

Atividade de Catalisadores Heterogêneos Bimetálicos com Morfologia “Crown-Jewel”

Pesquisador responsável: Dr. Érico Teixeira Neto – erico.neto@lnnano.cnpem.br

Laboratório Nacional de Nanotecnologia – CNPEM

Introdução

Esse projeto se insere na linha de pesquisa “Morfologia e Morfogênese de Catalisadores Heterogêneos Bimetálicos com Arquiteturas Planejadas”, que obteve apoio da Fapesp (2013/11298-0) e se desenvolve nas instalações do LNNano.

Os catalisadores heterogêneos são usados na produção de um grande número de produtos químicos intermediários e finais para consumo e, portanto a melhora do seu desempenho motiva muita pesquisa científica acadêmica e industrial. A complexidade estrutural da interface onde ocorrem as reações químicas, entre reagentes em fase líquida e a superfície de nanopartículas bimetálicas sólidas suportadas, torna extremamente desafiador o entendimento sobre os fatores que afetam a atividade dos catalisadores.¹

Catalisadores heterogêneos baseados em metais de transição suportados, especialmente Ru, Au, Pt e Pd, além de Rh e Ag, são particularmente ativos para a oxidação aeróbica de álcoois em fase líquida.² A oxidação seletiva de álcoois pode transformá-los nos derivados carbonílicos ou carboxílicos correspondentes, que, em geral, são intermediários atrativos para a química sintética (Figura 1). Uma das etapas mais importantes no processo de oxidação de um álcool é o controle da seletividade da reação, uma vez que uma mistura de produtos é, na maioria dos casos, indesejada.

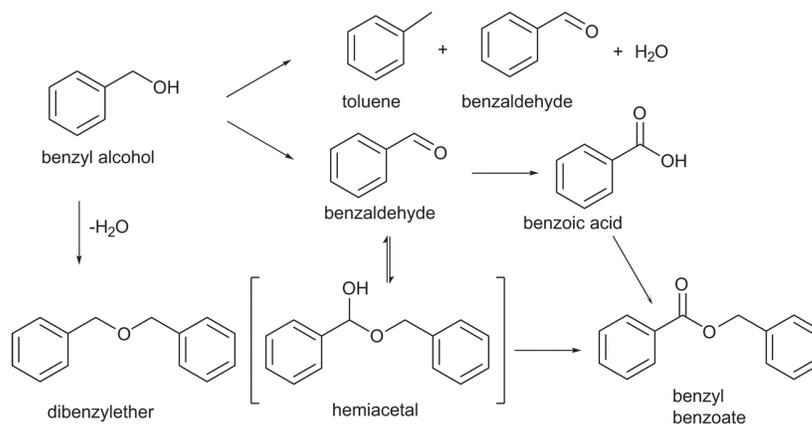


Figura 1 - Principais produtos da oxidação do álcool benzílico.²

A estrutura e a distribuição das fases metálicas das nanopartículas, que vão desde misturas homogêneas até a total segregação das fases metálicas, estão diretamente relacionadas com suas propriedades catalíticas e podem ser controladas pelos processos de preparação do catalisador.³ Os métodos clássicos de impregnação e calcinação dos sais metálicos sobre o suporte têm sido considerados adequados para a obtenção de uma grande variedade de catalisadores bimetálicos suportados. Os catalisadores tipo “crown-jewel” de Pd-Au/TiO₂ tem sido sintetizado em nosso laboratório. Na Figura 2, imagens de elétrons retro-espalhados (BSE) de alta-resolução desse material são mostradas.

