a desativação é um objetivo importante no desenvolvimento de catalisadores. A estabilidade do catalisador com relação aos processos de sinterização pode ser minimizada por meio da escolha correta dos materiais, mas o envenenamento químico pode ser mais difícil de ser evitado. Como regra geral, é desejável evitar os meios ácidos em um catalisador (a não ser que seja necessário), uma vez que isto irá favorecer a formação de carbono. Como resultado, catalisadores para reações como reforma a vapor são basificados com o objetivo tanto de minimizar a deposição de carbono como também de catalisar a gaseificação de carbono. No entanto, é difícil criar regras para aplicações gerais. Ao invés disso, é necessário considerar problemas que possam surgir em sistemas individuais. É particularmente desejável, neste contexto, considerar a possibilidade da existência de impurezas no substrato, uma vez que estas são geralmente fontes de envenenamento (Bartholomew, 1987; Hilt, Smolko e Waloch, 2002).

1.3. Catálise por metais de transição e seus óxidos

Os metais de transição e seus óxidos são materiais de grande interesse tecnológico e encontram aplicações nos mais diversos ramos industriais. Na indústria química, são utilizados como catalisadores para transformar matérias-primas em outras classes de compostos químicos de interesse, também são utilizados como eletrodos em processos eletroquímicos ou como condutores na indústria de eletrônicos. Óxidos de metais de transição também possuem propriedades de supercondutores a altas temperaturas (Donavan, 1959; Maier, 1990).

Apesar do grande destaque dado aos metais de transição em catálise, o uso de óxidos de metais de transição como catalisadores também tem grandes importância tanto tecnológica quanto econômica. O desenvolvimento das técnicas de análise instrumental e de superfície obtidos ao longo dos anos, levou ao entendimento dos fenômenos que ocorrem entre a superfície dos óxidos e a fase líquida onde se encontram os substratos, bem como a um entendimento detalhado da estrutura de superfície dos óxidos, sua composição química e propriedades eletrônicas superficiais.

Os processos que fazem uso de óxidos de metais de transição como catalisadores são inúmeros e muitos deles requerem alta seletividade para um determinado produto, além de envolverem processos de oxidação do reagente (**Tabela 1**). De fato, oxidações seletivas, amoxidação e desidrogenação seletiva constituem os principais usos de óxidos de metais em catálise e é a capacidade destes óxidos em alcançar diferentes estados de oxidação que permite o controle da seletividade na reação

catalisada. Alguns óxidos de metais de transição também são capazes de catalisar hidrogenações seletivas e são utilizados em alguns processos industriais.

Tabela 1: Exemplos de processos químicos nos quais óxidos de metais de transição são utilizados como catalisadores (Kung, 1989).

Processo	Exemplo
Oxidação	<ul style="list-style-type: none"> • Produção de SO_3 a partir de SO_2 • Oxidação de CO para controle de emissões
Desidrogenação (monoxidativa)	<ul style="list-style-type: none"> • Produção de estireno a partir de etilbenzeno
Desidrogenação (oxidativa)	<ul style="list-style-type: none"> • Produção de formaldeído a partir de metanol • Produção de butadieno a partir de buteno
Oxidação Seletiva	<ul style="list-style-type: none"> • Produção de acroleína a partir de propeno • Produção de anidrido malesico a partir de benzeno ou butano
Amoxidação seletiva	<ul style="list-style-type: none"> • Produção de acrilonitrila a partir de propeno
Redução seletiva	<ul style="list-style-type: none"> • Redução de NO • Hidrogenação seletiva de cetonas insaturadas • Produção de metanol a partir de CO ou CO_2
Metátese	<ul style="list-style-type: none"> • Redução de alquenos de cadeia longa
Deslocamento de gás d'água	<ul style="list-style-type: none"> • Produção de hidrogênio

Os óxidos iônicos são do tipo $\text{M}^{x+}\text{O}^{2-}$. Para criar uma superfície iônica, a ligação M-O deve romper-se, criando cargas não compensadas e a atividade irá depender do grau de extensão de formação de íons insaturados sobre a superfície do óxido. Desta forma, os defeitos na superfície do óxido estão associados a vacâncias de oxigênio na rede cristalina, expondo os cátions metálicos e, apresentando altas insaturações

coordenativas, resultando em forte adsorção das moléculas de reagentes. Por exemplo, CO e H₂ não são adsorvidas sobre TiO₂, que apresenta a superfície de um plano perfeito, mas caso haja algum defeito nesta estrutura eles podem ser adsorvidos. Óxidos de metais de transição podem possuir mais de um estado de oxidação, sendo bastante reativos quando se encontram no estado de oxidação mais baixo (Schmal, 2011).

A atividade catalítica sobre óxidos envolve o oxigênio atômico da rede cristalina, que pode participar da reação, principalmente nas oxidações seletivas. Isso se explica pelo fato de que os ânions O²⁻ da superfície tem ligações mais fracas com a subcamada, podendo, durante a reação, incorporar-se à molécula reagente. O processo de oxidação utilizando óxidos metálicos e oxigênio molecular, bem como a incorporação do oxigênio da rede cristalina do óxido à molécula de produto, será explicado em maiores detalhes nos próximos capítulos desta tese.

Óxidos de metais de transição podem ser preparados na forma de monocristais, policristais ou amostras amorfas. Para propósitos práticos onde grandes áreas específicas são desejáveis, amostras policristalinas ou amorfas são mais atraentes. No geral, processos a baixas temperaturas são necessários para obter óxidos de grandes áreas superficiais. Os processos a baixas temperaturas não levam necessariamente à formação da fase termodinamicamente estável do óxido. Ao invés disso, dependendo das condições de preparação, fases metaestáveis e/ou amostra amorfas podem ser obtidas. O processo a baixa temperatura pode levar também a óxidos hidratados, quando a síntese ocorre em meio aquoso, no entanto, a água destes óxidos pode ser removida por tratamento térmico. Existem muitos métodos

para obter o óxido partindo de uma solução dos íons do metal escolhido. Os métodos mais empregados para isso são a co-precipitação, complexação e o processo sol-gel. Seja qual for o método utilizado, o processo de obtenção do óxido segue o mesmo caminho, primeiro é precipitado da solução, lavado, seco e finalmente calcinado, ou reduzido para formar o óxido desejado. Algumas vezes outros componentes são adicionados ao longo do processo e a mudança em qualquer destas etapas pode levar a mudanças significativas nas propriedades superficiais do sólido obtido, como volume de poro, tamanho e estrutura do óxido (Kung, 1989).

Os metais de transição e seus óxidos utilizados como catalisadores podem ser utilizados assim como preparados, ou seja, não suportados, ou então podem ser suportados em outros sólidos. Existem muitas razões para a utilização de catalisadores suportados ao invés dos não suportados. Uma das razões é aumentar sua área superficial. Geralmente os catalisadores de metais de transição e seus óxidos passam, durante sua preparação, por processos de calcinação em temperaturas relativamente altas, levando à sinterização e consequente perda de área superficial. Um suporte adequado pode minimizar os efeitos de sinterização, agindo como condutor de calor, fato que é particularmente importante em reações de oxidação que possuem altos calores de reação. Um suporte com alta condutividade térmica ajuda a remover o calor dos sítios de reação, reduzindo regiões de calor que podem levar à desativação e perda de atividade.

1.3.1. Cobre, paládio e sua associação: propriedades e aplicações em catálise

a. Cobre

O cobre ocupa a mesma família na tabela periódica que a prata e o ouro (grupo 11), tendo em sua configuração eletrônica na camada de valência, um orbital s preenchido com um elétron e os orbitais d completamente preenchidos (Cu: [Ar] 4s¹3d¹⁰). Todos os metais desta família apresentam alta condutividade térmica e elétrica, e todos são maleáveis. Dentre os metais puros, a temperatura ambiente, o cobre tem a segunda maior condutividade elétrica e térmica, ficando apenas atrás da prata. Apesar de ser o 25º elemento mais abundante da crosta terrestre, é o menos comum entre os elementos do primeiro período dos metais de transição. O cobre é essencial à vida, mas apenas em pequenas quantidades. É o elemento chave de enzimas redox e da hemocianina (Johnson e Larry, 2008).

Embora os compostos organometálicos de cobre sejam empregados em várias transformações organossintéticas e sais simples de Cu(II) sejam amplamente aplicados em síntese orgânica, aplicações de cobre em oxidações e oxigenações catalíticas tem sido limitadas ao papel de cocatalisador. O exemplo mais proeminente são as oxidações de alquenos do tipo Wacker, onde íons cobre(II) mediam a reoxidação *in situ* do Pd(0) à espécie ativa de Pd(II), sendo que a espécie de cobre(I) formada é reoxidada por oxigênio molecular. Outras aplicações de cobre bem conhecidas incluem a oxicloração de etileno para gerar 1,2-dicloroetano (catalisada por complexos organometálicos baseados na mistura de cloretos cúprico e cuproso) e a carbonilação oxidativa (com Cu(II) como o re-oxidante que dá origem ao catalisador). A alta reatividade de muitos compostos de Cu(I) frente ao O₂ é uma característica chave observada em muitos sistemas naturais e o cobre é encontrado

de forma abundante em sítios ativos de metaloproteínas que desempenham um papel fundamental em processos biológicos. O cobre é também o terceiro elemento traço mais abundante encontrado no corpo humano, atrás de zinco e ferro. Seu papel biológico se concentra principalmente em processos redox, seja por transferência de elétrons ou oxidação/oxigenação de substratos orgânicos, embora alguns sítios não redox de cobre sejam conhecidos também (Vlugt, van der e Meyer, 2007).

A química do cobre é extremamente rica devido à facilidade com que diferentes estados de oxidação podem ser alcançados [Cu(0), Cu(I), Cu(II) e Cu(III)], permitindo assim que o cobre atue tanto em processos envolvendo um elétron quanto em processos envolvendo dois elétrons. Como resultado, os catalisadores de cobre podem promover reações via intermediários radicalares ou através da formação de ligações envolvendo dois elétrons, através de intermediários organometálicos, de maneira similar ao paládio. Ainda, os diferentes estados de oxidação do cobre se associam muito bem com uma enorme gama de grupos funcionais diferentes, através de interações de ácido de Lewis ou coordenação π . Em sua totalidade, essas características conferem uma notável gama de atividades permitindo ao cobre catalisar a oxidação e união oxidativa de diferentes substratos (Allen *et al.*, 2013).

O oxigênio molecular é altamente econômico, ambientalmente benigno e um oxidante abundante, o que o torna ideal de muitas formas. As altas energias de ativação em reações utilizando oxigênio requerem o uso de catalisadores (Constable *et al.*, 2007; Roduner *et al.*, 2013). Em combinação com o oxigênio molecular, a química dos catalisadores de cobre aumenta exponencialmente, uma vez que o oxigênio pode agir tanto como reservatório de elétrons (atividade da oxidase), como

uma fonte de átomos de oxigênio que serão incorporados aos produtos finais (atividade de oxigenase), ou mesmo agir como os dois ao mesmo tempo. A oxidação do cobre por oxigênio é um processo fácil que permite atividades catalíticas em processos oxidativos, bem como fácil acesso a espécies com altos graus de oxidação, como a obtenção de espécies de Cu(III), o que permite uma gama de transformações poderosas incluindo a eliminação redutiva de dois elétrons para formar a espécie de Cu(I). Além disso, o oxigênio molecular não gera subprodutos tóxicos em seu processo de redução, sendo geralmente reduzido a água e ocasionalmente peróxido de hidrogênio, ou então é incorporado ao produto de interesse com altas taxas de economia atômica. Oxidações, utilizando oxigênio molecular ou ar (21% de O₂), têm sido empregadas de maneira segura em inúmeros processos da indústria química de base, seja em processos utilizando reatores contínuos ou em batelada (Cavani e Teles, 2009).

O cobre tem sido reconhecido como um catalisador poderoso em muitos processos industriais (por exemplo polimerização de fenol e acoplamento de Glaser-Hay de alquinos). Muitos catalisadores compostos de espécies de cobre são altamente efetivos para hidroxilações de ligações C-H alifáticas e aromáticas (**Figura 5**).

Figura 5: Oxidações de hidrocarbonetos catalisadas por cobre (Allen *et al.*, 2013).

Muitos dos processos catalíticos utilizando cobre fazem uso do metal na forma de complexos ou miméticos enzimáticos (Marcoux, Doye e Buchwald, 1997; Marko *et al.*, 1996; Xie *et al.*, 2004), no entanto, devido à excelente condutividade, disponibilidade e baixo custo, o seu uso como catalisadores heterogêneos recebe atenção. Nanopartículas de cobre metálico e óxido de cobre têm sido utilizadas como catalisadores para diferentes reações, como acoplamento de Ullmann (Hassan *et al.*, 2002; Samim, Kaushik e Maitra, 2007; Uk Son *et al.*, 2004), cicloadição de alquinos e azidas terminais (Alonso *et al.*, 2009; Raut *et al.*, 2009), hidrogenação de alquinos (Bridier, López e Pérez-Ramírez, 2010; Bridier *et al.*, 2011), desidrogenação oxidativa de álcoois (Poreddy, Engelbrekt e Riisager, 2015), degradação de poluentes (Sharma *et al.*, 2015) e oxidação de olefinas (Reitz e Solomon, 1998). Tetrâmeros de cobre

suportados em alumina mostraram excelente atividade na redução de dióxido de carbono em metanol em condição de baixa pressão parcial de CO₂ (Liu *et al.*, 2015).

b. Paládio

O paládio é um metal do grupo da platina com menor densidade e menor ponto de fusão, sendo também conhecido por não sofrer oxidação (exceto por uma pequena camada superficial) ao ar quando em sua forma metálica. É conhecido também pela sua capacidade em absorver grandes quantidades de hidrogênio molecular, chegando a absorver até cerca de 900 vezes seu volume. Encontra aplicações nos mais diversos ramos da indústria, como na elétrica, sendo utilizado como contato em sistemas eletromecânicos, na odontologia como componente de algumas ligas metálicas ou em joalheria, usado como descolorante do ouro, dando origem ao chamado ouro branco. É na indústria química, porém, que o paládio encontra seu uso mais importante, como catalisador para diversos tipos de reações químicas (Powers e Ritter, 2011), além de ser um dos componentes em catalisadores automotivos.

Dentre os muitos metais de transição utilizados como catalisadores em síntese orgânica, existem muitos aspectos que tornam as reações envolvendo paládio particularmente úteis e versáteis. Os catalisadores de paládio oferecem uma grande gama de possibilidades para a formação de ligação carbono-carbono, e a importância destes tipos de reações para a química orgânica sintética dispensa explicações. Nenhum outro metal de transição consegue oferecer tantos métodos versáteis para a formação de ligação C-C como o paládio. A tolerância dos catalisadores de paládio a

muitos grupos funcionais como carbonilas e hidroxilas é a segunda característica mais importante destes catalisadores. Reações catalisadas por paládio podem ser realizadas sem a necessidade da proteção destes grupos funcionais. Apesar das reações catalisadas por paládio exigirem algum cuidado, os catalisadores de paládio não são sensíveis ao oxigênio e umidade, ou mesmo a soluções ácidas ou básicas utilizadas em muitas das reações catalisadas por complexos de Pd-fosfina. Uma simples precaução para evitar a oxidação das fosfinas coordenadas já é suficiente e pode ser realizada facilmente. Por outro lado, quando comparado a complexos de Ni(0), este último é bastante sensível e oxida facilmente tornando-o inativo para reações como hidrogenações, a menos que seja reduzido novamente. (Tsuji, 2004a)

O paládio é reconhecido por ser um dos metais mais eficientes em catálise, sendo promotor de uma infinidade de transformações químicas importantes. É empregado na produção de acetaldeído pelo processo Wacker, em reações de hidrogenação e nas mais diversas reações de acoplamento carbono-carbono. Também é utilizado na obtenção de ácido nítrico e de ácido tereftálico purificado, usado na fabricação de fibras sintéticas. É também utilizado para a purificação de hidrogênio e em detectores de CO, devido a sua grande capacidade em absorver esses gases (Drahl, 2008; Tsuji, 2004b, 2005).

O paládio é um metal muito versátil em catálise homogênea quando utilizado em combinação com uma grande variedade de ligantes para transformações altamente seletivas, como por exemplo os acoplamentos carbono-carbono de Sonogashira, Heck, Suzuki, dentre outros. Em 2010, as reações orgânicas catalisadas por paládio foram reconhecidas e contempladas com o prêmio Nobel em química (Johansson

Seechurn *et al.*, 2012). Quando está na forma finamente dividida, como no catalisador comercial Pd/C, o paládio forma um catalisador versátil que promove reações de hidrogenações (Rossi, Silva, *et al.*, 2007a; Rossi, Vono, *et al.*, 2007; Silva e Rossi, 2013; Uberman *et al.*, 2014) e desidrogenações (Amemiya, Miller e Hsu, 1990), assim como também o craqueamento do petróleo, com altas atividades. Um grande número de acoplamentos C-C (reações de Heck e Suzuki) são facilitadas por catalisadores nanoparticulados de paládio (Xue e Lin, 2010). O paládio também pode ser utilizado como catalisador eficiente para epoxidações de olefinas, oxidações de compostos aromáticos (Punniyamurthy, Velusamy e Iqbal, 2005) e alcoóis (Silva, Landers e Rossi, 2013), utilizando oxigênio molecular como oxidante. Ele também é efetivo para a formação de ligações C-F (Drahl, 2008), e para a semi-hidrogenação de acetilenos, na forma do catalisador de Lindlar, também chamado de paládio de Lindlar (Brown, Foote e Iverson, 2009).

Catalisadores heterogêneos de paládio, usualmente em combinação com suportes ou inibidores, têm sido um dos metais de transição mais utilizado para a hidrogenação seletiva de acetilenos. Paládio coloidal, que é reconhecidamente mais seletivo que a platina ou paládio mássico, foi utilizado extensivamente em investigações iniciais nesta área, em particular por Paal, Zalkind e Bourguel na hidrogenação em fase líquida de vários compostos acetilênicos em temperatura ambiente (Paal e Hartmann, 1909). Quando o paládio coloidal é utilizado, o produto resultante da adição *cis* de hidrogênio é obtido quando acetilenos dissustituídos, como o ácido fenilpropinóico, difenilacetileno e tetra-alkilbutinodiol, são hidrogenados. Posteriormente, o uso de paládio coloidal não suportado foi substituído

por catalisadores de paládio suportados, como, por exemplo, paládio suportado em carbonato de cálcio, de bário, sulfatos de bário, ou carbono, usualmente em combinação com um inibidor apropriado (Nishimura, 2001).

Catalisadores de paládio suportados têm sido utilizados geralmente, em presença de uma base orgânica, como piridina ou quinolina, que atua como inibidor ou solvente para minimizar a hidrogenação da olefina obtida, aumentando assim a seletividade. A semi-hidrogenação de acetilenos pode ser usada também para obter intermediários de interesse para a síntese de moléculas mais complexas. Por exemplo, Isler e colaboradores relatam o uso da hidrogenação parcial de acetilenos como etapa chave na síntese de vitamina A (Isler *et al.*, 1947). Em seu trabalho ele fez uso de Pd/C envenenado com quinolina em metanol para a hidrogenação parcial de um intermediário acetilênico contendo uma tripla e duplas ligações conjugadas para obter um composto com dienos conjugados, que posteriormente seria convertido na molécula de interesse. No entanto, o sistema reconhecidamente mais seletivo para a transformação descrita é o catalisador de Lindlar (Pd-CaCO₃ envenenado com solução de Pd(OAc)₂) em éter de petróleo e quinolina, que aumente a seletividade para a hidrogenação parcial do composto 1, obtendo assim o intermediário desejado 2 em um maior grau de pureza (**Figura 6**) (Nishimura, 2001).

Figura 6: Obtenção de dienos através da semi-hidrogenação de compostos acetilênicos utilizando o catalisador de Lindlar.

c. Catalisadores bimetálicos de cobre e paládio

Na busca por melhores atividades e seletividades, o uso de catalisadores compostos por dois metais (bimetálicos) ao invés dos compostos por apenas um metal (monometálicos) pode ser mais atraente, uma vez que as propriedades catalíticas obtidas, através de efeitos sinérgicos, são melhoradas nestes sistemas (Massard *et al.*, 2007; Toshima e Yonezawa, 1998). Catalisadores bimetálicos encontram aplicações nas mais diversas áreas, especialmente na indústria petrolífera. Eles oferecem o potencial de melhorar seletividade e atividade quando comparados aos catalisadores monometálicos. Metais de transição, especialmente os metais do grupo 8 são catalisadores reconhecidamente ativos para muitas reações. Em termos da teoria de bandas eletrônicas, um metal do grupo 8, como o paládio, é caracterizado por ter um nível d incompleto, enquanto que um metal do grupo 1B, como o cobre, tem nível d completo. Uma liga entre metais destes dois grupos é caracterizada por possuir níveis d preenchidos em uma extensão maior que os metais puros do grupo 8. No caso de uma liga paládio-cobre, a substituição de átomos de cobre por paládio, no retículo cristalino do metal, adiciona elétrons extras à estrutura. Os elétrons extras

adicionados com a inserção de cobre preenchem o nível d do paládio até que este esteja completo. Através da variação da composição da liga, pode-se alterar o grau de preenchimento da banda d provocando efeitos tanto na atividade como na seletividade durante a catálise (Sinfelt, 1977).

Dados experimentais mostram que os diferentes metais na superfície da liga mantêm suas diferenças químicas, embora possa ocorrer uma pequena mudança nas propriedades de ligação. O grande interesse nos estudos destes catalisadores bimetálicos reside na maior seletividade efetiva na catálise, permitindo a obtenção de diferentes comportamentos dependendo do tipo de reação (Gelatt e Ehrenreich, 1974; Sachtler e Plank, Van Der, 1969).

A questão da seletividade de catalisadores bimetálicos tem recebido grande destaque. Estudos dos fatores eletrônicos enfatizam a relação entre a composição da liga e a atividade e seletividade para reações catalíticas como a hidrogenação, por exemplo. Além do fator eletrônico, o fator geométrico também pode influenciar a seletividade. Se, por exemplo, uma reação requer um sítio ativo consistindo de um número específico de átomos metálicos, enquanto outra requer um sítio composto por apenas um metal ativo, a primeira será mais sensível que a segunda quanto a inclusão de um átomo diferente na superfície metálica. Além disso, em sistemas como o Pd-Cu, o cobre tende a se concentrar fortemente na superfície, de modo que pode afetar as propriedades catalíticas drasticamente mesmo estando presente em pequenas concentrações (Schwank, 1985).

Para que os catalisadores bimetálicos sejam de interesse industrial, é necessário que estes sejam preparados com alta área superficial, e sejam resistentes à perda de

área durante seu uso. Desta forma, suportar essas ligas metálicas em sólidos com grandes áreas superficiais pode resolver o problema (Burton e Garten, 1977). Os catalisadores bimetálicos têm sido de grande interesse para a catálise heterogênea, especialmente as ligas compostas de metais do grupo 8 e 1B (Hickman e Sanford, 2012). As reações investigadas com estes sistemas incluem hidrogenações (Guczi *et al.*, 1999), desidrogenações (Champagnie *et al.*, 1990), acoplamentos e ciclizações (Zhang e Larock, 2002), e redução de oxigênio a água (Tang, Zhang e Henkelman, 2011). Para estas reações, é comumente sugerido que a banda d tenham um papel crucial na determinação da atividade catalítica. Outros tipos de ligas de metais de transição também têm sido investigadas, como por exemplo, a combinação de dois metais do grupo 8 (como níquel-ferro ou níquel-cobalto) e a combinação de dois metais do grupo 1B (prata-ouro, cobre-ouro) (Vasan e Rao, 1995). O último grupo é de especial interesse para oxidações seletivas de olefinas (Bracey, Ellis e Hutchings, 2009; Pasini *et al.*, 2011; Yen *et al.*, 2009).

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho é estudar a atividade e seletividade de nanopartículas de cobre e paládio, e os efeitos sinérgicos provenientes da combinação desses dois metais, agindo como catalisadores para transformações seletivas de alquenos e alquinos.

2.2. Objetivo Específicos

Os objetivos específicos desta tese são:

- Sintetizar nanocatalisadores a base de cobre, paládio e cobre-paládio, preparados via método coloidal e imobilizados em suporte magnético, com o objetivo de obter-se catalisadores magneticamente recuperáveis para reações de oxidação e hidrogenação;
- Caracterizar os catalisadores quanto à composição e morfologia, utilizando de análises de absorção atômica (FAAS), microscopia eletrônica de transmissão (MET), difração de raios X (DRX), espectroscopia de fotoelétrons excitada por raios X (XPS) e absorção de raios X (XANES e EXAFS);

- Estudar a atividade catalítica dos diferentes catalisadores em reações de hidrogenação de olefinas e compostos acetilênicos utilizando como redutor primário hidrogênio molecular e em reações de oxidação de olefinas utilizando como oxidante primário oxigênio molecular;
- Otimizar os sistemas catalíticos, por meio da variação das condições reacionais, como pressão, temperatura e tempo de reação, em busca dos melhores parâmetros reacionais para maximizar as atividades catalíticas, bem como aumentar a seletividade ao produto desejado;
- Estudar a possibilidade de reutilização dos catalisadores sintetizados em sucessivas reações empregando apenas separação magnética como método de separação;
- Estudar os processos de envenenamento de superfície catalítica por diferentes moléculas e avaliar a possibilidade de regeneração do catalisador após sofrer desativação.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais

Todos os reagentes utilizados foram comprados com alto grau de pureza. Cloretos de ferro(II) e (III), hidróxido de amônio, ácido oleico, Igepal CO-520, tetraetilortossilicato (TEOS), (3-aminopropil)triethoxissilano (APTES), [3-(2-aminoetilamino)propilmetoxissilano (AEAPTMS), (3-mercaptopropil)trimetoxissilano (MPTMS), nitrato de cobre(II) tri-hidratado, óxido de cobre(II), óxido de cobre(I), cloreto de paládio(II), álcool polivinílico hidrolisado (PVA, MM=9000-10000 g.mol⁻¹), formaldeído, boro-hidreto de sódio, cicloexeno, 3-buten-1ol, difenilacetileno, álcool propargílico, os padrões para as análises de CG (cicloex-2-en-1-ona, cicloex-2-en-1-nol, 7-oxabicyclo[4.1.0]heptano e 7-oxabicyclo[4.1.0]heptan-2-ona e bifenila) e diclorometano foram fornecidos pela Sigma-Aldrich. O tolueno foi destilado e seco antes do uso. Os solventes utilizados foram de grau analítico.

3.2. Métodos de Síntese

3.2.1. Síntese de nanopartículas de magnetita (Fe₃O₄) e estabilização em fase orgânica (Fe₃O₄@AO)

O protocolo escolhido para a síntese de nanopartículas magnéticas foi o conhecido método da co-precipitação (Philipse, Bruggen, van e Pathmamaboharan, 1994). Na primeira etapa, 20 mL de uma solução aquosa de FeCl₃ (1 mol L⁻¹) e 5 mL

3. Materiais e Métodos

de uma solução aquosa ácida de FeCl_2 (2 mol L^{-1}), foram misturadas e adicionadas a um balão contendo 250 mL de uma solução aquosa de amônia ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) ($0,7 \text{ mol L}^{-1}$). A mistura foi mantida sob agitação mecânica por 30 minutos, em atmosfera de N_2 , a 10.000 rpm utilizando-se um homogeneizador (Turrax T18 homogenizer, IKA works). Imediatamente após a adição da solução de sais de ferro ao meio alcalino, um precipitado escuro gelatinoso se forma e, após os 30 minutos de agitação mecânica, este foi isolado da solução com o auxílio de um ímã de neodímio-ferro-boro ($\sim 4000 \text{ G}$). A remoção da amônia residual foi feita lavando-se o sólido magnético com água destilada ($4 \times 100 \text{ mL}$) e decantando a solução, sempre com o auxílio do ímã.

A estabilização das NPMs em meio orgânico foi feita utilizando-se ácido oleico (Shen, Laibinis e Hatton, 1999). Para isso, o sólido obtido na etapa anterior foi suspenso em 250 mL de água destilada e, então, 5 mL de acetona contendo 2,2 mL ($7,0 \text{ mmol}$) de ácido oleico foram adicionados. A solução foi agitada mecanicamente a 10.000 rpm por 30 minutos. A magnetita revestida por ácido oleico foi separada magneticamente após a adição de 300 mL de acetona. Após a etapa de separação, o material obtido foi lavado com acetona ($3 \times 50 \text{ mL}$), redisperso em 50 mL de cicloexano e centrifugado a 2.000 rpm por 30 minutos para remoção das partículas maiores e do material não estabilizado. A solução resultante de magnetita estabilizada em cicloexano foi armazenada e rotulada como $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{AO}$.

A concentração de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{AO}$ dispersa em cicloexano foi determinada gravimetricamente como $25,5 \text{ mg mL}^{-1}$ de solução.

3. Materiais e Métodos

3.2.2. Revestimento de nanopartículas magnéticas por sílica via microemulsão ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$)

As NPMs estabilizadas em cicloexano foram revestidas por uma camada de sílica utilizando-se o método de microemulsão reversa (Jacinto *et al.*, 2008). Nesta etapa, 89,2 g do surfactante IGEPAL CO-520 (éter poli(oxietileno) nonifenílico) foram transferidos para um balão e dissolvidos em 1,4 L de cicloexano. À solução resultante foram adicionados 19 mL de $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ (28,0-30,0%) e a solução foi mantida sob agitação mecânica vigorosa utilizando-se um agitador mecânico IKA RW 20 até a obtenção de uma solução límpida e homogênea. Em seguida, foram adicionados 400 mg de magnetita estabilizada com ácido oleico (15,6 mL de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{AO}$, $C=25,5 \text{ mg mL}^{-1}$), ainda sob agitação. Na última etapa, foram adicionados lentamente 15,4 mL do precursor de sílica tetraetilortossilicato (TEOS) e a solução foi mantida sob agitação lenta. Após 16 horas, o material foi precipitado pela adição de metanol (aproximadamente 300 mL) e isolado utilizando-se decantação e um funil de separação. Após a etapa de separação, a fase líquida contendo o material magnético revestido por sílica foi submetido à lavagem com metanol (1 x 50 mL) e etanol (3 x 50 mL). Após cada lavagem, a fase líquida contendo o sólido foi centrifugada a 7000 rpm por 60 minutos. O sólido obtido da última lavagem com etanol foi seco em estufa a 100°C por 3 h e o material foi, posteriormente, macerado e calcinado a 600°C por 6 h. O sólido obtido foi identificado como $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$. O rendimento médio dessa reação é de 5 g de material.

3.2.3. Funcionalização da superfície de NPMs não revestidas ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-L}$) e revestidas com sílica ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-L}$)

3. Materiais e Métodos

Os reagentes empregados para a modificação da superfície do óxido de ferro ou da superfície da sílica com diferentes grupos funcionais são compostos por alcoxissilanos contendo uma cadeia orgânica variável contendo o ligante desejado na extremidade oposta. Os alcoxissilanos utilizados foram: (i) (3-aminopropil)triethoxissilano (APTES, grupos terminais: $-NH_2$); (ii) (3-mercaptopropil)trimethoxissilano (MPTES, grupos terminais: $-SH$); e (iii) [3-(2-aminoetilamino)propil]trimethoxissilano (AEAPTMS, grupos terminais: $-en$). Para a funcionalização das superfícies das NPs foram utilizados dois procedimentos distintos, um para a obtenção de nanopartículas de magnetita funcionalizadas (procedimento A) e outro para a obtenção de nanopartículas de magnetita revestida com sílica funcionalizadas (Procedimento B), descritos em maiores detalhes a seguir:

Procedimento A: O procedimento utilizado para o revestimento das NPMs consiste na troca do ácido oleico presente na superfície das NPMs pela molécula de organo-alcoxissilano escolhida (Rossi, Vono, *et al.*, 2007). A 20,0 mL de uma solução coloidal de magnetita revestida por ácido oleico em cicloexano (~500 mg de $Fe_3O_4@AO$), foram adicionados lentamente 50,0 μL do organo-alcoxissilano desejado (0,1 % v/v) dissolvido em 50 mL de cicloexano. A solução resultante foi aquecida a 80°C e deixada sob agitação por 30 minutos. O sólido resultante foi separado magneticamente pela adição de acetona (20 mL) à solução, lavado novamente com acetona (3 x 20 mL) e seco em estufa a 100°C por 20 h. Os sólidos obtidos foram identificados como Fe_3O_4-L ($L = -NH_2, -en, -SH$).

3. Materiais e Métodos

Procedimento B: O procedimento escolhido para a funcionalização da superfície de sílica foi semelhante ao descrito no item anterior. Nesta reação foram adicionados 500 mg de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ a 100 mL de tolueno seco contendo 1 mL do organo-alcoxissilano desejado (1% v/v). A solução obtida foi agitada magneticamente por 2 horas, sob atmosfera de N_2 . Decorrido o tempo reacional, os sólidos foram isolados magneticamente e lavados com tolueno (1 x 20 mL) e acetona (1 x 20 mL). Os sólidos foram secos em estufa a 100°C por 20 h. Os sólidos obtidos foram identificados como $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-L}$ (L = $-\text{NH}_2$, $-\text{en}$, $-\text{SH}$).

3.2.4. Captura de espécies iônicas de paládio em solução aquosa por nanopartículas de magnetita funcionalizadas

Para os experimentos de captura de espécies de Pd(II) em solução, primeiramente, uma solução aquosa estoque de Pd(II) ($C=500\text{ppm}$) foi preparada dissolvendo-se 2,5 mg (0,014 mmol) de PdCl_2 e 1,6 mg de NaCl (0,028 mmol) em 5 mL de água destilada. A solução foi aquecida sob agitação até a total dissolução do cloreto de paládio. Soluções de concentração 50 ppm de Pd(II) foram obtidas pela diluição de 1,0 mL de solução estoque em 9,0 mL de água destilada, e as soluções obtidas foram agitadas juntamente com os sólidos de magnetita funcionalizada (25,0 mg de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-L}$) por 2 h a temperatura ambiente. Os sólidos foram recuperados das soluções por separação magnética e a concentração de Pd(II) no sobrenadante foi determinada por FAAS.

