UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC BACHARELADO EM QUÍMICA

BIANCA FACETO DIAS

DESENVOLVIMENTO DE NANOCATALISADORES BIMETÁLICOS DE OURO E PALÁDIO SUPORTADOS EM PENEIRA MOLECULAR MESOPOROSA

BIANCA FACETO DIAS

DESENVOLVIMENTO DE NANOCATALISADORES BIMETÁLICOS DE OURO E PALÁDIO SUPORTADOS EM PENEIRA MOLECULAR MESOPOROSA

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Bacharelado em Química, da Universidade Federal do ABC como requisito obrigatório sob a Orientação da Professora Doutora Viviane Viana Silva e Co-orientação da Professora Doutora Ângela Albuquerque Teixeira Neto

RESUMO

O ouro (Au) apresenta incomum atividade catalítica, quando em nanoescala, e um efeito sinergético extremamente interessante em nanopartículas (NPs) bimetálicas, em particular, com paládio (Pd), um metal mais leve e com raio atômico semelhante – diferença de 90,48 g.mol⁻¹ entre as massas atômicas e apenas 3 pm de raio. Neste trabalho, a síntese desses nanocatalisadores utilizou-se dos mesocanais de 6 – 10 nm, aproximadamente, da peneira molecular do mesoporoso Santa Bárbara amorphous -15 (SBA-15), que apresenta alta estabilidade térmica e hidrotérmica, pois estabiliza o crescimento das NPs sem ser necessária a utilização de estabilizantes. O suporte foi sintetizado pela policondensação ácida de Tetraetilortossilicato, utilizando-se o mecanismo de modelagem por cristal líquido. O suporte foi funcionalizado com grupos amina e o precursor metálico foi incorporado por refluxo em solução aquosa. Primeiramente, estudou-se a formação das nanopartículas através de análises termogravimétricas da amostra Au-SBA-15. Foi observado que a decomposição do agente funcionalizante ocorre em um intervalo longo entre 300 °C a 700 °C, e que a formação de NPs inicia-se antes da degradação completa da matéria orgânica. Observa-se por análises de difratometria de Raios X que, a 250 °C, já se iniciou a formação das NPs. Com o acréscimo de Pd, pelo DRX, observou-se a formação de liga. Esta formação foi obervada pelas técnicas de microscopia de transmissão e varredura. As amostras que contém apenas Au apresentam uma coloração avermelhada devido ao efeito de ressonância plasmônica de superfície. Quando se adiciona paládio, a amostra tende a apresentar coloração cinza, e quando há a formação de óxido, um tom amarelado é observado.

Palavras-chave: Ouro; Nanocatalisadores Redox; Peneiras moleculares mesoporosas

ABSTRACT

The gold (Au) presents unusual catalytic activity when at the nanoscale, and an extremely interesting synergistic effect on bimetallic nanoparticles (NPs), in particular, with palladium (Pd), a lighter metal with a similar atomic radius - difference of 90, 48 g.mol-1 between the atomic masses and only 3 pm radius. In this work, the synthesis of these nanocatalysts was used in the mesocannals of approximately 6-10 nm of the molecular sieve SBA-15, which presents high thermal and hydrothermal stability, since these stabilize the growth of the NPs without the need for stabilizers. The support was synthesized by the acid polycondensation of tetraethylorthosilicate, using the liquid crystal modeling mechanism. The support was functionalized with amine groups and the metal precursor was refluxed in aqueous solution. Firstly, the formation of the nanoparticles was studied by thermogravimetric analysis of the Au-SBA-15 sample. It has been observed that decomposition of the functionalizing agent degrades in a long range between 300 ° C to 700 ° C, and that the formation of NPs begins before the complete degradation process of the organic matter. It is observed by analyzes of X-ray diffraction (XRD) that, at 250 °C, NPs began to be formed. With the addition of Pd, by XRD, alloy formation was observed. This formation was evidenced by the microscopies performed. Samples containing only Au show a reddish hue due to the surface plasmon resonance effect. When palladium is added, the sample tends to gray and, when there is oxide formation, a yellowish tint occurs. In this work we can conclude that synergy and the complexity of alloy NPs are extremely interesting, mainly because the promotion of Pd by Au is observed in catalysis.

