

SÍNTESE DE CATALISADOR PD/SIO₂ E PD/C POR MÉTODO DE IRRADIAÇÃO MICRO-ONDAS

L. S. Sant'Anna, E. Franceschi, S. Egues, M.L. Santos, C. Dariva, G.R. Borges
Universidade Tiradentes – Instituto de Tecnologia e Pesquisa/ Núcleo de Estudos em Sistemas Coloidais.
Avenida Murilo Dantas, 300 – Farolândia. Prédio ITP/NUESC, CEP 49032-490 – Aracaju/SE
E-mail para contato: leonardo-se@hotmail.com

RESUMO – A síntese de materiais nanoparticulados vem sendo desenvolvida ao passar dos anos, com o intuito de propor novas rotas ou rotas mais eficientes no processo. A aplicação de irradiação micro-ondas aplicada neste trabalho possibilitou mostrar que catalisadores de metal podem ser gerados em um rápido tempo de reação comparada com as técnicas convencionais de agitação mecânica. Foram sintetizados catalisadores utilizando Acetato de Paládio (OAC)₂ suportado em carvão e em sílica comerciais. O solvente utilizado para o preparo foi 40 ml de etanol, a uma temperatura de 100 °C e 300 w de potência. O tempo de síntese foi de 2 e 5 minutos. O material sintetizado foi calcinado e caracterizado por ICP, DRX, TEM E BET o teor metálico obtido variou entre 1,1 e 4,1 % de metal no suporte. O tamanho de partículas ficou entre 7 e 9 nm. As áreas superficiais dos suportes tiveram uma redução em sua superfície devido à impregnação do metal.

Palavras-chave: catalisador, micro-ondas, paládio, impregnação.

INTRODUÇÃO

A aplicação do método de aquecimento por microndas tem uma série de aplicações na química desde os anos de 1986, mas recentemente muitos avanços foram demonstrados ao utilizar a radiação micro-ondas no auxílio à síntese de nanopartículas metálicas com distribuição de tamanhos variados. Atualmente a irradiação por micro-ondas têm de fato uma maior aplicação no preparo de catalisadores sólidos altamente ativos, pois, a técnica proporciona um aquecimento direto no núcleo do substrato, rápida transferência de energia e uniformidade no tamanho de partículas metálicas e sua distribuição no suporte¹.

Catalisador

A denominação de catalisador é descrita como uma substância não participante de ruma reação química, ele diminui a energia de ativação proporcionando um aumento na velocidade reacional. Esse processo não modifica a composição química do material ou dos produtos que forem gerados. São duas as classes que dividem os catalisadores:

catalisadores heterogêneos e homogêneos. Os catalisadores heterogêneos são os mais abordados em processos de reações químicas, por ter uma fácil remoção no final do processo em relação aos catalisadores homogêneos. Um sistema aplicando catalisadores homogêneos demonstra inconvenientes por ser difícil de separar o catalisador do solvente orgânico no final da reação².

Para um melhor desempenho dos catalisadores heterogêneos, propriedade como estrutura porosidade e área específica o torna dependente. A grande expansão de trabalhos envolvendo síntese e caracterização de nanopartículas metálicas se deve as propriedades específicas que esse material possui principalmente propriedades químicas ligadas ao tamanho de partículas reduzido³.

Muitas sínteses químicas são realizadas utilizando nanopartículas metálicas a base de paládio, platina, prata ou ouro. Algumas das vantagens da catálise é a redução de gases no meio ambiente e melhorar a produtividades de diversos produtos em diferentes processos químicos. Diferentes métodos foram desenvolvidos para sintetizar nanopartículas metálicas, seja evaporação do gás ou redução do sal metálico por exemplos⁴. O preparo de catalisadores metálicos baseia-se em mecanismos de troca iônica ou impregnação de um sal metálico em solução na superfície de um suporte com alta capacidade de adsorção.