3.2.5. Síntese dos catalisadores compostos de nanopartículas de paládio preparados por impregnação-redução (Pd/Fe₃O₄L)

Visando a obtenção de sólidos contendo cerca de 1% em massa de Pd, uma solução de Pd(II) (C=120 ppm) foi preparada dissolvendo-se 6,0 mg (0,034 mmol) de PdCl₂ e 3,9 mg de NaCl (0,068 mmol) em 50 mL de água destilada. A solução foi aquecida sob agitação até a total dissolução do cloreto de paládio. Os sólidos de magnetita funcionalizada (~300,0 mg de Fe₃O₄L) foram adicionados à solução aquosa de Pd(II) e esta foi agitada por 2 h a temperatura ambiente. Os sólidos foram recuperados das soluções por separação magnética, lavados com água quente (~60°C, 3 x 20 mL) e acetona (1 x 20 mL) e secos sob pressão reduzida. Os sólidos foram rotulados como Pd/Fe₃O₄L (L=-NH₂, -en, -SH) e as quantidades de paládio presentes nos suportes foram determinadas por FAAS.

3.2.6. Síntese dos catalisadores compostos por nanopartículas de cobre coloidais pré-formadas (Cu/Fe₃O₄@SiO₂L)

As nanopartículas de cobre (ou óxido de cobre) estabilizadas com álcool polivinílico (PVA) foram sintetizadas por um processo sol-gel em meio aquoso, adaptado de método encontrado na literatura (Khanna *et al.*, 2007), e posteriormente suportadas nos sólidos amino-funcionalizados (Fe₃O₄@SiO₂NH₂ e Fe₃O₄@SiO₂en). Para a obtenção de um sólido contendo cerca de 1,5 % de Cu em massa, preparou-

3. Materiais e Métodos

se 200 mL de solução aquosa 1,2 mM de nitrato de cobre triidratado ($\text{Cu}(\text{NO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). À solução de cobre preparada, foram adicionados sob agitação vigorosa, 2,25 mL de solução 1% (m/V) de álcool polivinílico hidrolisado (PVA, $\text{MM}=9000\text{-}10000 \text{ g.mol}^{-1}$; proporção molar $[\text{Cu}:\text{PVA}] = 1:1,5$) e 12,0 mL de solução aquosa gelada e recém preparada de NaBH_4 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ e adicionado gota a gota (proporção molar $[\text{Cu}:\text{NaBH}_4]=1:5$). A cor da solução, inicialmente azul claro, passa para marrom escuro. À solução resultante foram adicionados 1 g de nanopartículas magnéticas funcionalizadas e a solução foi agitada por 2 h. Ao término da reação, o sólido foi separado magneticamente e lavado com água (3 x 10 mL) e acetona (1 x 10 mL), seco sob pressão reduzida e isolado como um pó. O sólido resultante foi rotulado como $\text{Cu/Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{NH}_2$ e $\text{Cu/Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{en}$. Uma porção dos sólidos obtidos foi levada para tratamento térmico (TT). Os sólidos foram calcinados em mufla a 600°C por 2 h em atmosfera de ar. Os catalisadores obtidos após o processo de calcinação foram nomeados como $\text{Cu/Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{NH}_2\text{-TT}$ e $\text{Cu/Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{en-TT}$.

3.2.7. Síntese dos catalisadores compostos de nanopartículas de paládio coloidais pré-formadas ($\text{Pd/Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{L}$)

As nanopartículas de Pd foram previamente sintetizadas utilizando-se o mesmo procedimento empregado para a formação das nanopartículas de cobre. Para a obtenção de um sólido contendo 1,5 % de Pd em massa, preparou-se 200 mL de solução aquosa de cloreto de paládio $1,2 \text{ mmol L}^{-1}$. A solução de Pd(II) foi preparada segundo procedimento descrito no item 3.2.4. Ainda sob agitação, foram adicionados

3. Materiais e Métodos

2,25 mL de solução 1% (m/m) de álcool polivinílico hidrolisado (PVA, $MM=9000-10000 \text{ g.mol}^{-1}$), a solução foi homogeneizada e então adicionados 7,0 mL de solução 0,1 mol L^{-1} de $NaBH_4$, gota a gota, e deixada agitando por 30 min. À solução resultante foram adicionados 1 g de nanopartículas magnéticas funcionalizadas e a solução foi agitada por mais 2 h. Ao término da reação, o sólido foi separado magneticamente e lavado com água quente ($\sim 60^\circ C$; $3 \times 10 \text{ mL}$), isolado como um pó e rotulado como $Pd/Fe_3O_4@SiO_2L$. Uma porção do sólido obtido foi levada para tratamento térmico (TT). O sólido foi calcinado em mufla a $400^\circ C$ por 2 h em atmosfera de ar. O catalisador obtido após o processo de calcinação foi nomeado como $Pd/Fe_3O_4@SiO_2L-TT$ (L pode ser $-NH_2$ ou $-en$).

3.2.8. Síntese dos catalisadores compostos de nanopartículas de cobre-paládio coloidais pré-formadas ($CuPd/Fe_3O_4@SiO_2L$)

As nanopartículas de $CuPd$ foram sintetizadas utilizando a técnica de co-redução utilizando formaldeído como redutor em meio básico ($pH \sim 9$). As nanopartículas compostas de $CuPd$ foram previamente formadas e posteriormente suportadas no sólido funcionalizado. Primeiramente, para a obtenção de um sólido contendo 2 % de metal em massa, preparou-se 200 mL de solução aquosa de cloreto de paládio ($1,2 \text{ mmol } L^{-1}$) e nitrato de cobre ($1,2 \text{ mmol } L^{-1}$). A solução de $Pd(II)$ foi preparada segundo procedimento descrito no item 3.2.4. Ainda sob agitação, foram adicionados 3,6 mL de solução 1% (m/m) de álcool polivinílico hidrolisado (PVA, $MM=9000-10000 \text{ g.mol}^{-1}$), a solução foi homogeneizada e então adicionados 0,5 mL de formaldeído e 2 mL

3. Materiais e Métodos

de NaOH ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$), gota a gota, e deixada agitando por 30 min. À solução resultante foram adicionados 1 g de nanopartículas magnéticas revestidas com sílica e funcionalizadas e a solução foi agitada por mais 2 h. Ao término da reação o sólido foi separado magneticamente e lavado com água quente ($\sim 60^\circ\text{C}$; 3 vezes de 10 mL), isolado como um pó e rotulado como CuPd/Fe₃O₄@SiO₂L (L pode ser -NH₂ ou -en).

3.2.9. Hidrogenação de cicloexeno

As reações catalíticas foram feitas em um reator de vidro do tipo Fischer-Porter conectado a um reservatório de hidrogênio (**Figura 7**). As reações foram feitas a pressão e temperatura constantes e sem a adição de solvente. Para cada reação, 50 mg do catalisador (0,006 mmol) e 1,3 g de cicloexeno (15,0 mmol) foram adicionados ao reator sob atmosfera inerte. A proporção molar de substrato:paládio foi mantida em 2500:1. O reator foi carregado com 6 bar de hidrogênio e colocado em um banho de silicone, mantendo a temperatura escolhida constante com o auxílio de um controlador (IKA ETS-D5), e submetido a agitação magnética (700 rpm, IKA C-MAG-HS7). A queda na pressão dentro do reservatório de hidrogênio foi acompanhada e após a constatação do término da reação (término no consumo de gás H₂) o reator foi retirado do banho e resfriado. A pressão do reator foi aliviada e o catalisador recuperado magneticamente com o auxílio de um ímã colocado junto à parede do reator. Os produtos líquidos foram recolhidos com uma seringa e o catalisador isolado pode ser reutilizado pela adição de novas porções de substrato. O produto obtido foi analisado por CG.

3. Materiais e Métodos

Figura 7: Esquema de monitoração de reações de hidrogenação

3.2.10. Hidrogenação de alquinos

As reações catalíticas foram feitas em um reator de vidro do tipo Fischer-Porter conectado a um reservatório de hidrogênio (**Figura 7**). As reações foram realizadas a pressão e temperatura constantes. Para cada reação, 50 mg do catalisador (0,006 mmol de metal [Pd, Cu ou PdCu]), 6,0 mmol do alquino e 2 mL de etanol foram adicionados ao reator sob atmosfera inerte. A proporção molar de substrato:metal foi mantida em 1000:1. O reator foi carregado com 6 bar de hidrogênio e colocado em um banho de silicone, mantendo a temperatura escolhida constante com o auxílio de um controlador (IKA ETS-D5), e submetido a agitação magnética (700 rpm, IKA C-MAG-HS7). A queda na pressão dentro do reservatório de hidrogênio foi acompanhada e após a constatação do término da reação (término no consumo de gás H₂) o reator foi retirado do banho e resfriado. A pressão do reator foi aliviada e o catalisador recuperado magneticamente com o auxílio de um ímã colocado junto à

3. Materiais e Métodos

parede do reator. Os produtos líquidos foram recolhidos com uma seringa e o catalisador isolado pode ser reutilizado pela adição de novas porções de substrato. O produto obtido foi analisado por CG.

Após uma inspeção da reação completa, uma nova reação foi realizada para coletar amostras para o estudo da seletividade em função do tempo da reação. Para cada reação, 100 mg do catalisador (0,012 mmol de metal [Pd, Cu ou PdCu]), 12,0 mmol do alquino e 5 mL de etanol foram adicionados ao reator sob atmosfera inerte. A proporção molar de substrato:metal foi a mesma utilizada para as reações anteriores (1000:1). O reator foi carregado com 6 bar de hidrogênio e colocado em um banho de silicone, mantendo a temperatura constante em 75°C com o auxílio de um controlador (IKA ETS-D5), e submetido a agitação magnética (700 rpm, IKA C-MAG-HS7). Alíquotas de 20 µL foram retiradas a cada 10 min de reação e analisadas por CG.

3.2.11. Oxidação de cicloexeno.

As reações de oxidação foram realizadas em um reator de vidro do tipo Fischer-Porter conectado a um reservatório de oxigênio (**Figura 7**). Para cada reação, 50 mg de catalisador (0,006 mmol de metal [Pd, Cu ou PdCu]), 500 mg de cicloexeno (6,0 mmol) e 2,0 mL de cicloexano foram adicionados ao reator sob atmosfera inerte. A proporção molar de substrato:metal foi mantida em 1000:1. O reator foi carregado com 4 bar de oxigênio, colocado em um banho de silicone, mantendo a temperatura escolhida constante com o auxílio de um controlador (IKA ETS-D5), e submetido a agitação magnética (700 rpm, IKA C-MAG-HS7). Após o tempo de reação desejado,

3. Materiais e Métodos

o reator foi resfriado, o oxigênio restante retirado do reator e o catalisador recuperado magneticamente com o auxílio de um ímã colocado junto à parede do reator. A solução resultante foi recolhida com uma seringa e o catalisador isolado pôde ser reutilizado pela adição de novas porções de substrato. O produto obtido foi analisado por CG.

Após uma inspeção da reação completa, uma nova reação foi realizada para coletar amostras para o estudo da seletividade em função do tempo da reação. Para cada reação, 100 mg do catalisador (0,012 mmol de metal [Pd, Cu ou PdCu]), 1,0 g de de cicloexeno (12,0 mmol) e 5 mL de cicloexano foram adicionados ao reator sob atmosfera inerte. A proporção molar de substrato:metal foi a mesma utilizada para as reações anteriores (1000:1). O reator foi carregado com 4 bar de hidrogênio e colocado em um banho de silicone, mantendo a temperatura constante em 100°C com o auxílio de um controlador (IKA ETS-D5), e submetido a agitação magnética (700 rpm, IKA C-MAG-HS7). Alíquotas de 20 µL foram retiradas a cada hora e uma última alíquota com 24 horas de reação analisadas por CG.

3.3. Métodos de Caracterização

3.3.1. Espectroscopia de absorção atômica por chama (FAAS)

As análises de espectroscopia de absorção atômica (FAAS) foram realizadas em um espectrômetro de absorção atômica da marca Shimadzu AA-6300. A técnica de FAAS foi utilizada na quantificação de Cu e Pd nos catalisadores. Para a construção da curva de calibração foram utilizados padrões para absorção atômica obtidos da Sigma-Aldrich (Cu) e SpecSol (Pd). As curvas de calibração foram construídas separadamente para cada metal, variando de 0 ppm até 2 ppm, para as amostras contendo cobre e de 0 ppm até 10 ppm para as amostras contendo paládio. A técnica também serviu para avaliar a existência e concentração dos elementos constituintes do catalisador lixiviado nos produtos das reações estudadas.

a. Abertura das amostras para análise de FAAS

Para as análises de absorção primeiramente as amostras foram abertas para a obtenção dos íons dos metais de interesse livres em solução. Uma amostra do sólido (20 mg) foi adicionada à 10 mL de solução de água-régia (2,5 mL de HNO_3 e 7,5 mL de HCl , proporção 1:3 HNO_3 : HCl (v/v)) e deixada sob refluxo por 3h utilizando uma chapa de aquecimento. Após o período de refluxo as amostras foram resfriadas, e transferidas quantitativamente para um balão volumétrico e avolumadas para 50 mL.

3.3.2. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Microscopia eletrônica de transmissão (MET) e espectrometria de raios X dispersiva em energia (EDS), foram realizadas no Instituto de Química (IQUSP) em um microscópio MET JEOL JEM 2100 operando a 200 kV e no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano), em Campinas – São Paulo, em um microscópio JEOL JEM 2100F operando a 200kV.

As amostras foram preparadas suspendendo-se uma pequena quantidade do sólido (~1 mg) a ser analisado, em um tubo de microcentrífuga, contendo aproximadamente 1 mL de álcool isopropílico. A mistura foi sonicada por alguns segundos em um aparelho de ultrasom Branson-2200 e uma gota de solução foi depositada em uma grade de cobre revestida com carbono e formvar (type B, Ted Pella, Inc.) para as amostras de catalisadores de paládio e em uma grade de níquel revestida com carbono e formvar (Ted Pella, Inc.), para as amostras de catalisadores de cobre e cobre/paládio. A amostra foi seca por pelo menos 2 horas antes de ser submetida à análise.

O tamanho médio das nanopartículas foi estimado através da medida em várias direções do diâmetro de aproximadamente 300 nanopartículas com o auxílio do programa Image Tool for Windows 3.0®. O histograma de distribuição de tamanho foi feito, após tratamento estatístico dos dados, usando o programa OriginPro 8.0®.

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

A análise química superficial foi realizada por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), em Campinas – São Paulo. Os espectros foram obtidos na linha SXS (faixa de operação 900-5500 eV com pressões de 5×10^{-8} mbar) com analisador esférico Specs modelo Phoibos 150, utilizando como fonte o anel síncrotron. As amostras em pó (10 mg) foram prensadas em pastilhas, fixadas a um suporte de aço inoxidável utilizando fita dupla face, e submetidas à análise. Para corrigir os efeitos de carga os espectros foram ajustados para que a energia de ligação do C 1s fosse 284,6 eV e os ajustes da curva foram realizados utilizando-se uma função gaussiana, com o auxílio do programa CasaXPS version 2.2.87® 1999-2004 e do programa OriginPro 8.0®.

3.3.4. Difração de raios X em pó (XRD)

As análises do padrão de difração de raios X para os catalisadores sintetizados foram realizadas no Instituto de Química (IQUSP) em um difratômetro Rigaku Miniflex. Os dados foram coletados para amostras em pó com ângulo de 2θ na faixa de 15 a 90°, com passo de 0,02° e tempo de aquisição de 1 s por passo.

3.3.5. Espectroscopia de absorção de raios X (XAS)

A análise por espectroscopia de absorção de raios X (XAS) foi realizada no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), em Campinas – São Paulo. Os

3. Materiais e Métodos

espectros foram medidos na borda K do Cu, na linha XAFS1 (faixa de operação 4 - 15 keV) com monocromador Si(111) e fluxo de elétrons de 1×10^9 fotons/s, utilizando como fonte o anel síncrotron. Foram medidas as regiões de XANES e EXAFS para os catalisadores de cobre sintetizados. As amostras foram preparadas como pastilhas (60 mg) auto-suportadas. Como padrões foram utilizados óxido cúprico (CuO) e óxido cuproso (Cu₂O), em pó, adquiridos da Sigma Aldrich e uma folha de cobre metálico.

Para os experimentos com variação de temperatura em atmosfera oxidante foi utilizado um forno com controle de temperatura e vazão de gás. Os experimentos foram realizados com fluxo constante de O₂ (5% O₂ diluído em He) (60 mL/min) e temperatura variando de 25°C a 600°C, com rampa de aquecimento de 10°C/min.

3.3.6. Cromatografia gasosa (CG)

Os produtos das reações de oxidação e hidrogenação foram analisados em um equipamento Shimadzu GC-2010 equipado com coluna capilar Rtx-Wax de 30 metros utilizando o polímero orgânico polietilenoglicol como fase estacionária e hélio como gás de arraste.

A análise dos produtos foi feita utilizando-se os seguintes parâmetros: temperatura inicial de 40°C, temperatura final de 200°C, taxa de aquecimento de 10° min⁻¹ e um fluxo de gás de 1,41 mL min⁻¹. As conversões e a seletividade foram calculadas baseando-se nas áreas dos picos do CG calibrados com padrão interno (bifenila). A quantificação e qualificação dos picos do CG foram verificadas por comparação com os produtos autênticos.

3.3.7. Calibração dos picos de CG

3. Materiais e Métodos

A calibração dos picos dos cromatogramas obtidos por CG foi realizada utilizando-se os produtos em grau analítico e bifenila, como padrão interno, fornecidos pela Sigma-Aldrich. Para a calibração foram preparadas duas soluções estoque, uma de padrão interno diluído em diclorometano ($200,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de bifenila) e a segunda contendo os produtos reacionais, na concentração de 200 mmol L^{-1} cada, também diluídos em diclorometano. Para a confecção da curva de calibração foram preparadas 6 amostras variando-se a concentração dos produtos e mantendo o padrão interno constante. Após preparadas, as amostras foram injetadas no CG utilizando as mesmas condições de análise de reação.

**I. Síntese e caracterização de
catalisadores de paládio, cobre e
cobre-paládio.**

4. Síntese e Caracterização dos catalisadores de cobre, paládio e cobre-paládio

4. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES DE COBRE, PALÁDIO E COBRE-PALÁDIO.

4.1. Escolha do suporte

Nanopartículas coloidais têm sido utilizadas nos mais diferentes tipos de transformações catalíticas e, representam algo como a fronteira entre a catálise homogênea e heterogênea (Bönnemann *et al.*, 1991; Lewis, 1993; Narayanan e El-Sayed, 2005). Sua aplicação em catálise é clara uma vez que esses sistemas possuem altas áreas superficiais e alta concentração de sítios de baixa coordenação, requerimentos para altas performances catalíticas (Somorjai e Park, 2008). Além do tamanho, a forma das nanopartículas também pode ser controlada para direcionar sua atividade e seletividade catalítica (Doyle *et al.*, 2003). A estabilização de nanopartículas coloidais é de grande importância uma vez que nanopartículas desprotegidas são geralmente instáveis e sua aglomeração é inevitável durante o processo catalítico (Anastas e Kirchhoff, 2002; Budroni e Corma, 2006). A estabilização de nanopartículas pode ser alcançada pela adição de agentes estabilizantes (polímeros ou surfactantes alquílicos de cadeia longa contendo grupos polares que se ligam na superfície das nanopartículas por ligações covalentes ou interação eletrostática) ou então através de sua imobilização em sólidos inorgânicos de altas áreas superficiais, aumentando sua estabilidade e reciclabilidade. Além disso, os suportes, quando porosos podem ainda controlar o tamanho das nanopartículas, além de promoverem um aumento na concentração de sítios da matriz hospedeira (Lu, Salabas e Schüth, 2007).

4. Síntese e Caracterização dos catalisadores de cobre, paládio e cobre-paládio

O foco inicial das pesquisas em catálise por nanopartículas metálicas esteve voltado para os aspectos relativos ao aumento da atividade e seletividade do catalisador nanométrico em relação aos catalisadores heterogêneos tradicionais, sendo que a sua recuperação e reutilização não era uma preocupação (Shylesh, Schünemann e Thiel, 2010). No entanto, o sucesso na implementação de catalisadores nanométricos em processos industriais depende diretamente da possibilidade da sua reutilização e recuperação, por questões econômicas e ambientais. Catalisadores heterogêneos apesar de serem mais facilmente separáveis que os homogêneos ainda requerem processos que envolvem custos energéticos, como centrifugações, por exemplo, e custos ambientais, como o uso de solventes para extrações ou filtrações. Neste sentido, a separação magnética propicia um novo caminho para a recuperação de catalisadores de maneira fácil e limpa (Gladysz, 2002; Sheldon, 2008).

As técnicas de separação magnética são parte inerente de numerosas operações de tratamento de materiais, pois permitem isolar um componente magnético de outro não-magnético pela aplicação de um campo magnético e tiveram um grande desenvolvimento nos últimos 30 anos (Rossi, Garcia e Vono, 2012; Rossi *et al.*, 2013). Em particular, nanopartículas magnéticas têm atraído muita atenção, tanto como suporte para catalisadores ou elas mesmas atuando como catalisadores. A natureza magnética destes sólidos evita a necessidade de separar o catalisador por centrifugação ou filtrações, que são operações demoradas e que podem levar a perdas de material (Jun, Seo e Cheon, 2008).

4. Síntese e Caracterização dos catalisadores de cobre, paládio e cobre-paládio

Ferro, cobalto e níquel, assim como seus óxidos, apresentam propriedades magnéticas intrínsecas, o que torna possível separá-los magneticamente de fases líquidas, permitindo o uso como catalisadores magneticamente separáveis. Catalisadores compostos de materiais não magnéticos podem ser suportados em materiais que exibam propriedades magnéticas, geralmente compostos de nanopartículas magnéticas (óxidos de ferro, particularmente magnetita, ou metais puros, como cobalto, devido a suas altas magnetizações de saturação) que são geralmente revestidas por polímeros orgânicos, carbono ou sílica (Polshettiwar *et al.*, 2011). Nesse processo de revestimento, o maior desafio é como controlar a quantidade e distribuição dos componentes magnéticos na matriz do material e alcançar controle da morfologia do material revestido. Qualquer heterogeneidade (por exemplo, uma matriz que não contenha o material magnético) ou polidispersão (tamanhos variados, o que significa respostas distintas a um campo magnético aplicado) é uma desvantagem clara, porque pode resultar em uma grande diferença na resposta ao campo magnético aplicado e por consequência em uma ineficiência na separação magnética (Rossi, Garcia e Vono, 2012).

A sílica tem sido a primeira escolha para o desenvolvimento de suportes magnéticos principalmente devido a sua alta estabilidade, versatilidade para funcionalização de sua superfície e uso difundido em catálise. Embora existam vários métodos para o revestimento de materiais magnéticos com sílica, poucos permitem a obtenção de uma camada de sílica uniforme e o revestimento de cada partícula de material magnético individualmente (Park *et al.*, 2012; Philipse, Bruggen, van e Pathmamanoharan, 1994). Nesse trabalho utilizamos nanopartículas magnéticas

4. Síntese e Caracterização dos catalisadores de cobre, paládio e cobre-paládio

revestidas com sílica como suportes para catalisadores compostos de nanopartículas de paládio, cobre e cobre-paládio. Os materiais apresentam ótimas magnetizações de saturação e sua separação do meio reacional pode ser feita pela simples aplicação de um ímã colocado junto a parede do reator, eliminando assim a necessidade de etapas de separação posteriores ou mesmo a exposição do catalisador ao ar, aumentando assim o tempo de vida útil dos catalisadores.

4.1.1. Óxido de ferro como suporte para catalisadores

O material magnético escolhido como suporte foi a magnetita (Fe_3O_4), um óxido misto de Fe(II) e Fe(III) e considerado o material mais magnético de todos os minerais existentes na Terra. A magnetita é composta de dois sítios de Fe(III) e um sítio de Fe(II), dando origem ao óxido misto $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$. Os átomos de Fe da magnetita estão arrançados em uma estrutura tipo espinélio invertido, onde os íons Fe(II) e metade dos íons Fe(III) ocupam os sítios octaédricos e a outra metade de íons Fe(III) ocupa os sítios tetraédricos presentes na estrutura. Este tipo de disposição dos átomos dá a magnetita a característica de material ferrimagnético com alta susceptibilidade magnética (Harrison, Dunin-Borkowski e Putnis, 2002). Na literatura é possível encontrar diversos protocolos para sua síntese e estabilização, todos simples e bastante eficientes, dando materiais com alta estabilidade em diferentes meios (orgânicos ou aquosos) e altos rendimentos reacionais (Rossi *et al.*, 2014).

Dentre os diferentes métodos para a síntese de magnetita, o método da co-precipitação é conhecido por sua facilidade e baixa geração de resíduos tóxicos uma

4. Síntese e Caracterização dos catalisadores de cobre, paládio e cobre-paládio

vez que a síntese é feita em meio aquoso. Neste método, soluções de cloretos de Fe(II) e Fe(III) são misturados de forma a obter a proporção molar 1:2 e em seguida são adicionadas a um meio alcalino previamente desaerado precipitando, assim, o óxido de ferro Fe₃O₄ (Equação 1).

O material obtido na forma de pó não dispersa em meio aquoso nem orgânico, mas sua superfície pode ser modificada com grupos hidrofóbicos ou hidrofílicos, governando assim a dispersão das nanopartículas em meio orgânico ou aquoso, respectivamente. As nanopartículas de magnetita obtidas são facilmente estabilizadas em meio orgânico após reação com ácido oleico, conforme previamente reportado (Rossi, Vono, *et al.*, 2007).

Com o intuito de empregar as NPMs como suportes para a preparação de catalisadores, estudamos inicialmente a funcionalização das nanopartículas de Fe₃O₄-AO com diferentes grupos funcionais pelo emprego de organo-alcoxissilanos. As amostras funcionalizadas com (3-aminopropil)triethoxissilano, [3-(2-aminoetilamino)propil]trimetoxissilano e (3-mercaptopropil)trimetoxissilano foram nomeadas como Fe₃O₄NH₂, Fe₃O₄en e Fe₃O₄SH, respectivamente. A **Figura 8** esquematiza o mecanismo de hidrólise e condensação dos organo-alcoxissilanos na superfície de sílica (que pode ser estendido a outros óxidos contendo ligações M-OH em suas superfícies), que leva à consequente funcionalização das superfícies por ligação covalente dos organossilanos, resultando em superfícies modificadas por diferentes grupos funcionais terminais. O mecanismo ocorre de maneira semelhante

4. Síntese e Caracterização dos catalisadores de cobre, paládio e cobre-paládio

a uma reação de formação de enol em compostos orgânicos. A primeira etapa consiste na hidrólise dos grupos -OH ligados à superfície das nanopartículas usando como nucleófilo o grupo etanoato do alcoxissilano. O oxigênio do grupo etanoato ligado ao silício atua como nucleófilo na hidrólise dos grupos -OH do suporte que leva, consequentemente, à fixação da molécula de organossilano na superfície da sílica. Um cuidado importante nessa etapa foi o uso de solvente seco e o manuseio dos reagentes e a própria reação foi realizada sob atmosfera inerte, para evitar a presença de água no meio reacional, o que poderia levar à ocorrência da hidrólise competitiva do organo-alcoxissilano (**Figura 8A**), levando à formação de aglomerados não ligados ao suporte magnético (Howarter e Youngblood, 2006).

Figura 8: Esquema da hidrólise de organo-alcoxissilanos na superfície da sílica (Howarter e Youngblood, 2006) - (A) condensação entre as moléculas de alcoxissilano, (B) condensação do alcoxissilano na superfície do suporte magnético de sílica.

4. Síntese e Caracterização dos catalisadores de cobre, paládio e cobre-paládio

As MNPs modificadas foram analisadas por FTIR (**Figura 9**). Os picos de estiramento assimétrico da ligação C-H dos grupos metilenos presentes nas moléculas de alcoxissilanos, podem ser encontrados em 2917 e 2850 cm^{-1} em todos os sólidos funcionalizados, mas não está presente no espectro da magnetita não funcionalizada, mostrando que de fato os sólidos magnéticos foram funcionalizados. O estiramento vibracional N-H não pode ser atribuído devidos a outras absorções presentes na mesma faixa de 3400-3500 cm^{-1} . No entanto, o pico observado em 1616 cm^{-1} pode ser atribuído deformação de aminas primárias. Absorções fracas próximo de 1020 cm^{-1} presentes nos sólidos contendo $-\text{NH}_2$ e $-\text{en}$ podem ser atribuídas a estiramento vibracional da ligação C-N. O estiramento S-H esperado como um pico fraco em 2550-2600 cm^{-1} , não foi observado nos espectros do sólido contendo $-\text{SH}$, mas os deslocamentos na faixa das bandas em 600-700 cm^{-1} podem ser atribuídos ao estiramento C-S. A confirmação da funcionalização por grupos $-\text{SH}$ não foi conclusiva por infravermelho, no entanto uma análise elementar do sólido mostrou 0,06% em massa de S.

4. Síntese e Caracterização dos catalisadores de cobre, paládio e cobre-paládio

Figura 9: Espectros de FTIR dos sólidos magnéticos funcionalizados e não funcionalizado.

4.1.2. Óxido de ferro revestido com sílica como suporte para catalisadores

A sílica foi escolhida por ser um óxido bastante usado como suporte para catalisadores (Shylesh *et al.*, 2010) e por ter superfícies que pode ser facilmente modificadas por organossilanos (Wang *et al.*, 2009), que podem permitir um ambiente

4. Síntese e Caracterização dos catalisadores de cobre, paládio e cobre-paládio

para coordenação do catalisador no suporte. O método empregado para o revestimento das nanopartículas foi o da microemulsão reversa, descrito por Jacinto e colaboradores (Jacinto *et al.*, 2008). Este método consiste na utilização de micelas reversas, formadas pela ação de um surfactante na interface óleo/água, como nanoreatores para o crescimento de uma camada de sílica no entorno das NPMs (**Figura 10**). A utilização destes pequenos reatores possibilita a formação de partículas de tamanho pequeno e também previne a aglomeração das mesmas (Aubert *et al.*, 2010). Após a formação da camada de sílica, a emulsão é quebrada com o auxílio de metanol e as partículas revestidas são isoladas e lavadas novamente com metanol. Esta etapa retira da solução o excesso de TEOS que não reagiu, prevenindo assim a sua condensação, que pode ocorrer em contato com meio polar, levando à formação de nanopartículas de sílica sem núcleo magnético ou mesmo agregar as partículas recobertas já formadas.

A **Figura 10** mostra o esquema do mecanismo envolvido no recobrimento de nanopartículas de magnetita com sílica. Primeiramente, as moléculas do surfactante IGEPAL CO-520 formam micelas, quando adicionadas a uma solução de cicloexano, devido à natureza hidrofílica de seus grupos hidroxila. Em seguida, as nanopartículas de magnetita estabilizadas com ácido oleico são adicionadas à solução, ocorrendo então uma troca de ligantes entre as moléculas de ácido oleico presentes e as moléculas de Igepal CO-520. A adição de solução de amônia preencherá as micelas de Igepal restantes levando ao aumento do tamanho das micelas e formando então um sistema de microemulsão reversa. A adição de tetraetilortossilicato (TEOS) ao sistema leva à sua hidrólise na interface óleo-água e subsequentemente à troca de

4. Síntese e Caracterização dos catalisadores de cobre, paládio e cobre-paládio

ligantes entre o Igepal quimissorvido na superfície das nanopartículas de magnetita e o TEOS hidrolisado. Este processo transfere as NPMs para a fase aquosa e a hidrólise do TEOS dá lugar à sua condensação formando assim uma camada de sílica ao redor das NPMs (Ding *et al.*, 2012; Rossi *et al.*, 2014).

Figura 10: Esquema de mecanismo de formação de nanopartículas de magnetita revestida com sílica via microemulsão reversa. Adaptado de Rossi *et al.*, 2014.

Esse material tem sido amplamente empregado em nosso grupo de pesquisa como suporte magnético e apresenta morfologia do tipo *core-shell*, como pode ser observado na micrografia típica apresentada na **Figura 11a**. O sólido possui tamanho médio de $(24,1 \pm 2,6)$ nm e excelentes propriedades magnéticas para seu uso como um suporte com resposta a um campo magnético aplicado, porém sem interação entre partículas na ausência de campo magnético aplicado, ou seja, características de nanomateriais superparamagnéticos (Correa *et al.*, 2010; Jacinto *et al.*, 2009).

4. Síntese e Caracterização dos catalisadores de cobre, paládio e cobre-paládio

Figura 11: (a) Imagem de MET e (b) histograma de distribuição de tamanho de NPs de magnetita revestida com sílica.

Visando aumentar a afinidade entre o suporte magnético e o metal, o que acarretaria em um aumento da quantidade de metal imobilizada por massa de suporte, foi realizada a funcionalização da superfície da sílica (Lundgren *et al.*, 2008). Além do aumento na capacidade adsortiva do material, o aumento da afinidade entre o suporte e o metal levaria a uma diminuição considerável de problemas de desativação do catalisador por perda de metal para a solução por meio do processo conhecido como lixiviação (Jacinto *et al.*, 2012). O precursor escolhido para a modificação superficial da sílica foram os mesmos utilizados para a funcionalização das NPMS descritos acima.

4. Síntese e Caracterização dos catalisadores de cobre, paládio e cobre-paládio

4.2. Síntese dos catalisadores

4.2.1. Catalisadores de paládio preparados pelo método de impregnação-redução

A capacidade de adsorção de paládio em óxidos de ferro funcionalizados foi avaliada e os resultados obtidos encontram-se sumarizados na **Tabela 2**. As nanopartículas de magnetita pura possuem uma boa capacidade de adsorção de paládio de soluções aquosas, mas essa capacidade reduz após o revestimento da superfície das nanopartículas magnéticas com ácido oleico. Por outro lado, a funcionalização das nanopartículas contendo grupamentos amino (NH_2 e en) aumentam essa capacidade de adsorver o metal presente na solução, quando comparado com as nanopartículas puras. Já o sólido funcionalizado com grupos tiol mostrou-se menos eficiente na captura de metal do meio aquoso. É interessante notar que a afinidade esperada dos grupos tiol pelo paládio não contribuiu para o aumento da capacidade adsorptiva do sólido $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{SH}$.