Keywords: Gold; Redox Nanocatalysts; Mesoporous molecular sieves

SUMÁRIO

1.REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2. MATERIAIS E MÉTODOS	8
2.1. Reagentes	8
2.2. Metodologia	9
3. DISCUSSÃO E RESULTADOS	11
3.1 Análises Termogravimétricas e Espectrofotométricas	11
3.2. Análises Microscópicas	14
4. CONSIDERAÇÕES FINAIS	17
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	18

1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

É conhecido, há muitos anos, que o comprimento de escala de importância em catálise heterogênea é de escala nanométrica ou menor; este é o tamanho do cristal de um metal nobre bem disperso, ou da cavidade ou canal de uma zeólita ou, ainda, o tamanho do ligante de um composto de coordenação ou o centro ativo de uma enzima. Dessa forma, a catálise heterogênea é provavelmente a área mais antiga da nanotecnologia. Diversas propriedades físicas das partículas são modificadas, à medida que seu tamanho vai diminuindo até à escala nanométrica, resultando em mudanças na atividade catalítica. A energia de superfície das nanopartículas, por exemplo, difere da energia do material mássico. De modo simplificado, pode-se considerar que a energia de superfície corresponde ao número de ligações dos átomos superfíciais que foram rompidas, relativamente ao sólido.²

A forma das partículas também é afetada à medida que ela vai atingindo o tamanho nanométrico; por exemplo, um cristal com estrutura cúbica de corpo centrado apresenta a forma de um octaedro truncado, exibindo faces hexagonal (111) e quadrada (100), que são os planos de energia de superfície mais baixas. Entretanto, partículas com 2 a 3 nm possuem energia de superfície mais elevadas e a fração de átomos nas extremidades aumenta. Considerando um modelo simples, Marks (1985) mostrou que a face (100) desaparece em partículas de pequeno tamanho e a forma de equilíbrio de uma partícula com estrutura cúbica de face centrada se torna um octaedro.^{3,4}

Outra propriedade física que depende fortemente do tamanho é o ponto de fusão. É conhecido que o ponto de fusão de um cristal decresce com o inverso do seu raio. Esse fenômeno é devido ao aumento da fração de átomos na superfície. A estrutura de bandas eletrônicas também é alterada à medida que o tamanho da partícula se aproxima do tamanho nanométrico. As partículas metálicas maiores que cem átomos apresentam a banda eletrônica esperada do sólido; entretanto, quando a proporção de átomos da superfície se torna não desprezível aparecem muitas diferenças na estrutura de bandas; a largura da banda de valência é diminuída e seu centro de gravidade é deslocado em direção ao nível de Fermi. Essa evolução é uma consequência da redução do número de coordenação, que é equivalente a um aumento na localização dos elétrons de valência. Isto se torna mais dramático quando se considera a densidade local de estados nos sítios de baixa coordenação, tais como os átomos nos vértices e arestas. O exemplo mais marcante da diferença de se trabalhar com um

material em nanoescala é apresentado pelo ouro, que é o metal mais nobre e, portanto, o menos reativo. Em tamanho nanométrico, entretanto, os átomos de ouro se transformam em catalisadores ativos em muitas reações. Além de muito reativo, quando em nanoescala, o ouro mostrou-se promissor devido a sua alta seletividade para certas reações. ⁷ A oxidação seletiva de alcoóis pode transformar-los em derivados carbonílicos ou carboxílicos correspondentes, que, em geral, são intermediários atrativos para a química sintética. 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.

A gama de aplicações de catalisadores de ouro suportados para oxidação de alcoóis em condições brandas não é muito ampla. O grande desafio na catálise com ouro é que dependendo da natureza ácida do suporte e do substrato, soluções alcalinas são necessárias para se obter boas conversões .8 Mitsudome et al. (2009) mostraram que partículas de ouro, quando não suportadas em materias básico, como hidrotalcita, têm um pobre desempenho catalítico em reações de oxidação seletiva.9 Shang et al. indicaram em seu artigo que, apesar de não ser muito esclarecido ainda, o mecanismo da oxidação seletiva de um álcool, conhecido como mecanismo de Langmuir-Hinshelwood, ocorre, resumidamente, em quatro etapas: (I) a adsorção dos reagentes (álcool, O₂), (II) e (III) a quebras das ligações α-C---H e as hidroxilas (OH) do álcool e finalmente (IV) a remoção do H pelo O₂ ou seus derivados (possivelmente O atômico), onde mostraram que a adição do meio básico é necessário para que ocorra as etapas (II) e (III) do mecanismo. Essa observação foi feita baseada no fato de que os nanocatalisadores de ouro mostram-se equivalentemente ativos na oxidação do CO, tanto com ou sem a presença do meio alcalino, pois esta reação só depende das etapas (I) e (IV).¹⁰

