

USO DE MOR-MCF NO PREPARO DE CATALISADORES A BASE DE OURO PARA REDUÇÃO DE NITROFENOL.

Marielly L. Gonçalves^{1*}, Cristiane A. Fonseca¹, Maria Clara H. Clemente², Gesley A. V. Martins³

1. Estudante de IC do Instituto de Química da UnB
2. Estudante de Mestrado do Instituto de Química da UnB
3. Pesquisador do Instituto de Química - UnB / Orientador

Resumo:

Muitos autores têm relatado que materiais micro-mesoestruturados que possuem domínios zeolíticos nas paredes dos mesoporos apresentam maior estabilidade térmica, hidrotérmica e resistência ao desordenamento do sistema hexagonal. Outra consequência favorável de se utilizar nanoprecusores zeolíticos na síntese de materiais mesoporosos é a ocorrência de sítios ácidos de Brønsted que em muitos casos aumentam a atividade catalítica.

Neste trabalho realizou-se impregnação de nanopartículas de ouro, que podem ser aplicadas em reações redox, ao suporte MOR-MCF. Os catalisadores sintetizados foram avaliados pela reação de redução do 4-nitrofenol a 4-aminofenol, que é uma reação modelo. Foram realizados ainda testes para verificar a estabilidade do suporte frente à lixiviação e ciclos de uso, a sua eficiência na estabilização das NP_{Au} e determinação da constante reacional K.

Palavras-chave: Espumas mesocelulares; Nanopartículas de ouro; Redução 4-nitrofenol

Apoio financeiro: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq

Trabalho selecionado para a JNIC pela instituição: UnB.

Introdução:

A definição da fronteira entre catálise homogênea e heterogênea nem sempre é clara quando se trata de metais suportado em materiais mesoporosos. Lee *et al.* (2009),^[1] avaliaram suportes mesoporosos com diferentes diâmetros de poros e verificaram que, dentre os materiais estudados, aqueles com poros maiores (6,8 nm), como os da SBA-15, estabilizaram nanopartículas de ouro suportadas no interior das cavidades durante a

calcinação, enquanto que nos suportes mesoporosos com diâmetro de poros inferior (2,4 nm), como os da MCM-48, as nanopartículas de ouro facilmente sofriam extrusão para a superfície externa do material. Estes resultados refletem diretamente no processo de lixiviação destes sítios catalíticos.

Outra observação importante que colabora para melhores resultados em catálise heterogênea é a estabilidade térmica dos suportes catalíticos. É conhecido que as paredes inorgânicas mesoporosas são amorfas, o que lhes conferem alta tendência ao desordenamento da estrutura hexagonal quando submetidas a temperaturas elevadas. Assim, muitos esforços têm sido feitos para aumentar a estabilidade térmica destes materiais, especialmente quando o objetivo é seu uso em catálise, uma vez que esses processos geralmente ocorrem em temperaturas elevadas^[2].

Uma das estratégias mais abordadas na literatura é a síntese de materiais mesoporosos a partir do uso de nanoprecusores zeolíticos. Assim, neste trabalho explorou-se a síntese de um suporte mesoporoso com paredes microestruturadas visando uma maior estabilidade do suporte que possibilitasse a realização de catálise redox após impregnação com nanopartículas de ouro.

Nanopartículas de ouro (NP_{Au}) têm sido consideradas como excelentes catalisadores em condições brandas mesmo sendo um metal que é conhecidamente inerte^[3]. Entre várias reações catalisadas por NP_{Au} a redução de nitro compostos é a que mais desperta interesse e desafios por causa da natureza poluente destes compostos^[4]. Especificamente, o produto de redução de 4-nitrofenol (4-NF) é tecnologicamente aplicado em diversos campos do desenvolvimento de anticorrosivos, corantes e fármacos como o paracetamol.

Neste trabalho foram utilizados catalisadores Au/MOR-MCF com quatro diferentes razões de ouro impregnado na superfície de material silícico mesoporoso para avaliar sua eficiência da conversão de 4-

nitrofenol a 4-aminofenol, estabilidade do suporte frente aos ciclos de uso e a lixiviação além da determinação da constante reacional.