Tabela 2: Adsorção de Pd por nanopartículas de magnetita funcionalizadas^a.

Suporte	[Pd] final (ppm)	Pd adsorvido (%)	[Pd] (mgPd/g sólido)	% Pd (% m/m)
Fe_3O_4	9,9	80	19	1,6
$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{AO}$	22,2	56	11	1,1
$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{NH}_2$	1,2	98	20	2,0
$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{en}$	6,2	88	18	1,8
$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{SH}$	18,8	62	12	1,2

^a 10 mL de solução aquosa de $[\text{PdCl}_4]^{2-}$, $[\text{Pd}]_{\text{inicial}}=50$ ppm tratado com 25 mg de sólido magnético por 2 h. (AO: ácido oleico; en: etilenodiamina)

4. Síntese e Caracterização dos catalisadores de cobre, paládio e cobre-paládio

Os sólidos magnéticos funcionalizados impregnados com 1-2 % em massa de paládio foram utilizados como precursores para a preparação de catalisadores contendo Pd(0). A redução do Pd(II) por hidrogênio molecular foi realizada *in situ* durante um ciclo de reação de hidrogenação de cicloexeno. Apesar dos resultados promissores em catálise (descritos mais a frente), as espécies de paládio presentes no catalisador suportado em magnetita funcionalizada não foram caracterizadas, devido à dificuldade imposta pela presença da magnetita, que sobrepõe os picos de difração do paládio em análises de XRD e, além disso, o contraste semelhante entre as NPMs e as partículas de paládio impede a análise da morfologia e tamanho das NPs de Pd por MET. Por esse motivo, em busca de um material em que as NPMs estivessem mais separadas das NPs do catalisador, partimos para a síntese do suporte de magnetita revestido com sílica. Exploramos também outros métodos de preparação das NPs metálicas, em busca de um maior controle no tamanho e dispersão de tamanhos.

4.2.2. Catalisadores de paládio preparados pelo método de imobilização de NP pré-formadas

Nanopartículas de Pd estabilizadas com PVA foram preparadas de acordo com o método descrito por Lopez-Sanches *et al.* (Lopez-Sanchez *et al.*, 2008). O precursor utilizado para a formação das nanopartículas de Pd foi o complexo solúvel $[PdCl_4]^{2-}$, obtido através de dissolução a quente de $PdCl_2$ e NaCl (proporção molar $PdCl_2:NaCl=1:2$). As NPs foram sintetizadas em meio aquoso, empregando PVA como estabilizante e o metal foi reduzido com $NaBH_4$. À solução de nanopartículas formada

4. Síntese e Caracterização dos catalisadores de cobre, paládio e cobre-paládio

foi então adicionado os suportes magnéticos funcionalizados com amina ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{NH}_2$) e etilenodiamina ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{en}$). Os sólidos foram separados magneticamente, lavados com etanol e acetona e secos sob pressão reduzida, isolados como pó e rotulados como $\text{Pd}/\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{NH}_2$ e $\text{Pd}/\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{en}$. Análises por FAAS mostraram que os sólidos continham porcentagem mássica de 1,4% e 1,6% de Pd, respectivamente. Com o intuito de remover as moléculas de estabilizante da superfície dos catalisadores, porções dos sólidos obtidos foram calcinadas a 400° por 2 h em ar, e rotulados como $\text{Pd}/\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{NH}_2\text{-TT}$ e $\text{Pd}/\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{en-TT}$.

Como as partículas de Pd foram formadas previamente, elas não devem apresentar mudanças dependentes do tipo de funcionalização da superfície do suporte magnético. Portanto, as análises mostradas a seguir foram realizadas apenas para o catalisador funcionalizado com grupos $-\text{NH}_2$.

A análise morfológica das NPs de PdPVA coloidais (**Figura 12a**) e do catalisador suportado (**Figura 12b**) realizada por MET mostrou a presença de nanopartículas de paládio de diâmetro médio de $(4,7 \pm 1,3)$ nm (**Figura 12c**).

4. Síntese e Caracterização dos catalisadores de cobre, paládio e cobre-paládio

Figura 12: Imagem de MET das NPs de PdPVA não-suportadas (a) e do catalisador Pd/Fe₃O₄@SiO₂NH₂ (b). Em (c), histograma de distribuição de tamanho de NPs de PdPVA ajustado para uma função Gaussiana.

O catalisador Pd/Fe₃O₄@SiO₂NH₂ também foi analisado por espectroscopia de fotoelétrons excitada por raios X (XPS), visando o esclarecimento das espécies presentes na superfície. O XPS é uma técnica espectroscópica quantitativa que permite identificar, em profundidades da ordem de dezenas de nanômetros, com incertezas da ordem de fração centesimal de camada atômica, todos os elementos químicos presentes na superfície da amostra, suas concentrações relativas, o ambiente químico dos elementos (estados de oxidação) e em casos específicos permite inclusive inferir a morfologia da superfície analisada. O princípio da técnica de XPS é baseado na emissão de elétrons por um material quando este é exposto a uma

4. Síntese e Caracterização dos catalisadores de cobre, paládio e cobre-paládio

radiação eletromagnética de alta frequência, fenômeno conhecido como *efeito fotoelétrico* (Fowler, [s.d.]; Serway, 1990). Em essência a técnica consiste na irradiação da amostra com um feixe de raios X e da medida da energia cinética e do número de elétrons que são ejetados da superfície (1 a 10 nm) do material analisado. Os picos característicos detectados no espectro de XPS correspondem à configuração eletrônica nos átomos (1s, 2s, 2p, etc.) e o número de elétrons detectados em cada pico está diretamente relacionado à quantidade do elemento na área irradiada (Hüfner, 1996). A **Figura 13** mostra a deconvolução do espectro de XPS para região de Pd 3d. Pela análise do espectro foi possível identificar o aparecimento de um duplete 3d de alta intensidade em 335,1 eV ($3d_{5/2}$) e 340,5 eV ($3d_{3/2}$) que pode ser atribuído a Pd(0) presente na superfície do catalisador. A diferença entre os picos obtidos de 5,4 eV está de acordo com o reportado na literatura para Pd(0) (Moulder *et al.*, 1995). Ainda foi possível identificar outro duplete 3d em 336,5 eV ($3d_{5/2}$) e 341,8 eV ($3d_{3/2}$), porém em menor intensidade que aquele correspondente a Pd(0). Este último sugere a presença de espécies de paládio deficientes em elétrons além das espécies totalmente reduzidas de paládio. As espécies oxidadas de paládio poderiam ser provenientes do precursor cloreto de paládio(II) não reduzido ou de óxido de paládio, proveniente da oxidação superficial das nanopartículas de paládio. Estas duas espécies possuem picos de Pd $3d_{5/2}$ em 337,5 e 336,9 eV, respectivamente. Considerando a posição do pico no espectro obtido, a espécie de Pd(II) presente no catalisador pode ser atribuída a PdO, provavelmente proveniente de oxidação da superfície do catalisador de paládio durante os processos de lavagem e secagem das nanopartículas (Moulder *et al.*, 1995; Rossi, Silva, *et al.*, 2007b). No entanto, estas

4. Síntese e Caracterização dos catalisadores de cobre, paládio e cobre-paládio

espécies se encontram em menor quantidade mostrando que, apesar de haver oxidação da superfície do catalisador, a maior parte das espécies presentes é composta de Pd(0), como esperado.

Figura 13: Espectro de XPS e deconvolução da linha de fotoemissão de Pd 3d para a amostra Pd/Fe₃O₄@SiO₂NH₂.

4.2.3. Catalisadores de cobre preparados pelo método de imobilização de NP pré-formadas

Nanopartículas de cobre estabilizadas com PVA foram preparadas por metodologia similar à aplicada na síntese de NPs de Pd. O precursor de Cu escolhido foi CuNO₃·3H₂O. A reação foi realizada em meio aquoso utilizando PVA como estabilizante e NaBH₄ como redutor. Os sólidos obtidos foram rotulados como Cu/Fe₃O₄@SiO₂NH₂ e Cu/Fe₃O₄@SiO₂en e analisados por FAAS, mostrando ter uma

4. Síntese e Caracterização dos catalisadores de cobre, paládio e cobre-paládio

porcentagem mássica de 1,2% e 1,3% em Cu, respectivamente. Porções dos catalisadores sintetizados como descrito acima foram calcinadas a 600°C por 2h em ar, e rotulados como Cu/Fe₃O₄@SiO₂NH₂-TT e Cu/Fe₃O₄@SiO₂en-TT.

Como as NPs de cobre foram formadas previamente, elas não devem apresentar mudanças dependentes do tipo de funcionalização da superfície do suporte magnético. Portanto, as análises mostradas a seguir foram realizadas apenas para o catalisador funcionalizado com grupos –NH₂.

A análise morfológica realizada por MET das NPs de CuPVA coloidais (**Figura 14a**) mostrou que as NPs de cobre apresentam diâmetro médio de (3,1± 0,8) nm (**Figura 14b**). A análise do catalisador de cobre suportado (**Figura 14c**) revela a estrutura core-shell do suporte, porém a visualização das NPs de cobre em sua superfície foi difícil. Com o auxílio da técnica de EDS (**Figura 14d**) foram analisadas duas regiões distintas, conforme circundadas na **Figura 14c**. A análise de EDS da região 1 mostra a presença dos elementos O, Si e Fe constituintes do suporte magnético, já na região 2 temos a presença de Cu, além dos três elementos relacionados acima, confirmando a composição da nanopartículas analisada. Pode-se ainda notar o aumento do pico referente ao Fe quando comparados os espectros da região 1 e região 2, fato esperado, já que a nanopartículas medida encontra-se em uma região, embora superficial, mais próxima ao núcleo de magnetita do que da borda composto exclusivamente de SiO₂.

4. Síntese e Caracterização dos catalisadores de cobre, paládio e cobre-paládio

Figura 14: (a) Imagem de MET de nanopartículas de CuPVA não suportadas; (b) histograma de distribuição de tamanho de NPs; (c) imagem de MET do catalisador de Cu suportado em sílica magnética ($\text{Cu/Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{NH}_2$) e (d) análise de EDS das regiões circundadas em (c) utilizando como porta amostra uma grade de Ni.

As NPs de CuPVA também foram analisadas por difração de raios-X (XRD), visando o esclarecimento das espécies presentes na estrutura do catalisador. A técnica de difração de raios X determina as fases cristalinas presentes nos materiais, e isto é possível pois a maior parte dos sólidos apresenta átomos ordenados em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza de

4. Síntese e Caracterização dos catalisadores de cobre, paládio e cobre-paládio

que a dos comprimentos de onda dos raios X. O funcionamento da técnica se baseia na interação entre o feixe de raios X e os átomos de um cristal, dando origem assim ao fenômeno de difração. A difração de raios X ocorre segundo a *Lei de Bragg* (Bragg e Bragg, 1913; Bragg, 1908), que estabelece uma relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram. Esta difração é característica para cada material e fase cristalina que o compõem. Dentre as vantagens da técnica de XRD, destacam-se a simplicidade e rapidez do método, confiabilidade dos resultados obtidos, possibilidade da análise de materiais compostos por misturas de fase e quantificação das fases presentes no material (Myers, 1997).

Para evitar a interferência da magnetita, que também é uma fase cristalina, na análise de XRD, as NPs de CuPVA foram suportadas em esferas de sílica sem núcleo magnético obtidas pelo mesmo processo de microemulsão descrito anteriormente. A **Figura 15a** mostra o padrão de XRD da amostra de Cu/SiO₂. Todos os picos de difração encontrados para o material podem ser atribuídos a fase cúbica de Cu₂O. O espectro de XRD foi refinado utilizando o método de Rietveld, possibilitando assim o cálculo do volume de célula unitária de 77,69 Å³, condizente com o valor da literatura de 77,31 Å³ (JCPDS #75-1531) (Salavati-Niasari e Davar, 2009). O tamanho médio de cristal obtido por XRD de 5,8 nm difere pouco do obtido por microscopia de (3,1±0,8) nm. Buscando maiores evidências para a caracterização das NPs de CuPVA como sendo óxido de cobre(I), a amostra foi calcinada ao ar e analisada novamente. A **Figura 15b** mostra o padrão de XRD da amostra calcinada (Cu/SiO₂-TT). Todos os picos de difração encontrados para o material podem ser atribuídos a fase monoclinica de CuO, confirmando a oxidação da amostra após a calcinação. Assim como feito

4. Síntese e Caracterização dos catalisadores de cobre, paládio e cobre-paládio

anteriormente, o espectro de XRD foi refinado utilizando o método de Rietveld, possibilitando assim o cálculo do volume de célula unitária de $81,50 \text{ \AA}^3$, condizente com o valor da literatura de $81,30 \text{ \AA}^3$ (JCPDS #80-1917). O tamanho médio de cristal obtido por XRD de 6,7 nm representa apenas um pequeno aumento de tamanho dos cristais após o tratamento térmico.

Figura 15: Padrão de difração de raios-X: (a) Cu/SiO₂ e (b) Cu/SiO₂-TT obtido após processo de calcinação (600°C, 2h).

Visando obter o estado de oxidação e o ambiente químico do Cu depositado sobre a superfície de sílica, foi realizada a análise de XPS. A **Figura 16a** e **Figura 16b**

4. Síntese e Caracterização dos catalisadores de cobre, paládio e cobre-paládio

mostram a deconvolução do espectro de XPS para região de Cu 2p das amostras de cobre antes e após o processo de calcinação (600°C, 2 h), respectivamente. Pela análise do espectro da **Figura 16a** foi possível identificar picos em 950,1 eV ($2p_{1/2}$) e 930,3 eV ($2p_{3/2}$) correspondentes a Cu_2O , juntamente com picos em 952,0 eV ($2p_{1/2}$) e 932,0 eV ($2p_{3/2}$) correspondentes a CuO (Moulder *et al.*, 1995), mostrando assim que a superfície do catalisador é composta por uma mistura de óxidos de cobre(I) e (II). No entanto, a maior intensidade apresentada para o pico de $2p_{3/2}$ para Cu_2O mostra que a maior parte da superfície do catalisador como preparado é composta por espécies de Cu^+ . As espécies de Cu^{2+} identificadas podem ser provenientes da oxidação de parte da superfície do catalisador, seja pela exposição ao ar ou mesmo pela interação dos raios X com a amostra durante a medida. Podemos notar ainda a presença do pico satélite em 940,0 eV de Cu(II) que é atribuída a transferência de carga do ligante (íons O^{2-} do CuO) para o nível de valência não ocupado (d^9) do ion Cu^{2+} , confirmando assim a presença das espécies de Cu^{2+} (Al-Kuhaili, 2008; Hernandez, Wrschka e Oehrlein, 2001; Park *et al.*, 2007; Wu *et al.*, 2006). Para o óxido cuproso (Cu_2O), que tem um estado fundamental com configuração de camada cheia (d^{10}), esta transição não ocorre, e assim nenhum satélite é detectado (Kim, 1974). Pela análise do espectro obtido para a amostra calcinada apresentado na **Figura 16b** foi possível apenas identificar picos em 954,0 eV ($2p_{1/2}$) e 934,1 eV ($2p_{3/2}$) correspondentes a CuO , juntamente com picos satélites de Cu^{2+} em 962,7 eV e 942,6 eV, ambos em energias cerca de 9 eV mais elevadas que os picos referentes a região $2p_{3/2}$ e $2p_{1/2}$ para espécies de Cu^{2+} , condizentes com dados encontrados na literatura para materiais compostos de CuO (Al-Kuhaili, 2008). Portanto, os resultados obtidos

4. Síntese e Caracterização dos catalisadores de cobre, paládio e cobre-paládio

mostram que a calcinação do catalisador composto de Cu_2O leva à total oxidação das espécies de cobre presentes na superfície do material.

Figura 16: Espectros de XPS e deconvolução da linha de fotoemissão de Cu 2p para (a) Cu/SiO₂ e (b) Cu/SiO₂-TT obtido após processo de calcinação (600°C, 2h).

Os catalisadores de Cu sintetizados foram ainda caracterizados por XAS (Espectroscopia de absorção de raios-X) utilizando as regiões de XANES e EXAFS para elucidar detalhes das estruturas de cobre presentes nos catalisadores. Um espectro de absorção de raios X fornece informações a respeito das transições eletrônicas nos níveis mais internos de um átomo, sendo que o processo básico de XAS consiste na excitação dos elétrons localizados nos níveis 1s ou 2p através da absorção de raios X. O espectro de XAS pode ser dividido em três regiões principais:

- i) região de pré-borda, com transições eletrônicas com absorção de energia menores que a energia de ligação;
- ii) borda de absorção (linha branca), região onde ocorre um aumento abrupto na absorção com energia suficiente para retirar elétrons do átomo

4. Síntese e Caracterização dos catalisadores de cobre, paládio e cobre-paládio

absorvedor; e iii) transições para o estado contínuo, com transições eletrônicas com energia maiores que a energia de ligação. É nesta última região que estão compreendidas as regiões de XANES e EXAFS. A primeira vai até 50 eV acima da borda de absorção, e fornece informações sobre o estado de oxidação, densidade de estados desocupados e a estrutura cristalina na qual está inserido o átomo absorvedor. Já a região de EXAFS compreende a faixa de absorção de energia de 50 a 1000 eV acima da borda de absorção e fornece informações a respeito da distância e do número de vizinhos ao redor do átomo central (Stern, 1974; Teo e Joy, 1981).

A **Figura 17** mostra o espectro de XAS na região de XANES para os catalisadores de cobre antes e após o processo de calcinação (600°C, 2 h). No espectro (a) da Figura 17 observa-se um pequeno deslocamento, para valores mais baixos de energia em relação ao padrão de Cu(0), na borda de absorção do cobre em 8996,6 eV (Figura 17a - pico 2) e um ombro bem aparente na região de pré-borda em 8981,8 eV (Figura 17a - pico 1). Conforme reportado na literatura, a borda K do cobre se desloca para energias menores conforme o estado de oxidação de Cu diminui de +2 para +1, além disso, espécies de Cu₂O apresentam um ombro característico entre 9 eV e 15 eV abaixo do pico da borda de absorção (Khemthong, Photai e Grisdanurak, 2013). Considerando o deslocamento da energia da borda de absorção e o ombro que apresenta uma diferença de 14,8 eV em relação a borda de absorção é possível identificar a espécie Cu₂O no catalisador não calcinado. Neste caso, o pico intenso da borda de absorção e o ombro na pré-borda podem ser atribuídos a transição 1s→4p e 1s→4p_{x,pyz} características para Cu₂O, respectivamente (Khemthong, Photai e Grisdanurak, 2013; Sharma *et al.*, 2015). Sendo assim, os dados obtidos por XANES

4. Síntese e Caracterização dos catalisadores de cobre, paládio e cobre-paládio

para o catalisador de cobre não calcinado mostram que o mesmo é composto por espécies de Cu_2O corroborando os dados obtidos por DRX e XPS. Já no espectro (b) da **Figura 17**, ocorrem algumas mudanças nas características do espectro e na posição dos picos quando comparado com o espectro (a). Observa-se que o catalisador de cobre calcinado apresenta uma borda de absorção intensa em 8997,5 eV (**Figura 17a** - pico 5), um leve ombro em 8985,7 eV (**Figura 17a** - pico 4) e um pico de baixa absorção em 8977,6 eV (**Figura 17a** - pico 3) na região da pré-borda, que podem ser atribuídos a transições $1s \rightarrow 4p$, $1s \rightarrow 4p_z$ (característica para CuO) e $1s \rightarrow 3d$, respectivamente (Khemthong, Photai e Grisdanurak, 2013; Nian *et al.*, 2006). A transição $1s \rightarrow 3d$ é proibida pela regra de seleção de dipolo elétrico, então a transição $1s \rightarrow 3d$ característica da pré-borda é atribuída a combinação de orbitais 3d e 4p, bem como a acoplamentos vibrônicos e acoplamentos de quadrupolo (Nian *et al.*, 2006). Esta transição de dipolo proibida é considerada, na literatura, como característica de Cu(II) , uma vez que esse pico de absorção não é observado na pré-borda de compostos de Cu^{+1} (Vaseem *et al.*, 2008). Compostos de Cu(I) possuem configuração de camada cheia (d^{10}), portanto a transição $1s \rightarrow 3d$ não existe neste tipo de compostos. Analisando a **Figura 17** nota-se que esse pico na região de pré-borda está presente somente no espectro correspondente ao catalisador de cobre calcinado, indicando que o mesmo é composto de espécies de CuO , como já mostrado pelas análises de DRX do catalisador (Sharma *et al.*, 2015).

4. Síntese e Caracterização dos catalisadores de cobre, paládio e cobre-paládio

Figura 17: Espectros de XANES da borda K de Cu para: (a) Cu/SiO₂ e (b) Cu/SiO₂-TT obtido após processo de calcinação (600°C, 2h). Os espectros foram deslocados verticalmente visando melhor clareza dos picos de absorção.

Com o intuito de investigar as mudanças na distribuição de espécies de cobre durante o processo de calcinação do catalisador, foram realizadas medidas de XANES com o aumento da temperatura em atmosfera oxidante (**Figura 18**). O experimento foi realizado fixando-se uma pastilha contendo o catalisador Cu/SiO₂ em um forno que possibilitava aplicar uma rampa de temperatura em presença de um fluxo gasoso (5% O₂ em He) enquanto a análise de absorção de raios X era realizada (*in situ*). A análise dos espectros obtidos mostra que inicialmente a espécie de Cu presente na amostra é composto exclusivamente por óxido cuproso (Cu₂O) que se transforma ao longo do

4. Síntese e Caracterização dos catalisadores de cobre, paládio e cobre-paládio

processo de aquecimento em óxido cúprico (CuO). Uma mudança repentina de estado de oxidação para as espécies de Cu ocorre por volta de 300°C . Nesta temperatura, pode-se notar claramente o desaparecimento do ombro característico para espécies de Cu(I) , aparecimento do pico de baixa absorção em $8977,6\text{ eV}$ (transição eletrônica permitida somente em composto de Cu(II)) e o deslocamento do pico de borda de absorção para valores superiores aos obtidos para a espécie presente anteriormente.

Figura 18: Evolução dos espectros de XANES da borda K de Cu com a temperatura em atmosfera de O_2 para catalisador Cu/SiO_2 . Condições: temperatura 25°C - 600°C com rampa de aquecimento de 10°C/min e fluxo constante de O_2 .

Para estudar o número de coordenação dos átomos metálicos e as distâncias de ligação metal-metal e metal-oxigênio dos átomos, foi feita análise de EXAFS para a borda K do Cu (**Figura 19**). As oscilações observadas no espectro de absorção

4. Síntese e Caracterização dos catalisadores de cobre, paládio e cobre-paládio

resultam da interferência (construtiva e destrutiva) entre a onda emitida e a retroespalhada, medida na posição do átomo de cobre. As oscilações $\chi(k)$ produzidas pelas diferentes camadas atômicas em torno do átomo de cobre somam-se para produzir o sinal total de EXAFS. As oscilações $\chi(k)$ (**Figura 19a** e **19c**) carregam informações a respeito da ordem local ao redor do átomo de cobre, como número de coordenação e distância aos átomos vizinhos nas camadas mais próximas. No processo de interpretação dos dados normalizados de EXAFS, após a abstração da linha base acima da borda, os valores de $\chi(k)$ são transformados para o espaço real através de transformada de Fourier, dando lugar a uma função de distribuição radial, $\chi(R)$ (**Figura 19b** e **19d**). E finalmente, pela aplicação de transformadas de Fourier a $\chi(R)$ determina-se as distâncias relativas de ligação e estrutura atômica local em relação ao átomo de cobre (Stern, 1974; Teo e Joy, 1981). A normalização dos dados obtidos e correção de fundo foi realizada utilizando o software Athena-Artemis em colaboração com o Prof. Dr. Renato V. Gonçalves, do Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo. Os espectros de EXAFS foram ajustados com o auxílio de dados simulados utilizando padrões de óxidos de cobre (I) e cobre (II). Os ajustes foram feitos até a segunda camada de coordenação dos átomos, uma vez que o ajuste de camadas superiores envolve oscilações provenientes não apenas do espalhamento simples da órbita de Cu-O e Cu-Cu, como também de espalhamentos múltiplos de diferentes órbitas dos átomos envolvidos, gerando assim grandes incertezas nos cálculos. Analisando as transformadas de Fourier das oscilações de EXAFS obtidas para a amostra do catalisador Cu/SiO₂, nota-se a presença de um pico

4. Síntese e Caracterização dos catalisadores de cobre, paládio e cobre-paládio

em 1,4 Å e um pico em 2,6 Å (**Figura 19b**), correspondentes às ligações Cu-O e Cu-Cu, respectivamente. Já as oscilações obtidas para a amostra do catalisador calcinado mostram a presença de dois picos principais em 1,4 Å e 2,5 Å (**Figura 19d**), correspondentes ao mesmo tipo de ligação descrito acima. Ambos estão de acordo com valores apresentados na literatura para amostras de Cu₂O e CuO, respectivamente (Khemthong, Photai e Grisdanurak, 2013; Sharma *et al.*, 2015; Tanizawa *et al.*, 2003).

4. Síntese e Caracterização dos catalisadores de cobre, paládio e cobre-paládio

Figura 19: Espectros de EXAFS da borda K de Cu dos catalisadores antes e após o processo de calcinação. (a) Transformada de Fourier (FT) em espaço-k para Cu/SiO_2 ; (b) FT em espaço-R para Cu/SiO_2 ; (c) FT em espaço-k para $\text{Cu/SiO}_2\text{-TT}$ e (d) FT em espaço-R para o catalisador $\text{Cu/SiO}_2\text{-TT}$.

4. Síntese e Caracterização dos catalisadores de cobre, paládio e cobre-paládio

Os parâmetros de esfera de coordenação (distância de ligação (R), número de coordenação (NC) e fator de Debye-Waller (σ^2)) obtidos através de cálculos da transformada de Fourier para as oscilações de EXAFS obtidas são apresentados na **Tabela 3**. Pode-se notar que os valores de distância de ligação tanto para Cu-O e Cu-Cu são ligeiramente menores para a amostra Cu/SiO₂ (**Tabela 3** – entradas 1-2) quando comparadas a amostra Cu/SiO₂-TT (**Tabela 3** – entradas 3-4). Essas distâncias de ligação são realmente menores para o óxido cuproso (Cu₂O) devido à alta simetria da estrutura cúbica deste composto, bem como ao ambiente octaédrico do Cu no cristal de Cu₂O. Finalmente, os valores de Fator de Debye-Waller representam a perturbação estrutural do material e segundo a literatura tendem a ser altos para nanopartículas de tamanho reduzido. Os valores obtidos para as amostras mostram-se acima dos encontrados na literatura para estes tipos de estruturas, indicando o tamanho reduzido das nanopartículas de cobre presentes nos catalisadores sintetizados. Vale ainda ressaltar que o tamanho reduzido das nanopartículas de cobre é provavelmente responsável pelos menores valores de distância de ligação Cu-O e Cu-Cu obtidos para os catalisadores quando comparados com os valores reportados para Cu₂O e CuO mássico (Sharma *et al.*, 2015).

4. Síntese e Caracterização dos catalisadores de cobre, paládio e cobre-paládio

Tabela 3: Parâmetros estruturais calculados por EXAFS para os catalisadores de cobre sintetizados.

Entrada	Amostra	Ligação	R (Å) ^a	NC ^b	σ^2 (Å ²) ^c
1	Cu/SiO ₂	Cu-O	1,89 ± 0,03	2,4 ± 0,1	0,32 ± 0,04
2		Cu-Cu	2,81 ± 0,05	2,8 ± 0,1	2,92 ± 0,04
3	Cu/SiO ₂ -TT	Cu-O	1,90 ± 0,02	2,9 ± 0,2	0,7 ± 0,1
4		Cu-Cu	2,9 ± 0,5	2,7 ± 0,5	1,2 ± 0,1

a Distância de ligação em Angstrons; b Número de ligação; c Fator de Debye-Waller.

4.3. Catalisadores bimetálicos de cobre e paládio preparados pelo método de imobilização de NP pré-formadas

Em uma primeira tentativa de obter um catalisador bimetálico de cobre e paládio, utilizamos o mesmo método empregado para a obtenção dos catalisadores de Pd e Cu, no entanto, não foi possível obter um catalisador com quantidades de cobre e paládio satisfatórias. Por esta razão, foi utilizado o método de deposição química. O método de deposição eletrolítica é conhecido a séculos e seu desenvolvimento contribui para que seu uso fosse realizado por diferentes ramos da indústria. É também um método interessante para a obtenção de nanopartículas bimetálicas devido a sua grande capacidade de obtenção de nanopartículas de diferentes composições apenas pela mudança da força e natureza do redutor utilizado. De maneira geral, o método faz a deposição do metal de interesse sem auxílio de corrente externa, ou seja, é um método de deposição química, que dá origem a revestimentos metálicos uniformes e contínuos. A deposição química encontra aplicações em diferentes áreas como eletrônica, conversão de energia, biomedicina, revestimento de

4. Síntese e Caracterização dos catalisadores de cobre, paládio e cobre-paládio

polímeros, cerâmicas e superfícies catalíticas, dentre outras (Djokić e Cavallotti, 2010). Para a obtenção de nanopartículas de CuPd, utilizando PVA como estabilizante e formaldeído em meio básico como redutor para as nanopartículas.

A síntese das NPs bimetálicas de CuPdPVA foi feita utilizando o método descrito acima, empregando uma razão molar 1:4 ($\text{Pd}^{+2}/\text{Cu}^{2+}$). O estabilizante utilizado foi PVA, o mesmo que nas nanopartículas monometálicas. À solução de NPs formada foi então adicionado os suportes magnéticos funcionalizados com amina ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{NH}_2$) e etilenodiamina ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{en}$). Os sólidos foram, separados magneticamente, lavados com etanol e acetona e secos sob pressão reduzida, isolados como pó e rotulados como CuPd/ $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{NH}_2$ e CuPd/ $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{en}$. A **Tabela 4** mostra a porcentagem mássica de metal nos sólidos obtida por análise de FAAS.

Tabela 4: Análise de FAAS dos catalisadores de CuPd sintetizados.

Catalisador	Cu (%)	Pd(%)	Cu:Pd (mol:mol)
CuPd/ $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{NH}_2$	1,15	0,48	4,5:1,0
CuPd/ $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{en}$	0,86	0,37	4,3:1,0

A análise morfológica realizada por MET das NPs de CuPdPVA coloidais (**Figura 20a**) mostrou que existem duas populações de tamanhos de nanopartículas sendo que as menores apresentam diâmetro médio de $(1,5 \pm 0,2)$ nm e as maiores apresentam diâmetro médio de $(2,3 \pm 0,2)$ nm (**Figura 20b**), estando estas mais aglomeradas. A análise de EDS da região das partículas mostra a presença de Si, Fe, O, Pd e Cu, como esperado (**Figura 20c**).

4. Síntese e Caracterização dos catalisadores de cobre, paládio e cobre-paládio

Figura 20: a) imagem de MET de nanopartículas de CuPd não suportadas; b) imagem de MET de nanopartículas de CuPd não suportadas; (c) histograma de distribuição de tamanho de NPs.

A análise do catalisador de CuPd suportado (**Figura 21**) revela a presença de um grande número de NPs da população de menor tamanho médio, porém NPs maiores também podem ser encontrada na amostra. A composição destas partículas de diferentes tamanhos foi investigada por EDS. A análise mostrou que as NPs maiores que a média de tamanho apresentam composição rica em Pd (**Figura 21a**). Já as

4. Síntese e Caracterização dos catalisadores de cobre, paládio e cobre-paládio

partículas na média de tamanho, que são a grande maioria da amostra, é composta de proporções comparáveis de Pd e Cu (**Figura 21b**). Ainda foi possível observar uma população de partículas menores que a média, compostas quase exclusivamente de Cu (**Figura 21c**). Os resultados revelam que a amostra é complexa e apresenta diferentes proporções de cada metal em função do tamanho das NPs, porém a grande maioria das partículas é composta de apresenta Cu e Pd em sua composição e encontram-se bem dispersas sobre o suporte magnético. Vale ressaltar que a variação de composição entre partículas em sistemas bimetálicos tem sido ignorada pela maioria dos estudos publicados na literatura e que somente estudos mais detalhados de uma grande população de nanopartículas permitem estabelecer uma relação entre tamanho e composição (Herzing *et al.*, 2008; Tiruvalam *et al.*, 2011).

4. Síntese e Caracterização dos catalisadores de cobre, paládio e cobre-paládio

Figura 21: Imagem de MET do catalisador de CuPd/Fe₃O₄@SiO₂NH₂ suportado em sílica e medidas de EDS mostrando a composição de metal das amostras.

Os catalisadores de CuPd também foram analisadas por espectroscopia de fotoelétrons excitada por raios X (XPS). A **Figura 22a** amostra a deconvolução do espectro de XPS para região de Cu 2p. Através da análise do espectro foi possível identificar picos em 951,9 eV (2p_{1/2}) e 932,2 eV(2p_{3/2}) correspondentes a Cu₂O, juntamente com picos em 954,5 eV (2p_{1/2}) e 934,9 (2p_{3/2}) eV correspondentes a CuO, mostrando assim que a superfície do catalisador é composta por uma mistura de óxidos de cobre(I) e (II). A presença dos picos satélite em 943,8 eV e 941,1 eV de

4. Síntese e Caracterização dos catalisadores de cobre, paládio e cobre-paládio

Cu(II) é atribuída a transferência de carga dos íons oxigênio (O^{2-}) para o nível de valência não ocupado (d^9) do ion Cu^{2+} (Park *et al.*, 2007; Wu *et al.*, 2006). Nenhum satélite é detectado para óxido cuproso (Cu_2O) uma vez que este possui configuração de camada cheia (d^{10}) e não permite que esta transição ocorra (Hernandez, Wrschka e Oehrlein, 2001). A **Figura 22b** mostra a deconvolução do espectro de XPS para região de Pd 3d. Pela análise do espectro foi possível identificar o aparecimento do duplete 3d em 335,5 eV ($3d_{5/2}$) e 340,9 eV ($3d_{3/2}$) correspondentes a espécies de Pd(0) presentes na superfície do catalisador. Ainda é possível identificar outro duplete 3d em 337,5 eV ($3d_{5/2}$) e 342,9 eV ($3d_{3/2}$) atribuído a PdO (Moulder *et al.*, 1995). Apesar das pequenas diferenças na posição dos picos, o espectro de XPS dos catalisadores contendo CuPd se assemelha bastante ao obtido para os catalisadores contendo apenas Cu ou Pd. Apenas a quantidade superficial de espécies de Pd e Cu oxidadas é maior quando comparada à quantidade presente nos catalisadores monometálicos.