Há estudos que indicam que materiais bimetálicos podem ter um efeito sinergético extremamente positivo, não necessitando, assim, do uso do meio básico. Especificamente, Enache et al. (2006) e Dimitratos et al. (2006) observaram que ambos catalisadores bimetálicos de ouro e paládio apresentam uma melhora na atividade catalítica e na seletividade do produtos desejados das oxidações de alcoóis em atmosfera de O₂, presumivelmente devido às interações sinérgicas eletrônicas entre os átomos individuais de Au e Pd. Dimitratos et al. (2006) demonstraram também que catalisadores bimetálicos de Au-Pd para oxidação de polióis (sorbitol e glicerol) na fase líquida sob condições suaves (< 60 °C e < 4 atm) não só têm melhor atividade catalítica e seletividade, mas também têm maior resistência ao envenenamento do catalisador por O₂ ou por produtos da reação. ¹³ As propriedades físicas e químicas de partículas bimetálicas geralmente são diferentes daquelas

dos sistemas monometálicos, e elas variam significativamente em função da composição e tamanho de partícula. As propriedades melhoradas de catalisadores bimetálicos são geralmente atribuídas à sinergia nas ligas, embora outros fatores relacionados com os efeitos do tamanho das partículas e efeitos na matriz sejam sugeridos. ¹⁴

Entretanto, a utilização direta destas nanopartículas é normalmente dificultada pela sua alta energia superficial, que faz com que elas se aglomerem devido às forças de van der Waals. Para evitar esta aglomeração, o metal ativo pode ser depositado em algum suporte, de tal maneira que esta locomoção não ocorra. Em 1998, uma família de materiais a base de sílica com mesoporos altamente ordenados foi sintetizada pelo mecanismo de cristal líquido moldante (*liquid-crystal templating mechanism*), em que se utiliza um agente direcionador (tensoativo) de estrutura orgânica, em um meio de acidez média, onde ocorre uma reação eletrofílica, e a velocidade da condensação será maior que a da hidrólise, levando à formação de cadeias mais longas e menos ramificadas no início do processo, pelo uso de copolímeros tri-blocos não iônicos comercialmente disponíveis (EO_nPO_mEO_n, onde n e m são os números de monômeros) com extensos blocos de óxidos de polietileno (EO)_n e óxidos de polipropileno (PO_m). Uma extensa variedade de materiais denominados SBA's (*Santa Barbara Amorphous*) foram reportados na literatura, entre eles SBA-1 (cúbico), SBA-14 (lamelar), SBA-15 (2D-hexagonal). Os materiais do tipo SBA também apresentam interação de natureza eletrostática ente tensoativo e a espécie inorgânica.

A sílica mesoporosa ordenada SBA-15 atrai o interesse de muitos pesquisadores, como resultado de seus inúmeros recursos. O diâmetro de seus poros (50 e 300 Å) e a espessura da sua parede dá ao material uma maior estabilidade hidrotérmica em comparação com a família M41S. Essas características os tornam candidatos adequados para muitas aplicações, tais como catálise, imobilização de biomoléculas, cromatografía suportada, adsorção e sensores de gás de semicondutores. Atualmente, a SBA-15 é a estrutura SBA mais intensamente estudada. No entanto, para a dispersão das partículas dentro dos poros, é necessária a funcionalização da peneira mesoporosa como grupos amina. Na Figura 1 é mostrada uma funcionalização típica, onde, no caso deste trabalho, foi realizada com 3-aminopropiltrietoxisilano (APTES).

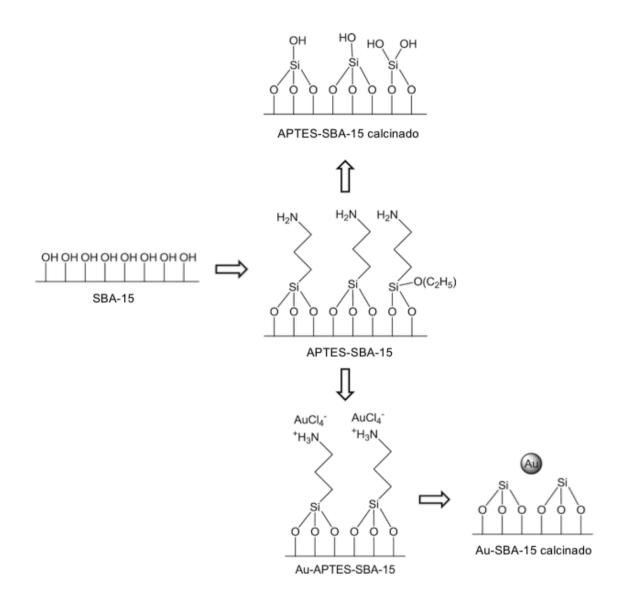


Figura 1. Estruturas propostas para os passos da funcionalização e calcinação na síntese de Au-SBA-15. 16

