

Preparo de filmes a base de quitosana/poli(vinil álcool)/ nanopartículas de cobre para potencial uso como catalisadores

JAQUELINE FERREIRA DE SOUZA¹; ANDRÉ RICARDO FAJARDO²

¹Universidade Federal de Pelotas- jferreirasouza93@hotmail.com

² Universidade Federal de Pelotas – drefajardo@hotmail.com

1. INTRODUÇÃO

Diversas reações orgânicas são catalisadas por sais metálicos ou por catalisadores constituídos de partículas ou de óxido de metais, os quais na maioria das vezes possuem poucos nanômetros de tamanho (FARIA, 2014). Nanopartículas metálicas (NPM) são atualmente o foco principal de muitas pesquisas reportadas na literatura, uma vez que essas possuem interessantes propriedades como, por exemplo, alta atividade e seletividade catalítica. Além dessa alta performance catalítica, a superfície das NPM oferece a flexibilidade de recuperação da estrutura após a adsorção em uma reação catalítica (CHEN, 2014). O cobre (Cu) é um metal de transição que vem sendo muito utilizado em catálise por ser altamente condutor. As nanopartículas de cobre (NPsCu) como todo material com dimensões nanométricas têm uma grande área de superfície em razão do seu volume o que faz ressaltar suas propriedades catalíticas. Sabe-se que o cobre desempenha papel catalisador fundamental em diversas reações orgânicas como, por exemplo, reações de cicloadiação de Huisgen, e também reações de Ullmann, (NADOR, 2013). Dentre outras reações em que o cobre é utilizado como catalisadores encontram-se reações de hidrogenação, redução, oxidação e hidroxilação. No entanto, vale mencionar que as aplicações catalíticas envolvendo NPM suspensas são limitadas, já que ao longo do tempo as nanopartículas (NPs) dispersas em fase líquida tendem a se aglomerar para reduzir a alta energia livre de superfície (LUIZ, 2009). Esse fenômeno acaba acarretando em uma diminuição na atividade catalítica e muitas vezes na seletividade das NPs (LUIZ, 2009;). Uma forma de resolver esse problema é imobilizar essas NPs em um suporte sólido.

Sabe-se que o alto peso molecular dos polímeros pode controlar a aglomeração indesejada de NPs, potencializando assim suas propriedades catalíticas. Derivada de resíduos da indústria da pesca, a quitina é um polímero natural que vem despertando um grande interesse comercial e tecnológico. A quitosana (QT) é obtida pela reação de desacetilação da quitina em meio alcalino. Grupos hidroxilas (-HO) estão presentes na estrutura geral desse biopolímero, além da presença de grupos amino (-NH₂). Considerando as propriedades condutoras das NPsCu e as propriedades de complexação desse polímero com Cu⁺², a QT mostra-se uma ótima escolha para imobilização de NPsCu .

Embora sejam largamente empregados, esses sistemas poliméricos ainda precisam ser aperfeiçoados para se obter uma efetiva aplicabilidade e potencializar as propriedades físico-químicas (GUERRINI, 2006). Com o objetivo de melhorar as propriedades mecânicas e variar a taxa de degradação deste polissacarídeo, é interessante se utilizar uma mistura de QT com outros polímeros sintéticos, tal como o poli (vinil álcool) (PVA). O PVA, um polímero sintético, possui excelente resistência química, à tração, compressão e abrasão, e estas propriedades associadas à sua boa estabilidade química, resultam em um vasto campo de aplicação tais como bioadesivo, material de bandagem, molde para enxerto de pele, filmes, géis, cápsulas ou microcápsulas (GUERRINI, 2006).

A preparação de nanomateriais na forma de filmes finos apresenta vantagens como, tamanho e facilidade de integração. O método de *casting*,

utilizado neste trabalho, é baseado no espalhamento da solução precursora da amostra sobre um substrato (geralmente uma placa de Petri). Após a evaporação total do solvente utilizado, o filme é formado sobre a superfície do substrato.

