

Síntese de nanopartículas por meio de química verde e pelo processo *bottom-up* aplicadas a reações catalíticas

Nanoparticle synthesis by green chemistry and bottom-up process applied to catalytic reactions

RESUMO

Lucas Nascimento Giacobbo
lucasgiacobbo1@gmail.com
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Toledo, Paraná, Brasil

Ricardo Schneider
rikardos17@gmail.com
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Toledo, Paraná, Brasil

Este trabalho visou o estudo da atividade catalítica de suportes vítreos dopados com óxido de cobre (Cu_2O). Como modelo de reação de catálise foi utilizada uma solução de *p*-Nitrofenol (0,12mM), Borohidreto de Sódio (0,0300mol/l) como agente redutor e água destilada, em uma proporção de 2:2:1. A reação tem início após a redução dos íons presentes na superfície do vidro (tempo de indução). Para obter um menor tempo de indução, as pastilhas foram submetidas a um recozimento térmico sob atmosfera redutora de gás hidrogênio, resultando na redução dos íons da superfície e gerando nanopartículas de cobre que reagirão prontamente com o corante. A utilização da pastilha dopada com Cu_2O sem o recozimento resultou em um processo lento de degradação, enquanto a pastilha submetida ao recozimento em atmosfera redutora apresentou um tempo de indução quase nulo.

PALAVRAS-CHAVE: Suportes vítreos. Cobre. *p*-Nitrofenol.

Recebido: 19 ago. 2019.

Aprovado: 01 out. 2019.

Direito autoral: Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.



ABSTRACT

This work aimed to study the catalytic activity of copper oxide (Cu_2O) doped vitreous supports. As catalysis reaction model was used a solution of *p*-Nitrophenol (0.12mM), Sodium Borohydride (0.0300 mol / l) as reducing agent and distilled water in a ratio of 2: 2: 1. the reaction begins after reduction of the ions present on the glass surface (induction time). To obtain a shorter induction time, the pellets were thermally annealed under a hydrogen-reducing atmosphere, resulting in a reduction in surface ions and generating metallic nanoparticles that would readily react with the dye. The use of Cu_2O -doped pellet without annealing resulted in a slow degradation process, while the pellet subjected to annealing in a reducing atmosphere had an almost zero induction time.

KEYWORDS: Vitreous Supports. Copper. *p*-Nitrophenol.

INTRODUÇÃO

No cenário industrial atual, o desenvolvimento de processos alternativos que utilizem como base matéria-prima reaproveitada e contenham em sua composição componentes com baixo impacto no meio ambiente tornou-se chave tanto para o barateamento de um produto final, quanto para a promoção do mesmo perante o mercado consumidor. Além disso, o tratamento de resíduos oriundos de diversos setores da indústria é etapa determinante na aprovação de um produto perante a legislação brasileira.

A utilização da nanotecnologia para o tratamento de resíduos industriais torna possível o desenvolvimento de uma ampla gama de catalisadores heterogêneos, resultando em um aumento considerável da superfície de contato e diminuindo a quantidade de material utilizado na reação de catálise. Quando aplicados em suportes ideais a altas temperaturas, óxidos metálicos podem ser transformados em nanopartículas quando recozidos em atmosfera redutora ou quando submetidos a soluções com agentes redutores.

O p-Nitrofenol (PNP), molécula caracterizada como subproduto de pesticidas, herbicidas e corantes sintéticos, constitui grande risco ao meio ambiente e à saúde humana. A degradação da molécula pode ser facilmente realizada através de uma reação de redução na presença de Borohidreto de sódio (NaBH_4) e um metal em solução. O processo comumente é encarecido pelo emprego de catalisadores a base de metais nobres e constitui um grande desafio para sua implantação em centros de tratamento de água (POZUN, 2013; GUIBAL, 2004; MA, 2016).

Tendo em vista a otimização de custos e o reaproveitamento de resíduos urbanos de vidro, o estudo visou a produção de pastilhas a partir do pó de vidro dopado com óxido de cobre, bem como o estudo da relação da velocidade de reação com a porosidade da pastilha. Em suma, buscamos o desenvolvimento de um material com atividade catalítica de baixo custo e cuja eficiência possa ser comparada a catalisadores oriundo de metais nobres, já disponíveis no mercado, para o tratamento de efluentes industriais que contenham PNP.

MATERIAIS E MÉTODOS

PROCESSO DE SINTERIZAÇÃO

As pastilhas foram feitas a partir de resíduo de vidro de janelas, o qual foi moído e transformado em um pó com granulometria de 250 a 325 *mesh*, sendo posteriormente dopado com Cu_2O a 10 % m/m e submetido a um recozimento a 680 °C durante 2 horas em um molde de ferro fundido apropriado. A taxa de aquecimento foi estipulada em 15 °C/min a partir da temperatura ambiente. Já o resfriamento foi realizado dentro da mufla desligada, após atingido o tempo determinado de recozimento.

A pastilha contendo somente pó de vidro com a mesma granulometria do processo anterior, que posteriormente seria utilizada como o “branco” do teste de catálise, foi sinterizada no mesmo molde, sob as mesmas condições.