Em projetos anteriores, os mesmos pesquisadores deste trabalho concluíram que catalisadores bimetálicos de ouro e paládio suportados apresentavam elevada sinergia, visto que o ouro atua como promotor da atividade catalítica do paládio nas reações modelos com 4-nitrofenol. Sendo assim, este trabalho teve como objetivo a caracterização da atividade catalítica do nanocatalisadores suportados em SBA-15 numa reação modelo de oxidação seletiva de alcoóis, além de sua caracterização. Também foi objetivo determinar a evolução da autorredução das nanopartículas durante a calcinação através de análises termogravimétricas e de difração de raios X.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Reagentes

Os reagentes utilizados neste trabalho estão descritos na Tabela 1, com suas respectivas siglas.

Tabela 1. Reagentes utilizados neste projeto.

Reagentes	Fórmula	Teor	Marca	Nome oficial
P123	HO(CH ₂ CH ₂ O) ₂₀ (CH ₂ CH (CH ₃)O) ₇₀ (CH ₂ CH ₂ O) ₂₀ H		Sigma- Aldrich®	Poli-(oxido etileno)- poli-(oxido propileno)-poli- (oxido etileno)
НСІ		36%	Sigma- Aldrich®	Ácido clorídrico
TEOS	Si(OC ₂ H ₅) ₄	99,9%	Sigma- Aldrich®	Tetraetilortossilicato
APTES	H ₂ N(CH ₂) ₃ Si(OC ₂ H ₅) ₃	98%	Sigma- Aldrich®	3-aminopropil trietoxisilano
HAuCl4		30%	Sigma- Aldrich®	Ácido tetracloroáurico
PdCl ₂		5%	Sigma- Aldrich®	Cloreto de paládio
Álcool Benzílico	C ₆ H ₅ CH ₂ OH	99,9%	Sigma- Aldrich®	Álcool Benzílico

2.2. Metodologia

As etapas da metodologia estão sucitamente descritas abaixo.

2.2.1. Síntese e Funcionalização do SBA-15 17, 18

Seguindo a metodologia de Dongyuan Zhao et al. (1998), à 35°C, uma solução de 4,08 g de P123 e 30 mL de água destilada foi agitada até total dissolução do tensoativo por 30h. Em seguida, foi adicionado 120 mL de HCl (2 mol.L⁻¹) e mantido sob agitação por mais 1h. Acrescentou-se 9,1 mL de TEOS e conservou-se o sistema sob agitação a 35° C por mais 24h. Ao fim desse período, a solução foi colocada em uma autoclave e levada à estufa a 100°C por mais 24h. Depois, foi feita a lavagem com 2 L de água deionizada e a secagem na estufa a 40°C. Finalmente, o material foi calcinado para remoção do tensoativo. As calcinações foram realizadas a 500°C por 12h sob ar atmosférico, com velocidade de aquecimento de 1°C/min. Para a funcionalização, foi seguido o procedimento descrito por Li et al., onde 1 g de SBA-15 (calc.) foi adicionado a uma solução de 3,97 mL APTES e 29,60 mL de tolueno, sob refluxo a 80°C e agitação durante 6h. Em seguida, a amostra foi lavada com 100 mL de álcool absoluto e seca a 40°C na estufa. O material funcionalizado foi denominado APTES-SBA-15.

2.2.2. Preparação das Nanopartículas 19

À 1g da amostra APTES-SBA-15 foi adicionada uma solução aquosa de 1 mmol.L⁻¹ de HAuCl₄ ou PdCl₂ aquoso à 25 °C. Em seguida, levada ao aquecimento a 80°C sob refluxo por 5h, lavada com água deionizada e seca a 40 °C na estufa. Para a incorporação bimetálica foi utilizado o mesmo procedimento, com uma solução 1 mmol.L⁻¹. A diferença é que esta concentração foi referente a todo precursor, constituído pela solução de HAuCl₄ e PdCl₂. Os materiais foram denominados de acordo com suas proporções molares, Au_xPd_y-APTES-SBA-15.

2.2.3. Oxidação Seletiva do Álcool Benzílico 19

Em um reator miniclave (*BuchiGlas*®) foi adicionado 1 mL de álcool benzílico e 50 mg de catalisador. O reator foi levado ao banho a 100°C e conectado à saída de gás. O gás oxigênio foi aberto e a pressão ajustada a 6 bar. Em seguida, fechou-se a válvula do reator e desconectou o gás oxigênio. Este sistema foi mantido por 24 h, para que ocorresse a reação.