Metodologia:

- Síntese do suporte Au/MOR-MCF

Para síntese da MOR-MCF, foi primeiramente sintetizado a mordenita através do envelhecimento por 24 h a temperatura ambiente de um gel contendo 9,58 g de H₂O, 0,8294 g de Sílica Ludox 50 %, 0,195 g NaOH e 0,0323 g de Aluminato de sódio. Este gel passou ainda por um tratamento hidrotérmico de 24 h a 180 °C. Já nos géis reacionais que foram preparados para obtenção do MOR-MCF utilizou-se como fonte de silício o tetraetilortossilicato (TEOS); como direcionador de estrutura mesoporosa o copolímero bloco Pluronic P-123 previamente suspenso em uma solução ácida e Heptano para formação da estrutura MCF (Mesoporous cellular foam), sendo utilizados 1,4568 g de P₁₂₃, 50,98 mL (HCl 1,3 M + NH₄F 0,009 M), 3,11 g de TEOS e 23,02 g de Heptano. Este gel foi envelhecido por 24 horas a temperatura de 25 °C e em seguida, foi adicionado mordenita recém-sintetizada sendo que 20 % dos átomos de silício da reação são originados da estrutura microporosa da mordenita e o restante do TEOS. Após 30 minutos de agitação magnética o gel foi tratado hidrotérmicamente em autoclave de aço revestida com teflon, por 24 horas a 100 °C. O material, após ser calcinado, foi lavado com tolueno e tratados 100mg de amostra, 10 mL de tolueno e 0,1 mL de APTES (aminopropiltriéoxisilano) sob refluxo.

A impregnação com ouro se deu adicionando 1g de amostra para 100 mL da solução de ouro (0,1 mM a 0,4 mM) de HAuCl₄. A solução foi ultrassonificada por 30min, o material foi centrifugado sem adição de água para lavagem e por fim realizou-se calcinação para retirada de APTES.

- Testes catalíticos

A redução de 4-nitrofenol foi estudada realizando testes catalíticos em regime de batelada e de leito fixo.

Para o teste catalítico em batelada adicionou-se 6,0 mg de Au/MOR-MCF com diferentes concentrações impregnadas em um erlenmeyer de 125 mL. Em seguida foram adicionados 34 mL de 4-NF 0,0001 M e 14 mL de NaBH₄ 0,04 M. Estes sistemas foram colocados em um agitador orbital e submetido à temperatura de 25 °C e 120 rpm. Após uma hora foram colhidas as alíquotas com auxílio de filtros adaptados a seringas. Estas soluções foram analisadas em um espectrômetro UV-VIS para determinação do abatimento do sinal relativo ao 4-NF.

Para os testes realizados em leito fixo, utilizou-se um micro reator para acomodar 6,0 mg de catalisador, esse reator foi acoplado à uma micro cela de quartzo de 80 µL. As medidas espectrofotométricas foram realizadas em um espectrofotômetro OCEAN OPTICS USB2000 onde foi selecionado o comprimento de onda de 420 nm para obtenção dos sinais analítico da solução resultante que sai do reator em tempo real. A solução reacional (SR) é idêntica à solução utilizada no regime de batelada. Os fluxos foram estabelecidos por uma bomba peristáltica.

Resultados e Discussão:

- Caracterização da amostra

Os difratogramas de raios-X (Fig.1) mostram em regiões de alto ângulo a ocorrência de picos relativos à mordenita para os quatro materiais sintetizados indicando a presença de domínios de material micro estruturado. Nanopartículas de ouro são confirmadas em 38° 2θ e as intensidades destes sinais aumentam com a razão Au/Si. Já na região de baixo ângulo observa-se difração relativa às distâncias que correspondem ao diâmetro médio de poros que está em torno de 15 nm confirmados por H-MET e análises texturais por adsorção de N₂ a baixa temperatura.

