

INCORPORAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE COBRE EM FILMES A BASE DE QUITOSANA/POLI (VINIL ÁLCOOL 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

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 (CHEN, 2014). No entanto, vale mencionar que as aplicações catalíticas envolvendo nanopartículas metálicas (NPM) suspensas são limitadas, já que ao longo do tempo as nanopartículas (NPs) dispersas em fase líquida tendem a se aglomerar. Uma forma de resolver esse problema é imobilizar essas NPs em um suporte sólido (NADOR, 2013; OKUYAMA, 2000).

Sabe-se que o alto peso molecular dos polímeros pode controlar a aglomeração indesejada de NPs, potencializando assim suas propriedades catalíticas. A quitosana (QT) é obtida pela reação de desacetilação da quitina em meio alcalino. Grupos hidroxilas ($-OH$) e amino ($-NH_2$) estão presentes em sua estrutura geral. 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 (ZHANGA, 2013).

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 e compressão, 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 (TIWARI, 2013).

Tendo isso em vista, o objetivo principal deste trabalho estabilizar NPsCu em uma matriz de QT/PVA na forma de filmes e avaliar sua utilização como catalisador em reações químicas.

2. METODOLOGIA

Preparação dos Filmes de QT/PVA: Foi preparada uma solução com 0,5 g QT (M_v 87 KDa, 15% desacetilação) solubilizada em uma solução aquosa de ácido acético a 1% (v/v a temperatura ambiente por 12 h. Uma segunda solução foi preparada contendo 1 g de PVA (M_w 124 KDa, 99% hidrolisado) que foi solubilizado em água, por 12 h, a temperatura de 80 °C. As soluções de QT e PVA foram homogeneizadas a temperatura ambiente. Em seguida, foram adicionados 80 μ L de glutaraldeído (solução aquosa 25% v/v), o qual atua como agente de reticulação. A solução foi então vertida em uma placa de Petri e seca em estufa a 37 °C por 48 h.

Síntese das NPsCu: Os filmes obtidos foram cortados com uma área média de 1 cm^2 . Posteriormente, esses foram submersos em uma solução de $CuCl_2 \cdot 2H_2O$

(0,2 M) a temperatura ambiente por 3 h. A quantidade de íons Cu^{2+} absorvidos pelas amostras de filme foi quantificada pela técnica de espectroscopia de absorção atômica de chama (FAAS). Os filmes contendo os íons Cu^{2+} (denotados como QT/PVA- Cu^{2+}) foram imersos em uma solução contendo NaBH_4 (0,6 M) por 3 h para que houvesse a redução dos íons (Cu^{2+}) presentes nos filmes para Cu^0 . (QT/PVA-NPsCu). Os filmes QT/PVA, QT/PVA- Cu^{2+} e QT/PVA-NPsCu foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), difração de raios-X (DRX) e análises termogravimétricas (TGA). A distribuição das NPs no interior da matriz QT/PVA foi investigada por microscopia eletrônica de transmissão (MET).

Avaliação da atividade catalítica: Uma amostra do filme QT/PVA-NPsCu (100 mg) foi adicionada em um erlenmeyer contendo 5 mL de uma solução aquosa de nitrobenzeno (NB) 1 mM e 1 mL de solução de NaBH_4 (25 mM). A redução do NB a anilina (AN) foi monitorada utilizando um espectrofotômetro UV-Vis operando na faixa de 200 a 400 nm.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A técnica de FTIR 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- Cu^{2+} e QT/PVA-NPsCu, é possível observar as bandas em torno de $3400\text{--}3500\text{cm}^{-1}$, as quais estão associadas ao estiramento axial dos grupos amino ($-\text{NH}_2$) e/ou hidroxila ($-\text{OH}$). Também foram observadas bandas características da QT em 1658cm^{-1} no filme QT/PVA e 1633cm^{-1} para as amostras de filme QT/PVA-NPsCu ($\text{C}=\text{O}$ em grupo amida). O alongamento na banda de 1455cm^{-1} que corresponde à ligação C-N. As bandas em 1382cm^{-1} e 1375cm^{-1} , para os filmes QT/PVA e filmes QT/PVANPsCu, correspondem ao $-\text{CH}_3$ ligado ao grupo $-\text{NH}_2$. Na **Figura 1b** é possível observar os padrões de DRX de difração de QT, PVA, e dos filmes QT/PVA, QT/PVA- Cu^{2+} e QT/PVA-NPsCu. Picos de difração em 2θ igual a $19,5^\circ$ e $40,6^\circ$ 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- Cu^{2+} foram idênticos o que permite concluir que a absorção de íons de Cu^{2+} 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.