2. METODOLOGIA

2.1 Preparação dos Filmes de QT/PVA

Foi preparada uma solução com 0,5g QT a qual foi solubilizada em uma solução aquosa de ácido acético a 1% (v/v), sob agitação magnética a temperatura ambiente por 12h. Uma segunda solução foi preparada contendo 1g de PVA que foi solubilizadas em água, sob agitação magnética por 12h, a temperatura constante de 80°C. As soluções de QT e PVA são homogeneizadas e mantidas sob agitação magnética por 1h a temperatura ambiente. Em seguida, é adicionado 80 μ L de glutaraldeído (solução aquosa 25% v/v) à solução de QT/PVA, o qual atua como agente de reticulação da QT. A solução é então vertida em uma placa de Petri e seca em estufa à 37°C por 48h para completa evaporação do solvente. Após a secagem do solvente, o filme foi removido da placa de Petri e imerso em água até sua neutralização.

2.2 Incorporação das NPsCu nos Filmes

Após a neutralização dos filmes, os mesmos são cortados com uma área média de 1cm². Posteriormente esses foram submersos em uma solução de CuCl₂.2H₂O (0,2 M) a temperatura ambiente por aproximadamente 3 h. Após, os filmes contendo os íons Cu²⁺ absorvidos (QT/PVA-Cu²⁺) foram submersos em uma solução contendo NaBH₄ (0.6 M) por 3 h para que houvesse a redução dos íons (Cu²⁺) presentes nos filmes para Cu⁰. Os filmes de QT/PVA contendo cobre na sua forma reduzida foram denotados como QT/PVA-NPsCu.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A técnica de FT-IR foi utilizada para identificar a natureza química dos filmes e dos seus materiais precursores. Como pode ser observado na **Figura 1a**. Em comparação com as amostras de filmes de QT/PVA, QT/PVA-Cu²⁺ e QT/PVA-NPsCu, é possível observar as bandas em 3440cm⁻¹, 3453cm⁻¹ e 3471cm⁻¹ respectivamente, as quais estão associadas ao estiramento axial dos grupos amino (-NH₂) e/ou hidroxila (-OH). Estes resultados sugerem a interação entre os íons de cobre e os grupos -NH₂ e -OH disponíveis dentro da matriz QT. É possível observar também o aparecimento da banda em 1095cm⁻¹ referente às ligações glicosídicas -C-O-C-. Também foram observadas bandas características da QT em 1658cm⁻¹ no filme QT/PVA e 1633 cm⁻¹ para as amostras de filme QT/PVA-NPsCu (C=O em grupo amida). O alongamento na banda de 1455cm⁻¹ que corresponde a ligação C-N. As bandas em 1382cm⁻¹ e 1375 cm⁻¹, para os filmes QT/PVA e filmes QT/PVANPsCu, respectivamente correspondem ao -CH₃ ligado ao grupo -NH₂. Isso significa que o processo de formação das NPsCu envolve interação com os grupos -NH₂ da QT.

Na **Figura 1b** é possível observar os padrões de DRX de difração de QT, PVA, e dos filmes QT/PVA, QT/PVA-Cu²⁺ e QT/PVA-NPsCu. Picos de difração em 2 θ igual a 19,5° e 40,6° que são designados pelos planos de reflexão respectivamente em (101) e (220) corresponde a estrutura semicristalina do PVA, que resulta em ligações de hidrogênio entre as cadeias de PVA. O padrão de DRX para os filmes QT/PVA e os QT/PVA-Cu²⁺ foram idênticos o que permite concluir que a absorção de íons de Cu²⁺ não altera a estrutura dos filmes. Já para

os filmes QT/PVA-NPsCu há o aparecimento de dois novos picos de difração em 2θ igual a $43,6^\circ$ e $50,7^\circ$, com planos de reflexão em (111) e (200), correspondente a estrutura cristalina cubica de face centrada (CFC) do Cu. Isto confirma que as NPsCu foram sintetizadas com sucesso dentro da matriz de QT.