Figura 22: Deconvolução da linha de fotoemissão dos catalisadores de CuPd suportados: (a) linha Cu 2p e (b) linha Pd 3d.

II. Hidrogenações seletivas de hidrocarbonetos insaturados

5. Atividade Catalítica: reações de hidrogenação.

5. ATIVIDADE CATALÍTICA: REAÇÕES DE HIDROGENAÇÃO

5.1. Introdução ao tema: Hidrogenação

A hidrogenação catalítica é sem dúvida o método mais útil e mais amplamente utilizado para a redução de substâncias químicas, e tem encontrado inúmeras aplicações em síntese orgânica tanto em processos de pequena escala, como sínteses laboratoriais, como em processos industriais. Desde muito tempo, os processos envolvendo hidrogenações catalíticas têm sido feitos utilizando catalisadores heterogêneos. Catalisadores homogêneos para hidrogenações foram desenvolvidos posteriormente e tem ampliado os usos da hidrogenação, em particular, para transformações que envolvam alta seletividade. No entanto, os catalisadores heterogêneos continuam tendo, até os dias de hoje, muitas vantagens sobre os homogêneos, como alta estabilidade, facilidade de separação do produto final, a possibilidade de operarem em uma grande faixa de condições reacionais, além da alta habilidade catalítica para hidrogenação de grupos funcionais de difícil redução, como núcleos aromáticos, ligações insaturadas estericamente impedidas e na hidrogenólise de ligações carbono-carbono. Os catalisadores heterogêneos de metais de transição para hidrogenações são usualmente empregados na forma metálica, como óxidos ou sulfetos, e podem ser suportados ou não (Nishimura, 2001).

A ligação dupla carbono-carbono é o grupo funcional mais amplamente hidrogenado. Apesar da descoberta de que etileno reagia com hidrogênio sobre óxido de níquel tenha sido feita em altas temperaturas e fase vapor (Sabatier e Senderens,

5. Atividade Catalítica: reações de hidrogenação.

1897); posteriormente, um grande número de alquenos têm sido hidrogenados com sucesso em fase líquida, geralmente sob condições brandas, utilizando catalisadores de platina, paládio ou níquel ativo, como Ni Raney. No entanto, o uso de temperaturas elevadas e/ou pressões é preferível em hidrogenações em larga escala para completar a reação em um tempo razoável utilizando pequenas quantidades de catalisadores. É usual que processos industriais, como a hidrogenólise de glicerina, sejam realizados em temperaturas mais altas que as requeridas para uma hidrogenação em pequena escala em um laboratório. Altas pressões e temperaturas também são requeridas para hidrogenações utilizando alguns tipos de catalisadores, como óxido de cobre-cromo e outros óxidos de metais de transição (Feuge, 1955).

Em 1934, Horiuti e Polanyi (Horiuti e Polanyi, 1934) propuseram um dos primeiros mecanismos para a hidrogenação de alquenos utilizando catalisadores heterogêneos, e mesmo fazendo tantos anos, hoje as idéias principais do funcionamento do mecanismo continuam as mesmas (**Figura 23**). O primeiro passo é a quimissorção dissociativa das moléculas de H_2 e do alqueno na superfície do catalisador. Em seguida, os hidretos formados na superfície do catalisador pela quebra das moléculas de hidrogênio são transferidos, em duas etapas, para o alqueno, formando o alceno correspondente. A quarta e última etapa é a dessorção do produto da superfície catalítica levando à regeneração do catalisador para mais um ciclo reacional. O mecanismo mostrado a seguir é um modelo simplificado, uma catalise heterogênea ocorrendo na superfície do catalisador possui um mecanismo mais complexo a nível molecular e os intermediários formados durante o mesmo são sensíveis à estrutura e natureza do metal utilizado (Hagen, 2006; Rylander, 1979).

5. Atividade Catalítica: reações de hidrogenação.

Figura 23: Mecanismo de hidrogenação de alquenos sobre catalisadores heterogêneos de metais de transição.

A hidrogenação catalítica tem diversas aplicações industriais. São utilizadas na indústria petroquímica para converter alquenos e compostos aromáticos em alcanos saturados (parafinas) e cicloalcanos (naftenos), e no hidrocrackeamento do petróleo para gerar hidrocarbonetos leves, como o GLP ou a gasolina. Outras aplicações incluem o uso de hidrogenação para eliminar o coque depositado em catalisadores de isomerização ou reforma catalítica, para isso, uma pequena pressão de hidrogênio é adicionada aos reatores durante a execução das reações de interesse (Rylander, 2000). As reações de hidrogenação também são úteis para converter compostos contendo insaturações de oxigênio e nitrogênio, como aldeídos, iminas e nitrilas em seus compostos saturados correspondentes, por exemplo álcoois e aminas (Gomez,

5. Atividade Catalítica: reações de hidrogenação.

Peters e Maschmeyer, 2002; Noyori e Ohkuma, 2001; Ohkuma *et al.*, 1995; Uematsu *et al.*, 1996). Álcoois primários podem ser sintetizados a partir de aldeídos por hidrogenação. Desta forma, alquil-aldeídos, sintetizados através de hidroformilação com gás de síntese (CO/H₂) e alqueno, podem ser convertidos em álcoois. Por exemplo, 1-propanol é produzido a partir de propanaldeído, que por sua vez é produzido a partir de eteno e monóxido de carbono/H₂ (Es, van e Staskun, 1971). Aminas primárias podem ser sintetizadas através da hidrogenação de nitrilas, por exemplo, isoforonadiamina (IPDA), um precursor do monômero do poliuretano é produzido a partir da hidrogenação, seguida de aminação redutiva de isoforona nitrílica (Hagen, 2006; Rylander, 1979). No entanto, a maior aplicação de hidrogenações industriais é no processamento de óleos vegetais. Tipicamente os óleos vegetais são derivados de ácidos graxos polinsaturados e sua hidrogenação parcial reduz a maioria, mas não todas, das ligações carbono-carbono insaturadas. O grau de hidrogenação é controlado pela concentração de hidrogênio, temperatura de reação e natureza do catalisador (Veldsink *et al.*, 1997).

As hidrogenações seletivas, como a descrita acima, são de grande interesse para a indústria. Além das aplicações no processamento de óleos vegetais, estas podem ser utilizadas também para a obtenção de alquenos partindo de alquinos. A hidrogenação de ligações triplas carbono-carbono, especialmente para a formação de duplas ligações, tem sido assunto de inúmeras pesquisas desde os estágios iniciais dos estudos em hidrogenações catalíticas, não apenas em termos da sua utilidade sintética, como também a respeito da seletividade de catalisadores metálicos para a semi-hidrogenação (Nishimura, 2001).

5. Atividade Catalítica: reações de hidrogenação.

No geral, acetilenos são facilmente hidrogenados, originando o composto saturado, sobre uma grande variedade de catalisadores em condições brandas (**Figura 24**). Apesar disso, a olefina intermediária pode ser obtida com bastante seletividade enquanto ainda existe em solução o acetileno de partida. Este fato acontece porque o composto acetilênico é adsorvido ao catalisador muito mais fortemente que a olefina correspondente, e pode substituir de maneira efetiva a olefina formada na superfície catalítica prevenindo sua hidrogenação posterior ao alcano correspondente. No entanto, para obter altos rendimentos da olefina, o segundo estágio da hidrogenação deve permanecer bloqueado mesmo após todo o acetileno de partida ter sido consumido completamente. Na prática, são empregados modificadores (por exemplo, outros metais ou ligantes), sendo importante selecionar um catalisador adequado em combinação com modificadores, assim como condições de reação adequadas para obter altos rendimentos e seletividade para a olefina (Crespo-Quesada *et al.*, 2012; Guo e Madix, 1995; Na-Chiangmai *et al.*, 2011; OUCHAIB, 1989; Sautet e Paul, 1991).

Figura 24: Semi-hidrogenação e hidrogenação completa de compostos acetilênicos.

A hidrogenação parcial de compostos acetilênicos em fase líquida é um passo crucial na síntese de alquenos (Z), que são matérias primas indispensáveis na

5. Atividade Catalítica: reações de hidrogenação.

manufatura de polímeros, vitaminas, fragrâncias e agroquímicos (Nishimura, 2001). Esta família de reações é comumente realizada utilizando-se catalisadores a base de paládio (Rase, 2000). O maior desafio na semi-hidrogenação promovida por paládio é prevenir a ocorrência da hidrogenação completa ao alcano correspondente e/ou a polimerização de fragmentos insaturados. Certos graus de controle podem ser alcançados pelo ajuste das condições reacionais, mas a efetividade deste método é dependente da estrutura do substrato, requerendo assim ajustes individuais (Molnár, Sárkány e Varga, 2001a). Uma maneira mais comum de maximizar a seletividade para o alqueno é modificar o paládio pela adição de promotores (Teschner *et al.*, 2008). O catalisador de Lindlar (5% de paládio depositado em carbonato de cálcio e tratado com chumbo) é um exemplo de um catalisador de paládio modificado (Lindlar e Dubuis, 1966). O uso difundido do catalisador de Lindlar por mais de seis décadas provem de sua habilidade única em transformar $C\equiv C$ em $C=C$ de maneira estéreo e quimiosseletiva, com predominância da configuração *cis*, em condições brandas. Nos tempos atuais, considerações econômicas, associadas com a grande quantidade de paládio, e regulamentações ambientais restritas quanto ao uso de chumbo são incentivos para a procura de alternativas ao catalisador de Lindlar para a hidrogenação de alquinos (Vilé *et al.*, 2014).

Catalisadores de cobre têm sido investigados devido a sua alta seletividade intrínseca para a formação de alquenos, já que geralmente, catalisadores de cobre, não são ativos para a hidrogenação de olefinas, além de perderem atividade em altas temperaturas reacionais (Nishimura, 2001). No entanto, sua habilidade baixa em dissociar H_2 geralmente leva à oligomerização em grandes extensões e, a não ser que

5. Atividade Catalítica: reações de hidrogenação.

este seja modificado com outros metais como níquel e ferro, a formação de oligômeros levará à rápida desativação do catalisador. Além da associação com outros metais, suportar catalisadores a base de cobre melhora tanto sua atividade quando sua seletividade para a formação de alquenos. Catalisadores de cobre suportados em sílica ou magnésia são cerca de 30 vezes mais ativos que cobre não suportado para a hidrogenação de propino levando a uma seletividade de cerca de 80% para a formação de propeno. Além disso, a seletividade destes catalisadores pode ser ainda melhorada pela introdução de modificadores, como o CO, por exemplo, que promove uma reestruturação molecular do catalisador, minimizando a formação de oligômeros no produto final e elevando a seletividade para o alqueno para 95% (Bridier, López e Pérez-Ramírez, 2010; Bridier *et al.*, 2011).

5.2. Atividade Catalítica: Hidrogenação de olefinas

Os catalisadores compostos de Pd suportados em magnetita funcionalizada sem recobrimento de sílica foram testados em reações de hidrogenação, utilizando o substrato ciclohexeno como modelo para hidrogenação de olefinas. Primeiramente foi avaliada as atividades para cada sólido contendo diferentes grupos funcionais em sua superfície. As reações foram realizadas em reator de vidro do tipo Fisher-Porter, nas mesmas condições de temperatura, pressão e relação substrato/catalisador. Em cada experimento, o catalisador e uma porção de ciclohexeno foram adicionados ao reator sob atmosfera inerte, na proporção molar de 2500/1 (ciclohexeno/catalisador). As reações foram realizadas sem o auxílio de solventes. O reator foi então carregado

5. Atividade Catalítica: reações de hidrogenação.

com 6 bar de pressão de H_2 e colocado em um banho de silicone, mantido em temperatura constante de $75^\circ C$. A reação foi mantida sob uma taxa de agitação de ~ 700 rpm com o auxílio de um agitador magnético. O progresso das reações foi acompanhado pelo consumo de hidrogênio resultando em curvas de hidrogenação para os diferentes sólidos sintetizados (**Figura 25**).

Figura 25: Hidrogenação de cicloexeno por Pd/C e Pd/Fe_3O_4L . Condições: 6 bar H_2 (pressão constante), $75^\circ C$ e proporção substrato/catalisador=2500.

A análise das curvas de hidrogenação mostrou uma grande influência da natureza dos grupos funcionais presentes no suporte no comportamento dos catalisadores de Pd suportados na hidrogenação de cicloexeno. As frequências de rotação (FR) em

5. Atividade Catalítica: reações de hidrogenação.

velocidades iniciais (calculadas pela inclinação da curva em tempos inferiores a 20% de conversão e excluindo-se os tempos de ativação onde não há consumo de H_2) seguem a ordem $Pd/Fe_3O_4NH_2 \approx Pd/C > Pd/Fe_3O_4en > Pd/Fe_3O_4SH > Pd/Fe_3O_4$ (**Tabela 5**). Pode-se notar que a presença de grupos com maior densidade eletrônica, como enxofre (**Tabela 5** – entrada 4) e oxigênio (**Tabela 5** – entrada 1) em contato com o catalisador de Pd diminui a atividade do catalisador para a reação estudada. A espécie de enxofre presente na superfície do suporte subtrai carga do metal, induzindo uma diminuição de densidades de estados para os níveis de energia do paládio. A magnitude destas perturbações eletrônicas depende da natureza do metal, mas é bem sabido que o enxofre afeta eletronicamente quase todos os metais de transição. Dentre os metais de transição, o paládio é o que apresenta a maior queda de densidade eletrônica nos níveis d quando em contato com enxofre. As modificações induzidas pelo enxofre e de maneira similar pelo oxigênio (elemento na mesma família e propriedades semelhantes ao enxofre) na camada de valência do paládio leva a uma mudança significativa em suas propriedades químicas e catalíticas, diminuindo a capacidade deste em adsorver as moléculas de substrato assim como de dissociar moléculas de H_2 (Rodriguez e Hrbek, 1999). Por esta razão, observamos uma diminuição e posterior perda na atividade do catalisador composto de $-SH$ em sua superfície como esperado.

5. Atividade Catalítica: reações de hidrogenação.

Tabela 5: Hidrogenação de cicloexeno por Pd/C e Pd/Fe₃O₄L.^a

Entrada	Catalisador	Tempo ^b (h)	FR inicial ^c (h ⁻¹)
1	Pd/Fe ₃ O ₄	1,8	2260
2	Pd/Fe ₃ O ₄ NH ₂	0,5	7500
3	Pd/Fe ₃ O ₄ en	1,3	5140
4	Pd/Fe ₃ O ₄ SH	1,6	2500
5	Pd/C	0,3	7490

^a Condições: 28,0 mmol de cicloexeno, 0,011 mmol de Pd (substrato/catalisador=2500/1), 6 bar de H₂ e 75°C; ^b Intervalo de tempo necessário para a completude de cada ciclo de reação estimado através da curva de consumo de H₂ (conversão superior a 99,9% confirmada por CG); ^c Frequências de rotação iniciais ($\text{mol}_{\text{cicloexeno}} \cdot \text{mol}_{\text{Pd}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$) calculadas em conversões inferiores a 20%.

Após cada reação, o catalisador foi recuperado magneticamente colocando-se um ímã junto a parede do reator (**Figura 26**); a fase orgânica foi recuperada facilmente e analisada por cromatografia gasosa. A quantidade de Pd na fase orgânica foi analisada por FAAS. Em todos os casos, as análises mostraram que a quantidade de Pd encontrava-se abaixo do limite de detecção do método (<0,01 ppm). Para efeito de comparação, a reação sob condições similares foi realizada utilizando Pd/C, um dos catalisadores mais conhecidos para realizar esta reação, mas que não pode ser separado pela ação de um campo magnético. Neste caso, o catalisador foi separado por centrifugação sendo possível observar visivelmente a perda de metal para o meio reacional ([Pd]=0,04 ppm, determinado por FAAS).

5. Atividade Catalítica: reações de hidrogenação.

Figura 26: Exemplo de separação magnética.

O comportamento catalítico do Pd/C e do Pd/Fe₃O₄L foi testado em reações sucessivas de hidrogenação de cicloexeno sob condições similares (**Figura 27**). O catalisador preparado com nanopartículas de magnetita não funcionalizada (Fe₃O₄-Pd), mostrou-se o menos ativo no primeiro ciclo de reação (FR inicial 2260 h⁻¹) e desativou após o segundo ciclo reacional. O catalisador modificado com grupos -NH₂ foi capaz de hidrogenar o substrato com FR na ordem de 7500 h⁻¹ por 14 ciclos reacionais sucessivos sem perda aparente de sua atividade. As atividades catalíticas, expressadas pela FR inicial, do catalisador Pd/Fe₃O₄NH₂ e Pd/C são similares nos seis primeiros ciclos reacionais, mas o catalisador comercial Pd/C desativa após 8 ciclos reacionais. Para minimizar perdas de massa durante o processo de separação do catalisador, o produto foi separado por centrifugação e transferido quantitativamente para o reator. A perda de atividade do Pd/C pode ser devido ao processo de lixiviamento observado para este catalisador, como dito anteriormente. O sólido funcionalizado com grupos etilenodiamina (Fe₃O₄en) e o sólido funcionalizado com grupos tiol (Fe₃O₄SH) mostram baixas atividades catalíticas e processos de desativação mais acelerados, perdendo atividade no segundo ou terceiro ciclo

5. Atividade Catalítica: reações de hidrogenação.

reacional, respectivamente. Os resultados obtidos mostram que os grupos funcionais presentes na superfície do suporte têm uma grande influência na atividade catalítica do Pd suportado por impregnação do sal do metal seguido de redução *in situ*, durante a reação de hidrogenação. A queda na atividade dos sólidos funcionalizados com grupos tiol e etilenodiamina pode ser atribuída a vários fatores, incluído envenenamento da superfície catalítica (como explicado anteriormente), diferentes tamanhos de partículas metálica formadas *in situ* e possível perda de quantidade de metal do catalisador por lixiviamento para a fase líquida. Conforme discutido no item 4.2.1, os tamanhos das nanopartículas de Pd depositadas sobre a magnetita durante o processo de redução *in situ* não puderam ser determinados. A hipótese de lixiviamento é a menos provável uma vez que análises feitas por FAAS não mostraram presença de Pd^{2+} em solução. A separação magnética é muito eficiente e evita a perda de massa de catalisador comumente observadas em processos como filtração, dando aos catalisadores Pd/Fe₃O₄L mais uma vantagem em relação ao comercial Pd/C. Além disso, a separação magnética permite separar o catalisador sem a necessidade de retirá-lo de dentro do reator, evitando exposição ao ar e dispensando a necessidade de utilização de solventes auxiliares, e etapas que consomem energia e tempo, como centrifugação, filtração ou destilação, tornando o processo econômica e ambientalmente muito eficiente.

5. Atividade Catalítica: reações de hidrogenação.

Figura 27: Reuso dos catalisadores Pd/C e Pd/Fe₃O₄-L na hidrogenação de cicloexeno. Condições: 2500 mol substrato/mol catalisador a cada ciclo reacional, 75°C e 6 bar H₂.

Embora a hidrogenação de alquenos utilizando catalisadores de paládio depositados em magnetita tenha mostrado bons resultados, sendo o catalisador Pd/Fe₃O₄NH₂ uma excelente alternativa ao Pd/C, a caracterização do catalisador foi difícil, impossibilitando uma descrição da morfologia, da composição química, tamanho de partículas e das espécies presentes na superfície do suporte. Desta forma, não foi possível estabelecer nenhuma relação entre a morfologia, estrutura e atividade, nem mesmo estabelecer o efeito dos ligantes empregados na funcionalização da magnetita. Com o intuito de facilitar a caracterização dos catalisadores, optou-se pelo revestimento de magnetita com uma camada de sílica. A

5. Atividade Catalítica: reações de hidrogenação.

sílica amorfa apresenta um menor contraste que a fase cristalina de óxido de ferro, nas análises por microscopia eletrônica de transmissão, permitindo distinguir e caracterizar o núcleo magnético e as NPs metálicas depositadas sobre a sílica. Além disso, visando a obtenção de catalisadores com melhor controle de morfologia e tamanho de partículas, optou-se pela formação prévia das nanopartículas de paládio, e posterior imobilização no suporte eliminando assim possíveis efeitos do tamanho das nanopartículas obtidas pelo método de impregnação-redução na atividade catalítica. Optou-se também pelo estudo dos sólidos funcionalizados com grupos amino ($-\text{NH}_2$ e $-\text{en}$), uma vez que os resultados obtidos com o sólido contendo grupos $-\text{SH}$ mostrou significativa perda de atividade do catalisador, devido ao processo de envenenamento promovido por estas espécies.

Os catalisadores preparados pela imobilização de nanopartículas pré-formadas $\text{Pd}/\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{NH}_2$ e $\text{Pd}/\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{en}$ contém NPs de Pd de tamanho médio de 2,6 nm (**Figura 12**) e são compostas majoritariamente por Pd(0) (**Figura 13**). Análises por FAAS mostraram que os sólidos continham porcentagem mássica de 1,4% e 1,6% de Pd, respectivamente. Porções dos catalisadores de paládio sintetizados foram calcinados visando avaliar o efeito da remoção dos grupos orgânicos presentes no suporte na atividade catalítica, bem como o efeito da remoção do estabilizante (PVA) presente nas nanopartículas de Pd sintetizadas. Os catalisadores foram calcinados a 400°C por 2 h em atmosfera de ar e rotulados como $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{NH}_2\text{-PdTT}$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{en-PdTT}$. Esse conjunto de catalisadores foi testado na reação de hidrogenação de cicloexeno, em condições semelhantes aos testes realizados para os catalisadores de Pd suportados em magnetita funcionalizada. O progresso das

5. Atividade Catalítica: reações de hidrogenação.

reações foi acompanhado pelo consumo de hidrogênio dentro do reservatório, resultando em curvas de hidrogenação para os diferentes catalisadores sintetizados, antes e após processo de calcinação (**Figura 28**). Após o término da reação, o reator foi retirado do banho, resfriado a temperatura ambiente, o hidrogênio restante retirado do reator e o catalisador recuperado magneticamente com o auxílio de um ímã colocado junto à parede do reator. Os produtos foram recolhidos e analisados por CG. A quantidade de Pd nos produtos recuperados foi analisada por FAAS, e o resultado mostrou que a quantidade se encontrava abaixo do limite de detecção do método ($<0,01$ ppm).

Figura 28: Hidrogenação de cicloexeno por Pd/C e pelos catalisadores Pd/ $Fe_3O_4@SiO_2L$ antes e após calcinação. Condições: 6 bar H_2 , 75°C, 17,5 mmol cicloexeno e 0,007 mmol Pd (NR=2500 mol_{substrato}/mol_{catalisador}).

5. Atividade Catalítica: reações de hidrogenação.

A análise dos dados obtidos após ajuste das curvas de consumo de H_2 e do cálculo de *frequências de rotação* (FR) (calculadas em velocidades iniciais, pela inclinação da curva em tempos inferiores a 20% de conversão e excluindo-se os tempos de ativação) mostra mais uma vez que os grupos presentes na superfície do suporte exercem influência no comportamento dos catalisadores de Pd (**Tabela 6**). O catalisador que contém o grupo $-NH_2$ (**Tabela 6** - entrada 1) apresentou a melhor atividade dentre os catalisadores estudados, melhor inclusive que o catalisador comercial de Pd/C (**Tabela 6** - entrada 5). O processo de calcinação pouco afeta a atividade desse catalisador (**Tabela 6**- entrada 2). No entanto, após o processo de calcinação, nota-se uma grande mudança na atividade do catalisador que continha grupos etilenodiamina (**Tabela 6** - entrada 4). Esse catalisador apresentava FR aproximadamente três vezes inferior ao catalisador suportado em sílica amino-funcionalizada antes da calcinação, e passou a apresentar atividade comparável após calcinação. Uma possível razão para o resultado obtido reside no fato de que a remoção destes grupos da superfície do suporte possivelmente desbloqueia sítios ativos não disponíveis anteriormente, devido a um possível envenenamento da superfície do paládio pelo grupo etilenodiamina.

5. Atividade Catalítica: reações de hidrogenação.

Tabela 6: Hidrogenação de cicloexeno por Pd/C e Pd/Fe₃O₄@SiO₂-L.^a

Entrada	Catalisador	Tempo ^b (h)	FR inicial ^c (h ⁻¹)
1	Pd/Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ NH ₂	0,4	6462
2	Pd/Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ NH ₂ -TT	0,7	5625
3	Pd/Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ en	1,5	2464
4	Pd/Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ en-TT	0,6	5331
5	Pd/C	0,5	4673

^a Condições: 17,5 mmol cicloexeno e 0,007 mmol Pd (substrato/catalisador: 2500/1); T=75°C, 6 bar pressão de H₂. ^b Intervalo de tempo necessário para a completude de cada ciclo de reação estimado através da curva de consumo de H₂ (conversão superior a 99,9% confirmada por CG); ^c Frequências de rotação iniciais (mol_{cicloexeno} · mol_{Pd}⁻¹ · h⁻¹) calculadas em conversões inferiores a 20%.

O comportamento dos catalisadores de Pd sintetizados foi testado em reações sucessivas de hidrogenação de cicloexeno. O catalisador contendo grupos -NH₂ (Pd/Fe₃O₄@SiO₂NH₂) foi capaz de hidrogenar o substrato com FR da ordem de 5000 h⁻¹ por sucessivos ciclos reacionais sem perda aparente de sua atividade. Na verdade, houve um processo de ativação após o 10º ciclo, atingindo valores de FR na ordem de 10.000 h⁻¹. O catalisador foi testado em 15 ciclos sucessivos sem demonstrar desativação, ou seja, poderia ser empregado em um número maior de reações. Os valores de FR para o catalisador calcinado (Pd/Fe₃O₄@SiO₂NH₂-TT) não sofrem grandes alterações em relação ao catalisador não calcinado durante o processo de reuso (FR~5000 h⁻¹), porém esse catalisador é ativo apenas por 10 ciclos reacionais (**Figura 29**).

5. Atividade Catalítica: reações de hidrogenação.

Figura 29: Reuso dos catalisadores Pd/Fe₃O₄@SiO₂NH₂ e Pd/Fe₃O₄@SiO₂NH₂-TT na hidrogenação de cicloexeno. Condições: 6 bar H₂, 75°C, 17,5 mmol cicloexeno e 0,007 mmol Pd a cada ciclo reacional (cicloexeno/paládio = 2500/1).

A queda na atividade e desativação do catalisador calcinado Pd/Fe₃O₄@SiO₂NH₂-TT, pode ser atribuída a vários fatores, incluído envenenamento da superfície catalítica, aumento do tamanho e/ou aglomeração de partículas de Pd durante o processo de calcinação e possível perda de quantidade de metal do catalisador por lixiviamento para a fase líquida. A hipótese de lixiviamento é a menos provável uma vez que análises feitas por FAAS não mostraram presença de metal na solução. Análise de MET do catalisador calcinado mostrou a presença de grupos de nanopartículas de Pd aglomeradas ao longo do suporte (**Figura 30**), e possivelmente

5. Atividade Catalítica: reações de hidrogenação.

seja esta a razão para a perda de atividade e desativação do catalisador após calcinação.

Figura 30: Imagem de MET do catalisador Pd/Fe₃O₄@SiO₂NH₂-TT após processo de calcinação a 400°C em atmosfera de ar.

O catalisador contendo grupos etilenodiamina, Pd/Fe₃O₄@SiO₂en, foi capaz de hidrogenar o substrato por 15 ciclos reacionais sucessivos sem perda aparente de sua atividade com FRs da ordem de 2500 h⁻¹, ou seja, aproximadamente metade da atividade do catalisador suportado em sílica funcionalizada com grupos –NH₂. No entanto, após calcinação, o catalisador Pd/Fe₃O₄@SiO₂en-TT apresentou atividade catalítica semelhante ao catalisador suportado em sílica funcionalizada com grupos –NH₂, com FR da ordem de 5500 h⁻¹, sendo preservado por 15 ciclos sucessivos de reação (**Figura 31**).

5. Atividade Catalítica: reações de hidrogenação.

Figura 31: Reuso dos catalisadores Pd/Fe₃O₄@SiO₂en e Pd/Fe₃O₄@SiO₂en-TT na hidrogenação de cicloexeno. Condições: 6 bar H₂, 75°C, 17,5 mmol cicloexeno e 0,007 mmol Pd a cada ciclo reacional (cicloexeno/paládio = 2500/1).

Considerando que os dois catalisadores Pd/Fe₃O₄@SiO₂NH₂ e Pd/Fe₃O₄@SiO₂en foram preparados pela imobilização de NPs de Pd pré-formadas, ou seja, que apresentam o mesmo tamanho de partículas que foi definido pelo método de síntese escolhido, os resultados obtidos indicam que a etilenodiamina esteja atuando como um veneno para a superfície catalítica do Pd. Dessa forma, ficaria justificado o aumento na atividade do catalisador após a remoção da etilenodiamina por calcinação. Buscando avaliar a possibilidade deste ligante agir como veneno para a superfície do catalisador e, portanto, ser a causa da diminuição da sua atividade foram realizados experimentos onde uma porção de etilenodiamina [C₂H₄(NH₂)₂] foi

5. Atividade Catalítica: reações de hidrogenação.

adicionada ao meio reacional. Os experimentos foram realizados sob as mesmas condições das utilizadas para os reusos do catalisador. Em um primeiro experimento foi adicionado 10 equivalentes molar (em relação à quantidade em mol de Pd do catalisador calcinado) de etilenodiamina à solução de reação inicial e o reator foi colocado sob atmosfera de hidrogênio e demais condições para a reação de hidrogenação ocorrer. A queda da pressão de hidrogênio foi acompanhada e comparada com a curva obtida para uma reação típica sem adição do reagente (Figura 32).

Figura 32: Curvas de hidrogenação de cicloexeno por Pd/Fe₃O₄@SiO₂en-TT: (a) reação realizada sem adição de etilenodiamina e (b) reação realizada com adição de 10 eq. molar de etilenodiamina. Condições: 6 bar H₂, 75°C, 8,1 mmol cicloexeno, 0,003 mmol de Pd (substrato/catalisador = 2500/1) e 0,03 mmol etilenodiamina (10 eq. molar).

5. Atividade Catalítica: reações de hidrogenação.

Os resultados apresentados na **Figura 32** mostram que a adição de uma porção de etilenodiamina ao meio reacional faz com que a reação deixe de ocorrer, cessando então a atividade do catalisador. Pode-se concluir então que a molécula de etilenodiamina funciona como um veneno, bloqueando os sítios catalíticos da superfície do catalisador e impedindo assim a ocorrência da reação. Para confirmar a ação como veneno da molécula de etilenodiamina foi realizado o mesmo experimento descrito acima para o catalisador não calcinado, ou seja, Pd/Fe₃O₄@SiO₂en, o catalisador que já está sob ação da etilenodiamina no suporte. A reação foi realizada sob as mesmas condições e a adição de etilenodiamina foi feita desta vez durante a ocorrência da reação, quando o consumo de hidrogênio atingiu cerca de 50% do consumo esperado para que a reação se complete (**Figura 33**).

5. Atividade Catalítica: reações de hidrogenação.

Figura 33: Efeito da adição de etilenodiamina à reação de hidrogenação de cicloexeno por Pd/Fe₃O₄@SiO₂en, não calcinado: Condições: 6 bar H₂, 75°C, 8,1 mmol cicloexeno, 0,003 mmol de Pd (substrato/catalisador = 2500/1) e 0,03 mmol etilenodiamina (10 eq. molar).

Novamente a reação cessou imediatamente após a adição de etilenodiamina à reação, levando a conclusão de que o ligante etilenodiamina envenena a superfície do catalisador bloqueando seus sítios ativos para a ocorrência da reação de hidrogenação. No entanto, mesmo com os grupos etilenodiamina funcionando como veneno para a superfície do catalisador, o sólido funcionalizado com estes grupos ainda consegue promover a reação de hidrogenação de cicloexeno por 15 ciclos de reação. Embora as atividades apresentadas sejam mais baixas que as apresentadas para o sólido funcionalizado com grupos amina, o que é uma evidência do envenenamento parcial dos sítios ativos. Sendo assim, foi realizado um experimento visando avaliar a extensão do envenenamento do catalisador pela adição de diferentes quantidades de etilenodiamina na reação em relação à quantidade de metal presente. Os resultados obtidos estão apresentados na **Figura 34**.

5. Atividade Catalítica: reações de hidrogenação.

Figura 34: Comportamento do catalisador Pd/Fe₃O₄@SiO₂en-TT frente à adição de etilenodiamina na reação de hidrogenação de cicloexeno. Condições: 6 bar H₂, 75°C, 8,1 mmol cicloexeno, 0,003 mmol Pd (substrato/catalisador: 2500/1).

Como pode-se notar, o aumento da quantidade de etilenodiamina leva à gradativa diminuição da atividade do catalisador para a reação estudada, chegando a causar a desativação do catalisador quando a concentração de etilenodiamina ≥ 3 equivalentes molar. Comparando a FR obtida para a adição de etilenodiamina à reação com a FR obtida para o catalisador original, ou seja, sem passar pelo processo de calcinação, podemos estimar o efeito dos grupos etilenodiamina presentes provenientes da funcionalização. O catalisador original tem uma FR inicial da ordem de 2500 h⁻¹, analisando esse valor pela curva de envenenamento obtida pode-se chegar ao valor de 1,3 equivalentes molar de etilenodiamina, ou seja, aproximadamente 0,004 mmol

5. Atividade Catalítica: reações de hidrogenação.

de etilenodiamina (~1% em massa no suporte) estaria contribuindo para a perda de atividade do catalisador Pd/Fe₃O₄@SiO₂en. Os dados de análise elementar do suporte funcionalizado com etilenodiamina revelam que a concentração de NH₂ é de 2,2 mmol/g (Rossi, Nangoi e Costa, 2009), o que corresponde a 0,04 mmol de grupos etilenodiamina na massa de catalisador empregada na reação. Portanto, os valores estimados pela curva de envenenamento correspondem a 10% da proporção ligante/metál presente no catalisador.