2.2.4. Caracterização dos nanocatalisadores.

A caracterização físico-química dos nanocatalizadores foi realizada utilizando as técnicas abaixo.

- a) Difração de Raios-X (DRX) foi realizada utilizando-se um difratômetro *Bruker*®, modelo D8 Focus, da Central Multiusuário da UFABC (Cu Ka, 40 kV, 40 mA).
- **b)** Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi realizada em um microscópio *FEI*® *JEOL*® JMS-6701F no Laboratório Nacional de Luz Sincroton (LNLS), em Campinas, com colaboração com o Prof. Dr. Érico Teixeira Neto (IQ-USP).
- c) Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) foi realizada em um microscópio *JEOL*® JEM 2100 operando em 200kV, do Laboratório Nacional de Luz Sincroton (LNLS), em Campinas, com colaboração com o Prof. Dr. Érico Teixeira Neto (IQ-USP).
- **d) Análises Termogravimétricas** (**TG e DTG**) foram realizadas em um equipamento *Netzsch*®, STA 409 PC/PG, com velocidade de 10 °C/min.
- e) Análise elementar (CHN) forma avaliadas em um analisador *Perkin Elmer* ®, modelo 2400, ambos da Central Analítica do IQ-USP para determinar as concentrações de carbono, nitrogênio e hidrogênio presentes.
- f) Cromatografia Gasosa foi realizada em um cromatógrafo Shimadzu® GC-2010 com detector de ionização em chama (FID) equipado com uma coluna capilar Rtx-Wax de 30 metros. As condições operacionais foram otimizadas para a separação dos produtos da reação de oxidação do álcool benzílico obtendo-se os seguintes parâmetros: temperatura inicial de 60 °C constante por 2 minutos, temperatura final de 200 °C, taxa de aquecimento de 20 °C min-1 e fluxo de gás (hélio) de 2,48 mL min-1, realizadas pelo mestre Tiago Artur da Silva, no Laboratório de Nanomateriais e Catálise da Prof. Dra. Liane Marcia Rossi (IQ-USP).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados de caracterização são apresentados e discutidos nos ítens abaixo.

3.1 Análises Termogravimétricas e Espectrofotométricas

O processo de degradação do agente funcionalizador (APTES) no suporte foi avaliado a partir dos resultados de análise térmica TG- DTG apresentados nas Figura 2 e 3. A Figura 2a revela a ocorrência de perda de massa do suporte funcionalizado (curva APTES-SBA-15) e do suporte funcionalizado já incorporado com os ânions do precursor metálico AuCl₄- (curva Au-APTES-SBA-15). A degradação da matéria orgânica (Figura 2a) ocorre mais facilmente quando não há a interação com o ânion metálico, pois ela se inicia em temperaturas menores na amostra que apresenta apenas o agente funcionalizante. Além disso, também se nota que a percentagem perdida de matéria orgânica é duas vezes maior em relação ao material apenas funcionalizado, quando comparado com o incorporado com Au.

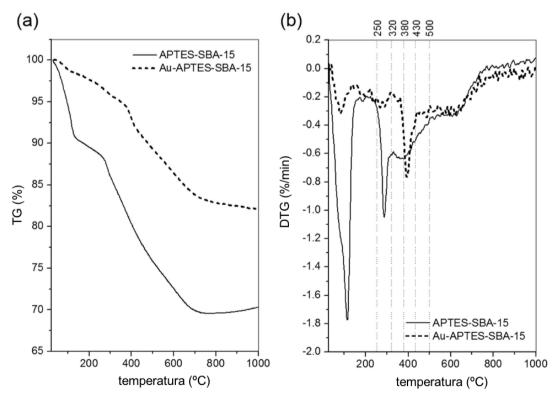


Figura 2. Resultados de perda de massa para o SBA-15 funcionalizado antes e depois da incorporação dos ânions metálicos (a) e resultados do DTG para o SBA-15 funcionalizado antes e depois da incorporação dos ânions metálicos, com as temperaturas descritas (b).¹⁶

Na Figura 2b estão apresentadas as curvas DTG correspondentes à variação relativa à perda de massa para as duas amostras investigadas. Cinco temperaturas foram selecionadas para simular a degradação na mufla e serem posteriormente analisadas por Difração de Raios X. Para isto, as amostras foram calcinadas com uma rampa de aquecimento à taxa de 10 °C min⁻¹ até a temperatura escolhida.