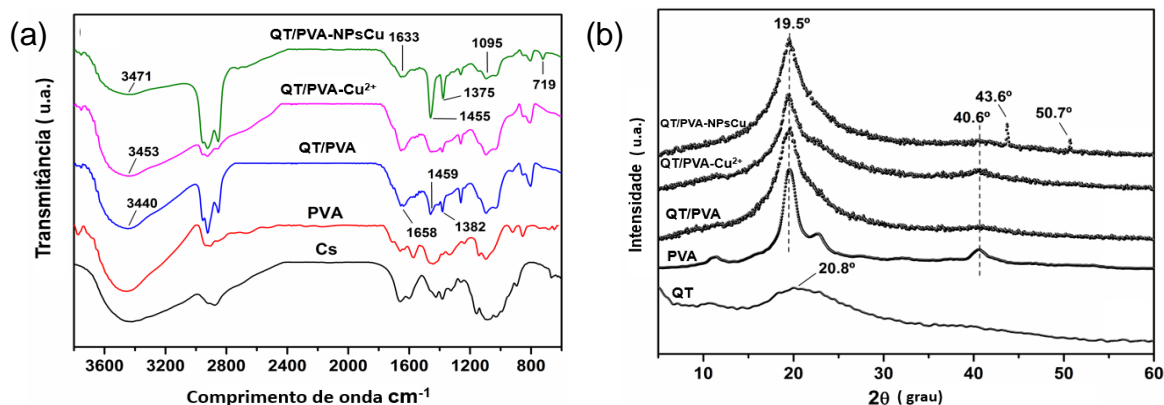


Figura 1- (a) Espectros de FTIR obtidos para QT, PVA e filmes de QT/PVA, QT/PVA- Cu^{2+} e QT/PVA-NPsCu, (b) Padrões de DRX obtidos para a QT, PVA e filmes de a QT/PVA, QT/PVA- Cu^{2+} e QT/PVA-NPsCu

Imagens obtidas por MET (**Figura. 2 a,b**) sugerem que as NPsCu apresentam morfologia esférica e estas são distribuídas uniformemente pela matriz QT/PVA. O diâmetro das partículas varia de 1 a 5 nm. Não foi observada agregação das partículas, o que confirma que a matriz QT/PVA atua de modo efetivo na estabilização das NPsCu.

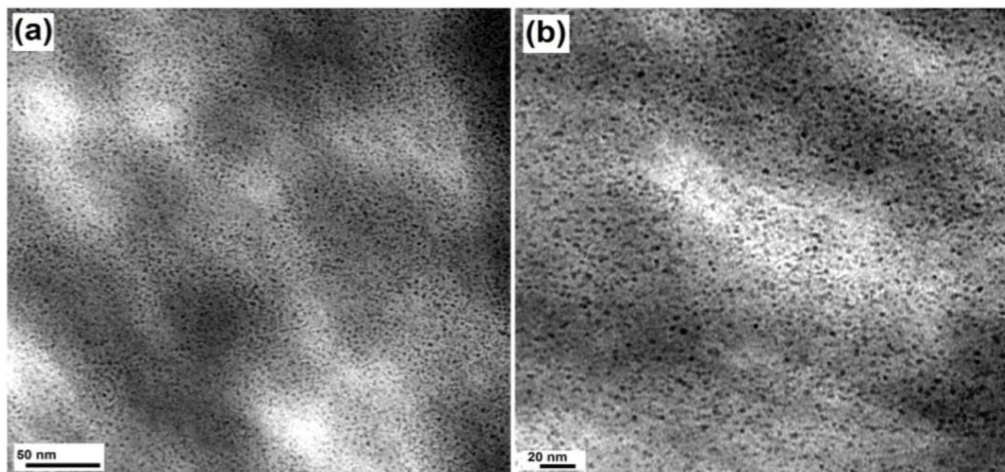


Figura 2 - Imagens obtidas por MET para o filme QT/PVA-NPsCu. Escalas: (a) 50 nm e (b) 20 nm.