Micro-ondas

Técnica relativamente nova, o aquecimento por irradiação micro-ondas baseia-se na interação do dipolo permanente da molécula com a irradiação eletromagnética de alta frequência. Desde os anos de 1986 a aplicação de aquecimento por micro-ondas vem avançando com e demonstrando excelentes resultados na síntese de nanopartículas metálicas com tamanho e distribuição de partículas variados. A grande vantagem na utilização dessa técnica é o aquecimento emitido diretamente na substância, o que conduz a um curto tempo de reação, cristalização, melhorando a seletividade como também economia de energia³.

O mecanismo de irradiação das micro-ondas em um determinado material pode ser observado na Figura 1. É emitida uma irradiação em um material criando uma ligeira modificação no seu campo elétrico, desta maneira, o dipolo reage alinhando-se ao campo elétrico com o objetivo de gerar calor. O calor gerado é distribuído em todo o material de forma uniforme³.

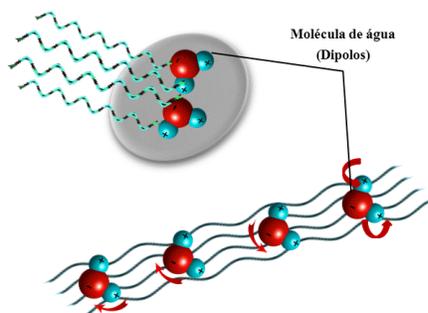


Figura 1 - Mecanismo de irradiação por micro-ondas.
Adaptado⁵.

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Material

Acetado de paládio ($\text{Pd}(\text{OAc})_2$) foi utilizado como precursor metálico no preparo dos catalisadores. Sílica e carvão foram os suportes comerciais (Sigma-Aldrich) utilizado na etapa de impregnação do metal e síntese do catalisador. Como solvente foi utilizado etanol (Sigma-Aldrich) e para lavagem dos catalisadores no final do processo foi utilizado Acetona (Sigma-Aldrich) e éter (Sync). Todos os padrões e solventes utilizados apresentaram alto grau de pureza.

Preparação do catalisador de paládio por micro-ondas

O preparo dos catalisadores metálicos foi realizada em um micro-ondas CEM-Discover com controle de temperatura, potência e tempo. Composto por um único modo e operado em uma faixa de potência entre 0 e 300 W, sua temperatura chega aos 150 °C. O reator de quartzo é inserido em sua cavidade na qual é emitida a irradiação como também o resfriamento da amostra no final. A fixação das variáveis do processo pode ser monitorada por um software. A agitação é realizada por um agitador magnético inserido no reator. O equipamento possui trava de segurança impedindo assim que as condições ultrapassem o seu limite.

Na síntese do catalisador de paládio foi utilizado o precursor metálico Acetado de Paládio, etanol como solvente e sílica como o suporte. A uma temperatura de 100 °C e 300 W a mistura foi inserida no reator e agitada. A reação ocorreu por 5 minutos. Posteriormente utilizando as mesmas condições, foi realizada uma síntese de catalisador utilizando acetado de paládio, etanol e carvão como suporte.

A Tabela 1 apresenta as condições de síntese desses catalisadores preparados pelo método de micro-ondas.

Tabela 1 – Condições de síntese de preparo do catalisador suportado preparado por processo de irradiação por micro-ondas.

Amostra	Pd (OAc) ₂ (mg)	Solvente (ml)	Suporte (g)		Temperatura e tempo	Potência (W)
			SiO ₂	Carvão		
1	0,1046	40ml	1,03	--	100 °C por 5 min	300
2	0,0420	EtOH	--	1,05		

Caracterização dos catalisadores

Através do modelo BET aplicado no equipamento NOVA 1200e Quantachrome, a área superficial do material foi mensurada. O pré-tratamento das amostras passaram por um aquecimento de 300 °C por 5 horas e 200 °C por 2 horas para a amostra Pd/C e Pd/SiO₂ respectivamente⁶. Para Pd/C a isoterma de fisissorção por N₂ foi coletada a -77K sobre 0,07 g de amostra. Para a amostra de Pd/SiO₂ a isoterma de fisissorção por N₂ foi coletada a 77K sobre 0,20 g de amostra.