O fato do bloqueio completo da atividade do catalisador ocorrer somente após a adição de aproximadamente 2 equivalentes molar de etilenodiamina, abre margem a algumas especulações sobre o mecanismo desse processo de envenenamento já que um envenenamento de superfície deveria levar ao bloqueio total de atividade com quantidades sub-estequiométricas de ligante. A lógica por trás disso é que em catalisadores heterogêneos apenas uma parcela dos átomos metálicos estão na superfície (valor que depende do tamanho das nanopartículas, tipicamente 50% dos átomos de Pd estão na superfície de nanopartículas de Pd de ~2 nm (Guerrero *et al.*, 2013). Neste caso, mesmo que todos os átomos da superfície fossem ativos, ainda assim <1 equiv. de ligante seria necessário para envenenar o catalisador. Por outro lado, >1 equiv. de ligante é necessário para envenenar completamente um catalisador homogêneo onde todos os átomos são centros ativos. Vale ressaltar que isso tudo é verdade quando o ligante escolhido se liga fortemente ao metal, bloqueando o acesso do substrato aos sítios ativos, como é o caso de CS₂, PPh₃ e tiofeno (Widegren e Finke, 2003). Neste contexto, foram realizados alguns experimentos para verificar um possível lixiviamento das espécies de paládio e formação de um complexo

5. Atividade Catalítica: reações de hidrogenação.

homogêneo entre etilenodiamina e paládio que fosse a espécie ativa nessa reação. Para testar tal hipótese, realizamos alguns experimentos com as partículas de PdPVA não suportadas e também com o próprio complexo $[\text{Pd}(\text{etilenodiamina})_2]\text{Cl}_2$. Na **Tabela 7** são apresentados os resultados obtidos na hidrogenação de cicloexeno. Inicialmente foi observado que as NPs de PdPVP coloidais apresentam atividade para a reação de hidrogenação de cicloexeno. Após a adição de 2 equivalentes molar de etilenodiamina, a atividade do catalisador PdPVA coloidal diminui de forma semelhante ao observado para o catalisador de Pd suportado, porém não é envenenado completamente. Já o complexo $[\text{Pd}(\text{en})_2]\text{Cl}_2$, não apresenta atividade para a reação de hidrogenação de cicloexeno, realizada nas mesmas condições, mesmo após 24h de reação. Esses resultados refutam a hipótese de formação de espécies moleculares lixiviadas e confirmam que a etilenodiamina participa em um processo de envenenamento da superfície das nanopartículas de paládio, bloqueando a superfície catalítica para a ocorrência da reação. O fato do envenenamento não obedecer a uma relação sub-estequiométrica com o metal pode ser fruto da interação fraca dos ligantes amina com o metal (Cookson, 2012). Estudos com o ligante fortemente coordenante CS_2 serão apresentados mais adiante.

Tabela 7: Hidrogenação de cicloexeno por PdPVA e $[\text{Pd}(\text{en})_2]\text{Cl}_2$.^a

Entrada	Catalisador	Etilenodiamina (Eq. Molar)	FR inicial (h ⁻¹)
1	PdPVA	-	352
2	PdPVA	2,0	126
3	$[\text{Pd}(\text{en})_2]\text{Cl}_2$	-	n.d. ^b

5. Atividade Catalítica: reações de hidrogenação.

^aCondições: 6 bar H₂, 75°C, 8,1 mmol cicloexeno, 0,003 mmol de Pd (substrato/catalisador = 2500/1);

^b não houve reação mesmo após 24 h.

Um conjunto de experimentos foi realizado com o intuito de confirmar a natureza heterogênea das espécies de Pd nos catalisadores. Todas as reações foram realizadas nas mesmas condições que as utilizadas para os estudos anteriores, exceto pela adição de Hg(0) e dissulfeto de carbono (CS₂). O primeiro é uma espécie tipicamente utilizada para caracterizar catalisadores heterogêneos metálicos, e bloqueia o catalisador devido à formação de amalgama entre o catalisador metálico e o Hg(0). Já a molécula de CS₂ é uma molécula que se liga fortemente na superfície metálica e permite avaliar o envenenamento da superfície metálica das nanopartículas de Pd(0) e o bloqueio completo da atividade catalítica mesmo com a adição de quantidades sub-estequiométricas. Os experimentos foram realizados para ambos os catalisadores de Pd e a adição de Hg(0) (300 equivalente molar) ou CS₂ (0,5 equivalente molar) foi realizada após decorridos cerca de 50% da reação de hidrogenação de cicloexeno. Os resultados obtidos para os catalisadores Pd/Fe₃O₄@SiO₂NH₂ (**Figura 35a**) e Pd/Fe₃O₄@SiO₂en (**Figura 35b**) são apresentados na forma de uma curva de consumo de hidrogênio completa em comparação com as curvas correspondentes à adição de Hg(0) e CS₂. É possível notar que após a adição das espécies ao meio reacional a reação cessa imediatamente, confirmando assim a natureza metálica e heterogênea dos catalisadores de Pd sintetizados.

5. Atividade Catalítica: reações de hidrogenação.

Figura 35: Teste de envenenamento utilizando mercúrio metálico (Hg(0)) e dissulfeto de carbono (CS₂) para os catalisadores Pd/Fe₃O₄@SiO₂L (a) L = NH₂ (b) L = en.

O comportamento dos catalisadores também foi testado frente a mudanças nas pressões e temperaturas de reação. A influência da pressão de H₂ na hidrogenação de cicloexeno catalisada por Pd/Fe₃O₄@SiO₂NH₂ e Pd/Fe₃O₄@SiO₂en foi investigada realizando-se reações em pressões variando de 1 a 6 bar de H₂. As reações foram realizadas utilizando-se proporção molar de cicloexeno/paládio = 2500/1 e 75°C e as quedas na pressão de hidrogênio foram acompanhadas como descrito anteriormente. Como mostrado na **Figura 36**, as frequências de rotação aumentam com o aumento da pressão de hidrogênio, porém há um comportamento distinto para cada catalisador. Para o catalisador contendo grupos -NH₂, há uma forte dependência da atividade com a pressão entre 1 a 5 bar de H₂ e a partir da pressão de 5 bar a reação não parece ser mais muito afetada pelo aumento de pressão, o que indica que a reação não é mais limitada por transferência de massa. Já para o catalisador contendo grupos -en, há uma fraca dependência da atividade com a pressão entre 1 a 4 bar de H₂, porém

5. Atividade Catalítica: reações de hidrogenação.

uma maior dependência da atividade surge acima da pressão de 5 bar. Essa diferença pode ser um indício de que os ligantes ($-\text{NH}_2$ e $-\text{en}$) estão afetando de forma diferente a quimissorção de H_2 pelo Pd nos diferentes catalisadores; sugerindo inclusive que o ligante etilenodiamina esteja bloqueando sítios de adsorção de H_2 .

Figura 36: Influência da pressão na hidrogenação de cicloexeno pelos catalisadores (a) $\text{Pd/Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{NH}_2$ e (b) $\text{Pd/Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{en}$.

A influência da temperatura na reação de hidrogenação de cicloexeno foi avaliada para ambos os catalisadores estudados. A pressão foi fixada em 6 bar de H_2 e a proporção molar utilizada foi a mesma usada para os outros experimentos realizados. A temperatura da reação foi variada de 25°C até 100°C e utilizando a Equação de

5. Atividade Catalítica: reações de hidrogenação.

Arrhenius modificada (Equação 2), onde k é a constante de velocidade para cada temperatura (calculada com o auxílio das curvas de consumo de hidrogênio ao longo do tempo), A é o parâmetro pré-exponencial (que depende, dentre outros fatores, da área e quantidade de choque entre as moléculas), R a constante universal dos gases e T a temperatura em Kelvin da reação, foi possível calcular a energia de ativação (E_a), para a hidrogenação de cicloexeno para cada catalisador de Pd.

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \times \frac{1}{T} \quad (\text{Equação 2})$$

A construção de um gráfico de $\ln k_{ap}$ em função do inverso da temperatura, resulta em um coeficiente angular numericamente igual a E_a/R . Utilizando $R = 8,314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$, a energia de ativação aparente obtida para a hidrogenação de cicloexeno utilizando como catalisador $\text{Pd/Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{NH}_2$ e $\text{Pd/Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{en}$ (**Figura 37**) foi de 12,9 kJ/mol e 20,7 kJ/mol, respectivamente. Os valores obtidos possuem ordem de grandeza coerente com as energias de ativação obtidas para a hidrogenação de cicloexeno catalisada por metais de transição (McCrea e Somorjai, 2000; Olivas, 2004; Qu e Prins, 2002). Os valores obtidos estão de acordo com os dados observados experimentalmente para a atividade de cada catalisador, sendo o catalisador $\text{Pd/Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{NH}_2$ o que possui menor energia de ativação e o que tem maiores FR em uma mesma temperatura e condições que o catalisador $\text{Pd/Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{en}$.

5. Atividade Catalítica: reações de hidrogenação.

Figura 37: Influência da temperatura na hidrogenação de cicloexeno pelos catalisadores $\text{Pd/Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{NH}_2$ ($E_a = 12,9 \text{ kJ/mol}$; $R^2 = 0,96$) e $\text{Pd/Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{en}$ ($E_a = 20,7 \text{ kJ/mol}$; $R^2 = 0,94$).

5. Atividade Catalítica: reações de hidrogenação.

5.3. Atividade Catalítica: Hidrogenação de alquinos

5.3.1. Catalisadores compostos de nanopartículas de paládio

A semi-hidrogenação de alquinos é um assunto de grande interesse industrial uma vez que é um método eficiente para a produção de alquenos. O mais desejado nessa reação é controlar a seletividade, uma vez que a maioria dos catalisadores, incluindo o Pd/C realiza tanto a hidrogenação do alquino a alqueno, quanto a hidrogenação do alqueno a alcano correspondente. Catalisadores modificados de paládio têm sido desenvolvidos para converter alquinos em alquenos, como por exemplo o catalisador de Lindlar, composto de paládio parcialmente envenenado com chumbo. Apesar da eficácia, a desativação e a presença de metal tóxico são os principais problemas associados a esse catalisador. A modificação de paládio por grupos orgânicos tem sido menos explorada, embora existam precedentes na literatura (Vilé *et al.*, 2014).

A seletividade ao alqueno na hidrogenação parcial de alquinos pode ter origem em dois aspectos distintos, mecanístico ou termodinâmico (**Figura 38**). A seletividade de natureza mecanística é esperada quando $k_2 \gg k_4$, ou seja, quando a formação do alqueno é muito mais favorável que a formação do alcano correspondente. No entanto, a taxa da hidrogenação do alqueno geralmente é mais rápida que a hidrogenação do alquino correspondente, para a maioria dos catalisadores metálicos utilizados (Bond, 2005). Desta forma, a seletividade observada para o catalisador é basicamente explicada pelo segundo, o aspecto termodinâmico da reação, que ocorre quando $k_1/k_{-1} \gg k_3/k_{-3}$. Em outras palavras será a habilidade do metal em adsorver preferencialmente o alquino na presença do alqueno, suprimindo assim a consecutiva

5. Atividade Catalítica: reações de hidrogenação.

adsorção do hidrogênio que resultaria na formação do alceno, e direcionando a seletividade da reação de hidrogenação parcial (Molnár, Sárkány e Varga, 2001b). Sob condições industriais, a seletividade mecanística não é tão importante devido à pequena quantidade de alceno a ser hidrogenada em presença de uma grande quantidade de alceno. Contudo, se a seletividade termodinâmica for assegurada, não apenas o acesso do alceno à superfície será impedido, mas também a quimissorção do alceno pode ser substituída pela do alceno durante a reação (Bridier, 2012). Estudos recentes têm reportado as etapas de reação para a hidrogenação em metais puros e ligas de Pd (Sheth, Neurock e Smith, 2003; Studt *et al.*, 2008), nanopartículas de Au (Segura, Lopez e Pérez-Ramírez, 2007), e catalisadores de Cu e Ni (Bridier, López e Pérez-Ramírez, 2010). Em todos eles, o fator termodinâmico foi identificado como o indicador mais importante na seletividade. Portanto, a seletividade da hidrogenação não pode ser reduzida a um único parâmetro. Outros fatores que causam impacto na performance catalítica são tamanho de partícula, presença de espécies sub-superficiais e o uso de modificadores com o objetivo de aumentar a seletividade para o alceno.

5. Atividade Catalítica: reações de hidrogenação.

Figura 38: Esquema de seletividade para a hidrogenação de alquinos (adaptado de Bridier, 2012).

As diferenças observadas na atividade catalítica dos catalisadores suportados em magnetita funcionalizada com diferentes grupos funcionais (Pd/Fe_3O_4-L) durante os estudos da hidrogenação de alquenos sugerem que alguns dos catalisadores são mais resistentes que outros para converter duplas ligações em ligações simples, sugerindo assim que seria possível parar a reação de hidrogenação de alquinos no produto da semi-hidrogenação, onde somente produtos de maior interesse estivessem presentes no meio de reação. A série de catalisadores Pd/Fe_3O_4-L foi testada na hidrogenação de 3-butin-1-ol e as reações foram acompanhadas pela queda na pressão no reservatório de hidrogênio em função do tempo (**Figura 39**). Os catalisadores foram separados magneticamente, permitindo a coleta de amostras para a análise dos produtos por CG com o intuito de obter a seletividade no produto olefínico em diferentes conversões (**Tabela 8**).

5. Atividade Catalítica: reações de hidrogenação.

Figura 39: Hidrogenação de 3-buten-1-ol utilizando Pd/C e os catalisadores Pd/Fe₃O₄L. Condições: 6 bar de H₂, 75°C e NR = 2500 mol_{substrato}/mol_{catalisador}.

As curvas de hidrogenação obtidas para a hidrogenação do 3-buten-1-ol mostram novamente que os grupos presentes na superfície da magnetita apresentam diferentes atividades para a reação estudada. Para um melhor entendimento do que ocorria durante a hidrogenação do 3-buten-1-ol, alíquotas das reações foram retiradas em tempos distintos. As amostras foram analisadas por CG com o intuito de obter a seletividade no produto olefínico em diferentes conversões (**Tabela 8**).

5. Atividade Catalítica: reações de hidrogenação.

Tabela 8: Hidrogenação de 3-buten-1-ol utilizando os catalisadores de Pd/Fe₃O₄-L e Pd/C.

Entrada ^a	Catalisador	FR (h ⁻¹) ^b	Tempo (h)	Conv. (%)	Seletividade (%)	
					-C=C-	-C-C-
1	Pd/Fe ₃ O ₄ NH ₂	964,2	1	47,2	100	-
2			3,3	>99,9	11,0	89,0
3	Pd/Fe ₃ O ₄ en	269,3	1	1,0	100	-
4			3,5	6,5	100	-
5			18,6	>99,9	-	100
6	Pd/Fe ₃ O ₄ SH	647,6	1	16,1	100	-
7			2	89,3	100	-
8			5,1	>99,9	-	100
9	Pd/C	652,6	1	9,7	-	100
10			3	82,6	36,2	63,8
11			9	>99,9	2,3	97,7

^aCondições: 5,0 mmol de substrato, 0,002 mmol Pd (proporção molar substrato/catalisador: 2500/1), 6 bar H₂, 75°C e 2 mL de cicloexano. ^b calculada utilizando a velocidade inicial a 20% de conversão;

Os catalisadores suportados em magnetita contendo grupos funcionais –N e –S mostram 100% de seletividade para semi-hidrogenação da tripla ligação, contanto que todo o substrato ainda não tenha sido convertido (**Tabela 8**, entradas 1; 3; 4; 6 e 7). No entanto, uma vez que a reação se completa, o produto acetilênico é completamente convertido ao produto alifático (**Tabela 8**, entradas 5 e 8), a exceção do catalisador contendo o grupamento –NH₂, no qual uma pequena quantidade do produto olefínico ainda pode ser observada mesmo quando todo o substrato foi totalmente consumido na reação (**Tabela 8**, entrada 2). O catalisador de Pd/C comercial não é seletivo para a semi-hidrogenação da tripla ligação sendo o 1-butanol o produto principal em diferentes conversões (**Tabela 8**, entrada 9-11). Os resultados

5. Atividade Catalítica: reações de hidrogenação.

obtidos na hidrogenação de 3-buten-1-ol indicam que a tripla ligação é reduzida primeiramente e, apenas quando todo o substrato contendo a tripla ligação é consumido, a dupla ligação começa a ser reduzida. Em geral, os alquinos são bem conhecidos por coordenarem mais fortemente à superfície de paládio que o correspondente alqueno, e esta é a principal razão para a seletividade dos catalisadores de Pd para a semi-hidrogenação de alquinos. As moléculas de alquino presentes no meio competem com as olefinas formadas pelos sítios ativos na superfície do catalisador, bloqueando assim a re-adsorção da olefina e evitando a formação de espécies alifáticas enquanto ainda estiverem presentes moléculas de alquinos no meio (Crespo-Quesada *et al.*, 2012; Guo e Madix, 1995; Na-Chiangmai *et al.*, 2011; OUCHAIB, 1989; Sautet e Paul, 1991). No entanto, trabalhos na literatura mostram que o controle da seletividade da hidrogenação é usualmente obtido pela adição de modificadores de superfície (metal, carbono, enxofre, etc.) (Borodziński e Bond, 2008; López e Vargas-Fuentes, 2012), embora o paládio também possa ser modificado sob as condições reacionais, não apenas por depósito em sua superfície, como também por espécies sub-superficiais (Armbrüster *et al.*, 2012). Catalisadores de paládio não modificados, como Pd/C, são conhecidos por não serem seletivos (García-Mota *et al.*, 2010), sugerindo então que os grupos funcionais presentes na superfície do suporte magnético ($-NH_2$, $-en$ e $-SH$) agem como modificadores para os catalisadores de paládio aumentando assim sua seletividade.

Os resultados obtidos para a hidrogenação de 3-buten-1-ol levaram a estudos para avaliar a seletividade para a hidrogenação de triplas ligações na presença de compostos olefínicos. Desta forma, os catalisadores de Pd foram testados na

5. Atividade Catalítica: reações de hidrogenação.

hidrogenação de uma mistura de 3-butin-1-ol e cicloexeno. As reações foram realizadas utilizando a mesma relação substrato/catalisador (2500/1) para os dois substratos. As reações foram realizadas em tempo fixo e os produtos obtidos foram analisados por CG (**Tabela 9**).

Tabela 9: Hidrogenação competitiva de 3-butin-1-ol e cicloexeno por Pd/C e Pd/Fe₃O₄-L.^a

Entrada	Catalisador	Conversão (%) ^b	
		Cicloexeno	3-butin-1-ol
1	Pd/Fe ₃ O ₄ NH ₂	-	43,7
2	Pd/Fe ₃ O ₄ en	-	-
3	Pd/Fe ₃ O ₄ SH	-	10,5
4	Pd/C	45,6	14,9

^a Condições: 12,5 mmol de cicloexeno, 12,5 mmol de 3-butin-1-ol e 0,002 mmol de Pd, 6 bar H₂, 75°C, 1h. ^b Conversão e seletividade confirmadas por CG.

Como esperado, a redução de 3-butin-1-ol tem prioridade sobre a redução de cicloexeno quando os catalisadores de Pd suportados em magnetita funcionalizada foram utilizados, já o catalisador comercial Pd/C não apresenta seletividade para a hidrogenação preferencial da tripla ligação, e promove ambas reações ao mesmo tempo. Se comparamos com a reação de hidrogenação de cicloexeno promovida pelos mesmos catalisadores, o tempo de reação utilizado (1h) é suficiente para que ocorra a hidrogenação completa do cicloexeno a cicloexano. No entanto, quando 3-butin-1-ol está presente no meio reacional, as moléculas de cicloexeno permanecem intactas, sem sofrer redução, enquanto ocorre a redução da tripla ligação.

5. Atividade Catalítica: reações de hidrogenação.

Mais uma vez, seria importante investigar o efeito dos ligantes sem outros efeitos, como por exemplo, tamanho das NPs de Pd. Assim, os catalisadores Pd/Fe₃O₄@SiO₂L compostos de nanopartículas pré-formadas de paládio foram testados na hidrogenação de alquinos, de maneira semelhante à realizada para os catalisadores suportados em magnetita funcionalizada. Nestes catalisadores, as NPs de paládio foram preparadas previamente e tem o mesmo tamanho, sendo os ligantes presentes na superfície do suporte a única diferença entre os diferentes catalisadores. Além do substrato já testado (3-buten-1-ol), também foram testados mais dois substratos acetilênicos, álcool propargílico e 1,2-difenilacetileno (**Figura 40**) e as reações foram acompanhadas pela queda na pressão no reservatório de hidrogênio em função do tempo (**Figura 41**).

Figura 40: Estruturas e reações de hidrogenação dos substratos acetilênicos utilizados neste trabalho.

5. Atividade Catalítica: reações de hidrogenação.

Figura 41: Hidrogenação compostos acetilênicos pelos catalisadores (a) Pd/Fe₃O₄@SiO₂NH₂. e (b) Pd/Fe₃O₄@SiO₂en. Condições: 6 bar de H₂, 75°C e NR = 1000 mol_{substrato}/mol_{catalisador}.

As curvas de hidrogenação obtidas não mostram zonas com diferentes taxas de consumo de hidrogênio. Assim, apenas os produtos obtidos após o término da reação foram recolhidos e analisados por CG (**Tabela 10**).

Tabela 10: Hidrogenação de alquinos utilizando os catalisadores Pd/Fe₃O₄@SiO₂L.^a

Entrada	Catalisador	Substrato	FR ^b (h ⁻¹)	Seletividade ^c	
				-C-C-	-C=C-
1		Álcool Propargílico	771	100	-
2	Pd/Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ NH ₂	3-butin-1-ol	616	100	-
3		1,2-difenilacetileno	4740	100	-
4		Álcool Propargílico	990	100	-
5	Pd/Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ en	3-butin-1-ol	1411	100	-
6		1,2-difenilacetileno	6887	100	-

^a Condições de reação: 10,0 mmol substrato, 0,01 mmol Pd (substrato/catalisador: 1000/1) e 2 mL de etanol (Solvente); T=75°C, 6 bar pressão de H₂. ^b calculada utilizando a velocidade inicial a 20% de conversão; ^c seletividade calculada na conversão total do produto.

5. Atividade Catalítica: reações de hidrogenação.

A análise das FRs obtidas mostra que os catalisadores de Pd sintetizados foram capazes de promover a hidrogenação de compostos acetilênicos, no entanto, não mostraram seletividade para a obtenção dos produtos de semi-hidrogenação dos substratos estudados quando a reação é mantida até o consumo total do substrato acetilênico. Mais uma vez, observou-se que os grupos presentes na superfície do suporte exercem influência no comportamento dos catalisadores de Pd. Neste caso, porém, o catalisador que contém o grupo –en (**Tabela 10**, entradas 4-6) apresenta melhores atividades que o catalisador que contém grupos –NH₂. Esse resultado difere bastante do obtido com os catalisadores preparados sobre magnetita empregando o método da impregnação-redução. Naquele caso, não tínhamos certeza se era um efeito do ligante ou de tamanho de partícula de Pd, mas agora podemos afirmar que se trata de um efeito do ligante. Para avaliar a influência dos diferentes ligantes na seletividade dos catalisadores Pd/Fe₃O₄@SiO₂L, foram realizados experimentos onde alíquotas foram retiradas ao longo do tempo (10 em 10 min) e analisada por CG.

A **Figura 42** mostra a distribuição de produtos ao longo do tempo obtida para a hidrogenação do álcool propargílico pelo catalisador Pd/Fe₃O₄@SiO₂NH₂. Pelos resultados obtidos podemos notar que, como esperado, primeiramente ocorre a hidrogenação da tripla ligação e apenas quando o álcool propargílico é totalmente consumido é que começa a ocorrer a hidrogenação do composto olefínico (álcool alílico) e formação do composto alifático correspondente (n-propanol). Pode-se concluir então que o catalisador de paládio funcionalizado com grupos amina promove a hidrogenação seletiva de alquinos a alquenos e posteriormente a alcanos. O produto

5. Atividade Catalítica: reações de hidrogenação.

de semi-hidrogenação pode ser obtido com alta seletividade encerrando-se a reação em aproximadamente 20 minutos.

Figura 42: Perfil de distribuição de produtos ao longo do tempo para a hidrogenação de álcool propargílico utilizando o catalisador $\text{Pd/Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{NH}_2$.

A **Figura 43** mostra a distribuição de produtos ao longo do tempo obtida para a hidrogenação do álcool propargílico pelo catalisador $\text{Pd/Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{en}$. Pelos resultados obtidos podemos notar que, ao contrário do catalisador contendo $-\text{NH}_2$, a partir de uma certa conversão do álcool propargílico as reações de hidrogenação da tripla e da dupla ligação ocorrem concomitantemente. Pode-se concluir então que o catalisador de paládio funcionalizado com grupos etilenodiamino é menos seletivo para a obtenção do produto de semi-hidrogenação que o contendo amina. Ainda

5. Atividade Catalítica: reações de hidrogenação.

assim, o produto de semi-hidrogenação pode ser obtido isolado do produto de hidrogenação total, no entanto, processos de separação do substrato ainda seriam necessários.

Figura 43: Perfil de distribuição de produtos ao longo do tempo para a hidrogenação de álcool propargílico utilizando o catalisador $\text{Pd/Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{en}$.

A **Figura 44** mostra a distribuição de produtos ao longo do tempo obtida para a hidrogenação do 3-butin-1-ol pelo catalisador $\text{Pd/Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{NH}_2$. A hidrogenação da tripla ligação ocorre de maneira preferencial à dupla, porém o produto da hidrogenação completa começa a aparecer após aproximadamente 80-90% de conversão do 3-butin-1-ol.

5. Atividade Catalítica: reações de hidrogenação.

Figura 44: Perfil de distribuição de produtos ao longo do tempo para a hidrogenação de 3-butin-1-ol utilizando o catalisador $\text{Pd/Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{NH}_2$.

A **Figura 45** mostra a distribuição de produtos ao longo do tempo obtida para a hidrogenação do 3-butin-1-ol pelo catalisador $\text{Pd/Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{en}$. De maneira semelhante ao obtido para o catalisador contendo amina, quando a conversão de 3-butin-1-ol chega a aproximadamente 80% começa a ocorrer a hidrogenação do composto olefínico (3-buten-1-ol) e formação do composto alifático correspondente (1-butanol). Pode-se concluir então que os dois catalisadores de paládio apresentam comportamento semelhante na hidrogenação do 3-butin-1-ol.

5. Atividade Catalítica: reações de hidrogenação.

Figura 45: Perfil de distribuição de produtos ao longo do tempo para a hidrogenação de 3-buten-1-ol utilizando o catalisador $\text{Pd/Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{en}$.

A **Figura 46** mostra a distribuição de produtos ao longo do tempo obtida para a hidrogenação do 1,2-difenilacetileno pelo catalisador $\text{Pd/Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$. Neste caso, apenas quando a quantidade de 1,2-difenilacetileno presente é praticamente nula é que começa a ocorrer a hidrogenação do composto olefínico ((Z)-estilbeno) e formação do composto alifático correspondente (1,2-Difeniletano).

5. Atividade Catalítica: reações de hidrogenação.

Figura 46: Perfil de distribuição de produtos ao longo do tempo para a hidrogenação de 1,2-difenilacetileno utilizando o catalisador $\text{Pd/Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{NH}_2$.

A **Figura 47** mostra a distribuição de produtos ao longo do tempo obtida para a hidrogenação do 1,2-difenilacetileno pelo catalisador $\text{Pd/Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-en}$. Neste caso, quando a conversão de 1,2-difenilacetileno está em cerca de 60% já começa a ocorrer a hidrogenação do composto olefínico ((Z)-estilbeno) e formação do composto alifático correspondente (1,2-Difeniletano). Portanto, o catalisador contendo amina se mostrou muito mais seletivo para a obtenção do produto da semi-hidrogenação que o contendo etilenodiamina. O catalisador contendo amina apresenta atividade mais elevada, completando a reação de hidrogenação em 1/3 do tempo que o catalisador contendo etilenodiamina sendo muito mais seletivo.

5. Atividade Catalítica: reações de hidrogenação.

Figura 47: Perfil de distribuição de produtos ao longo do tempo para a hidrogenação de 1,2-difenilacetileno utilizando o catalisador $\text{Pd/Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{en}$.

O estudo de distribuição dos produtos ao longo do tempo, efetuado para os catalisadores de Pd sintetizados, mostrou mais uma vez que os grupos presentes na superfície dos suportes exercem influência sobre o catalisador de paládio em termos de atividade e seletividade para a reação de hidrogenação de alquinos. Os produtos de semi-hidrogenação podem ser obtidos com alta seletividade e quase exclusivamente encerrando-se a reação no momento exato antes do consumo total do alquino. Portanto, trata-se de uma seletividade resultante de um fator termodinâmico baseada na habilidade do metal em adsorver preferencialmente o alquino na presença do alqueno, suprimindo assim a reação consecutiva que

5. Atividade Catalítica: reações de hidrogenação.

resultaria na formação do alceno. Em linhas gerais, o catalisador modificado com grupos -NH_2 foi mais seletivo, embora o comportamento dos catalisadores seja também dependente da estrutura do substrato. Podemos notar também que embora a hidrogenação de 1,2-difenilacetileno possa dar origem a dois isômeros, o (E)-estilbeno, proveniente da adição *anti* do hidrogênio à tripla ligação, gerando um composto *trans*, e o (Z)-estilbeno, proveniente da adição *syn* do hidrogênio à tripla ligação, gerando um composto *cis*, os catalisadores de Pd dão origem apenas ao composto (Z)-estilbeno. Pode-se concluir então que o catalisador além de seletivo para a semi-hidrogenação de 1,2-difenilacetileno, também se mostrou regioseletivo para a formação do composto olefínico *cis*.

5.3.2. Catalisadores compostos de nanopartículas de óxido de cobre

Em busca de sistemas catalíticos para a semi-hidrogenação de alquinos onde a seletividade fosse controlada de forma mais eficiente pelo fator termodinâmico, partimos para a síntese de catalisadores de cobre suportados nos mesmos sólidos magnéticos descritos. O cobre é conhecido por ser bastante seletivo para reações de hidrogenação de triplas e também por não promover a hidrogenação de olefinas (Bridier, López e Pérez-Ramírez, 2010). Sendo assim, seria possível obter um catalisador que desse origem apenas aos produtos de semi-hidrogenação para os compostos acetilênicos estudados devido à grande diferença nas energias de adsorção de alquinos e alquenos (Bridier, López e Pérez-Ramírez, 2010).

5. Atividade Catalítica: reações de hidrogenação.

Os catalisadores de cobre $\text{Cu/Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{NH}_2$ e $\text{Cu/Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{en}$, que na verdade são compostos majoritariamente por nanopartículas de óxido cuproso (Cu_2O), foram testados na hidrogenação de alquinos em condições similares aos catalisadores de Pd, exceto pela temperatura (100°C). Os catalisadores de cobre não foram ativos para a hidrogenação de alquinos e, mesmo após 24 h de reação, não foi observada queda da pressão de hidrogênio. Com o objetivo de remover os grupos funcionais e estabilizantes, os catalisadores foram calcinados a 600°C por 2h e, após a calcinação, os catalisadores mostraram-se ativos nas mesmas condições descritas anteriormente e altamente seletivos (**Tabela 11**). A calcinação transforma as espécies Cu_2O presentes no catalisador em espécies CuO , como mostrado através das análises de XPS e XANES (item 3.2.6). Os catalisadores foram nomeados como $\text{Cu/Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{NH}_2\text{-TT}$ e $\text{Cu/Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{en-TT}$.

Tabela 11: Hidrogenação de alquinos utilizando os catalisadores de CuO sintetizados.^a

Entrada	Catalisador	Substrato	FR ^b (h ⁻¹)	Seletividade ^c	
				-C-C-	-C=C-
1		Álcool Propargílico	51	-	100
2	$\text{Cu/Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{NH}_2\text{-TT}$	3-butin-1-ol	110	-	100
3		1,2-difenilacetileno	50	-	100
4		Álcool Propargílico	61	-	100
5	$\text{Cu/Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{en-TT}$	3-butin-1-ol	251	-	100
6		1,2-difenilacetileno	59	-	100

^a Condições de reação: 10,0 mmol substrato, 0,01 mmol Cu (substrato/catalisador: 1000/1) e 2 mL de etanol (Solvente); T= 100°C , 6 bar pressão de H_2 ; ^b calculada utilizando a velocidade inicial a 20% de conversão; ^c seletividade calculada na conversão total do substrato.

5. Atividade Catalítica: reações de hidrogenação.

Após o processo de calcinação, os catalisadores passaram a promover a hidrogenação dos compostos acetilênicos fornecendo exclusivamente o produto de semi-hidrogenação de alquinos. Nenhum traço de produtos totalmente hidrogenados foi detectado mesmo em reações deixadas por mais de 24 h. Outro fato observado para os catalisadores de cobre sintetizados foi a ausência de produtos de polimerização, uma reação indesejada, comumente reportada como um problema ao empregar-se catalisadores a base de cobre. Apesar dos ótimos resultados obtidos com respeito à seletividade, as FRs obtidas foram baixas, mostrando que os catalisadores são seletivos, mas não muito ativos para a hidrogenação. Já os catalisadores de Pd sintetizados mostraram-se bastante ativos, no entanto a seletividade só podia ser alcançada através do controle do tempo reacional. Por este motivo foi sintetizado um catalisador composto de nanopartículas de Cu e Pd, com o intuito de aliar as propriedades seletivas do cobre às altas atividades obtidas para catalisadores a base de paládio.