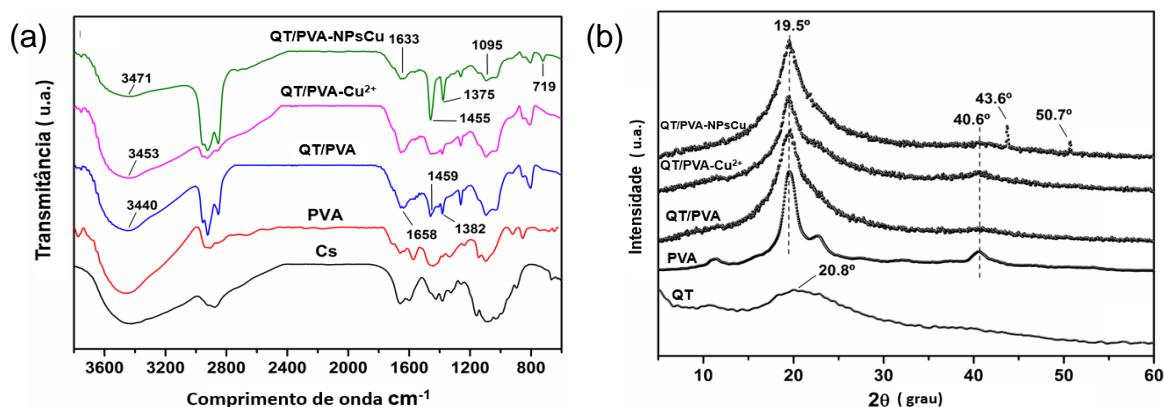


Figura 1- (a) Espectros de FTIR obtidos para QT, PVA e filmes de QT/PVA, QT/PVA-Cu²⁺ e QT/PVA-NPsCu, (b) Padrões de DRX obtidos para a QT, PVA e filmes de a QT/PVA, QT/PVA-Cu²⁺ e QT/PVA-NPsCu

Através dos espectros de UV-Vis, realizados para verificar a taxa de conversão de NB para AN, fica evidente a ação catalítica do filme QT/PVA-NPsCu, uma vez que é feita a comparação reacional sem o filme (**Figura 2a**) e com o filme QT/PVA-NPsCu (**Figura 2b**). É possível observar na **Figura 2a** a banda em 270 nm, característica do NB. No entanto, após uma hora de reação é quase que imperceptível a formação da banda característica da AN em 230 nm, já no espectro da Figura 2b é possível observar que com a presença do catalisador de filme QT/PVA-NPsCu, após apenas cinco minutos de reação há a formação da banda característica da AN, onde a mesma se intensifica no decorrer do tempo reacional.

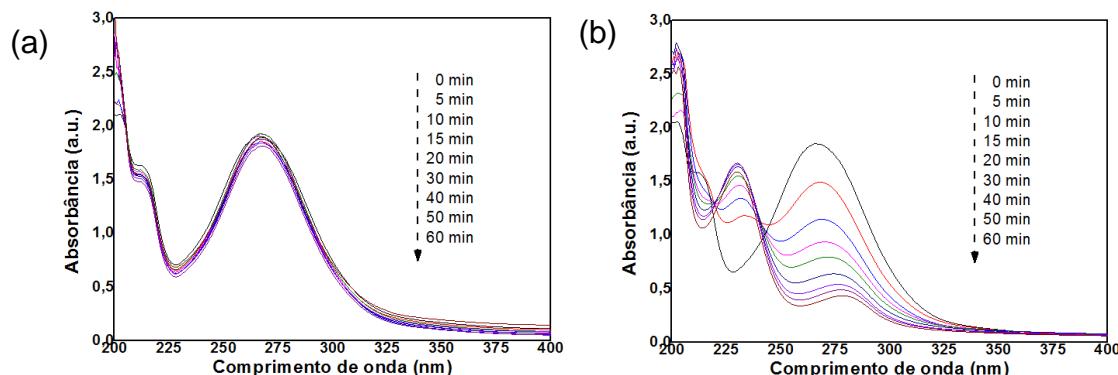


Figura 2 - Espectros de absorção de UV-Vis para a reação de conversão do NB (a) sem a presença do filme e (b) com a presença do filme.