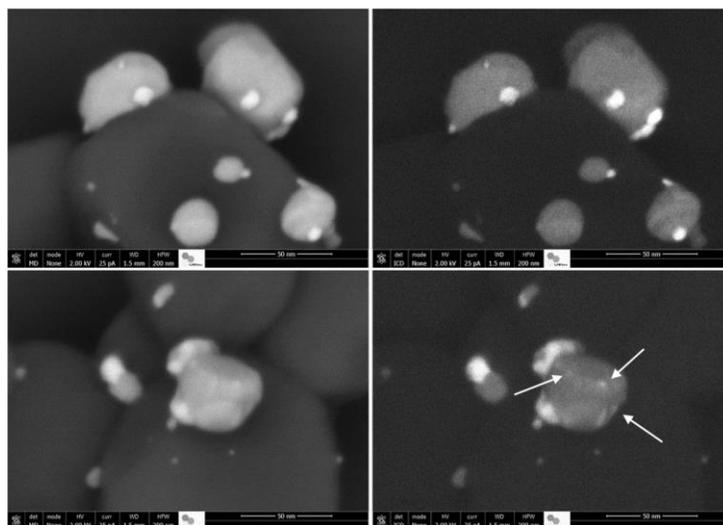


Figura 2 - Imagens de BSE de alta-resolução do catalisador (9/1) Pd-Au/TiO₂. Nas imagens da direita, partículas brilhantes e pequenos domínios de Au (indicados pelas setas) são observados depositados sobre a superfície de partículas acinzentadas de Pd. As barras de escala representam 50 nm.

Pelo desenvolvimento desse projeto, é esperada a obtenção de métodos confiáveis de síntese de partículas bimetálicas suportadas em TiO₂ com a morfologia “crown-jewel” e as seguintes composições: Ag-Au/TiO₂, Ru-Au/TiO₂ e Rh-Au/TiO₂, e a avaliação da atividade catalítica dos materiais na reação de oxidação de álcool benzílico. A morfologia dos materiais obtidos também será investigada em experimentos de Microscopia Eletrônica Analítica (AEM) e de Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X (XPS) realizados em conjunto com outros integrantes do grupo de pesquisa. Um novo patamar no entendimento da correlação entre a morfologia dos materiais catalisadores e seu desempenho será alcançado pela realização dessa linha de pesquisa.

Objetivos

Os objetivos desse projeto são: (1) estabelecer as condições e métodos para obtenção de materiais bimetálicos de Ag-Au/TiO₂, Ru-Au/TiO₂ e Rh-Au/TiO₂ com distribuição tipo “crown-jewel”. E (2) a avaliação do desempenho catalítico de materiais bimetálicos na reação de oxidação do álcool benzílico.

Metodologia

A síntese dos catalisadores será feita em duas etapas; primeiro serão preparados materiais secos, compostos pelos suportes de TiO₂ impregnados com sais dos precursores metálicos de Ag, Ru e Rh (total de 5% em massa sobre anatase) e, numa segunda etapa, esses materiais serão submetidos a substituição galvânica pela adição do sal precursor de Au em uma suspensão das partículas monometálicas suportadas formadas na primeira etapa. As reações de oxidação do álcool benzílico serão realizadas em balões de fundo redondo, com condensador e borbulhamento de O₂. Será usada temperatura de 80-100 °C, usando-se para isso um banho de óleo. Poderão ser retiradas alíquotas em tempos determinados para a avaliação da cinética da reação. Os produtos obtidos serão caracterizados por cromatografia gasosa. Os resultados de catálise serão correlacionados com as demais caracterizações das amostras. Eventualmente, materiais bimetálicos produzidos em outros projetos do grupo também serão investigados. Esses resultados serão disseminados pela apresentação de trabalhos em reuniões científicas e/ou pela publicação de artigos científicos em periódicos indexados.

Bibliografia

- 1 - Meunier, F.C. Bridging the gap between surface science and industrial catalysis. *ACS Nano* **2**, 2441-4 (2008).
- 2 - Albonetti, S.; Mazzoni, R.; Cavani, F. Homogeneous, Heterogeneous and Nanocatalysis. In: *Transition Metal Catalysis in Aerobic Alcohol Oxidation*; Cardona, F.; Parmeggiani, C., Eds.; RSC Publishing; pp. 1–39 (2014).
- 3 - Deepak, F.L., Casillas-Garcia, G., Esparza, R., Barron, H. & Jose-Yacaman, M. New insights into the structure of Pd-Au nanoparticles as revealed by aberration-corrected STEM. *Journal of Crystal Growth* **325**, 60-67 (2011).