Utilizando a Espectroscopia de Plasma Indutivamente Acoplado (ICPOES) foi possível identificar o teor metálico presente dos catalisadores. A difração de raio-X foi realizada usando um XDR-6000 Shimadzu com radiação CuK α . Operando a 40 mA e 40 KV^{7,8}, com range de 10 ° até 80 °⁹ na faixa de 2 θ ^{10,11}.

A morfologia e tamanho de partículas dos catalisadores foram observadas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM). Para verificar a temperatura de degradação do material e posteriormente a temperatura de calcinação, foi feita uma análise térmica (TGA) na presença de hidrogênio como gás redutor em uma temperatura até 600 °C, com rampa de aquecimento a 10 °C/min e fluxo de gás em 5 ml/min.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Através do método BET foi possível identificar a área superficial das amostras Pd/C e Pd/SiO₂ com 369 m²/g e 680 m²/g, respectivamente. A área superficial do suporte SiO₂ e do Carvão comerciais realizada pelo método BET mostrou como resposta uma área de 470 m²/g e 690 m²/g como observado na Tabela 2.

Tabela 2 – Resultado da análise química do teor metálico, área superficial e tamanho da partícula metálica.

Amostras	Pd(%)	Tamanho de partícula (nm)	BET(m ² /g)
Sílica	--	--	470
Carvão	--	--	690
Pd/SiO ₂	4,1	24	369
Pd/C	1,8	8,9	680

É perceptível uma ligeira diminuição na área da superfície da sílica e do carvão impregnados por metal afirmando a existência de nanopartículas de paládio (0) sobre a superfície do suporte. As Figuras 2 apresenta a isoterma de adsorção do catalisador de paládio suportado em sílica e em carvão.

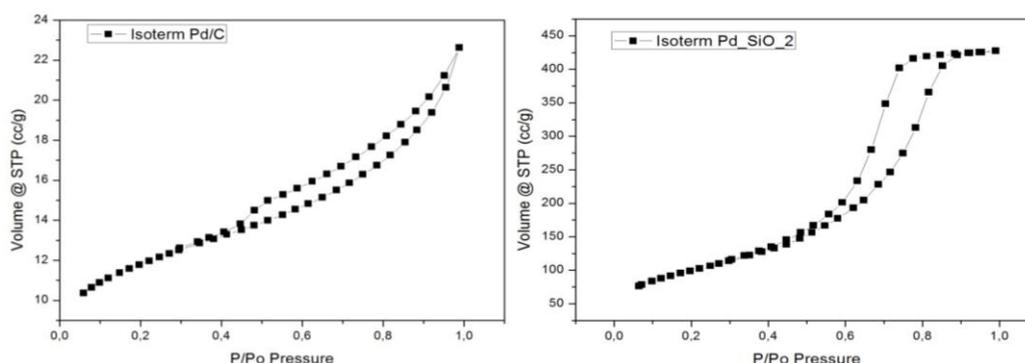


Figura 2 – Isotherma de adsorção e dessorção dos catalisadores Pd/C e Pd/SiO₂ utilizando o método BET.

A fase estrutural das partículas de Pd foi caracterizada por difração de raio-X (DRX). As amostras Pd/SiO₂ e Pd/Carvão em análise de DRX, apresentaram uma face centrada cúbica (FCC) de paládio³. Foram observado picos em 39,8 °; 47,2° e 67,5° atribuídos aos planos (111), (200), (220) respectivamente, da estrutura fcc de Pd presente no catalisador de paládio suportado em sílica¹². Os picos 38,9°; 43,9°; 64,3° estão atribuídos aos planos (111), (200), (220) respectivamente, da estrutura fcc de Pd presente no catalisador de paládio suportado em carvão.