5.3.3. Catalisadores compostos de nanopartículas de óxido de cobre e paládio.

Os catalisadores bimetálicos CuPd/ $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{NH}_2$ e CuPd/ $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ en, que são constituídos por nanopartículas de óxidos de cobre (Cu_2O e CuO) e paládio (PdO), além de paládio metálico (Pd), foram testados na hidrogenação de alquinos em condições similares aos catalisadores de cobre e os resultados encontram-se sumarizados na **Tabela 12**.

5. Atividade Catalítica: reações de hidrogenação.

Tabela 12: Hidrogenação de alquinos utilizando os catalisadores de CuPd sintetizados.^a

Entrada	Catalisador	Substrato	FR ^b (h ⁻¹)	Seletividade ^c	
				-C-C-	-C=C-
1		Álcool Propargílico	360	-	100
2	CuPd/Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ NH ₂	3-butin-1-ol	520	-	100
3		1,2-difenilacetileno	3197	-	100
4		Álcool Propargílico	457	-	100
5	CuPd/Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ en	3-butin-1-ol	649	-	100
6		1,2-difenilacetileno	3444	-	100

^a Condições de reação: 10,0 mmol substrato, 0,01 mmol CuPd, (substrato/catalisador: 1000/1) e 2 mL de etanol (Solvente); T=100°C, 6 bar pressão de H₂; ^b calculada utilizando a velocidade inicial a 20% de conversão; ^c seletividade calculada na conversão total do substrato.

A associação de Pd e Cu representou um aumento na atividade (**Tabela 12**), em alguns casos a FR aumentou até 5 vezes em relação ao catalisador contendo apenas espécies de cobre em sua composição (**Tabela 11**). A seletividade dos catalisadores bimetálicos foi similar à seletividade obtida com os catalisadores de cobre, levando à formação do produto parcialmente hidrogenado sem a presença de traços de produtos totalmente hidrogenados nos produtos recuperados. Esse comportamento difere dos catalisadores contendo apenas paládio, que após o consumo total do substrato mostrou a presença apenas das espécies totalmente hidrogenadas (**Tabela 10**). Ainda vale ressaltar que os grupos funcionais presentes na superfície do suporte também exercem influência no comportamento dos catalisadores de CuPd. O catalisador que contém o grupo –en (**Tabela 12**- entrada 4-6) apresenta a melhor atividade que o catalisador que contém grupos –NH₂. Esse resultado segue a mesma tendência que os catalisadores monometálicos de Cu e Pd. Vale ressaltar que os objetivos foram alcançados já que os efeitos de sinergia entre

5. Atividade Catalítica: reações de hidrogenação.

Cu e Pd resultaram em catalisadores ativos (mais ativos que os catalisadores de Cu) e altamente seletivos (mais seletivos que os catalisadores de Pd) para a semi-hidrogenação de alquinos a alquenos. Vale ainda ressaltar que estes catalisadores além de não necessitarem do auxílio de solventes para a separação dos produtos finais devido à natureza magnética do suporte, não empregam e nem geram resíduos tóxicos como os catalisadores comercialmente disponíveis para este tipo de reação.

O comportamento do catalisador mais ativo CuPd/Fe₃O₄@SiO₂ foi testado em reações sucessivas de hidrogenação do substrato 1,2-difenilacetileno. No entanto, o catalisador não apresenta atividade no segundo ciclo de reação, não sendo possível sua reutilização (**Figura 48**). A porção de catalisador utilizada neste experimento foi lavada com acetona (3 x 5 mL) separada magneticamente e então seca sob pressão reduzida. Após o processo de lavagem, o catalisador usado foi calcinado a 400°C por 2h e retornado para o reator em presença de uma nova porção de substrato. Esse processo de lavagem e calcinação promoveu a regeneração do catalisador que voltou a apresentar atividade como pode ser observado pela curva de consumo de H₂ apresentada na **Figura 48**.

5. Atividade Catalítica: reações de hidrogenação.

Figura 48: Reações sucessivas de hidrogenação de 1,2-difenilacetileno por CuPd/Fe₃O₄@SiO₂en. Condições: 6 bar H₂, 100°C, 10,0 mmol de 1,2-difenilacetileno, 2 mL de etanol e 0,01 mmol de CuPd (NR=1000 mol_{substrato}/mol_{catalisador}).

A análise dos dados obtidos mostra que após o processo de calcinação o catalisador volta a realizar a reação de hidrogenação com praticamente a mesma atividade e seletividade (confirmada por CG) obtida no primeiro ciclo de reação. Estes resultados sugerem que a desativação do catalisador pode ter ocorrido em virtude do envenenamento de sua superfície por espécies não dessorvidas durante o processo reacional. A calcinação pode ter removido estas espécies deixando novamente os sítios ativos da superfície disponíveis para promover a adsorção de substrato e moléculas de H₂, tornando assim possível a ocorrência de um novo ciclo reacional. Porém, outras mudanças podem ter ocorrido, como por exemplo, aquelas observadas

5. Atividade Catalítica: reações de hidrogenação.

quando o catalisador de cobre foi calcinado, ou seja, envolvendo o estado de oxidação dos metais.

Para confirmar a sinergia das espécies de paládio e cobre, um experimento foi realizado colocando-se no reator a mistura física dos catalisadores de cobre e paládio, na mesma proporção molar obtida para o catalisador de CuPd/Fe₃O₄@SiO₂L. A mistura dos dois catalisadores monometálicos foi usada na hidrogenação do substrato 1,2-difenilacetileno. A reação foi acompanhada da mesma forma descrita anteriormente e os resultados obtidos para os valores de FR encontram-se sumarizados na **Tabela 13**. Os valores de FR obtidas são inferiores às do catalisador bimetalico CuPd e também diferem dos valores obtidos para os catalisadores monometálicos. A mistura dos dois catalisadores monometálicos resultou na hidrogenação do alquino ao alcano, um comportamento similar ao catalisador monometálico de Pd. Os valores de atividade elevada e seletividade para o produto olefínico observados para os catalisadores bimetalicos de CuPd são provenientes do efeito sinérgico dos dois metais quando co-reduzidos sobre a superfície do suporte, uma vez que esses resultados não podem ser obtidos a partir de misturas físicas dos dois catalisadores.

5. Atividade Catalítica: reações de hidrogenação.

Tabela 13: Hidrogenação de 1,2-difenilacetileno utilizando mistura dos catalisadores monometálicos de Cu e Pd sintetizados.^a

Entrada	Catalisador	FR ^b (h ⁻¹)	Seletividade ^c	
			-C-C-	-C=C-
1	Cu/Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ NH ₂ -TT + Pd/Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ NH ₂	1713	100	
2	CuPd/Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ NH ₂	3197	-	100
4	Cu/Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ en-TT + Pd/Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ en	1975	100	
5	CuPd/Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ en	3444	-	100

^a Condições de reação: 10,0 mmol substrato, 0,01 mmol Cu+Pd (substrato/catalisador: 1000/1) e 2 mL de etanol (Solvente); T=100°C, 6 bar pressão de H₂; ^b calculada utilizando a velocidade inicial a 20% de conversão; ^c seletividade calculada na conversão total do substrato;

III. Oxidações seletivas

6. ATIVIDADE CATALÍTICA: REAÇÕES DE OXIDAÇÃO

6.1. Introdução: oxidações seletivas

A oxidação seletiva de hidrocarbonetos é um processo industrial de grande importância no qual são geralmente utilizados catalisadores baseados em óxidos de metais de transição. Devido a sua importância industrial e aos desafios inerentes ao processo, as oxidações catalíticas têm sido estudadas extensivamente (Punniyamurthy, Velusamy e Iqbal, 2005). Uma característica comum entre estas reações é o fato dos produtos de interesse não serem os produtos termodinamicamente mais favoráveis. Por exemplo, a oxidação de hidrocarbonetos é geralmente realizada utilizando oxigênio ou ar como oxidantes e, nesse caso, os produtos termodinamicamente favoráveis são água e dióxido de carbono, no entanto, os produtos desejados seriam álcoois, cetonas, aldeídos, ácidos, anidridos ou alquenos e dienos. Além disso, para cada substrato existem vários produtos possíveis com diferentes graus de oxidação, antes que o dióxido de carbono seja formado. Dependendo da aplicação, um ou mais destes produtos de oxidação parcial são desejados. Sendo assim, o desafio é entender os fatores que devem ser levados em conta para se alcançar a atividade e seletividade desejada para um catalisador (Kung, 1989).

As reações de oxidação seletivas podem ser classificadas em duas categorias: as que envolvem apenas desidrogenação e as que envolvem tanto a desidrogenação quanto inserção de oxigênio à molécula de hidrocarboneto. Existem muitos exemplos de reações envolvendo desidrogenação/inserção de oxigênio. O oxigênio é

6. Atividade Catalítica: reações de oxidação.

necessário tanto para a etapa de formação de espécies oxigenadas como para a formação de água durante a etapa de desidrogenação. A principal característica destas reações é a quebra das ligações C-H e a formação da ligação C-O. A seletividade é determinada em parte pela capacidade do óxido em catalisar a formação de ligações C-O sem a quebra excessiva de ligações C-C, que levariam a combustão total do substrato (Kung, 1989).

Durante muitos anos, grandes esforços têm sido feitos na tentativa de desenvolver oxidações catalíticas para a indústria de química fina, que sejam mais eficientes, mais seletivas e mais limpas. Os métodos tradicionais de oxidações em química fina envolvem quantidades estequiométricas de reagentes inorgânicos tóxicos, como permanganatos, cromatos ou compostos halogenados (NaOCl, Cl₂, Br₂, etc.) e por consequência, estas reações geram grandes quantidades de resíduos contendo sais inorgânicos juntamente com o produto alvo (Connelly e Geiger, 1996). Sendo assim, o desenvolvimento de catalisadores a base de metais ou óxidos metálicos que possam ativar o oxigênio molecular em condições brandas e transferir oxigênio para substratos com alta seletividade é assunto de grande interesse industrial (Cavani e Teles, 2009). O uso de outros oxidantes ambientalmente amigáveis, como por exemplo, peróxido de hidrogênio e ar, no lugar dos oxidantes clássicos como ácido nítrico, permanganatos ou cromatos, também é muito desejável (Arends e Sheldon, 2001; Cavani, 2010; Menini *et al.*, 2008). Na **Tabela 14** são apresentados alguns exemplos de oxidantes doadores de oxigênio.

6. Atividade Catalítica: reações de oxidação.

Tabela 14: Oxidantes doadores de oxigênio (Centi, Cavani e Trifirò, 1955).

Doadores de oxigênio	Oxigênio ativo (%)	Subproduto	Comentários
O ₂	100	Nenhum	Nenhum subproduto é gerado, pode ocorrer oxidação radicalar aeróbica
H ₂ O ₂	47	H ₂ O	Ambientalmente atrativo
O ₃	33	O ₂	Ambientalmente atrativo
NaClO	21,6	NaCl	Sais inorgânicos como subprodutos devem ser evitados; em alguns casos, ClO ⁻ pode produzir produtos tóxicos e carcinogênicos como subprodutos
terc-BuOOH	17,8	terc-BuOH	Importante comercialmente em oxidações catalíticas
C ₅ H ₁₁ NO ₂	13,7	C ₅ H ₁₁ NO	Geralmente utilizado como co-oxidante, regenerando o catalisador principal
KHSO ₅	10,5	KHSO ₄	Compatível com meio aquoso, mas pode gerar sais tóxicos
C ₆ H ₅ IO	7,3	C ₆ H ₅ I	Promove epoxidação de alquenos e conversão de complexos metálicos em seus oxo-derivados

O sistema ideal para oxidações limpas é o que utiliza oxigênio molecular como oxidante primário, juntamente com catalisadores que possam ser reciclados, além do uso de solventes não tóxicos (**Tabela 14**) (Punniyamurthy, Velusamy e Iqbal, 2005). Existem diversos protocolos que fazem uso de oxidações seletivas utilizando oxigênio molecular para as mais diversas transformações. Alguns exemplos são a conversão

6. Atividade Catalítica: reações de oxidação.

de alcanos em álcoois, cetonas ou ácidos (Ishii *et al.*, 1996); epoxidação de alquenos (Brown *et al.*, 2015); conversão de alquenos terminais em metil-cetonas (Nishimura *et al.*, 2000); oxidação de compostos aromáticos (Matsushita, Ebitani e Kaneda, 1999) ou ácidos carboxílicos; conversão de álcoois (Mallat e Baiker, 2004) e aldeídos (Yamada *et al.*, 1991) em ácidos carboxílicos; e a oxidação de aminas primárias em nitrilas (Mori *et al.*, 2001), entre outros.

Nestas reações, o oxigênio molecular é consumido na formação de espécies oxigênio adsorvidos (O_2 , O^{2-} , O_2^{2-} , O^- , O_2^-), água e óxidos de carbono. A **Figura 49** mostra uma representação esquemática do ciclo redox em uma reação de oxidação seletiva utilizando óxidos de metais como catalisadores, o esquema foi proposto por Mars e van Krevelan e é comumente referido como mecanismo de Mars e van Krevelan para óxidos (oxigênio da matriz é consumido e repostado por oxigênio molecular) (Mars e Krevelan, van, 1954).

6. Atividade Catalítica: reações de oxidação.

Figura 49: Representação esquemática do ciclo redox durante uma oxidação seletiva envolvendo o oxigênio da rede cristalina.

A primeira etapa do mecanismo pode ocorrer de duas formas, por adsorção oxidativa do oxigênio molecular à superfície do óxido na forma de O^- ou O^{2-} , ou então por incorporação de oxigênio, na forma de O^{2-} , à estrutura do óxido metálico. Nesta etapa ocorre a oxidação do sólido e os elétrons adquiridos pelo oxigênio adsorvido podem ser provenientes tanto de cátions superficiais reduzidos, como de vacâncias aniônicas contendo elétrons. Quando um átomo de oxigênio é incorporado a uma molécula de produto que é então dessorvida, os elétrons retornam ao sólido. Desta forma, em um ciclo catalítico, elétrons são removidos do sólido e posteriormente devolvidos a ele. Em outras palavras, o sólido sofre um ciclo de oxidação-redução. Se a espécie de oxigênio que é incorporada à molécula de produto for um oxigênio da rede cristalina, a adsorção de oxigênio e a incorporação de oxigênio à molécula de

6. Atividade Catalítica: reações de oxidação.

substrato ocorrem em sítios distintos. Neste caso, ocorre migração de íons O^{2-} entre os dois sítios distintos. O mecanismo envolvendo os íons oxigênio da rede cristalina tem várias consequências, sendo a mais importante, o fato do metal utilizado ter de ser capaz de acomodar facilmente e de maneira reversiva as mudanças de carga e, conseqüentemente, de raio iônico sofridas. Sendo assim, o cobre, que pode acessar facilmente diversos estados de oxidação é um metal de interesse para ser usado como catalisador em oxidações seletivas utilizando oxigênio molecular como oxidante primário (Kung, 1989).

Como dito anteriormente, a oxidação catalítica é a chave para a conversão de produtos derivados do petróleo em produtos químicos úteis com alto grau de oxidação, como álcoois, compostos carbonílicos e epóxidos. Milhões de toneladas destes compostos são produzidas anualmente no mundo todo e encontram aplicações nas mais diversas áreas da indústria química, indo desde a indústria farmacêutica até a produção de bens de consumo em larga escala (Sheldon e Kochi, 1981). A produção de óxido de etileno partindo de etileno na presença de oxigênio molecular catalisada por sais de prata, a formação de ácido tereftálico partindo de p-xileno na presença de sais de manganês e cobalto utilizando oxigênio molecular e o processo de oxidação Wacker de alquenos a compostos carbonílicos catalisada por sais de paládio são exemplos de processos oxidativos comerciais bem sucedidos (Punniyamurthy, Velusamy e Iqbal, 2005).

Uma das grandes realizações industriais no campo das oxidações catalíticas foi a produção de epóxidos leves, como o óxido de cicloexeno, um importante intermediário orgânico para a produção de fármacos, agentes pesticidas e estabilizantes para

6. Atividade Catalítica: reações de oxidação.

hidrocarbonetos clorados. Outra importante transformação funcional em química sintética é a oxidação alílica de alquenos. Tanto o cicloexenol, como a cicloexenona são importantes intermediários sintéticos (Zhang *et al.*, 2007).

Grandes esforços têm sido feitos na busca de um catalisador ativo para reações de oxidação alílica de alquenos utilizando oxigênio molecular como oxidante primário. A oxidação alílica converte um grupo metileno em um álcool ou uma cetona alílica (**Figura 50**) (Yin *et al.*, 2009). Complexos de metais de transição (Tsuda *et al.*, 1998) e sais de cobre (Komiya *et al.*, 1997) têm sido usados como catalisadores homogêneos para catalisarem a oxidação de cicloexeno. Além disso, complexos de metais imobilizados e complexos de metais encapsulados têm sido utilizados como catalisadores heterogeneizados. No entanto, a estrutura dos catalisadores homogêneos é frequentemente destruída durante o processo de extração, daí a necessidade do desenvolvimento de catalisadores ativos, com alta eficiência e fácil separação tanto do produto formado, como da mistura reacional (Clark, 1994).

Figura 50: Esquema representativo de oxidação alílica de alquenos.

6. Atividade Catalítica: reações de oxidação.

6.2. Oxidação alílica de olefinas

6.2.1. Atividade catalítica de catalisadores compostos de nanopartículas de óxido de cobre

Os catalisadores de óxido de cobre sintetizados foram testados em reações de oxidação de alquenos, utilizando como substrato modelo, cicloexeno. A **Figura 51** mostra os possíveis produtos da oxidação do cicloexeno. Os produtos 7-oxabicyclo-[4.1.0]-heptano ou óxido de cicloexeno **(1)** e 7-oxabicyclo-[4.1.0]-heptan-2-ona **(4)** são chamados de produtos de epoxidação, provenientes da oxidação direta da dupla ligação do composto. Já os produtos 2-cicloexen-1-ol **(2)** e 2-cicloexen-1-ona **(3)** são chamados de produtos de oxidação alílica, provenientes da oxidação do carbono adjacente à dupla com manutenção da mesma. Uma vez que os mecanismos de epoxidação e oxidação alílica competem durante a reação, os catalisadores foram testados quanto a sua seletividade para a geração de produtos alílicos ou produtos epoxidados.

Figura 51: Principais produtos da oxidação do cicloexeno: **(1)** 7-oxabicyclo-[4.1.0]-heptano ou óxido de cicloexeno; **(2)** 2-cicloexen-1-ol; **(3)** 2-cicloexen-1-ona e **(4)** 7-oxabicyclo-[4.1.0]-heptan-2-ona.

6. Atividade Catalítica: reações de oxidação.

Primeiramente foi avaliada a seletividade dos catalisadores constituídos de NPs de Cu_2O na reação de oxidação e seu comportamento quando utilizado em sucessivas reações. Em um experimento típico, o catalisador e a olefina foram adicionados ao reator sob atmosfera inerte na proporção molar de 500/1 (olefina/catalisador). As reações foram realizadas sem o auxílio de solventes. O reator foi então carregado com 4 atm de pressão de O_2 e colocado em um banho de silicone, mantido em temperatura constante de 100°C . A reação foi mantida sob uma taxa de agitação de ~ 700 rpm com o auxílio de um agitador magnético. Após 6 horas de reação, o reator foi resfriado, a pressão de oxigênio restante aliviada e o catalisador foi recuperado magneticamente com o auxílio de um ímã colocado junto à parede do reator. A fase orgânica foi facilmente separada e analisada por CG. A capacidade de reutilização do sólido foi avaliada pela adição de uma nova porção de substrato ao reator. Sempre após cada reação o sólido foi separado e seco a vácuo por 10 min. A **Tabela 15** apresenta os resultados obtidos.

6. Atividade Catalítica: reações de oxidação.

Tabela 15: Oxidação de cicloexeno utilizando diferentes catalisadores de óxido de cobre (Cu_2O) não calcinado.^a

Entrada	Catalisador	Conversão (%)	Seletividade ^b	
			S _{Alílicos} (%)	S _{epóxidos} (%)
1	Cu/Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ NH ₂	31,6	93,1	6,9
2		46,1	94,4	5,6
3		43,7	99,4	0,6
4		32,0	82,4	17,6
5		40,5	85,6	14,4
6		48,4	96,9	3,1
7		13,2	95,6	4,4
8		13,5	92,0	8,0
9		-	-	-
10	Cu/Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ en	51,3	98,0	2,0
11		2,8	56,4	43,6
12		-	-	-

^a Condições de reação: 20,0 mmol substrato e 0,04 mmol Cu (substrato/catalisador: 500/1); T=100°C, 4 bar pressão de O₂; ^b Seletividade para os principais produtos alílicos e epóxidos, respectivamente.

Os catalisadores mostraram elevada seletividade para a obtenção dos produtos de oxidação alílica, sendo que o produto principal encontrado foi a 2-cicloexen-1-ona (**3**), o que condiz com a maioria dos trabalhos publicados na literatura empregando catalisadores compostos de outros metais não nobres (Sakthivel, Dapurkar e Selvam, 2003; Silva *et al.*, 2011; Yin *et al.*, 2009). A 2-cicloexen-1-ona é uma substância versátil utilizada como base para a síntese de uma variedade de produtos na indústria

6. Atividade Catalítica: reações de oxidação.

química, como por exemplo, a indústria farmacêutica e de fragrâncias (Podraza, 1991). Outros produtos obtidos foram o epóxido (**1**), oriundo da oxidação direta do cicloexeno e o 2-cicloexen-1-ol (**2**), presentes em menor quantidade. Acredita-se que a 2-cicloexen-1-ona seja formada pela oxidação de 2-cicloexen-1-ol (Luque *et al.*, 2008; Yang *et al.*, 2004), que também é um produto da oxidação alílica de cicloexeno. Um dado interessante é a presença, dentre os produtos de epoxidação, de 7-oxabicyclo-[4.1.0]-heptan-2-ona (**4**), produto da oxidação direta de 2-cicloexen-1-ona, que segundo a literatura não é usualmente obtido, exceto nos casos de reações com 100% de conversão (Yang *et al.*, 2004).

O catalisador $\text{Cu/Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{NH}_2$ pôde ser utilizado em até 8 reações consecutivas sem a necessidade da adição de novas porções de catalisador, com altas seletividades para a formação dos produtos de oxidação alílica. O catalisador reduziu sua atividade no 7º ciclo e perdeu sua atividade catalítica apenas no nono ciclo reacional. Já o catalisador $\text{Cu/Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{en}$ (**Tabela 15** – entrada 10-12) mostrou-se ativo por apenas dois ciclos reacionais, desativando totalmente no terceiro ciclo. Essa perda de atividade não pode ser diretamente relacionada com perdas de massa de catalisador uma vez que não foi notado lixiviamento de cobre na fase orgânica recuperada (<0,01 ppm de Cu detectado por FAAS, valor abaixo do limite de detecção do método).

Uma vez que os resultados obtidos para a oxidação de cicloexeno utilizando o suporte funcionalizado com etilenodiamina mostraram que o mesmo, apesar de ativo, não possui capacidade de reutilização, os estudos posteriores foram realizados

6. Atividade Catalítica: reações de oxidação.

utilizando-se apenas o catalisador de óxido de cobre suportado em sílica magnética funcionalizada com grupos $-NH_2$.

O catalisador $Cu/Fe_3O_4@SiO_2NH_2$ foi calcinado, visando avaliar a sua estabilidade na reação de oxidação após a remoção dos grupos orgânicos presentes no suporte catalítico, bem como do estabilizante (PVA) presentes nas nanopartículas de Cu sintetizada. O catalisador $Cu/Fe_3O_4@SiO_2NH_2-TT$ (calcinado a $600^\circ C$ por 2 h em atmosfera de ar) foi testado na oxidação de cicloexeno, utilizando as mesmas condições utilizadas anteriormente (4 atm de pressão de O_2 , $100^\circ C$ e 6h de reação). Os resultados obtidos encontram-se dispostos na **Tabela 16**.

Tabela 16: Oxidação de cicloexeno utilizando o catalisador de óxido de cobre calcinado.^a

Entra da	Catalisador	Reuso	Conv(%)	Seletividade ^b	
				S _{Alílicos} (%)	S _{epóxidos} (%)
1	Cu/Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ NH ₂ -TT	1	89,9	95,1	4,9
2		2	79,2	94,9	5,1
3		3	61,8	96,5	3,5
4		4	37,2	95,3	4,7
5		5	36,8	96,4	3,6
6		6	19,5	100	-
7		7	10,2	100	-
8		8	-	-	-

^a Condições de reação: 20,0 mmol substrato e 0,04 mmol Cu (substrato/catalisador: 500/1); T=100°C, 4 bar pressão de O_2 e 6 h de reação; ^b Seletividade para os principais produtos alílicos e epóxidos, respectivamente.

6. Atividade Catalítica: reações de oxidação.

Mais uma vez o catalisador se mostrou seletivo para a oxidação alílica do substrato, sendo novamente o produto preferencialmente obtido a 2-cicloexen-1-ona **(3)**. Pode-se notar também, um aumento na conversão do substrato quando comparado com o catalisador não calcinado (**Tabela 15** – entrada 1-10), porém o perfil de estabilidade frente aos reusos foi similar. A comparação entre as frequências de rotação obtidas em 6 h de reação para os catalisadores antes e após a calcinação (**Figura 52**) mostra que realmente há um aumento na atividade após a calcinação, no entanto a perda de atividade deste é mais acentuada quando comparada com o catalisador não calcinado. Este resultado mostra que a remoção de ligantes orgânicos da superfície do catalisador, pode ter levado à exposição de novos sítios ativos para a catálise que por ventura estivessem bloqueadas anteriormente, mas não foi suficiente com o uma estratégia para aumentar a vida útil do catalisador. Outra possível explicação para o aumento na atividade catalítica, pode estar na mudança no estado de oxidação do cobre, que anteriormente à calcinação era uma mistura de óxido cuproso (Cu_2O) e óxido cúprico (CuO), e após o tratamento térmico em atmosfera de ar, passou a ser óxido cúprico.

6. Atividade Catalítica: reações de oxidação.

Figura 52: Reuso dos catalisadores de óxido de cobre sintetizados na oxidação de cicloexeno. Condições: 4 bar O₂, 100°C, 20,0 mmol cicloexeno e 0,04 mmol Cu a cada ciclo reacional (cicloexeno/cobre = 500/1).

A influência da temperatura na oxidação de cicloexeno pelo catalisador Cu/Fe₃O₄@SiO₂NH₂-TT foi investigada variando-se a temperatura de 25°C até 100°C. Como mostrado no gráfico da **Figura 53**, a conversão e seletividade são altamente dependentes da temperatura. Em temperaturas abaixo de 75°C a conversão observada foi muito baixa quando comparada com a obtida para a reação realizada a 100°C. Observou-se também que em temperatura ambiente, a reação alílica e direta acontecem praticamente na mesma extensão, prejudicando assim a seletividade do catalisador estudado. O aumento da temperatura favorece o mecanismo de oxidação alílica, sendo o produto principal obtido a cicloex-2-en-1-ona **(3)**.

6. Atividade Catalítica: reações de oxidação.

Figura 53: Perfil de atividade do catalisador Cu/Fe₃O₄@SiO₂NH₂-TT, em termos de conversão total e seletividade dos produtos formados na oxidação alílica de cicloexeno com a variação da temperatura. Condições de reação: 500 mol de substrato por mol catalisador, 4 bar de O₂ e 4 h de reação.

A influência da pressão na oxidação de cicloexeno pelo catalisador Cu/Fe₃O₄@SiO₂NH₂-TT foi investigada realizando-se reações em 1, 2, 4 e 6 bar de pressão de O₂. Como pode-se observar pelo gráfico da **Figura 54**, a conversão aumentou com o aumento da pressão dentro do reator. A seletividade variou pouco em função da pressão, formando-se em todas as pressões utilizadas majoritariamente os produtos da oxidação alílica.

6. Atividade Catalítica: reações de oxidação.

Figura 54: Perfil de atividade do catalisador $\text{Cu/Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{NH}_2\text{-TT}$ em termos de conversão total e seletividade dos produtos formados na oxidação alílica de cicloexeno com a variação da pressão. Condições de reação: 500 mol de substrato por mol catalisador, 100°C e 4 h de reação.

Uma reação típica de oxidação de cicloexeno promovida pelo catalisador $\text{Cu/Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{NH}_2\text{-TT}$ (100°C e 4 bar O_2) foi acompanhada por um intervalo de tempo maior a fim de investigar a distribuição de produtos ao longo da reação. Alíquotas foram retiradas em intervalos de tempo de 1 h nas seis primeiras horas de reação e após 24 horas.

6. Atividade Catalítica: reações de oxidação.

Figura 55: Perfil de atividade do catalisador $\text{Cu/Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{NH}_2\text{-TT}$ na oxidação alílica de cicloexeno, em termos de conversão total e perfil de seletividade dos produtos encontrados. Condições de reação: 500 mol de substrato por mol catalisador, 4 bar de pressão de O_2 e 100°C .

Uma análise dos dados da **Figura 55** revela que mesmo com 1 h de reação o catalisador $\text{Cu/Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{NH}_2\text{-TT}$ tem seletividade para a formação dos produtos alílicos, sendo a cicloex-2-en-1-ona (**3**) o produto principal encontrado em todos os tempos analisados. Também pode-se notar que após 6 h de reação a conversão torna-se praticamente constante. E que as melhores seletividades com boa conversão são encontradas em 4h de reação. O perfil de seletividade também se mostrou condizente com o mecanismo proposto para a reação (Alshammari *et al.*, 2012; Luque *et al.*, 2008; Weiner, Trovarelli e Finke, 2003) no qual alguns produtos epóxidos são formados a

6. Atividade Catalítica: reações de oxidação.

partir de seu produto alílico correspondente (**Figura 56**). Por esta razão, após 4h de reação, nota-se a queda da seletividade de produtos alílicos e um aumento na seletividade dos produtos epoxidados. No mecanismo proposto por Alshammari e colaboradores (Alshammari *et al.*, 2012), a reação começa com a abstração de um radical hidrogênio do cicloexeno (1) através da quebra da ligação alílica C-H, provavelmente através do ataque de um mono radical derivado da junção do oxigênio molecular ao catalisador (2), que é convertido a espécie neutra (3) conforme o intermediário radical alílico é formado (4). Este é então convertido ao hidroperóxido correspondente (5), que através da quebra da ligação do peróxido, induzida possivelmente pelo metal, levará à formação do radical alcoxila, que irá então abstrair um próton de outra molécula de cicloexeno, dando origem ao álcool alílico. A molécula de álcool é então oxidada rapidamente à carbonila, dando então origem ao produto principal cicloexenona. Um mecanismo alternativo, que não requer o álcool como intermediário, envolve uma troca de hidrogênio que levará à formação da cetona diretamente. Alternativamente, estando a espécie alcoxila altamente reativa cercada de outras moléculas de cicloexeno, esta pode se adicionar à molécula de cicloexeno dando origem ao radical 9 que pode então se decompor dando origem ao epóxido de cicloexano (10), juntamente com o radical alílico. O epóxido pode se formar também por um mecanismo alternativo pela adição direta do radical peróxido ao cicloexeno que se decompondo irá dar origem ao epóxido.

6. Atividade Catalítica: reações de oxidação.

Figura 56: Mecanismo proposto para a oxidação de cicloexeno via radicalar levando em consideração os produtos obtidos (adaptado de Alshammari *et al.*, 2012).

Para comprovar a natureza radicalar do mecanismo de oxidação de olefina para o catalisador de óxido de cobre, uma solução de di-terc-butil metil fenol ou hidroxitolueno butilado (BHT) (**Figura 57**) foi adicionada a uma reação de oxidação realizada conforme condições descritas anteriormente. O BHT é um antioxidante utilizado como aditivo alimentar e conservante para remédios, combustível, borracha e taxidermia. É produzido a partir do cresol e do isobutileno e reage com radicais livres, retardando processos oxidativos. É utilizado, por exemplo, como estabilizante para

6. Atividade Catalítica: reações de oxidação.

éteres evitando a formação de peróxidos, que seriam potencialmente explosivos (Fiege *et al.*, 2000).

Figura 57: Estrutura de di-terc-butil metil fenol (BHT).

Para o teste, foi realizada uma reação típica de oxidação de cicloexeno utilizando o catalisador de cobre seguido pela adição de uma solução de BHT na proporção molar de olefina/BHT de 1/1 após duas horas de reação (**Tabela 17**). Uma alíquota de reação retirada em 2 h (antes da adição do BHT) mostra que a conversão do substrato neste tempo era de 63,1% (**Tabela 17** – entrada 2). Após 4 h de reação, a conversão obtida foi a mesma, ou seja 63,1% (**Tabela 17** – entrada 3). Uma reação típica leva, em 4 h, a uma conversão total de 76,3% (**Tabela 17** – entrada 1). Os resultados obtidos levam à conclusão que, de fato, a reação de oxidação de cicloexeno pelo catalisador Cu/Fe₃O₄@SiO₂NH₂-TT ocorre via radicalar. Podemos concluir também que ambos os mecanismos de oxidação (alílico e de epoxidação) ocorrem por meio de radicais, pois após a adição do sequestrante a distribuição de produtos permaneceu a mesma.

6. Atividade Catalítica: reações de oxidação.

Tabela 17: Efeito da adição de BHT na oxidação de cicloexeno pelo catalisador Cu/Fe₃O₄@SiO₂NH₂-TT.^a

Entrada	Tempo (h)	BHT (mmol)	Conv(%)	Seletividade ^b	
				S _{Alílicos} (%)	S _{epóxidos} (%)
1	4	-	76,3	96,4	3,6
2	2	-	63,1	78,2	21,8
3	4	20	63,1	78,2	21,8

^a Condições de reação: 20,0 mmol substrato e 0,04 mmol Cu (substrato/catalisador: 500/1); T=100°C, 4 bar pressão de O₂; ^b Seletividade para os principais produtos alílicos e epóxidos, respectivamente.

