

Atividade catalítica de nanopartículas de paládio estabilizadas por surfactante dipolar iônico na redução do 4-nitrofenol

Franciane Dutra de Souza^{1*} (PG), Iasminy da Silva Brasil¹ (IC) e Faruk Nome¹ (PQ).
*franciane_dutra@hotmail.com

¹Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Química.

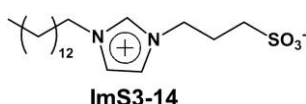
Palavras Chave: nanopartículas metálicas, catálise, redução do 4-nitrofenol.

Introdução

Nanopartículas metálicas (NPs) são estruturas de dimensões nanométricas e instáveis em solução sendo necessário o uso de estabilizantes, como os surfactantes.

Uma das reações mais utilizadas para avaliar a atividade catalítica de NPs em solução é a reação de redução do 4-nitrofenol para 4-aminofenol pelo íon BH_4^- .¹ A reação é realizada na presença de BH_4^- em excesso e acompanha-se o decaimento da banda de absorção do 4-nitrofenol em 400 nm.^{1,2}

Buscando-se avaliar a atividade catalítica das NPs de paládio estabilizadas pelo surfactante dipolar iônico ImS3-14, foi estudada a reação de redução do 4-nitrofenol (4-NF) em meio aquoso.



Resultados e Discussão

As NPs foram sintetizadas na presença de micelas reversas do surfactante ImS3-14 0,05 M em CHCl_3 . As NPs foram preparadas misturando-se duas soluções de surfactante: uma contendo uma alíquota de uma solução aquosa de K_2PdCl_4 0,2 M e a outra solução contendo uma alíquota de uma solução de ascorbato de sódio 2,0 M, mantendo-se o $w_0 = 4,4$. As NPs sintetizadas por este método apresentaram diâmetro de 4,2 nm obtido por microscopia eletrônica de transmissão.

Como as reações de redução do 4-NF seriam realizadas em meio aquoso, o CHCl_3 foi completamente removido por rotaevaporação. Após a remoção do solvente, as NPs foram dissolvidas em uma solução aquosa de NaCl 0,1 M.

Para a reação de redução do 4-NF foi adicionado a uma cubeta de quartzo: 1,9 mL de água, 50 μL de solução de NaCl 2,0 M, 100 μL da solução contendo as NPs e uma alíquota da solução de 4-NF. Após a termostatização, foi adicionado 1,0 mL de uma solução de NaBH_4 .

A Figura 1A apresenta o decaimento da absorção do 4-NF em 400 nm. As cinéticas foram ajustadas como pseudo-primeira ordem em relação ao 4-NF. As Figuras 1B e 1C apresentam a variação das constantes de velocidade aparente, k_{app} , em função da concentração de 4-NF e de BH_4^- , respectivamente. Observa-se que com a diminuição da concentração de 4-NF há um aumento da

velocidade de reação devido a menor competição pelos sítios ativos da NPs. O oposto ocorre com a diminuição da concentração de BH_4^- , quanto menor disponibilidade de redutor no meio reacional, menor a velocidade de reação.

A Figura 1D apresenta a variação da constante de velocidade aparente em função da área superficial das NPs no meio reacional, S , de onde é possível obter a constante de velocidade reacional, k_1 , através da equação

$$\frac{d[4\text{-NP}]}{dt} = k_{app}[4\text{-NP}] = k_1 \cdot S \cdot [4\text{-NP}]$$

A constante reacional obtida para o 4-nitrofenol foi $0,141 \text{ s}^{-1} \text{ m}^2 \text{ L}^{-1}$.

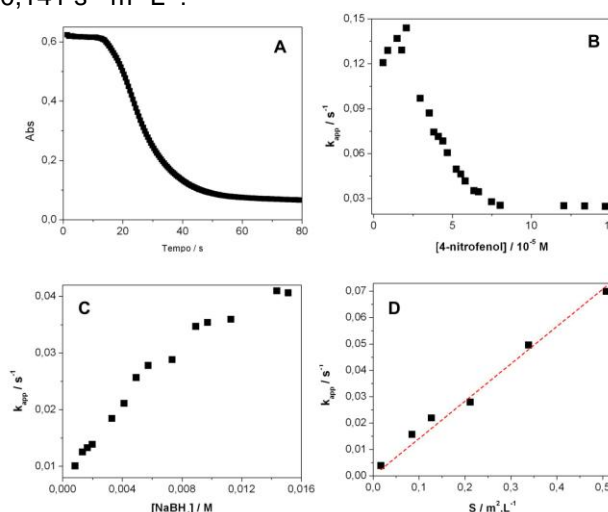


Figura 1. **A)** Variação da absorção do 4-nitrofenol em 400 nm ($[4\text{-NF}] = 4,1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; $[\text{BH}_4^-] = 9,71 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; $[\text{Pd}_{\text{NP}}] = 1,67 \cdot 10^{-5} \text{ M}$); **B)** Variação de k_{app} versus $[4\text{-nitrofenol}]$ ($[\text{BH}_4^-] = 9,71 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; $[\text{Pd}_{\text{NP}}] = 1,67 \cdot 10^{-5} \text{ M}$); **C)** Variação de k_{app} versus $[\text{NaBH}_4]$ ($[4\text{-NF}] = 9,30 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; $[\text{Pd}_{\text{NP}}] = 1,67 \cdot 10^{-5} \text{ M}$); **D)** Variação de k_{app} versus S ($[4\text{-NF}] = 9,30 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; $[\text{BH}_4^-] = 9,71 \cdot 10^{-3} \text{ M}$).

Conclusões

As NPs de paládio sintetizadas em micelas reversas e dissolvidas em solução aquosa mostraram-se eficientes na redução do 4-NF.

Agradecimentos

CNPq & INCT-Catálise.

¹ Herves, P.; Perez-Lorenzo, M.; Liz-Marzan, L. M.; Dzubiel, J.; Lu, Y.; Ballauff, M. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 5577.

² Wunder, S.; Polzer, F.; Lu, Y.; Mei, Y.; Ballauff, M. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 8814.