A Tabela 2 apresenta os resultados para a análise de CHN de amostras das três etapas presentes no processo de funcionalização e incorporação das nanopartículas. Nota-se que há uma perda de cerca de 40% de carbono, nitrogênio e hidrogênio. Esta perda pode ter ocorrido durante o processo de incorporação, em que um meio levemente ácido é necessário e lavagens repetidas são feitas. Na amostra calcinada (Au-SBA-15), por sua vez, nota-se ainda a presença de matéria orgânica residual. Infere-se que isto possa ter ocorrido em virtude do crescimento das nanopartículas que pode ter se iniciado antes da completa degradação dos compostos. Estas partículas podem ter agido como uma barreira física para tal degradação, além do fato de que a própria SBA-15 é tridimensional.

Tabela 2. Resultados de CHN para a amostra funcionalizada (APTES- SBA-15), funcionalizada e incorporada (Au-APTES-SBA-15) e calcinada após a incorporação (Au-SBA-15).

	APTES- SBA-15	Au-APTES-SBA-15	Au-SBA-15
CARBONO (%)*	15,19	8,84	0,355
HIDROGÊNIO (%)*	4,14	3,21	1,525
NITROGÊNIO (%)*	5,05	3,01	0,125

*em massa

A partir da análise dos difratogramas de raios-X (Figura 3) é possível observar um pico centrado a 38,2° referente aos planos (111) da estrutura cúbica do ouro que, por sua vez, não aparece no difratograma da amostra calcinada até 250 °C. Este comportamento pode estar associado à coloração rosada (Figura 3) observada na amostra que pode ser um indicativo da presença de nanopartículas.²¹

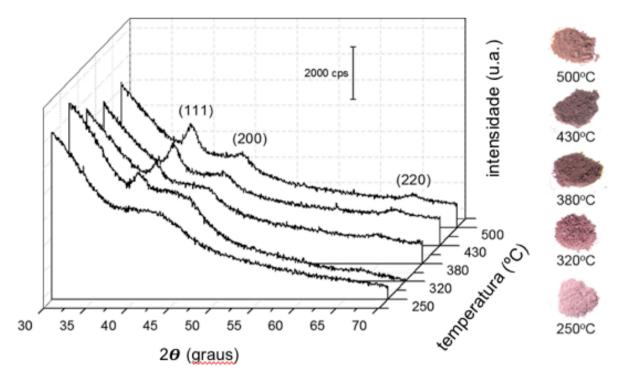


Figura 3. Difratogramas de Raios X das amostras de SBA-15/Au calcinadas até temperaturas diferentes e fotografías dos materiais após os processos de calcinação com as mesmas temperaturas.¹⁶

Os espectros de massa de emissão (Figura 4) referentes ao processo de calcinação das amostras APTES-SBA-15 e Au-APTES-SBA-15 revelam a presença de fragmentos em M / Z = 18 e em M / Z = 44. A presença de fragmento em M / Z = 18 pode está associada principalmente à perda de água adsorvida ou à degradação material orgânico (Figura 4a), enquanto que a perda em M / Z = 44 pode ser atribuída ao CO₂ (Figura 4b). Não pode ser descartada a possibilidade de que em M / Z = 18 íons NH₄⁺ também possam ter sido tmabém produzidos a partir de grupos -NH₂ ou -NH₃⁺. Observa-se que o APTES não foi degradado por completo já que o tom mais escuro encontrado nas amostras calcinadas em temperaturas menores (Figura 3) pode estar associado à presença de matéria orgânica carbonizada. Este comportamento pode ser explicado com base nos espectros de massa da degradação da amostra de Au-APTES-SBA-15 (Figura 4), em que se observa que a degradação dos compostos de carbono não é instantânea, havendo a liberação de CO₂ até por volta de 700 °C.

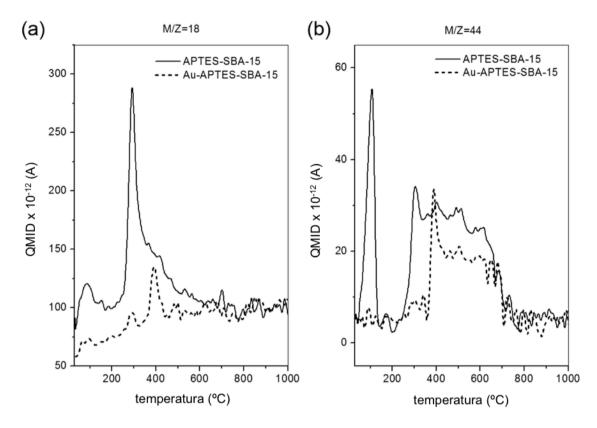


Figura 4. Espectros de massa de emissão durante o processo de calcinação das amostras APTES-SBA-15 e Au-APTES-SBA-15.¹⁶

3.2. Análises Microscópicas

Análise das micrografías obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (Figura 5) e de varredura (Figura 6) indica que o material apresentou-se heterogêneo uma vez que em uma mesma região, foi observada a coexistência de amostras de SBA-15 incorporada com o metal (Au-SBA-15) e de SBA-15 pura que apresenta forma hexagonal (Figura 5).