Utilizando a microscopia eletrônica de transmissão o tamanho de partículas foi determinado baseando-se no comprimento das partículas de metal impregnado no suporte demonstrando que as nanopartículas são individuais. A Figura 3 mostra uma típica imagem da MET do catalisador de paládio suportado em carvão demonstrando uma dispersão das partículas uniforme com diâmetro médio de partículas em 7 nm.

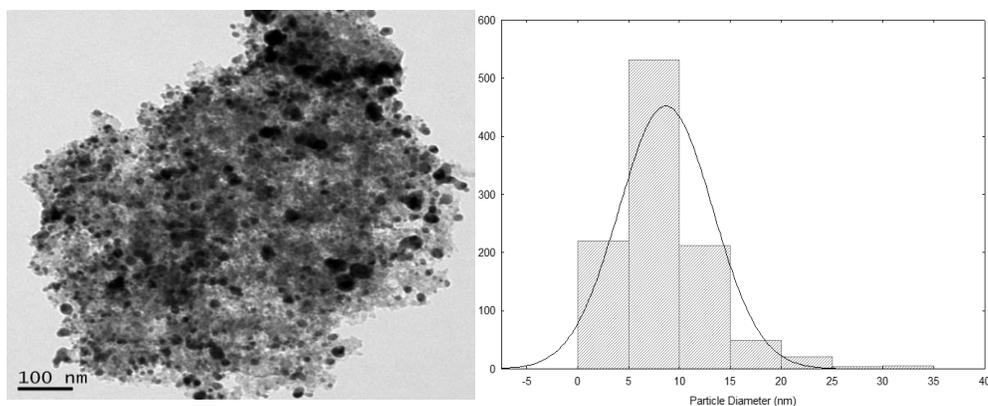


Figura 3 - Imagem do TEM e distribuição da amostra Pd_C

A redução das partículas foi influenciada pela presença do etanol utilizado como solvente e possui características de agente redutor proporcionando uma redução dos íons metálicos e por possuir uma constante dielétrica elevada faz com que o aquecimento por micro-ondas seja acelerado e reduza o precursor metálico na superfície do carvão obtendo assim nanopartículas impregnadas com diâmetro compatíveis com a literatura^{8, 13}.

CONCLUSÃO

Os catalisadores sintetizados por micro-ondas apresentaram características bastante satisfatórias de acordo com a literatura atual. A redução de área superficial dos suportes impregnados mostrou a presença de metal ocupando os espaços do suporte. A distribuição de tamanho de partículas possibilitou a visualização de tamanhos de partículas em 7 nm, mostrando uma alta eficiência do etanol como agente redutor e solvente na reação. Os catalisadores sintetizados mostram-se capazes de serem aplicados em reações químicas com o objetivo de verificar sua atividade frente à conversão de diferentes compostos.

REFERÊNCIAS

(1) RODRIGUES, J. J.; FERNANDES, F. A. N.; RODRIGUES, M. G. F. Study of Co/SBA-15 catalysts prepared by microwave and conventional heating methods and application in Fischer–Tropsch synthesis. *Applied Catalysis A: General*, p. 32– 37, 2013.