Os espectros de UV-Vis, realizados para verificar a conversão de NB a AN, uma vez que é feita a comparação reacional sem o filme (**Figura 3a**) e com o filme QT/PVA-NPsCu (**Figura 3b**). É possível observar na **Figura 3a** a banda em 270 nm, característica do NB. No entanto, após uma hora de reação é quase imperceptível a formação da banda característica da AN em 230 nm, já no espectro da **Figura 3b** é possível observar que com a presença do catalisador, após apenas cinco minutos de reação há a formação da banda característica da AN. Também foram realizados teste de reutilização do catalisador, onde foi possível observar que o catalisador tem um potencial de aplicação para no mínimo 6 ciclos reacionais com uma taxa de conversão de NB de em média 85%.

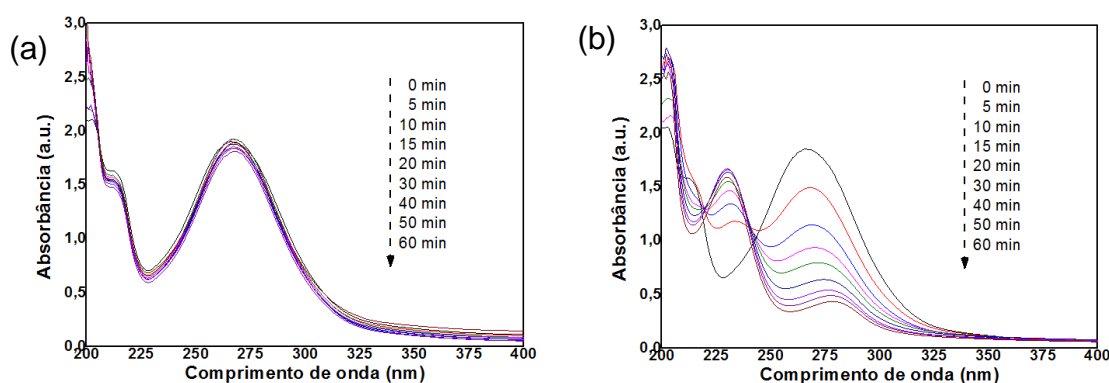


Figura 3 - Espectros de absorção de UV-Vis para a reação de conversão do NB (a) sem a presença do filme e (b) com a presença do filme.

4. CONCLUSÕES

A partir dos resultados descritos neste estudo, pode-se concluir que a metodologia desenvolvida foi eficiente para a síntese de NPsCu utilizando uma matriz de QT/PVA como suporte. Além disso, o método otimizado para o preparo

das NPsCu mostrou-se fácil, eficiente, e com elevada reprodutibilidade. Os filmes obtidos apresentaram propriedades satisfatórias para a aplicação desejada e são bastante promissores para atuarem como catalisadores em reações de redução de compostos nitro aromáticos.

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;

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;

OKUYAMA K., NOGUCHI K., KANENARI M, EGAWA T., OSAWA K., OGAWA K. Structural diversity of chitosan and its complexes. **Carbohydrate Polymers**, v.41, p. 237–247, 2000;

ZHANGA. Y.; QUEKA, X.; WUA, L.; GUANA, Y.; HENSENA, E. Palladium nanoparticles entrapped in polymeric ionic liquid microgels as recyclable hydrogenation catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, p 53 –58, 2013;

TIWARI, A.D.; MISHRA, A.K.; MISHRA, S.B.; KUVAREGA, A.T.; MAMBA, B.B. Stabilisation of silver and copper nanoparticles in a chemically modified chitosan matrix. **Carbohydrate Polymers**, v 92, p.1402-1407, 2013.