Também foram realizados teste de reutilização do catalisador (Figura 3), é possível observar que o catalisador tem um potencial de aplicação para no mínimo seis ciclos reacionais com uma taxa de conversão de NB de em média 85%. Nisto, uma curva de calibração de absorbância em função da concentração de NB ($R^2 > 0,999$) foi anteriormente construída.

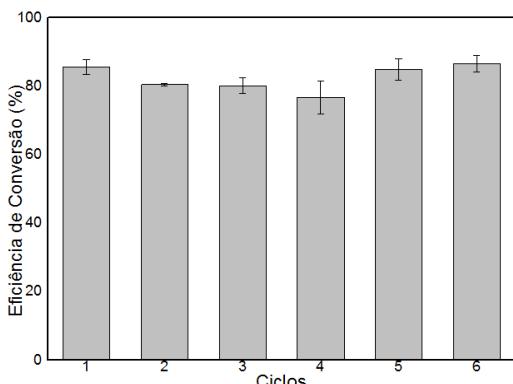


Figura 3 - Eficiência de Conversão do NB em diferentes ciclos com a utilização da mesma amostra.

4. CONCLUSÕES

De acordo com os objetivos propostos para a realização do estágio e a partir dos resultados encontrados neste estudo, pode-se concluir que a metodologia desenvolvida foi eficiente para o preparo de NPsCu, onde foi possível observar com o DRX a formação da fase única, cristalina atribuída a elas. Os picos estreitos e intensos vistos sugerem que o material possui boa cristalinidade e alta pureza. Nas análises de FTIR verificou-se que a incorporação de NPsCu nos filmes não influencia significativamente o espectro. O método otimizado para a preparação das NPsCu mostrou-se fácil, eficiente, e com elevada reprodutibilidade. Os filmes obtidos apresentaram propriedades satisfatórias para a aplicação desejada e são bastante promissores como catalisadores.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CHEN, B.; LI, F.; HUANG, Z.; LU, T.; YUAN,T. Stability or Flexibility: Metal Nanoparticles Supported over Cross-linked Functional Polymers as Catalytic Active Sites for Hydrogenation and Carbonylation, **Applied Catalysis A, General**, 2014.

FARIA, V. W.; OLIVEIRA, D. G. M.; KURZ,; M. H.S.; GONÇALVES, F.F.; SCHEEREN, C. W.; ROSA, G. R. Palladium nanoparticles supported in a polymeric membrane: an efficient phosphine-free “green” catalyst for Suzuki–Miyaura reactions in water. **RSC Adv.**, v.4, p. 13446–13452, 2014.

GUERRINI, M. L.; BRANCIFORTI, M. C.; BRETAS, R. E. S.; OLIVEIRA, M. P. Eletrofaiação de Poli (Álcool Vinílico) via Solução Aquosa. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 4, p. 286- 293, 2006.

LUIZ, V. M. **Microesferas Poliméricas Impregnadas com Nanopartículas Inorgânicas: Síntese e Caracterização**. Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Departamento de Química -Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 2009.

NADOR, F.; VOLPE, M. A.; ALONSO, F.; FELDHOFF, A.; KIRSCHNING, A.; RADIVOY, G. Copper nanoparticles supported on silica coated maghemite as versatile, magnetically recoverable and reusable catalyst for alkyne coupling and cycloaddition reactions. **Applied Catalysis A: General**, v.455, p.39-45, 2013.