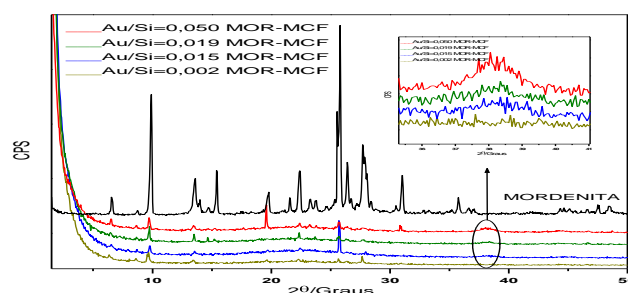


Fig. 1: Difratogramas de raios-X dos materiais sintetizados em alto ângulo

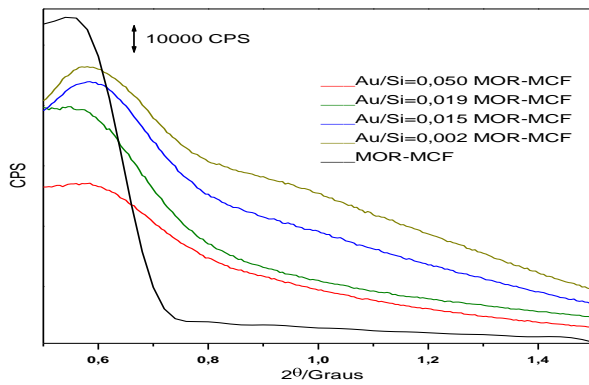


Fig. 2: Difratomogramas de raios-X dos materiais sintetizados em baixo ângulo

A análise textural da MOR-MFC calcinada revela isotermas de adsorção e dessorção tipo IV, características de material mesoporoso. Para a amostra contendo nanopartículas de ouro observa-se diminuição da área superficial conforme indicado na Figura 3.

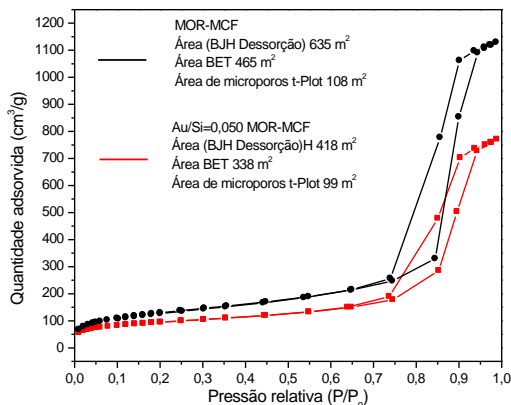


Fig. 3: Adsorção de N₂ a 77 K

Na figura 4 estão representadas imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão para os diferentes catalisadores onde é possível observar a estrutura de espuma mesocelular do suporte e como as NPAu se encontram dispersas.

- Reação catalítica

O teste catalítico realizado em regime de batelada (Fig.5) com as diferentes amostras obtidas mostram que após uma hora de agitação branda, estas amostras converteram 4-NF em 4-AF em diferentes níveis conforme já esperado seguindo a razão Au/Si que quanto maior, maior é a conversão, pois, se observa que existe um abaixamento na intensidade da banda relativa ao 4-NF em 400 nm.

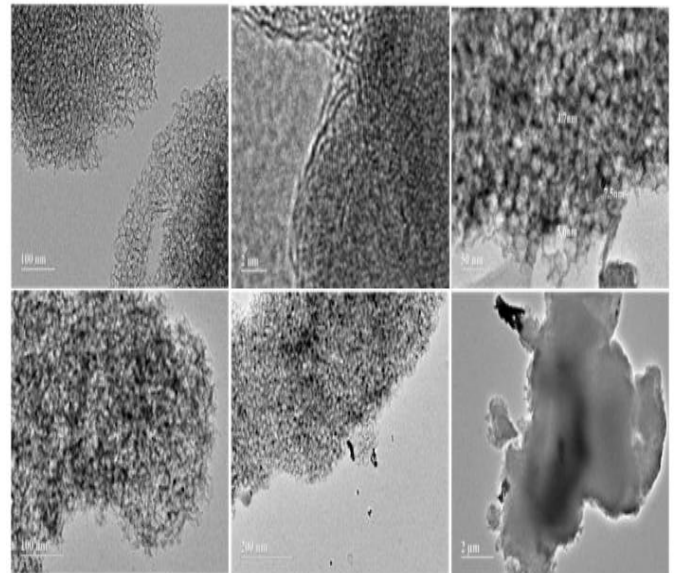


Fig. 4: (a) Mor-MCF (b) Mordenita (c) Au/Si=0,002 (d) Au/Si=0,015 (e) Au/Si=0,019 (f) Au/Si = 0,05

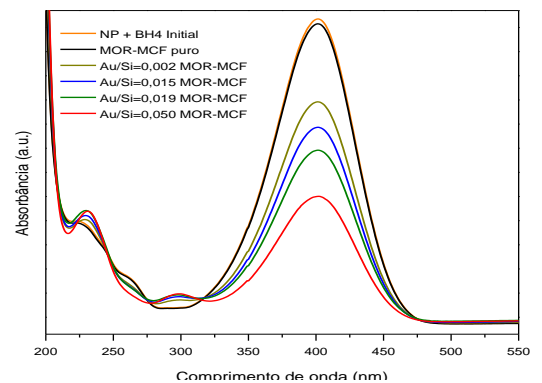


Fig 5. Espectro UV-VIS da solução remanescente após uma hora de contato com os catalisadores

Em regime de leito fixo, os níveis de conversão aumentam com a diminuição do fluxo conforme esperado e as amostras com maior quantidade de nanopartículas de ouro sustentam conversões maiores mesmo em fluxos maiores.

