

Nanopartículas Catalíticas de Ag-PVP obtidas a partir da Análise Multivariada, Aplicadas a Redução de Compostos Nitroaromáticos.

Welman C. Elias (PG)*, Tábata Regina (IC), Josiel B. Domingos (PQ)
welman_ce@hotmail.com

Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Trindade, SC - 88040-900.

Palavras Chave: Análise Multivariada, Nanopartículas de Prata, Catálise, Hammett.

INTRODUÇÃO

No desenvolvimento de novos compostos químicos, empregando condições economicamente mais acessíveis e mais eficientes na conversão de reagentes a produtos, a catálise por nanopartículas metálicas (M-NPs) tem atraído grande atenção nos últimos anos devido a sua seletividade, eficiência e reciclabilidade em comparação com os catalisadores clássicos.^[1] Neste trabalho, busca-se o desenvolvimento de M-NPs catalíticas a partir de uma nova metodologia de obtenção de nanopartículas de prata estabilizadas pela PVP, a partir da análise da atividade catalítica via redução de compostos nitroaromáticos utilizando as Ag-NPs.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A otimização dos principais parâmetros experimentais no preparo das Ag-NPs, *i.e.*, concentrações de NaBH₄ (agente redutor) e PVP, foi realizada através da utilização de uma análise multivariada, utilizando como resposta a atividade catalítica das Ag-NPs na redução do *p*-nitrofenol (Nip) a *p*-aminofenol (Amp), k_{app} (Figura 1).

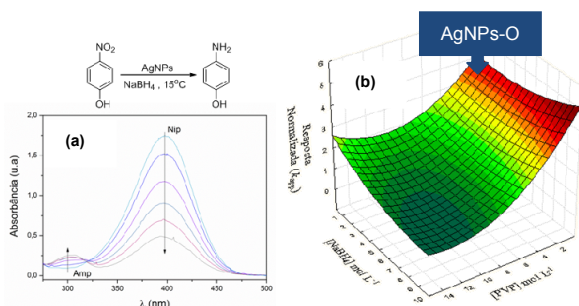


Figura 1. (a) Variação no espectro de UV-Vis com o tempo para a reação de redução do Nip na presença de AgNPs (b) Superfície de Resposta em função da k_{app} da cinética de redução do Nip a Amp, com dois fatores ([PVP] e [NaBH₄]).

A partir do gráfico da superfície de resposta, a condição de preparo da Ag-NPs com a melhor atividade catalítica pode ser obtida (Ag-NPs-O, onde [PVP] = 1,44 mmol L⁻¹, [NaBH₄] = 1,00 mmol L⁻¹ e [AgNO₃] = 0,12 mmol L⁻¹). O diâmetro da Ag-NPs-O foi obtido pelas técnicas de microscopia eletrônica de varredura (8,6 ± 2,5 nm), espalhamento de luz a baixos ângulos (8,32 nm) e espalhamento de luz dinâmico (11,36 nm). A atividade catalítica das Ag-NPs foi avaliada através de estudos cinéticos da reação de redução de compostos nitroaromáticos (NACs) com NaBH₄, empregando o modelo de Langmuir-Hinselwood (LH) (Figura 2).^[2] Os valores obtidos a partir do ajuste não linear dos perfis cinéticos da variação da V_0 em função da concentração dos reagentes é mostrado na Tab. 2.

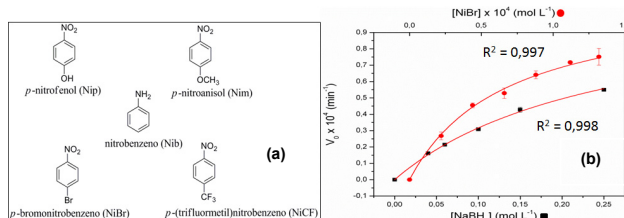


Figura 2. (a) NACs (b) Velocidade inicial (v_0) em função da [NaBH₄] (■) com [NiBr] = 0,088 mmol L⁻¹ (banda acompanhada 275 nm) e velocidade inicial (v_0) em função da [NiBr] (●) com [NaBH₄] = 250 mmol L⁻¹ (banda acompanhada 275 nm), para o ajuste não linear da equação de LH, sendo que a área superficial da Ag-NPs-O, nos dois experimentos, é 0,0352 m² L⁻¹.

Tabela 2. Constantes de velocidade (k_L) e de adsorção de Substrato (K_{sub}) e BH₄⁻ (K_{BH_4}) para Ag-NPs-O.

Substrato	k_L (mol m ⁻² s ⁻¹) x 10 ⁻³	K_{BH_4} (L mol ⁻¹)	K_{sub} (L mol ⁻¹)
Nip	1,34 ± 0,33	8,45 ± 1,34	20058 ± 2442
Nim	2,14 ± 0,21	12,67 ± 3,21	56876 ± 6620
Nib	2,46 ± 0,15	36,66 ± 9,53	98487 ± 22907
NiBr	3,19 ± 0,16	4,20 ± 0,39	13396 ± 1310
NiCF	5,73 ± 0,86	6,68 ± 1,87	19958 ± 1589

A partir das k_L obtidos para os diferentes substratos, foi realizado o estudo da Relação Linear de Energia Livre de Hammett (LFERH) (Fig. 3), onde houve melhor correlação linear para constante do substituinte σ^- , indicando que substituintes retiradores de elétrons estão favorecendo a reação de redução dos NACs.

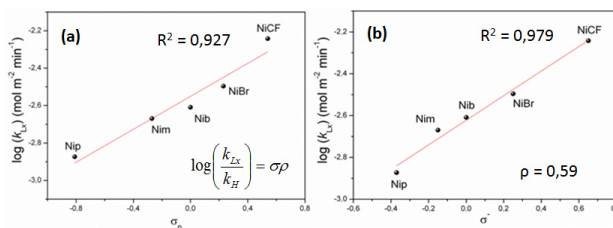


Figura 3. Log k_L versus a constante σ_p (a) e σ^- (b) referente a cada grupo substituinte do anel aromático.

CONCLUSÕES

Neste trabalho, foi desenvolvida uma metodologia simples e eficiente de obtenção de Ag-NPs a partir da análise multivariada. A partir da equação de LH, foi possível obter os valores de k_L e assim aplicar a LFERH.

AGRADECIMENTOS

CAPES, FAPESC, UFSC

[1] Struc, D. Nanoparticles and Catalysis: *Wiley Interscience*, 2008, p.1-48.

[2] Santos, K. D.; Elias, W. C.; Signori, A. M.; Giacomelli, F. C.; Yang, H.; Domingos, J. B. *J. Phys. Chem. C*, 2012, 116, 4594.