PROCESSO DE RECOZIMENTO EM ATMOSFERA REDUTORA

A pastilha resultante do processo de sinterização foi submetida a uma taxa de aquecimento de 15°C/min, partindo da temperatura de 430°C e estacionando a uma temperatura de 680°C durante 2 horas, com um fluxo de 150 mL/min de hidrogênio. Da mesma forma que o processo de sinterização, o resfriamento foi realizado dentro da mufla desligada, após atingido o tempo determinado de recozimento.

PROCESSO DE DEGRADAÇÃO DO PNP

Para a realização do teste de degradação do PNP, foi preparada uma solução contendo p-Nitrofenol (0,12mM), NaBH₄ (0,0300mol/l) e água destilada em uma proporção de 2:2:1.

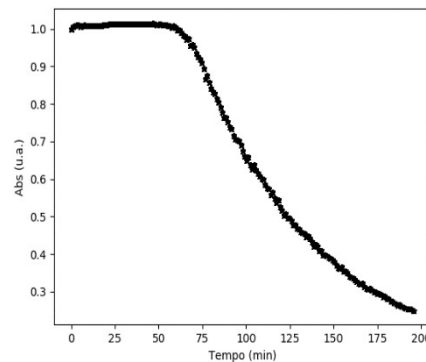
O processo foi realizado em espectrofotômetro UV-VIS e os espectros foram obtidos entre os comprimentos de onda de 250 a 500 nm. O tempo estipulado para cada leitura foi de, em média, 64 segundos e o teste foi iniciado imediatamente após a pastilha ser mergulhada na solução preparada.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

O processo de dopagem é responsável apenas pela adesão do óxido à superfície, e a sinterização irá dar forma à pastilha, de acordo com as dimensões desejadas. Assim, antes de começar a ocorrer a reação de catálise é necessário a redução do óxido contido no substrato vítreo através da adição da pastilha a uma solução contendo NaBH₄, cuja combinação com um metal em solução pode facilmente reduzir a molécula de p-Nitrofenol (POZUN, 2013). Este tempo que antecede a reação de catálise é denominado tempo de indução.

O gráfico ilustrado na Figura 1 demonstra a diminuição da concentração do PNP em função do tempo. A diminuição dos valores de absorvância indica que há uma mudança na intensidade da luz transmitida e que, conseqüentemente, haverá uma variação na concentração do PNP na solução.

Figura 1 – Gráfico da absorbância em função do tempo da pastilha sem recozimento térmico.

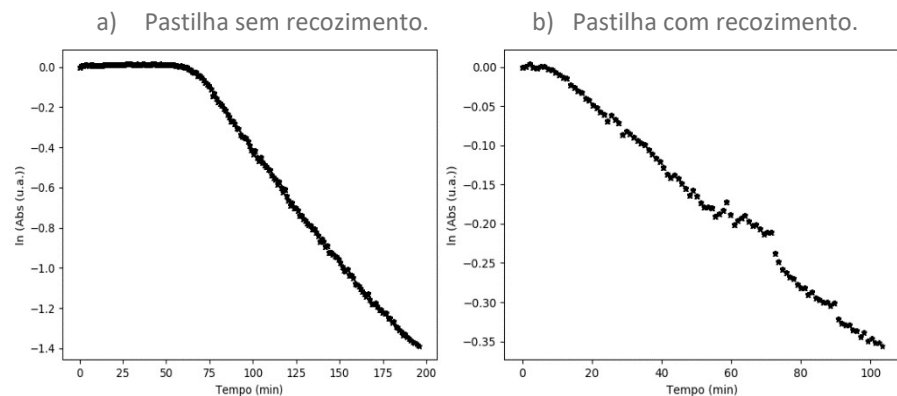


Fonte: Do autor (2019).

Linearizando a concentração em função do tempo e desconsiderando o tempo de indução (aproximadamente 60 minutos) do gráfico apresentado na Figura 1, obtém-se uma reta com coeficiente angular negativo, conforme ilustrado pelo gráfico a) da Figura 2. Os valores da constante de velocidade e o coeficiente de determinação estão ilustrados na Tabela 1.

Considerando que a concentração de NaBH_4 e de Cu^0 presente na solução é muito maior do que a concentração inicial de PNP e, portanto, tende a permanecer praticamente constante ao longo do processo, pode-se afirmar que a reação é de pseudo-primeira ordem.

Figura 2 – Absorbâncias linearizadas em função do tempo.



Fonte: Do autor (2019).

A utilização das pastilhas submetidas ao processo de recozimento sob atmosfera redutora resultou em uma diminuição significativa do tempo de indução, como ilustrado no gráfico b) da Figura 2. Isso ocorre devido ao processo de crescimento de nanopartículas de cobre na superfície do material antes de ser adicionado ao meio contendo NaBH_4 (PEREIRA, 2016), encurtando significativamente o tempo de indução e, em teoria, resultando em uma reação catalítica mais rápida se comparada à outra reação.