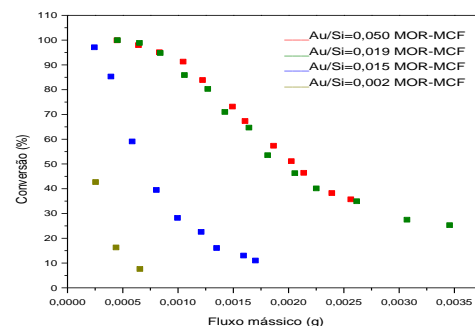


Fig. 6: Conversão vs Fluxo mássico da reação catalisada em leito fixo de 6,0 mg

Em leito fixo, assumiu-se que a taxa reacional é proporcional a uma constante reacional aparente (k) multiplicada por $[4-NF]$ em primeira ordem. Com excesso de $NaBH_4$ assumimos que o valor da concentração deste pode ser incorporada à k . Desta forma obtivemos a relação $\ln[4-NF] = \ln[4-NF]_0 - k \cdot \text{Massa}_{Au} \cdot 1/F$ para cálculo de k dos catalisadores testados (Fig.7). Os diferentes valores de k estão relacionados basicamente ao número de sítios acessíveis que por sua vez dependem da morfologia e distribuição das partículas.

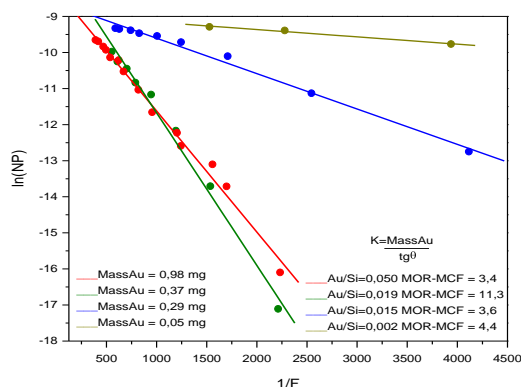


Fig.7: $\ln[4-NF]$ vs $1/F$

Por fim, foram realizados testes para verificar a esbaldade do catalisador. Como se pode observar, há uma diminuição na conversão com o tempo sob fluxo fixo (Ciclo 1) e após o preparo de uma nova SR (Ciclo 2), a conversão volta a 100 % mesmo após 6 h de operação no Ciclo 1, mas depois volta a cair. Isso indica degradação ou formação de inibidores na SR e não desativação do catalisador por lixiviação.

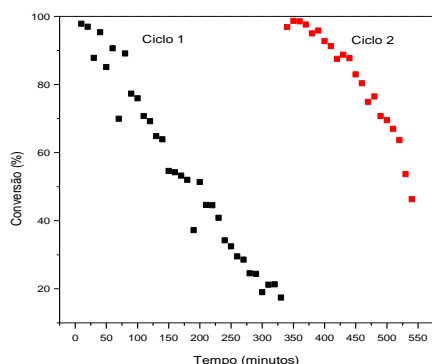


Fig.8: Conversão vs Tempo sob Fluxo Mássico de $0,4 \text{ mg} \cdot \text{s}^{-1}$ em $Au/Si=0,019$ MOR-MCF

Conclusões:

O suporte MOR-MCF apresenta mesoporos com paredes micro estruturadas conforme indicação no DRX e confirmações observadas por difrações e imagens obtidas

no H-MET. Este suporte mostrou-se eficiente para estabilização das nanopartículas de ouro que apresentam tamanhos diversos, porém sempre suportadas na estrutura silícica.

Diferentes valores de k poderão ser justificados com a realização de investigações morfológicas por medidas de microscopia. A SR apresentou-se instável, proporcionando diminuição na conversão catalítica e por isso os valores obtidos de k podem ser ainda maiores.

Referências bibliográficas

- [1] Lee, B; Ma, Z.; Zhang, Z; Park, C.; Dai, S.; *Micropor. and Mesopor. Mater.* V.122, p.160, 2009.
- [2] Reichinger, M.; Gies, H.; van den Berg, M.; Grünert, W.; Kirschhock, C.; *Stud. in Surf. Sci. and Catal.* v. 170, p.276, 2007.
- [3] HARUTA, M.; KOBAYASHI, T.; SANO, H.; YAMADA, N. *Chem. Lett.* v. 1, p. 405, 1987.
- [4] CORMA, A.; SERNA, P. *Science* v. 313, p. 332, 2006.