As NPs observadas na Figura 5a apresentam-se dispersas em toda a extensão dos canais do material mesoporoso. Entretanto, é possível que em regiões mais internas e centrais nos canais elas não consigam ser acessadas durante a reação de catálise, tendo em vista a existencia de partículas maiores na área externa da peneira mesoporosa (Figura 6). Esta heterogenidade de tamanho pode estar relacionada ao comportamento e atividade catalítica desses materiais.

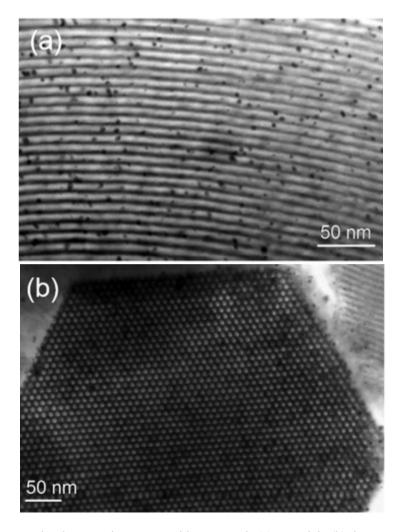


Figura 5. Microscopias de transmissão no sentido aos canais (a) e paralelo (b) da amostra Au-SBA-15.16

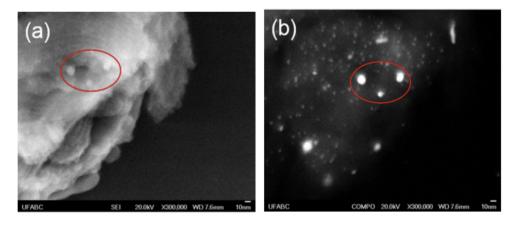


Figura 6. Microscopias de varredura da amostra Au-SBA-15 no modo secundário de elétrons (a) e o modo por composição (b). ¹⁶

3.5. Análise da Atividade Catalítica

A Tabela 3 apresenta os resultados de oxidação de álcool benzílico para as amostras monometálicas (Au/SBA-15 e Pd/SBA-15) e as bimetálicas (Au $_{0.17}$ Pd $_{0.83}$ /SBA-15 e Au $_{0.85}$ Pd $_{0.15}$ /SBA-15). Estes resultados indicam que os materiais bimetálicos apresentaram melhor índice de conversão do que os materiais monometálicos com previsto pela literatua. 20

Tabela 3. Conversão e Seletividade de quatro catalisadores sintetizados para a Oxidação do Álcool Benzílico

AMOSTRA	CONVERSÃO (%)	SELETIVIDADE (%)		
		Aldeído	Ácido	Éster
AU/SBA-15	42,2	33,8	66,2	
PD/SBA-15	19,3	13,4	86,6	
AU _{0.17} PD _{0.83} /SBA-15	78,9	23,0	71,4	5,6
AU _{0.85} PD _{0.15} /SBA-15	79,9	37,7	55,5	7,1

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho foram sintetizadas amostras de catalisadores bimetálicos de ouro e paládio suportados na peneira mesoporosa SBA-15.

Resultados de análise térmica TG-DTG indicaram que a interação do precursor metálico com o agente funcionalizante pode interferir nas temperaturas do processo de decomposição. Os difratogramas de raios-X sugeriram a possibilidade da formação de nanopartículas à temperatura de 250 °C com base na coloração apresentada pelas amostras analisadas.

Micrografias de MEV e MET indicaram que pode ter ocorrido a incorporação metálica de maneira heterogênea na peneria de SBA-15 em viturde do tamanho heterogêneo das nanopartículas dispersadas em toda a estrutura do suporte mesoporoso.