Tabela 1 – Dados obtidos pelo modelo de regressão linear para as pastilhas com e sem recozimento térmico.

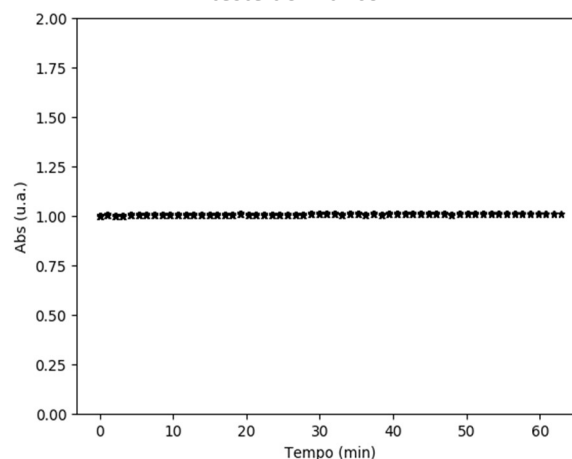
Pastilha	Constante de velocidade (min^{-1})	Coefficiente de determinação
Pastilha com redução em NaBH_4 .	4,80747e-03	0,99748
Pastilha com redução em atmosfera redutora.	3,70395e-03	0,99262

Fonte: Do autor (2019).

Apesar de ter sido identificada a diminuição no tempo de indução e o teste de regressão linear ter retornado valores de ajuste excelentes, os valores da constante de velocidade obtidos não correspondem ao esperado. A divergência deve-se à necessidade da realização do mesmo experimento em triplicata e posterior análise dos dados estatísticos, levando em consideração variáveis como temperatura do meio reacional e, principalmente, o tempo após o processo de sinterização e/ou recozimento, ou seja, o tempo entre a produção das pastilhas e a utilização das mesmas nas análises pois, neste interim, ficam sujeitas a modificações ambientais que podem alterar suas propriedades físico-químicas.

Finalmente, com o intuito de confirmar a ausência de atividade catalítica do vidro utilizado, realizou-se testes com pastilhas sem a dopagem de óxidos. O resultado é ilustrado na Figura 3 e confirma a estática catalítica do vidro utilizado como base até o equivalente a, aproximadamente, 60 minutos, tempo necessário para o crescimento das nanopartículas de cobre. Desta forma, atribui-se a degradação do PNP à superfície metálica originada em ambos os processos.

Figura 3 – Gráfico de absorvância da degradação de PNP em função do tempo para o teste do Branco.



Fonte: Do autor (2019).

CONCLUSÃO

De acordo com os dados obtidos, pode-se afirmar que a reação de catálise ocorreu, ainda que de modo lento, pela ação conjunta de NaBH_4 com cobre metálico nos testes efetuados com a pastilha sem o recozimento térmico e pelo crescimento de nanopartículas de cobre nos testes efetuados com a pastilha

submetida ao recozimento térmico. Além disso, o fato do resíduo de vidro utilizado não influenciar no processo indica que a reciclagem deste produto pode ser utilizada com sucesso em processos industriais de larga escala que exijam um formato específico de substrato, determinado apenas pelo formato do molde na fase de sinterização.

Estudos posteriores irão indicar a relação da porosidade da pastilha, controlada principalmente por meio da temperatura e da taxa de aquecimento no processo de sinterização, com a velocidade de reação.

REFERÊNCIAS

POZUN, Z. D.; RODENBUSCH, S. E.; KELLER, E.; TRAN, K.; TANG, W.; STEVENSON, K. J.; HENKELMAN, G. A Systematic Investigation of p-Nitrophenol Reduction by Bimetallic Dendrimer Encapsulated Nanoparticles. **J. Phys. Chem. C**, 117 (15), 7598-7604. Abril, 2013. Disponível em:

<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp312588u>. Acesso em: 19 ago. 2019.

GUIBAL, E.; VINVENT, T.; Chitosan-supported palladium catalyst. IV. Influence of temperature on nitrophenol degradation and thermodynamic parameters.

Journal of Environmental Management, France, v. 71, I.1, p. 15-23, maio 2004.

Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479704000209>. Acesso em: 19 ago. 2019.

MA, H.; WANG, H.; WU, T.; NA, C.; Highly active layered double hydroxide-derived cobalto nano-catalysts of p-nitrophenol reduction. **Applied Catalysis B: Environmental**, Notre Dame and Texas, v. 180, p. 471-479, jan. 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092633731530014X>.

Acesso em: 19 ago. 2019.

PEREIRA, A. J.; GOMES, J. P.; LENZ, G. F.; SCHNEIDER, R.; CHAKER, J. A.; SOUZA, P. E. N.; FELIX, J. F. Facile Shape-Controlled Fabrication of Copper Nanostructures on Borophosphate Glasses: Synthesis, Characterization, and Their Highly Sensitive Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS) Properties. **J. Phys. Chem. C**, 2016, 120, 22, 12265-12272. Maio, 2013. Disponível em:

<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.jpcc.6b02881>. Acesso em: 19 set. 2019.