O catalisador Cu/Fe₃O₄@SiO₂NH₂-TT foi testado também na oxidação de outros substratos, como estireno, hexeno e 1-octeno. As reações foram realizadas como descrito anteriormente e a conversão dos substratos analisadas por CG, no entanto, mesmo em 24 h de reação as conversões observadas, com exceção para a reação com estireno, foram baixas (**Tabela 18** – entradas 2 e 4). O mesmo problema foi reportado por outros autores na literatura (Alshammari *et al.*, 2012; Liu *et al.*, 2010; Patil, Jha, *et al.*, 2004; Patil, Uphade, *et al.*, 2004), e aparentemente o problema na oxidação de substratos, diferente de cicloexeno, está nos estabilizantes adicionados para a comercialização de tais substratos, geralmente adicionados para a proteção da dupla ligação e para evitar a polimerização do produto. A solução encontrada para contornar o problema foi adicionar o iniciador radicalar hidroperóxido de terc-butila (TBHP) (**Figura 58**). O TBHP é um peróxido orgânico muito utilizado industrialmente como iniciador para polimerizações radiculares (Sanchez e Myers, 2000).

6. Atividade Catalítica: reações de oxidação.

Figura 58: Iniciador radicalar TBHP.

Os resultados apresentados na **Tabela 18** mostram que a adição do iniciador TBHP à reação resultou em um aumento nas conversões, sendo possível observar conversões apreciáveis em tempos menores que 24 h. Infelizmente não foi possível avaliar a seletividade obtida para as reações pois os cromatogramas obtidos mostraram a presença de inúmeros produtos ao final das reações, dificultando a obtenção de padrões adequados.

Tabela 18: Oxidação de diferentes substratos olefínicos pelo catalisador Cu/Fe₃O₄@SiO₂NH₂-TT em presença e ausência de THBP.^a

Entrada	Substrato	THBP (eq. molar)	Tempo (h)	Conv. ^b (%)
1	1-octeno	0,03	4	59,6
2		-	24	1,9
3	1-hexeno	0,03	4	35,4
4		-	24	16,6
6	Estireno	-	4	23,1
7		-	24	98,9
8		0,03	4	77,7

^a Condições de reação: 20,0 mmol substrato e 0,04 mmol Cu (substrato/catalisador: 500/1); T=100°C, 4 bar pressão de O₂. ^b Conversão determinada por CG.

6. Atividade Catalítica: reações de oxidação.

6.2.2. Atividade catalítica de catalisadores compostos de Pd e CuPd

Os catalisadores Pd/Fe₃O₄@SiO₂NH₂ e CuPd/Fe₃O₄@SiO₂NH₂ também foram testados na oxidação de cicloexeno para avaliar sua seletividade e o possível efeito de sinergia entre os metais Cu e Pd quando associados. Primeiramente foi avaliada a seletividade dos catalisadores de Pd e CuPd na reação de oxidação e seu comportamento quando utilizado em sucessivas reações, utilizando as mesmas condições reacionais utilizadas para os catalisadores de cobre. A Tabela 19 apresenta os resultados obtidos.

Tabela 19: Oxidação de cicloexeno utilizando catalisadores de paládio e cobre-paládio.^a

Entrada	Catalisador	Reuso	Conv(%)	Seletividade ^b	
				S _{Alílicos}	S _{epóxidos}
				(%)	(%)
1	Pd/Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ NH ₂	1	68,4	41,1	58,9
2		2	33,2	49,3	50,6
3		3	33,0	36,2	63,8
4		4	19,9	49,5	50,5
5		5	17,7	30,8	69,2
6	CuPd/Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ NH ₂	1	35,4	95,3	4,7
7		2	37,5	84,4	15,6
8		3	17,7	61,7	38,3
9		4	13,3	45,7	54,3

6. Atividade Catalítica: reações de oxidação.

10	5	11,0	36,6	63,4
----	---	------	------	------

^a Condições de reação: 20,0 mmol substrato e 0,04 mmol Pd e CuPd (substrato/catalisador: 500/1); T=100°C, 4 bar pressão de O₂, 4 h de reação; ^b Seletividade para os principais produtos alílicos e epóxidos, respectivamente.

Em geral, os catalisadores Pd/Fe₃O₄@SiO₂NH₂ e CuPd/Fe₃O₄@SiO₂NH₂ foram menos ativos, menos seletivos e desativaram mais rapidamente do que o catalisador Cu/Fe₃O₄@SiO₂NH₂-TT. O catalisador de Pd não se mostrou seletivo para a obtenção preferencial dos produtos de oxidação alílica, formando grande quantidade dos produtos de epoxidação (Tabela 19 – entrada 1), sendo o principal produto obtido a 7-oxabicyclo-[4.1.0]-heptan-2-ona (**4**), proveniente da epoxidação de 2-cicloexen-1-ona (**3**). Estes resultados sugerem que as espécies de Pd também realiza a oxidação alílica do cicloexeno, porém também catalisa a oxidação dos produtos alílicos formados. O catalisador de CuPd mostrou seletividade similar ao catalisador de Cu para a obtenção dos produtos de oxidação alílica apenas no primeiro ciclo de reação, sendo que o produto principal encontrado foi a 2-cicloexen-1-ona (**3**), porém a seletividade decresce com os reusos (Tabela 19 – entradas 6-10). Os resultados obtidos mostram que não existe um efeito sinérgico claro pela associação de cobre e paládio, uma vez que o catalisador monometálico de cobre tem um desempenho melhor tanto em atividade como em seletividade (Tabela 16 - entrada 1) . A adição de cobre ao catalisador de paládio, porém tornou-o mais seletivo, no entanto as conversões alcançadas são menores no mesmo tempo de reação. Como mostrado na **Tabela 19**, durante os testes de reciclagem dos catalisadores, nota-se a gradual perda de atividade dos catalisadores confirmada pela queda na conversão do substrato (**Tabela 19** – entrada 1-10) até sua total desativação no sexto ciclo reacional. A seletividade alta para oxidação alílica no primeiro ciclo reacional obtida para o

6. Atividade Catalítica: reações de oxidação.

catalisador de CuPd (**Tabela 19** – entrada 6) foi perdida no quarto ciclo reacional (**Tabela 19** – entrada 9), onde quantidades semelhantes dos produtos alílicos e epóxidos foram formadas. O catalisador composto de Pd não mostrou em nenhum dos ciclos seletividade para a formação dos produtos alílicos (**Tabela 19** – entrada 1-5), sendo formado quantidades aproximadamente iguais tanto para os produtos de oxidação alílica quanto para os produtos de epoxidação em todos os ciclos reacionais. A perda na atividade dos catalisadores não pode ser diretamente relacionada com perdas de massa de catalisador uma vez que não foi notado lixiviamento de cobre Pd na fase orgânica recuperada (<0,01 ppm de Pd ou Cu detectado por FAAS, valor abaixo do limite de detecção do método).

Reações típicas de oxidação de cicloexeno promovida pelos catalisadores Pd/Fe₃O₄@SiO₂NH₂ e CuPd/Fe₃O₄@SiO₂NH₂ foram acompanhadas em função do tempo a fim de investigar a distribuição de produtos ao longo da reação e confirmar a efetiva falta de seletividade obtida para o catalisador de Pd. Alíquotas foram retiradas em intervalos de tempo de 1 h nas seis primeiras horas de reação e os resultados estão apresentados nas Figura 59.

6. Atividade Catalítica: reações de oxidação.

Figura 59: Distribuição de produtos ao longo do tempo para a oxidação de cicloexeno com Pd/Fe₃O₄@SiO₂NH₂. Condições: proporção molar substrato/catalisador = 500/1; 100°C e 4 bar de pressão de O₂.

Uma análise dos dados da **Figura 59** revela que com 1 h de reação e conversões inferiores a 20% o catalisador Pd/Fe₃O₄@SiO₂NH₂ tem seletividade para a formação dos produtos alílicos, sendo a cicloex-2-en-1-ona (**3**) o produto principal encontrado. No entanto, a partir de 2 h de reação, a seletividade começa a decair chegando à formação de quantidades parecidas dos produtos de oxidação alílica e epoxidação ao final de 6 h de reação. O resultado obtido mostra que o catalisador de Pd só apresenta seletividade para a formação dos produtos alílicos em conversões baixas do substrato, em conversões mais altas o produto 2-cicloexen-1-ona (**3**) é oxidado, levando à perda da seletividade, como já mostrado pelos dados obtidos para os estudos de reuso do

6. Atividade Catalítica: reações de oxidação.

catalisador (**Tabela 19** – entradas 1 - 5). O perfil de seletividade também se mostrou condizente com o mecanismo proposto para a reação e apresentado na **Figura 56**.

Figura 60: Distribuição de produtos ao longo do tempo para a oxidação de cicloexeno com CuPd/Fe₃O₄@SiO₂NH₂. Condições: proporção molar substrato/catalisador = 500/1; 100°C e 4 bar de pressão de O₂.

Uma análise dos dados da **Figura 60** revela que o catalisador CuPd/Fe₃O₄@SiO₂NH₂ apresenta seletividade para a formação dos produtos alílicos, sendo a cicloex-2-en-1-ona (**3**) o produto principal encontrado em todos os tempos analisados, de maneira semelhante ao encontrado para o catalisador composto apenas de óxido de cobre. No caso do catalisador contendo CuPd não foi observada

6. Atividade Catalítica: reações de oxidação.

oxidação de 2-cicloexen-1-ona em grandes quantidades, sendo este o produto principal durante todo o período de reação analisado. A adição de Cu ao catalisador de Pd aumenta a seletividade do mesmo evitando a oxidação do produto alílico. Em condições de isoconversão, o catalisador de CuPd é mais seletivo para a formação de 2-cicloexen-1-ona [40% conversão: $S = 70\%$ (CuPd), $S = 60\%$ (Pd) e $S = 45\%$ (Cu)]. A perda na atividade observada é inerente ao fato do cobre ser menos ativo que catalisadores compostos por metais nobres.

7. CONCLUSÕES

- A estratégia empregada foi adequada para a preparação de catalisadores de nanopartículas de paládio, óxido de cobre e cobre-paládio, magneticamente recuperáveis, para hidrogenação e oxidação de hidrocarbonetos insaturados.
- As propriedades magnéticas do suporte catalítico, a base de óxido de ferro revestido com sílica, permitem uma separação rápida e simples do catalisador após o final da reação e sem perda de cobre para o produto final.
- A caracterização do catalisador de Cu por uma associação de técnicas como XANES, EXAFS, XPS, XRD, MEV e MET mostrou-se efetiva para o esclarecimento das espécies presentes na superfície e da composição do catalisador sintetizado, mostrando que o mesmo é composto por óxido cuproso (Cu_2O) e após calcinação por óxido cúprico (CuO), com nanopartículas na ordem de 3 nm.
- A caracterização dos catalisadores de Pd por MET e XPS mostrou a presença de nanopartículas de Pd na ordem de 2 nm e a presença de espécies de Pd(0).
- A caracterização dos catalisadores de CuPd por MET e XPS mostrou a presença de nanopartículas de CuPd na ordem de 2 nm e a presença de espécies de Pd(0), PdO, Cu_2O e CuO.

7. Conclusões.

- Testes realizados com suporte funcionalizado com diferentes grupos funcionais mostraram que estes exercem influência nas atividades e seletividades, tanto para reações de hidrogenação quanto em reações de oxidação.
- Os catalisadores de paládio suportados em magnetita funcionalizada, preparados por impregnação úmida, mostraram-se ativos para a hidrogenação de cicloexeno, com boas FRs.
- O catalisador de paládio suportado em magnetita funcionalizada com grupos amina ($\text{Pd/Fe}_3\text{O}_4\text{NH}_2$) pode ser reutilizado por 14 ciclos de reação de hidrogenação sem a necessidade da adição de uma nova porção de catalisador e com NR total = $37500 \text{ mol}_{\text{substrato}}/\text{mol}_{\text{catalisador}}$. Os resultados obtidos mostraram que o catalisador sintetizado possui melhor atividade quando comparado ao catalisador comercial Pd/C, que obteve NR total = $20000 \text{ h}^{-1} \text{ mol}_{\text{substrato}}/\text{mol}_{\text{catalisador}}$, operando nas mesmas condições reacionais.
- Os catalisadores de paládio suportados em magnetita funcionalizada com grupos etilenodiamina (-en) e mercapto (-SH), apesar de ativos para o primeiro ciclo de reação perdem atividade rapidamente sendo desativados completamente após o terceiro e segundo ciclos reacionais.
- Os catalisadores de paládio suportados em magnetita funcionalizada, preparados por impregnação úmida, mostraram-se ativos para a hidrogenação de 3-butin-1-ol,

7. Conclusões.

sendo possível modular a seletividade dos mesmos para a obtenção do alqueno correspondente, produto de semi-hidrogenação do alquino.

- Para estudar o efeito dos ligantes, foram preparados catalisadores pela imobilização de nanopartículas coloidais de paládio em um suporte magnético funcionalizado, garantindo assim que todos os catalisadores tenham partículas do mesmo tamanho. Estes mostraram-se bastante ativos para a hidrogenação de cicloexeno, com altas FRs. Os resultados permitiram confirmar a existência de uma forte influência dos ligantes na atividade catalítica.
- O catalisador $\text{Pd/Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{NH}_2$ foi mais ativo que o catalisador $\text{Pd/Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{en}$, ambos foram utilizados em 15 ciclos reacionais sem perda de atividade, porém apresentaram FRs médias distintas (8552 h^{-1} e 3163 h^{-1} respectivamente).
- A retirada dos grupos etilenodiamino presentes na superfície do suporte após calcinação do catalisador $\text{Pd/Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{en}$ permitiu aumentar a atividade do catalisador para a reação de hidrogenação do cicloexeno, passando para uma FR média de 8274 h^{-1} , similar ao catalisador contendo grupos $-\text{NH}_2$.
- A adição de etilenodiamina, ao catalisador calcinado, mostrou que a molécula age como veneno para a superfície catalítica. O aumento da quantidade de etilenodiamina leva a uma gradativa diminuição da atividade do catalisador,

7. Conclusões.

chegando a causar a sua desativação quando a concentração de etilenodiamina $\geq$ 3 equivalentes molar.

- Os catalisadores $\text{Pd/Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{NH}_2$ e $\text{Pd/Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{en}$ mostraram-se ativos para a hidrogenação de alquinos. A seletividade para a formação dos produtos de semi-hidrogenação pode ser modulada através do controle do tempo reacional.
- Os catalisadores de óxido de cobre(I) sintetizados $\text{Cu/Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{NH}_2$ e $\text{Cu/Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{en}$ não mostraram atividade para a hidrogenação de alquinos. Após processo de calcinação, os catalisadores mostraram atividade para a reação, embora as atividades obtidas sejam baixas, a seletividade para a formação dos produtos de semi-hidrogenação foi alta, não sendo encontrado traços dos alcanos correspondentes mesmo em reações com tempo superiores a 24 h.
- Buscando explorar a seletividade do cobre e a atividade do paládio, foram preparados catalisadores bimetálicos compostos de cobre e paládio ($\text{CuPd/Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{NH}_2$ e $\text{CuPd/Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{en}$) que se mostraram ativos para a hidrogenação de alquinos, com alta seletividade para a formação do alqueno. A associação de Pd e Cu representou um aumento na atividade, em alguns casos 5 vezes maior que a obtida para o catalisador contendo apenas espécies de cobre em sua composição. A seletividade foi mantida para a formação do produto parcialmente hidrogenado, não sendo encontrados traços de produtos totalmente hidrogenados nos produtos recuperados.

7. Conclusões.

- Os catalisadores $\text{CuPd/Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{NH}_2$ e $\text{CuPd/Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ perderam atividade após o primeiro ciclo reacional para a hidrogenação de alquinos, porém após calcinação, os mesmos voltaram a ter atividade semelhante à obtida para o primeiro ciclo reacional. Estes resultados mostram que as razões para a desativação dos catalisadores podem estar no envenenamento da superfície catalítica por espécies de produto formadas e não dessorvidas durante a reação.
- Os catalisadores $\text{Cu/Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{NH}_2$ e $\text{Cu/Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ mostraram-se ativos para oxidação de cicloexeno, com alta seletividade para a oxidação alílica do substrato, sendo o principal produto obtido a 2-cicloexen-1-ona. O catalisador $\text{Cu/Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{NH}_2$ pode ser reutilizado por oito ciclos de reação sem a necessidade da reposição de catalisador. A capacidade de reutilização e as atividades catalíticas tornam esse catalisador bastante promissor se comparado aos encontrados na literatura para o mesmo tipo de reação utilizando espécies metálicas imobilizadas. O catalisador contendo etilenodiamina pôde ser reutilizado apenas uma vez, antes de perder a atividade catalítica.
- O processo empregado tem um apelo ambiental forte uma vez que o oxigênio é o único agente oxidante utilizado, ponto de grande interesse para uma química ambientalmente mais sustentável, pois minimiza a formação de resíduos tóxicos.
- Testes realizados com sequestrante de radicais mostraram que a oxidação do cicloexeno segue um mecanismo via radicalar, sendo que o perfil de produtos

7. Conclusões.

obtidos em função do tempo de reação mostrou-se condizente com o esperado pelo mecanismo proposto na literatura para a reação de oxidação de cicloexeno.

- O catalisador $\text{Pd/Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{NH}_2$ mostrou atividade para a oxidação de cicloexeno, no entanto sem seletividade para a formação de produtos de oxidação alílica.
- O catalisador $\text{CuPd/Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{NH}_2$ mostrou atividade para a oxidação de cicloexeno, com seletividade para a formação dos produtos alílicos, apenas no primeiro ciclo reacional, perdendo a seletividade ao longo das reações de reuso.
- Não foi observada sinergia entre Cu e Pd para a oxidação de cicloexeno, e o catalisador contendo apenas espécies de cobre, quando comparado ao contendo nanopartículas de CuPd, mostrou-se mais eficiente para a reação, tendo seletividade e boas atividades em vários ciclos reacionais.
- Por fim, os objetivos propostos neste trabalho foram alcançados, sendo possível a síntese de novos catalisadores seletivos tanto para hidrogenações como oxidações de hidrocarbonetos insaturados. Todos os catalisadores possuem grande apelo ambiental, pois suas propriedades magnéticas dispensam usos de solventes e gastos energéticos para processos de separação do produto final.

8. PERSPECTIVAS

Os resultados obtidos nesse trabalho de doutorado para os catalisadores sintetizados são promissores, principalmente para a semi-hidrogenação de compostos acetilênicos. O aumento na seletividade, provocado pela adição de cobre ao catalisador de Pd, bem como a seletividade excelente obtida para o catalisador de cobre puro para a obtenção dos compostos olefínicos é de grande interesse na busca atual para uma química fina de menor custo, proporcionada pela obtenção de apenas um produto e eliminação das etapas de separação dispendiosas. Além disso o uso dos catalisadores magnéticos propicia uma forma de separação do produto final ambientalmente amigável. Nesse sentido, seria interessante dar continuidade ao estudo dessas reações utilizando catalisadores a base de cobre e um segundo metal ou a utilização dos metais aqui descritos suportados em suportes catalíticos de diferentes naturezas, além de explorar os aspectos referentes à modificação do suporte com grupos orgânicos para obter atividades e seletividades ótimas. Ainda seria interessante explorar a utilização dos catalisadores aqui descritos para outros tipos de transformações de interesse comercial como oxidação de álcoois, redução de compostos nitroaromáticos, redução de nitrilas e oxidação de produtos oriundos de biomassas.

9. REFERÊNCIAS

- ALBERS, P.; PIETSCH, J.; PARKER, S. F. Poisoning and deactivation of palladium catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 173, n. 1-2, p. 275–286, set. 2001.
- AL-KUHAILI, M. F. Characterization of copper oxide thin films deposited by the thermal evaporation of cuprous oxide (Cu₂O). **Vacuum**, v. 82, n. 6, p. 623–629, 2008.
- ALLEN, S. E. *et al.* Aerobic copper-catalyzed organic reactions. **Chemical Reviews**, v. 113, n. 8, p. 6234–6458, 2013.
- ALONSO, F. *et al.* Copper nanoparticles in click chemistry: an alternative catalytic system for the cycloaddition of terminal alkynes and azides. **Tetrahedron Letters**, v. 50, n. 20, p. 2358–2362, maio 2009.
- ALSHAMMARI, H. *et al.* Solvent-free Liquid-phase Oxidation of 1-Hexene using Supported Gold Catalysts. **ChemCatChem**, v. 4, n. 10, p. 1565–1571, 2012.
- AMEMIYA, Y.; MILLER, D. D.; HSU, F.-L. Dehydrogenation of Imidazolines to Imidazoles with Pd-Carbon. **Synthetic Communications**, v. 20, n. 16, p. 2483–2489, ago. 1990.
- ANASTAS, P. T.; KIRCHHOFF, M. M. Origins, Current Status, and Future Challenges of Green Chemistry †. **Accounts of Chemical Research**, v. 35, n. 9, p. 686–694, set. 2002.
- ARENDS, I. W. C. E.; SHELDON, R. A. Activities and stabilities of heterogeneous catalysts in selective liquid phase oxidations: recent developments. **Applied Catalysis A: General**, v. 212, n. 1-2, p. 175–187, abr. 2001.
- ARMBRÜSTER, M. *et al.* How to Control the Selectivity of Palladium-based Catalysts in Hydrogenation Reactions: The Role of Subsurface Chemistry. **ChemCatChem**, v. 4, n. 8, p. 1048–1063, ago. 2012.
- ARMOR, J. N. A history of industrial catalysis. **Catalysis Today**, v. 163, n. 1, p. 3–9, 2011.
- AUBERT, T. *et al.* Functional silica nanoparticles synthesized by water-in-oil microemulsion processes. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 341, n. 2, p. 201–208, jan. 2010.

- BARTHOLOMEW, C. H. Catalyst Deactivation. *In*: DELMON, B.; FROMENT, G. F. (Eds.). . Amsterdam: Elsevier, 1987. .
- BARTHOLOMEW, C. H. Mechanisms of catalyst deactivation. **Applied Catalysis A: General**, v. 212, n. 1-2, p. 17–60, abr. 2001.
- BARTHOLOMEW, C. H.; FARRAUTO, R. J. **Fundamentals of Industrial Catalytic Processes, 2nd Edition**. 2nd. ed. Hoboken, NJ, USA: Jhon Wiley & Sons, inc., 2005.
- BOND, G. C. **Heterogeneous Catalysis**. 2º. ed. New York: Oxford University Press, 1987.
- _____. **Metal-Catalysed Reactions of Hydrocarbons**. New York: Springer, 2005.
- BÖNNEMANN, H. *et al.* Formation of Colloidal Transition Metals in Organic Phases and Their Application in Catalysis. **Angewandte Chemie International Edition in English**, v. 30, n. 10, p. 1312–1314, out. 1991.
- BORODZIŃSKI, A.; BOND, G. C. Selective Hydrogenation of Ethyne in Ethene-Rich Streams on Palladium Catalysts, Part 2: Steady-State Kinetics and Effects of Palladium Particle Size, Carbon Monoxide, and Promoters. **Catalysis Reviews**, v. 50, n. 3, p. 379–469, ago. 2008.
- BOUDART, M. On the specific activity of platinum catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 6, n. 1, p. 92–99, ago. 1966.
- _____. On the selectivity of platinum catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 11, n. 1, p. 35–45, maio 1968.
- BRACEY, C. L.; ELLIS, P. R.; HUTCHINGS, G. J. Application of copper–gold alloys in catalysis: current status and future perspectives. **Chemical Society Reviews**, v. 38, n. 8, p. 2231, 2009.
- BRAGG, W. H. The Nature of γ and X-Rays. **Nature**, v. 77, n. 1995, p. 270–271, 23 jan. 1908.
- BRAGG, W. H.; BRAGG, W. L. The Reflection of X-rays by Crystals. **Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 88, n. 605, p. 428–438, 1 jul. 1913.

- BRAVO-SUÁREZ, J. J.; CHAUDHARI, R. V.; SUBRAMANIAM, B. Design of heterogeneous catalysts for fuels and chemicals processing: An overview. **ACS Symposium Series**, v. 1132, p. 3–68, 2013.
- BRIDIER, B. *et al.* Permanent alkene selectivity enhancement in copper-catalyzed propyne hydrogenation by temporary CO supply. **Journal of Catalysis**, v. 278, n. 1, p. 167–172, 2011.
- _____. **Selective hydrogenation of alkynes - Catalyst design aided by molecular understanding**. [s.l.] ETH Zurich, 2012.
- BRIDIER, B.; LÓPEZ, N.; PÉREZ-RAMÍREZ, J. Partial hydrogenation of propyne over copper-based catalysts and comparison with nickel-based analogues. **Journal of Catalysis**, v. 269, n. 1, p. 80–92, 2010.
- BROWKER, M. **The Basis and Applications of Heterogeneous Catalysis**. Oxford: Oxford Science, 1998.
- BROWN, J. W. *et al.* Epoxidation of alkenes with molecular oxygen catalyzed by a manganese porphyrin-based metal–organic framework. **Catalysis Communications**, v. 59, p. 50–54, jan. 2015.
- BROWN, W. H.; FOOTE, C. S.; IVERSON, B. L. Catalytic Reduction. *In*: **Organic Chemistry**. [s.l.] Cengage Learning, 2009. .
- BUDRONI, G.; CORMA, A. Gold–Organic–Inorganic High-Surface-Area Materials as Precursors of Highly Active Catalysts. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 45, n. 20, p. 3328–3331, 12 maio 2006.
- BURTON, J. J.; GARTEN, R. L. **Advanced Materials in Catalysis**. New York: Academic Press. inc., 1977.
- CAVANI, F. Catalytic selective oxidation: The forefront in the challenge for a more sustainable chemical industry. **Catalysis Today**, v. 157, n. 1-4, p. 8–15, 2010.
- CAVANI, F.; TELES, J. H. Sustainability in Catalytic Oxidation: An Alternative Approach or a Structural Evolution? **ChemSusChem**, v. 2, n. 6, p. 508–534, 22 jun. 2009.
- CENTI, C.; CAVANI, F.; TRIFIRÒ, F. **Selective oxidation by heterogeneous catalysis**. 1^a. ed. New York: Springer Science Business Media Nw York, 1955.

- CHAMPAGNIE, A. M. *et al.* A high temperature catalytic membrane reactor for ethane dehydrogenation. **Chemical Engineering Science**, v. 45, n. 8, p. 2423–2429, jan. 1990.
- CHE, M.; BENNETT, C. O. The Influence of Particle Size on the Catalytic Properties of Supported Metals. *In*: [s.l: s.n.]. p. 55–172.
- CLARK, J. H. **Supported Reagents in Organic Reactions**. Weinheim: [s.n.].
- CONNELLY, N. G.; GEIGER, W. E. Chemical Redox Agents for Organometallic Chemistry. **Chemical Reviews**, v. 96, n. 2, p. 877–910, jan. 1996.
- CONSTABLE, D. J. C. *et al.* Key green chemistry research areas? a perspective from pharmaceutical manufacturers. **Green Chemistry**, v. 9, n. 5, p. 411, 2007.
- COOKSON, J. The Preparation of Palladium Nanoparticles. **Platinum Metals Review**, v. 56, n. 2, 2012.
- CORREA, J. R. *et al.* Structure and superparamagnetic behaviour of magnetite nanoparticles in cellulose beads. **Materials Research Bulletin**, v. 45, n. 8, p. 946–953, ago. 2010.
- CRESPO-QUESADA, M. *et al.* Modern Trends in Catalyst and Process Design for Alkyne Hydrogenations. **ACS Catalysis**, v. 2, n. 8, p. 1773–1786, 3 ago. 2012.
- DING, H. L. *et al.* Fe₃O₄@SiO₂ Core/Shell Nanoparticles: The Silica Coating Regulations with a Single Core for Different Core Sizes and Shell Thicknesses. **Chemistry of Materials**, v. 24, n. 23, p. 4572–4580, 11 dez. 2012.
- DJOKIĆ, S. S.; CAVALLOTTI, P. L. Electroless Deposition: Theory and Applications. *In*: [s.l: s.n.]. p. 251–289.
- DONAVAN, J. R. The Manufacture of Sulfuric Acid. *In*: W.W., D.; WEST, J. R. (Eds.). **ACS Monograph Series 144**. New York: Reinhold, 1959. p. 166–168.
- DOYLE, A. M. *et al.* Hydrogenation on Metal Surfaces: Why are Nanoparticles More Active than Single Crystals? **Angewandte Chemie International Edition**, v. 42, n. 42, p. 5240–5243, 3 nov. 2003.
- DRAHL, C. PALLADIUM'S HIDDEN TALENT. **Chemical & Engineering News**, v. 86, n. 35, p. 53–56, set. 2008.
- ERTL, G. Dynamics of reactions at surfaces. *In*: [s.l: s.n.]. p. 1–69.

- ES, T. VAN; STASKUN, B. ALDEHYDES FROM AROMATIC NITRILES: 4-FORMYLBENZENESULFONAMIDE. **Organic Syntheses**, v. 51, p. 20, 1971.
- FEUGE, R. O. **Catalysis**, vol. III. New York: Reinhold, 1955.
- FIEGE, H. *et al.* Phenol Derivatives. *In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000.
- FORCE, C.; AGES, M. History of catalysis 1 . 1. **Studies in surface science**, v. 79, n. 189, p. 12–27, 1993.
- FOWLER, M. **The Photoelectric Effect**. Disponível em: <http://galileo.phys.virginia.edu/classes/252/photoelectric_effect.html>. Acesso em: 15 jul. 2015.
- GARCÍA-MOTA, M. *et al.* Interplay between carbon monoxide, hydrides, and carbides in selective alkyne hydrogenation on palladium. **Journal of Catalysis**, v. 273, n. 2, p. 92–102, 28 jul. 2010.
- GELATT, C. D.; EHRENREICH, H. Charge transfer in alloys: AgAu. **Physical Review B**, v. 10, n. 2, p. 398–415, jul. 1974.
- GLADYSZ, J. A. Introduction: Recoverable Catalysts and Reagents Perspective and Prospective. **Chemical Reviews**, v. 102, n. 10, p. 3215–3216, out. 2002.
- GOMEZ, S.; PETERS, J. A.; MASCHMEYER, T. The Reductive Amination of Aldehydes and Ketones and the Hydrogenation of Nitriles: Mechanistic Aspects and Selectivity Control. **Advanced Synthesis & Catalysis**, v. 344, n. 10, p. 1037–1057, dez. 2002.
- GUCZI, L. *et al.* Pumice-Supported Cu–Pd Catalysts: Influence of Copper on the Activity and Selectivity of Palladium in the Hydrogenation of Phenylacetylene and But-1-ene. **Journal of Catalysis**, v. 182, n. 2, p. 456–462, mar. 1999.
- GUERRERO, M. *et al.* Taking advantage of a terpyridine ligand for the deposition of Pd nanoparticles onto a magnetic material for selective hydrogenation reactions. **J. Mater. Chem. A**, v. 1, n. 4, p. 1441–1449, 2013.
- GUO, X. C.; MADIX, R. J. Selective Hydrogenation and H-D Exchange of Unsaturated Hydrocarbons on Pd(100)-P(1×1)-H(D). **Journal of Catalysis**, v. 155, n. 2, p. 336–344, set. 1995.

- HAGEN, J. *Industrial Catalysis: A Practical Approach: Second Edition*. **Industrial Catalysis: A Practical Approach: Second Edition**, p. 1–507, 2006.
- HARRISON, R. J.; DUNIN-BORKOWSKI, R. E.; PUTNIS, A. Direct imaging of nanoscale magnetic interactions in minerals. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 99, n. 26, p. 16556–16561, 24 dez. 2002.
- HASSAN, J. *et al.* Aryl–Aryl Bond Formation One Century after the Discovery of the Ullmann Reaction. **Chemical Reviews**, v. 102, n. 5, p. 1359–1470, maio 2002.
- HERNANDEZ, J.; WRSCHKA, P.; OEHRLEIN, G. S. Surface Chemistry Studies of Copper Chemical Mechanical Planarization. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 148, n. 7, p. G389, 2001.
- HERZING, A. A. *et al.* Energy dispersive X-ray spectroscopy of bimetallic nanoparticles in an aberration corrected scanning transmission electron microscope. **Faraday Discuss.**, v. 138, p. 337–351, 2008.
- HICKMAN, A. J.; SANFORD, M. S. High-valent organometallic copper and palladium in catalysis. **Nature**, v. 484, n. 7393, p. 177–185, 2012.
- HILT, G.; SMOLKO, K. I.; WALOCH, C. Indium-catalyzed allylation of imines with electrochemically assisted catalyst regeneration. **Tetrahedron Letters**, v. 43, n. 8, p. 1437–1439, fev. 2002.
- HORIUTI, I.; POLANYI, M. Exchange reactions of hydrogen on metallic catalysts. **Transactions of the Faraday Society**, v. 30, p. 1164, 1934.
- HOWARTER, J. A.; YOUNGBLOOD, J. P. Optimization of Silica Silanization by 3-Aminopropyltriethoxysilane. **Langmuir**, v. 22, n. 26, p. 11142–11147, dez. 2006.
- HÜFNER, S. **Photoelectron Spectroscopy**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1996. v. 82
- ISHII, Y. *et al.* Alkane Oxidation with Molecular Oxygen Using a New Efficient Catalytic System: N -Hydroxyphthalimide (NHPI) Combined with Co(acac) n ($n = 2$ or 3) †. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 61, n. 14, p. 4520–4526, jan. 1996.
- ISLER, O. *et al.* Synthese des Vitamin A. **Helvetica Chimica Acta**, v. 30, n. 6, p. 1911–1927, 15 out. 1947.