- (2) FENG, X. J.; YAN, M.; ZHANG, X.; BAO, M. Preparation and application of SBA-15-supported palladium catalyst for Heck reaction in supercritical carbon dioxide. *Chinese Chemical Letters*, p.643–646, 2011.
- (3) PATEL, K.; KAPOOR, S.; PURSHOTTAMDAVE, D.; MUKHERJEE, T. Synthesis of Pt, Pd, Pt/Ag and Pd/Ag nanoparticles by microwave-polyol method. *J. Chem. Sci.*, p. 311–316, 2005.
- (4) SEKIGUCHI, Y.; HAYASHI, Y.; TAKIZAWA, H. Synthesis of Palladium Nanoparticles and Palladium/Spherical Carbon Composite Particles in the Solid–Liquid System of Palladium Oxide–Alcohol by Microwave Irradiation. *Materials Transactions*, p. 1048-1052, 2011.
- (5) TYAGI, V. K.; LO, S. Microwave irradiation: A sustainable way for sludge treatment and resource recovery. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, p.288–305, 2013.
- (6) AKBAYRAK, S.; KAYA, M.; VOLKAN, M.; ÖZKAR, S. Palladium(0) nanoparticles supported on silica-coated cobalt ferrite: A highly active, magnetically isolable and reusable catalyst for hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane. *Applied Catalysis B: Environmental*, p.387– 393, 2014.
- (7) LIU, Z.; HONG, L.; THAM, M. P.; LIM, T. H.; JIANG, H. Nanostructured Pt/C and Pd/C catalysts for direct formic acid fuel cells. *Journal of Power Sources*, p.831–835, 2006.
- (8) CHU, R.; WEI, Z.; ZONG, Z.; ZHAO, W. A study on the catalytic performance of Pd/ γ -Al₂O₃, prepared by microwave calcination, in the direct synthesis of dimethylether. *Front. Chem. Eng. China*, p.452–456, 2010.
- (9) ZHANG, M.; XIE, J.; SUN, Q.; YAN, Z.; CHEN, M.; JING, J.; HOSSAIN, A. M. S. In situ synthesis of palladium nanoparticle on functionalized graphene sheets at improved performance for ethanol oxidation in alkaline media. *Electrochimica Acta*, p.855– 861, 2013.
- (10) GOPINATH, R.; SESHU BABU, N.; KUMAR, J. V.; LINGAIAH. N.; SAI PRASAD P. S. Influence of Pd Precursor and Method of Preparation on Hydrodechlorination Activity of Alumina Supported Palladium Catalysts. *Catal Lett*, p.312–319, 2008.
- (11) AMIN, R. S.; HAMEED, R. M. A.; EL–KHATI, K. M. Microwave heated synthesis of carbon supported Pd, Ni and Pd–Ni nanoparticles for methanol oxidation in KOH solution. *Applied Catalysis B: Environmental*, p.557– 567, 2014.

(12) HSIEH, C.; GU, J.; CHEN, Y.; TZOU, D. Pulse microwave synthesis of palladium catalysts on grapheme electrodes for proton exchange membrane fuel cells. *Electrochimica Acta*, p. 39– 47, 2013.

(13) ELAZAB, H. A.; MOUSSA, S.; GUPTON, B. F.; EL-SHALL, M. S. Microwave-assisted synthesis of Pd nanoparticles supported on Fe_3O_4 , Co_3O_4 , and $\text{Ni}(\text{OH})_2$ nanoplates and catalysis application for CO oxidation. *J Nanopart Res*, p.2477, 2014.

CATALYST SYNTHESIS PD / SiO_2 and PD / C BY IRRADIATION MICROWAVE METHOD

ABSTRACT - The synthesis of nanoparticulate materials has been developed over the years, in order to propose new routes or routes more efficient in the process. The application of microwave irradiation applied in this work allowed to show that metal catalysts may be generated in a faster reaction time compared to conventional mechanical agitation techniques. catalysts using palladium acetate $(\text{OAc})_2$ supported on charcoal and commercial silica were synthesized. The solvent used for the preparation was 40 ml of ethanol at a temperature of 100°C and 300 W power. The synthesis time was 2 to 5 minutes. The synthesized material was calcined and characterized by ICP, XRD, TEM and BET obtained metal content ranged from 1.1 to 4.1% of the metal support. The particle size was between 7 and 9 nm. The surface areas of the carriers were reduced on its surface due to the metal impregnation.

Keywords: catalyst, microwave, palladium, impregnation.