Reações de oxidação das amostras mono- e bimetálica pelo álcool benzílico revelaram a possibilidade de formação de ligas bimetálicas com elevada sinergia eletrônica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1. LOSEY, M. W.; SCHMIDT, M. A.; JENSEN, K. E. Microfabricated Multiphase Packed-Bed Reactors: Characterization of Mass and Reactions. *Ind. Eng. Chem. Res.* Cambridge, MT, v. 40, p. 2555-2562. 2001.
- 2. ZHAO, Q. Q.; BOXMAN, A.; CHOWDHRY, U.; Nanotechnology in the Chemical Industry Opportunities and Challenges. *J. Nanoparticle Res.* Wilmington, v. 5, p. 567-572, 2003
- 3. MARKS, L. D.; Particle Size Effects On Wulff Constructions. Surf. Sci. Arizona. v. 150. p. 358-366. 1985.
- 4. MOTTET, C.; TRÉGLIA, G.; LEGRAND, B.; New magic numbers in metallic clusters: an unexpected metal dependence. *Surf. Sci.* Marseille. v. 383, p. L719-L727, 1997.
- 5. MARKS, L. D.; Surface Structure and Energetics of Multiply Twinned Particles. *Philos. Mag. A*, Cambridge, EN. v. 49, p. 81-93, 1984.
- 6. FERREIRA, H. S.; RANGEL, M. C.; NANOTECHNOLOGY: General Aspects and Potential Applications in Catalysis. *Quím. Nova.*, São Paulo, v. 32, n. 7, p. 1860-1870, 2009.
- 7. CHENG, J. C.; OLSEN, M. G.; FOX, R. O;. A microscale multi-inlet vortex nanoprecipitation reactor: Turbulence measurement and simulation. *Appl. Phys. Lett.* Arnes. v. 94, p. 204104, 2009
- 8. OLIVEIRA, R. L.; KIYOHARA, P. K.; ROSSI, L. M.; Clean preparation of methyl esters in one-step oxidative esterification of primary alcohols catalyzed. *Green Chem.* São Paulo. v. 11, p. 1366-1375, 2009.
- 9. MITSUDOME, T. et al; Efficient Aerobic Oxidation of Alcohols using a Hydrotalcite-Supported Gold Nanoparticle Catalyst. *Adv. Synth. Catal.*, v. 351, p. 1890-1900, 2009.
- 10. SHANG, C.; LIU, Z.-P.; Origin and Activity of Gold Nanoparticles as Aerobic Oxidation Catalysts in Aqueous Solution. *J. Am. Chem. Soc.* Shanghai. v. 133, p. 9938-9947. 2011.
- 11. ENACHE, D.I. ET AL. Solvent-free oxidation of primary alcohols to aldehydes using Au-Pd/TiO2 catalysts. *Science*. v. 311. n. 362. p. 5759-5765. 2006.
- 12. DIMITRATOS, N. et al.; Pd and Pt catalysts modified by alloying with Au in the selective oxidation of alcohols. *J. Catal.*, Milano. v. 244, p. 113-121, 2006.
- 13. DIMITRATOS, N. et al. Liquid Phase Oxidation of Glycerol Using a Single Phase (Au–Pd) Alloy Supported on Activated Carbon. *Catal. Lett.* Liverpool. v. 99, n. 3-4. p. 181-190, 2006.
- 14. GUCZI, L.; LU, G.; ZSOLDOS, Z.; Bimetallic catalysts. Catal. Today., Budapest. v. 17. p. 459-468, 1993.
- 15. ROSS, J.R.H. Heterogeneuos Cataysis. Elsevier: Oxford. 2012.
- 16. FACETO, B. et al. On The Formation And Accessibility of Gold Nanoparticles Confined in SBA-15 Mesoporous Molecular Sieve. *Microporous and Mesoporous Materials*. Santo André. v. 210. p. 86-93. 2015.
- 17. ZHAO, D. et al. Nonionic Triblock And Star Diblock Copolymer And Oligomeric Surfactant Syntheses of Mesoporous Silica Structures. *J. Am. Chem. Soc.*, Santa Barbara. v. 120, p. 6024-6036, 1998.
- 18. LI, L. et al. Cyclohexane oxidation over size-uniform Au nanoparticles (SBA-15 hosted) in a continuously stirred tank reactor under mild conditions. *Catal. Lett.* Nanjing. v. 129, p. 303-311, 2009.
- 19. OLIVEIRA, R. L.; KIYOHARA, P. K.; ROSSI, L. M.; High performance magnetic separation of gold nanoparticles for catalytic oxidation of alcohols. *Green Chem.* São Paulo. v. 12. p. 144-150, 2010.
- 20. BORCHET, H. et al. Determination of nanocrystal sizes: a comparison of TEM, SAXS, and XRD studies of highly monodisperse CoPt3 particles. *Langmuir*. Paris. v. 21, p. 1931-1940, 2005.
- 21. YANG, X. et al. An effective Pd-promoted gold catalyst supported on mesoporous silica particles for the oxidation of benzyl alcohol. *Catal. B: Env.* v. 140, p. 419-425, 2013.