- JACINTO, M. J. *et al.* Recoverable rhodium nanoparticles: Synthesis, characterization and catalytic performance in hydrogenation reactions. **Applied Catalysis A: General**, v. 338, n. 1-2, p. 52–57, abr. 2008.
- _____. Preparation of recoverable Ru catalysts for liquid-phase oxidation and hydrogenation reactions. **Applied Catalysis A: General**, v. 360, n. 2, p. 177–182, jun. 2009.
- _____. Catalyst Recovery and Recycling Facilitated by Magnetic Separation: Iridium and Other Metal Nanoparticles. **ChemCatChem**, v. 4, n. 5, p. 698–703, maio 2012.
- JOHANSSON SEECHURN, C. C. C. *et al.* Palladium-Catalyzed Cross-Coupling: A Historical Contextual Perspective to the 2010 Nobel Prize. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 51, n. 21, p. 5062–5085, 21 maio 2012.
- JOHNSON, M. D.; LARRY, E. Copper. *In: Merck Manual Home Health Handbook*. [s.l.] Merck Sharp & Dohme Corp., 2008. .
- JUN, Y.; SEO, J.; CHEON, J. Nanoscaling Laws of Magnetic Nanoparticles and Their Applicabilities in Biomedical Sciences. **Accounts of Chemical Research**, v. 41, n. 2, p. 179–189, fev. 2008.
- KHANNA, P. K. *et al.* Synthesis and characterization of copper nanoparticles. **Materials Letters**, v. 61, n. 25, p. 4711–4714, out. 2007.
- KHEMTHONG, P.; PHOTAI, P.; GRISDANURAK, N. Structural properties of CuO/TiO₂ nanorod in relation to their catalytic activity for simultaneous hydrogen production under solar light. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 36, p. 15992–16001, dez. 2013.
- KIM, K. S. Charge transfer transition accompanying x-ray photoionization in transition-metal compounds. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 3, n. 3, p. 217–226, jan. 1974.
- KNÖZINGER, H.; KOCHLOEFL, K. Heterogeneous catalysis and solid catalysts. **Ullmann's Encyclopedia of Industrial**, 2002.
- KOMIYA, N. *et al.* Aerobic oxidation of alkanes and alkenes in the presence of aldehydes catalyzed by copper salts and copper-crown ether. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 117, n. 1-3, p. 21–37, mar. 1997.

- KUNG, H. H. Transition Metal Oxides: Surface Chemistry and Catalysis. *In: Studies in surface science and Catalysis*. 1. ed. Netherlands: Elsevier, Sientific Publishing Company, 1989. .
- LEWIS, L. N. Chemical catalysis by colloids and clusters. **Chemical Reviews**, v. 93, n. 8, p. 2693–2730, dez. 1993.
- LINDLAR, H.; DUBUIS, R. PALLADIUM CATALYST FOR PARTIAL REDUCTION OF ACETYLENES. **Organic Syntheses**, v. 46, p. 89, 1966.
- LINDSTRÖM, B.; PETTERSSON, L. J. A brief history of catalysis. **Cattech**, v. 7, n. 4, p. 130–138, 2003.
- LIU, C. *et al.* Carbon Dioxide Conversion to Methanol over Size-Selected Cu 4 Clusters at Low Pressures. **Journal of the American Chemical Society**, v. 137, n. 27, p. 8676–8679, 15 jul. 2015.
- LIU, Y. *et al.* Efficient and selective epoxidation of styrene with TBHP catalyzed by Au₂₅clusters on hydroxyapatite. **Chem. Commun.**, v. 46, n. 4, p. 550–552, 2010.
- LÓPEZ, N.; VARGAS-FUENTES, C. Promoters in the hydrogenation of alkynes in mixtures: insights from density functional theory. **Chem. Commun.**, v. 48, n. 10, p. 1379–1391, 2012.
- LOPEZ-SANCHEZ, J. A. *et al.* Au–Pd supported nanocrystals prepared by a sol immobilisation technique as catalysts for selective chemical synthesis. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 10, n. 14, p. 1921, 2008.
- LU, A.-H.; SALABAS, E. L.; SCHÜTH, F. Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Protection, Functionalization, and Application. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 46, n. 8, p. 1222–1244, 12 fev. 2007.
- LUNDGREN, A. O. *et al.* Self-Arrangement Among Charge-Stabilized Gold Nanoparticles on a Dithiothreitol Reactivated Octanedithiol Monolayer. **Nano Letters**, v. 8, n. 11, p. 3989–3992, 12 nov. 2008.
- LUQUE, R. *et al.* Controlling selectivity in catalysis: Selective greener oxidation of cyclohexene under microwave conditions. **Applied Catalysis A: General**, v. 341, n. 1-2, p. 154–159, jun. 2008.
- MAIER, W. F. Transition Metal Oxides: Surface Chemistry and Catalysis. (Reihe: Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 45). Von H. H. Kung. Elsevier,

- Amsterdam 1989. X, 282 S., geb. HfI. 215.00. — ISBN 0-444-87394-5.
Angewandte Chemie, v. 102, n. 8, p. 965–966, ago. 1990.
- MALLAT, T.; BAIKER, A. Oxidation of Alcohols with Molecular Oxygen on Solid Catalysts. **Chemical Reviews**, v. 104, n. 6, p. 3037–3058, jun. 2004.
- MARCOUX, J.-F.; DOYE, S.; BUCHWALD, S. L. A General Copper-Catalyzed Synthesis of Diaryl Ethers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 119, n. 43, p. 10539–10540, out. 1997.
- MARKO, I. E. *et al.* Copper-Catalyzed Oxidation of Alcohols to Aldehydes and Ketones: An Efficient, Aerobic Alternative. **Science**, v. 274, n. 5295, p. 2044–2046, 20 dez. 1996.
- MARS, P.; KREVELEN, D. W. VAN. Oxidations carried out by means of vanadium oxide catalysts. **Chemical Engineering Science**, v. 3, p. 41–59, jan. 1954.
- MASSARD, R. *et al.* Strained Pd overlayers on Ni nanoparticles supported on alumina and catalytic activity for buta-1,3-diene selective hydrogenation. **Journal of Catalysis**, v. 245, n. 1, p. 133–143, jan. 2007.
- MATSUSHITA, T.; EBITANI, K.; KANEDA, K. Highly efficient oxidation of alcohols and aromatic compounds catalysed by the Ru-Co-Al hydrotalcite in the presence of molecular oxygen. **Chemical Communications**, n. 3, p. 265–266, 1999.
- 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 (1 1 1) and Pt (1 0 0) crystal surfaces. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 163, n. 1-2, p. 43–53, dez. 2000.
- MENINI, L. *et al.* Cobalt- and manganese-substituted ferrites as efficient single-site heterogeneous catalysts for aerobic oxidation of monoterpenic alkenes under solvent-free conditions. **Journal of Catalysis**, v. 254, n. 2, p. 355–364, mar. 2008.
- MOLNÁR, Á.; SÁRKÁNY, A.; VARGA, M. Hydrogenation of carbon–carbon multiple bonds: chemo-, regio- and stereo-selectivity. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 173, n. 1-2, p. 185–221, set. 2001a.

- _____. Hydrogenation of carbon–carbon multiple bonds: chemo-, regio- and stereo-selectivity. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 173, n. 1-2, p. 185–221, set. 2001b.
- MORI, K. *et al.* Catalysis of a hydroxyapatite-bound Ru complex: efficient heterogeneous oxidation of primary amines to nitriles in the presence of molecular oxygen. **Chemical Communications**, n. 5, p. 461–462, 2001.
- MOULDER, J. F. *et al.* **Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy**, 1995.
- MYERS, H. P. **Introductory Solid State Physics**. 2ª edição ed. London: UK Taylor & Francis Ltd., 1997.
- NA-CHIANGMAI, C. *et al.* Characteristics and Catalytic Properties of Mesocellular Foam Silica Supported Pd Nanoparticles in the Liquid-Phase Selective Hydrogenation of Phenylacetylene. **Catalysis Letters**, v. 141, n. 8, p. 1149–1155, ago. 2011.
- NARAYANAN, R.; EL-SAYED, M. A. Catalysis with Transition Metal Nanoparticles in Colloidal Solution: Nanoparticle Shape Dependence and Stability. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 26, p. 12663–12676, jul. 2005.
- NIAN, J.-N. *et al.* Structural Feature and Catalytic Performance of Cu Species Distributed over TiO₂ Nanotubes. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 51, p. 25817–25824, dez. 2006.
- NISHIMURA, S. **Handbook of Heterogeneous Catalytic Hydrogenation for Organic Synthesis**. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2001.
- NISHIMURA, T. *et al.* Palladium(II)-catalyzed oxidation of terminal alkenes to methyl ketones using molecular oxygen. **Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1**, n. 12, p. 1915–1918, 2000.
- NOYORI, R.; OHKUMA, T. Asymmetric Catalysis by Architectural and Functional Molecular Engineering: Practical Chemo- and Stereoselective Hydrogenation of Ketones. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 40, n. 1, p. 40–73, jan. 2001.
- OHKUMA, T. *et al.* Preferential hydrogenation of aldehydes and ketones. **Journal of the American Chemical Society**, v. 117, n. 41, p. 10417–10418, out. 1995.

- OLIVAS, A. Hydrogenation of cyclohexanone on Pt–Sn surface alloys. **Journal of Catalysis**, v. 222, n. 2, p. 285–292, 10 mar. 2004.
- OUCHAI, T. Competitive hydrogenation of butadiene and butene on palladium and platinum catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 119, n. 2, p. 517–520, out. 1989.
- PAAL, C.; HARTMANN, W. Über katalytische Wirkungen kolloidaler Metalle der Platingruppe. VIII. Die stufenweise Reduktion der Phenyl-propionsäure. **Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft**, v. 42, n. 3, p. 3930–3939, jul. 1909.
- PARK, B. K. *et al.* Synthesis and size control of monodisperse copper nanoparticles by polyol method. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 311, n. 2, p. 417–424, 2007.
- PARK, J. C. *et al.* Microwave enhanced silica encapsulation of magnetic nanoparticles. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 17, p. 8449, 2012.
- PASINI, T. *et al.* Selective oxidation of 5-hydroxymethyl-2-furfural using supported gold–copper nanoparticles. **Green Chemistry**, v. 13, n. 8, p. 2091, 2011.
- PATIL, N. S.; UPHADE, B. S.; *et al.* Epoxidation of Styrene by Anhydrous t-Butyl Hydroperoxide over Au/TiO₂ Catalysts. **Catalysis Letters**, v. 94, n. 1/2, p. 89–93, abr. 2004.
- PATIL, N. S.; JHA, R.; *et al.* Epoxidation of styrene by anhydrous t-butyl hydroperoxide over gold supported on Al₂O₃, Ga₂O₃, In₂O₃ and Ti₂O₃. **Applied Catalysis A: General**, v. 275, n. 1-2, p. 87–93, nov. 2004.
- PHILIPSE, A. P.; BRUGGEN, M. P. B. VAN; PATHMAMABOHARAN, C. Preparation and Stability of Surface-Modified Silica Particles with a Magnetic Core. **Langmuir**, v. 10, p. 92–99, 1994.
- PHILIPSE, A. P.; BRUGGEN, M. P. B. VAN; PATHMAMANO HARAN, C. Magnetic silica dispersions: preparation and stability of surface-modified silica particles with a magnetic core. **Langmuir**, v. 10, n. 1, p. 92–99, jan. 1994.
- PODRAZA, K. F. REGIOSPECIFIC ALKYLATION OF CYCLOHEXENONES. A REVIEW. **Organic Preparations and Procedures International**, v. 23, n. 2, p. 217–235, abr. 1991.
- POLSHETTIWAR, V. *et al.* Magnetically recoverable nanocatalysts. **Chemical Reviews**, v. 111, n. 5, p. 3036–3075, 2011.

- POREDDY, R.; ENGELBREKT, C.; RIISAGER, A. Catalysis Science & Technology dehydrogenation of alcohols with air †. **Catalysis Science & Technology**, v. 5, p. 2467–2477, 2015.
- POWERS, D. C.; RITTER, T. Palladium(III) in Synthesis and Catalysis. *In*: [s.l: s.n.]. p. 129–156.
- PUJADO, P.; VORA, B. Make C3-C4 olefins selectivity. **Hydrocarbon Processing. International Edition**, v. 69, p. 65,70, 1990.
- PUNNIYAMURTHY, T.; VELUSAMY, S.; IQBAL, J. Recent advances in transition metal catalyzed oxidation of organic substrates with molecular oxygen. **Chemical Reviews**, v. 105, n. 6, p. 2329–2363, 2005.
- QU, 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, abr. 2002.
- RASE, H. F. **Handbook of Commercial Catalysts: Heterogeneous Catalysts**. Boca Raton: CRC Press, 2000.
- RAUT, D. *et al.* Copper nanoparticles in ionic liquids: Recyclable and efficient catalytic system for 1,3-dipolar cycloaddition reaction. **Catalysis Communications**, v. 10, n. 8, p. 1240–1243, mar. 2009.
- REITZ, J. B.; SOLOMON, E. I. Propylene oxidation on copper oxide surfaces: Electronic and geometric contributions to reactivity and selectivity. **Journal of the American Chemical Society**, v. 120, n. 44, p. 11467–11478, 1998.
- ROBERTSON, A J. B. The Early History of Catalysis. **Platinum Met. Rev.**, v. 19, n. 2, p. 64–69, 1975.
- RODRIGUEZ, J. A.; HRBEK, J. Interaction of sulfur with well-defined metal and oxide surfaces: Unraveling the mysteries behind catalyst poisoning and desulfurization. **Accounts of Chemical Research**, v. 32, n. 9, p. 719–728, 1999.
- RODUNER, E. *et al.* Selective Catalytic Oxidation of C–H Bonds with Molecular Oxygen. **ChemCatChem**, v. 5, n. 1, p. 82–112, jan. 2013.
- ROOTSAERT, W. J. M.; SACHTLER, W. M. H. Interaction of Formic Acid Vapour with Tungsten. **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, v. 26, n. 1_2, p. 16–26, out. 1960.

- ROSSI, L. M.; SILVA, F. P.; *et al.* Superparamagnetic nanoparticle-supported palladium: a highly stable magnetically recoverable and reusable catalyst for hydrogenation reactions. **Green Chemistry**, v. 9, n. 4, p. 379, 2007a.
- ROSSI, L. M.; VONO, L. L. R.; *et al.* A magnetically recoverable scavenger for palladium based on thiol-modified magnetite nanoparticles. **Applied Catalysis A: General**, v. 330, n. 1-2, p. 139–144, 2007.
- ROSSI, L. M.; SILVA, F. P.; *et al.* Superparamagnetic nanoparticle-supported palladium: a highly stable magnetically recoverable and reusable catalyst for hydrogenation reactions. **Green Chemistry**, v. 9, n. 4, p. 379, 2007b.
- ROSSI, L. M. *et al.* Magnetic nanocatalysts: supported metal nanoparticles for catalytic applications. **Nanotechnology Reviews**, v. 2, n. 5, p. 597–614, 2013.
- _____. Magnetic nanomaterials in catalysis: advanced catalysts for magnetic separation and beyond. **Green Chemistry**, v. 16, n. 6, p. 2906, 2014.
- ROSSI, L. M.; GARCIA, M. A. S.; VONO, L. L. R. Recent advances in the development of magnetically recoverable metal nanoparticle catalysts. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 2012.
- 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, jun. 2009.
- RYLANDER, P. **Catalytic hydrogenation in organic synthesis**. San Diego: Academic Press. inc., 1979.
- RYLANDER, P. N. **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000.
- SABATIER, P.; SENDERENS, J. B. No Title. **Comptes Rendus Chimie**, v. 124, p. 1358, 1897.
- _____. No Title. **C. R. Acad. Sci.**, v. 134, p. 514, 1902.
- SACHTLER, W. M. H.; PLANK, P. VAN DER. The role of individual surface atoms in chemisorption and catalysis by nickel-copper alloys. **Surface Science**, v. 18, n. 1, p. 62–79, nov. 1969.

- SAKTHIVEL, A.; DAPURKAR, S. .; SELVAM, P. Allylic oxidation of cyclohexene over chromium containing mesoporous molecular sieves. **Applied Catalysis A: General**, v. 246, n. 2, p. 283–293, jun. 2003.
- SALAVATI-NIASARI, M.; DAVAR, F. Synthesis of copper and copper(I) oxide nanoparticles by thermal decomposition of a new precursor. **Materials Letters**, v. 63, n. 3-4, p. 441–443, fev. 2009.
- SAMIM, M.; KAUSHIK, N. K.; MAITRA, A. Effect of size of copper nanoparticles on its catalytic behaviour in Ullman reaction. **Bulletin of Materials Science**, v. 30, n. 5, p. 535–540, out. 2007.
- SANCHEZ, J.; MYERS, T. N. Peroxides and Peroxide Compounds, Organic Peroxides. *In: Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2000. .
- SANFILIPO, D.; MIRACCA, I. Dehydrogenation processes. **Refining and Petrochemicals**, v. II, p. 687–700, 2007.
- SAUTET, P.; PAUL, J.-F. Low temperature adsorption of ethylene and butadiene on platinum and palladium surfaces: A theoretical study of the di/?/? competition. **Catalysis Letters**, v. 9, n. 3-4, p. 245–260, 1991.
- SCHMAL, M. **Catálise Heterogênea**. 1^a. ed. Rio de Janeiro: Synergia, 2011.
- SCHWANK, J. Bimetallic catalysts: Discoveries, concepts, and applications. By John H. Sinfelt, John Wiley & Sons, 1983. XI+ 164 pp. **AIChE Journal**, v. 31, n. 8, p. 1405–1405, ago. 1985.
- SEGURA, Y.; LOPEZ, N.; PÉREZ-RAMÍREZ, J. Origin of the superior hydrogenation selectivity of gold nanoparticles in alkyne + alkene mixtures: Triple- versus double-bond activation. **Journal of Catalysis**, v. 247, n. 2, p. 383–386, 25 abr. 2007.
- SERWAY, R. A. **Physics for Scientists & Engineers**. 3^a. ed. [s.l.] Saunders, 1990.
- SHARMA, A. *et al.* XANES, EXAFS and photocatalytic investigations on copper oxide nanoparticles and nanocomposites. **RSC Adv.**, v. 5, n. 28, p. 21762–21771, 2015.
- SHELDON, R. A. E factors, green chemistry and catalysis: an odyssey. **Chemical Communications**, n. 29, p. 3352, 2008.

- SHELDON, R. A.; KOCHI, J. K. **Metal-catalyzed Oxidation of Organic Compounds**. New York: Academic Press. inc., 1981.
- SHEN, L.; LAIBINIS, P. E.; HATTON, T. A. Bilayer Surfactant Stabilized Magnetic Fluids: Synthesis and Interactions at Interfaces. **Langmuir**, v. 15, n. 2, p. 447–453, jan. 1999.
- SHETH, P. A.; NEUROCK, M.; SMITH, C. M. A First-Principles Analysis of Acetylene Hydrogenation over Pd(111). **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 9, p. 2009–2017, mar. 2003.
- SHYLESH, S. *et al.* Sustainable, green protocols for heterogenized organocatalysts: N-Phenylthiazolium salts heterogenized on organic–inorganic hybrid mesoporous supports. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 332, n. 1-2, p. 65–69, 1 nov. 2010.
- SHYLESH, S.; SCHÜNEMANN, V.; THIEL, W. R. Magnetically Separable Nanocatalysts: Bridges between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 49, n. 20, p. 3428–3459, 3 maio 2010.
- SILVA, F. P. *et al.* Selective allylic oxidation of cyclohexene by a magnetically recoverable cobalt oxide catalyst. **Catalysis Letters**, v. 141, n. 3, p. 432–437, mar. 2011.
- SILVA, F. P. DA; ROSSI, L. M. Palladium on magnetite: magnetically recoverable catalyst for selective hydrogenation of acetylenic to olefinic compounds. **Tetrahedron**, p. 1–5, 2013.
- SILVA, T. A. G.; LANDERS, R.; ROSSI, L. M. Magnetically recoverable AuPd nanoparticles prepared by a coordination capture method as a reusable catalyst for green oxidation of benzyl alcohol. **Catalysis Science & Technology**, v. 3, n. 11, p. 2993, 2013.
- SINFELT, J. H. Catalysis by alloys and bimetallic clusters. **Accounts of Chemical Research**, v. 10, n. 1, p. 15–20, jan. 1977.
- SOMORJAI, G. A. Surface Reconstruction and Catalysis. **Annual Review of Physical Chemistry**, v. 45, n. 1, p. 721–751, out. 1994.

- SOMORJAI, G. A.; PARK, J. Y. Molecular Factors of Catalytic Selectivity. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 47, n. 48, p. 9212–9228, 17 nov. 2008.
- STERN, E. A. Theory of the extended x-ray-absorption fine structure. **Physical Review B**, v. 10, n. 8, p. 3027–3037, 15 out. 1974.
- STUDT, F. *et al.* Identification of Non-Precious Metal Alloy Catalysts for Selective Hydrogenation of Acetylene. **Science**, v. 320, n. 5881, p. 1320–1322, 6 jun. 2008.
- TANG, W.; ZHANG, L.; HENKELMAN, G. Catalytic Activity of Pd/Cu Random Alloy Nanoparticles for Oxygen Reduction. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 2, n. 11, p. 1328–1331, jun. 2011.
- TANIZAWA, Y. *et al.* Three-Dimensional Structure Analyses of Cu Species Dispersed on TiO₂ (110) Surfaces Studied by Polarization-Dependent Total-Reflection Fluorescence X-ray Absorption Fine Structure (PTRF-XAFS). **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 47, p. 12917–12929, nov. 2003.
- TAYLOR, H. S. A Theory of the Catalytic Surface. **Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 108, n. 745, p. 105–111, 1 maio 1925.
- TEO, B. K.; JOY, D. C. **EXAFS spectroscopy: techniques and applications**. New York: Plenum Press, 1981.
- TESCHNER, D. *et al.* The Roles of Subsurface Carbon and Hydrogen in Palladium-Catalyzed Alkyne Hydrogenation. **Science**, v. 320, n. 5872, p. 86–89, abr. 2008.
- THOMAS, J. M.; THOMAS, W. J. **Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis**. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft, 1997.
- TIRUVALAM, R. C. *et al.* Aberration corrected analytical electron microscopy studies of sol-immobilized Au + Pd, Au{Pd} and Pd{Au} catalysts used for benzyl alcohol oxidation and hydrogen peroxide production. **Faraday Discussions**, v. 152, p. 63, 2011.
- TOSHIMA, N.; YONEZAWA, T. Bimetallic nanoparticles—novel materials for chemical and physical applications. **New Journal of Chemistry**, v. 22, n. 11, p. 1179–1201, 1998.

- TRIMM, D. L. **Design of Industrial Catalysis**. New York: Elsevier, Sientific Publishing Company, 1980.
- TRIMM, D. L. Catalyst design for reduced coking (review). **Applied Catalysis**, v. 5, n. 3, p. 263–290, 1983.
- TSUDA, Y. *et al.* Catalytic epoxidation of cyclohexene by covalently linked manganese porphyrin–viologen complex. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 130, n. 3, p. 285–295, abr. 1998.
- TSUJI, J. **Palladium Reagents and Catalysts: New Perspectives for the 21st Century**. 2^a. ed. West Sussex: [s.n.].
- _____. **Palladium Reagents and Catalysts**. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2004b.
- _____. **Palladium in Organic Synthesis**. [s.l.] Springer Berlin Heidelberg, 2005.
- UBERMAN, P. M. *et al.* A recoverable Pd nanocatalyst for selective semi-hydrogenation of alkynes: hydrogenation of benzyl-propargylamines as a challenging model. **Green Chem.**, v. 16, n. 10, p. 4566–4574, 22 jul. 2014.
- UEMATSU, N. *et al.* Asymmetric Transfer Hydrogenation of Imines. **Journal of the American Chemical Society**, v. 118, n. 20, p. 4916–4917, jan. 1996.
- UK SON, S. *et al.* Synthesis of Cu₂O coated Cu nanoparticles and their successful applications to Ullmann-type amination coupling reactions of aryl chlorides. Electronic supplementary information (ESI) available: detailed experimental procedure for the catalytic reactions. Se. **Chemical Communications**, n. 7, p. 778, 2004.
- VASAN, H. N.; RAO, C. N. R. Nanoscale Ag₂Pd and Cu₂Pd alloys. **Journal of Materials Chemistry**, v. 5, n. 10, p. 1755, 1995.
- VASEEM, M. *et al.* Flower-shaped CuO nanostructures: Structural, photocatalytic and XANES studies. **Catalysis Communications**, v. 10, n. 1, p. 11–16, out. 2008.
- VELDSINK, J. W. *et al.* Heterogeneous Hydrogenation of Vegetable Oils: A Literature Review. **Catalysis Reviews**, v. 39, n. 3, p. 253–318, ago. 1997.
- VIJH, A. Volcano Relationships in Catalytic Reactions on oxides. **Journal of Catalysis**, v. 33, p. 385–391, 1974.
- VIJH, A. K. No Title. **Journal de Chimie Physique**, v. 69, p. 1695, 1972.

- _____. No Title. **Journal de Chimie Physique**, v. 73, p. 635, 1973.
- VILÉ, G. *et al.* From the lindlar catalyst to supported ligand-modified palladium nanoparticles: Selectivity patterns and accessibility constraints in the continuous-flow three-phase hydrogenation of acetylenic compounds. **Chemistry - A European Journal**, v. 20, n. 20, p. 5926–5937, 2014.
- VLUGT, J. I. VAN DER; MEYER, F. Homogeneous copper-catalyzed oxidations. *In*: MEYER, F.; LIMBERG, C. (Eds.). . **Topics in Organometallic Chemistry**. 1^a. ed. Berlin: Springer, 2007. v. 22p. 191–240.
- WANG, G. *et al.* Functionalized mesoporous materials for adsorption and release of different drug molecules: A comparative study. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 182, n. 7, p. 1649–1660, jul. 2009.
- WEINER, H.; TROVARELLI, A.; FINKE, R. G. Expanded product, plus kinetic and mechanistic, studies of polyoxoanion-based cyclohexene oxidation catalysis: the detection of ~70 products at higher conversion leading to a simple, product-based test for the presence of olefin autoxidation. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 191, n. 2, p. 217–252, jan. 2003.
- WIDEGREN, J. A.; FINKE, R. G. A review of the problem of distinguishing true homogeneous catalysis from soluble or other metal-particle heterogeneous catalysis under reducing conditions. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 198, n. 1-2, p. 317–341, maio 2003.
- WIJNGAARDEN, R. J.; KRONBERG, A.; WESTERTERP, K. R. **Industrial Catalysis**. Weinheim: [s.n.].
- WISNIAK, J. **The History of Catalysis. From the Beginning to Nobel Prizes** Educación química, 2010.
- WU, C.-K. *et al.* Quantitative Analysis of Copper Oxide Nanoparticle Composition and Structure by X-ray Photoelectron Spectroscopy. **Chemistry of Materials**, v. 18, n. 25, p. 6054–6058, 2006.
- XIE, J. *et al.* A Kinetic Study of Phenolic Oxidation by H₂O₂ Using the Schiff Base Complexes As Mimetic Peroxidases. **Transition Metal Chemistry**, v. 29, n. 4, p. 388–393, maio 2004.

9. Referências

- XUE, L.; LIN, Z. Theoretical aspects of palladium-catalysed carbon–carbon cross-coupling reactions. **Chem. Soc. Rev.**, v. 39, n. 5, p. 1692–1705, 2010.
- YAMADA, T. *et al.* Oxidation of aldehydes into carboxylic acids with molecular oxygen using nickel(II) complex catalyst. **Chemistry Letters**, n. 1, p. 5–8, 1991.
- YANG, Z. *et al.* Oxidation of cyclohexene by dendritic PAMAMSA-Mn(II) complexes. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 213, n. 2, p. 169–176, maio 2004.
- YEN, C.-W. *et al.* CO Oxidation Catalyzed by Au–Ag Bimetallic Nanoparticles Supported in Mesoporous Silica. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 41, p. 17831–17839, 15 out. 2009.
- YIN, C. *et al.* Allylic Oxidation of Cyclohexene with Molecular Oxygen Using Cobalt Resinate as Catalyst. **Catalysis Letters**, v. 131, n. 3-4, p. 440–443, set. 2009.
- ZHANG, H.; LAROCK, R. C. Synthesis of β - and γ -Carbolines by the Palladium/Copper-Catalyzed Coupling and Cyclization of Terminal Acetylenes. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 67, n. 20, p. 7048–7056, out. 2002.
- ZHANG, Q. *et al.* Catalytic allylic oxidation of cyclohexene with air over metal-containing Al₂O₃ catalyst. **Indian Journal of Chemistry**, v. 46A, p. 909–915, 2007.

ANEXO: SÚMULA CURRICULAR

1. DADOS PESSOAIS

Nome: Fernanda Parra da Silva

Local e data de nascimento: 02 de agosto de 1980, São Caetano do Sul, SP.

2. EDUCAÇÃO

- ETE José Rocha Mendes – São Paulo, SP, 1999.
Ensino Médio e Técnico em Desenho de Comunicação.
- Instituto de Química – Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, 2008
Graduação em Bacharelado em Química.
- Instituto de Química – Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, 2011
Mestrado em Química.

3. OCUPAÇÃO

Bolsista de Doutorado, CNPq, Abr 2011 – Mar 2014

Bolsista de Doutorado, CAPES, Maio 2014 – Abr 2015

4. PUBLICAÇÕES

Resumos em Congressos

- SILVA, F. P. ; ROSSI, L. M. *Highly selective Copper nanoparticle catalyst for semi-hydrogenation of alkynes*. In: Gordon Research Conference - Catalysis, 2014, New London – NH - USA. Gordon Research Conference - Catalysis - From Art to Science, 2014.
- SILVA, F. P. ; ROSSI, L. M. *Green allylic oxidation of alkenes with copper catalysts*. In: 4th International IUPAC Conference on Green Chemistry, 2012, Foz do Iguaçu - PR. Program and book of abstracts of the International IUPAC Conference on Green Chemistry. São Carlos - SP: Editora Cubo, 2012. v. unico. p. 132-132.
- SILVA, F. P. ; PARREIRA, L. A. ; GUSEVSKAYA, E. V. ; ROSSI, L. M. . *Oxidação alílica de terpenos promovida por um catalisador magneticamente recuperável de óxido de cobalto*. In: 34ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2011, Florianópolis. 34ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química - Química para um mundo melhor, 2011. v. único. p. 46-46.
- SILVA, F. P. ; PARREIRA, L. A. ; GUSEVSKAYA, E. V. ; ROSSI, L. M. . *Valorization of essential oils by CoO-catalyzed allylic oxidation of*

- monoterpenes*. In: 1st Brazilian Bioenergy Science and Technology Conference (BBEST 2011), 2011, Campos do Jordão. 1st Brazilian Bioenergy Science and Technology Conference (BBEST 2011), 2011.
- SILVA, F. P., ROSSI, L. M. *Pd(0) sobre magnetita: o efeito do grupo funcional da adsorção e redução de paládio*. In: 33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2010, Águas de Lindóia, SP. Livro de Resumos, 2010.
 - SILVA, F. P., JACINTO, M. J., ROSSI, L. M. *Oxidação aeróbica de olefinas promovida por um catalisador magnético de cobalto(III)*. In: 32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. In: 32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2009, Fortaleza, CE. Livro de Resumos, 2009.
 - SILVA, F. P. ; COSTA, N.J.S. ; ROSSI, L. M. . *Estudo da influência do grupo ligante na preparação de nanocatalisadores de paládio suportados em partículas magnéticas e o efeito em reações de hidrogenação*. In: 16 SIICUSP, 2008, São Paulo - SP - Brasil. 16 SIICUSP, 2008.
 - SILVA, F. P. ; COSTA, N.J.S. ; ROSSI, L. M. . *Estudo da influência do grupo ligante na preparação de nanocatalisadores de paládio suportados em partículas magnéticas e o efeito em reações de hidrogenação*. In: VIII Encontro Regional de Catálise, 2008, Campinas. VIII Encontro Regional de Catálise. Rio de Janeiro : Publit soluções editoriais, 2008. v. único. p. 151-154.
 - SILVA, F. P. ; FAVARO, D. I. T. ; ROSSI, L. M. . *Remoção de mercúrio de soluções aquosas utilizando nanopartículas magnéticas modificadas*. In: 30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2007, Águas de Lindóia, SP, 2007.
 - SILVA, F. P. ; FAVARO, D. I. T. ; ROSSI, L. M. . *Remoção de mercúrio de soluções aquosas utilizando nanopartículas magnéticas modificadas*. In: 15º SIICUSP, São Carlos , SP, 2007.
 - SILVA, F. P. ; VONO, LUCAS L R ; MACHADO, G. ; ROSSI, L. M. . *Esferas de sílica magnéticas tiol-modificadas: preparação e propriedades na ligação de metais*. In: 29ª REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 2006, águas de Lindóia, SP, 2006.
 - SILVA, F. P. ; VONO, L.L.R. ; Rossi, L. M. . *Paládio suportado em nanopartículas magnéticas: um catalisador magneticamente recuperável para reações de hidrogenação*. In: 14 SIICUSP, 2006, São Paulo, SP. 14 SIICUSP, 2006.

Artigos completos em periódicos

Desta tese:

SILVA, FERNANDA PARRA DA ; ROSSI, LIANE MARCIA . *Palladium on magnetite: magnetically recoverable catalyst for selective hydrogenation of acetylenic to olefinic compounds*. Tetrahedron (Oxford. Print), v. 70, p. 3314-3318, 2014.

Artigos de Revisão

Rossi, L. M. ; COSTA, N. J. S. ; SILVA, F. P. ; WOJCIESZAK, R. *Magnetic nanomaterials in catalysis: advanced catalysts for magnetic separation and beyond*. Green Chemistry (Print), v. 16, p. 2906-2933, 2014.

Rossi, L M ; COSTA, N. J. S. ; SILVA, F. P. ; GONCALVES, R. . *Magnetic nanocatalysts: supported metal nanoparticles for catalytic applications*. Nanotechnology Reviews, v. 2, p. 597-614, 2013.

Trabalhos Anteriores:

JACINTO, M. J. ; SILVA, F. P. ; KIYOHARA, P. K. ; LANDERS, R.; ROSSI, L. M. *Catalyst Recovery and Recycling Facilitated by Magnetic Separation: Iridium and Other Metal Nanoparticles*. CHEMCATCHER, v. 4, p. 698-703, 2012.

SILVA, F. P. ; JACINTO, M. J. ; LANDERS, R. ; ROSSI, L. M. . *Selective Allylic oxidation of Cyclohexene by a Magnetically Recoverable Cobalt Oxide Catalyst*. Catalysis Letters, V. 141, 432-437, 2011.

ROSSI, L. M.; VONO, L.L.R. ; SILVA, F. P. ; KIYOHARA, P.K. ; DUARTE, E.L. ; MATOS, J. R. . *A magnetically recoverable scavenger for palladium based on thiol-modified magnetite nanoparticles*. Applied Catalysis. A, General, v. 330, p. 139-144, 2007.

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, p. 379, 2007.