Síntese, caracterização e aplicação de catalisador bifuncional de prata encapsulada em alumina.

Raissa E. C. Cruz1, Leonardo P. Ozorio1, João M. A. R. de Almeida1, Claudio J. A. Mota1,2\*

1 Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro. 2 Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

\*cmota@iq.ufrj.br

Resumo/Abstract

RESUMO - Esse trabalho tem o foco de produzir um catalisador bifuncional de nanopartícula de prata encapsulada em alumina. Inicialmente, a nanopartícula de prata foi formada a partir do método do poliol e caracterizada por UV-Vis e DLS. As medidas mostraram uma nanopartícula pseudo-esférica, uniformemente distribuída, e com tamanho médio de 80 nm. Essa nanopartícula foi então revestida por alumina e o catalisador foi caracterizado por FTIR e MEV. A partir dessa análise foi possível verificar que, dependendo do tamanho da nanopartícula pode ter acontecido o recobrimento total, formando um sistema *core-shell*, ou parcial. Os materiais foram inicialmente testados na fotodegradação de corantes, como a Rodamina B e também serão testados em reações bifuncionais, como a desidratação oxidativa de etanol.

*Palavras-chave: catalisador bifuncional, suporte de alumina, nanopartícula de prata.*

ABSTRACT - This work focuses on producing a bifunctional catalyst of silver nanoparticle supported on alumina. Initially, the silver nanoparticle was formed using the polyol method and characterized by UV-Vis and DLS. The measurements showed a pseudo-spherical nanoparticle, uniformly distributed and with an average size of 80 nm. This nanoparticle was then coated with alumina and this catalyst was characterized by FTIR and SEM. Based on this analysis, it was possible to verify that depending on the size of the nanoparticle, total or partial coverage may have occurred, forming a core-shell system. The materials were initially tested in the photodegradation of dyes, like Rhodamine B, and they will also be employed in the oxidative dehydration of ethanol.

*Keywords: bifunctional catalyst, alumina support, silver nanoparticle.*

## Introdução

Catalisadores bifuncionais apresentam mais de um tipo de sítio ativo. Em geral, eles são formados por sítios metálicos, geralmente consistem em um metal de transição, e sítios como alumina, zeólita ou óxidos mistos (1). Os dois sítios podem conferir características ácidas, um de Lewis e um de Bronsted. Em geral, a atividade e seletividade desse tipo de catalisador irá depender das propriedades ácidas do suporte e, também, da dispersão e atividade do metal (2). Esse tipo de catalisador possui uma grande área de aplicação, como a utilização em reações de desidrogenação de álcoois e degradação de corantes. Esses catalisadores bifuncionais têm sido amplamente utilizados por serem muito eficientes e possuírem um baixo custo de produção (3).

Nesse trabalho foi sintetizado um catalisador bifuncional de prata encapsulada em alumina. As técnicas de FTIR e MEV foram utilizadas para investigar a estrutura do catalisador. As propriedades catalíticas estão sendo analisadas através de testes.

## Experimental

Inicialmente, foi escolhido um método da literatura (4), que foi adaptado para a formação das nanopartículas de prata a partir do método do poliol. Em 40 mL de etilenoglicol foram adicionados 0,4g de polivinilpirrolidona (PVP) e o sistema foi aquecido por meio de micro-ondas até 145°C em menos de um minuto, sendo mantido em agitação por um minuto, para a total dissolução do sólido a solução. Em seguida, 0,1g de AgNO3 foi acrescentado a essa solução, mantendo a agitação no micro-ondas por mais 4 minutos. A solução foi caracterizada por Espectroscopia no UV Visível e pela técnica de Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS) e análise termogravimétrica (TGA).

A espectrometria de UV-Vis foi utilizada para visualizar como ocorreu a formação das nanopartículas de prata utilizando o equipamento Agilent Cary 60. As análises de TGA foram realizadas no Laboratório de Intensificação de Processos e Catálise (LIPCAT) - EQ/UFRJ. As curvas termogravimétricas foram obtidas com um equipamento Shimadzu modelo TGA-50. Utilizou-se aproximadamente 1 mL de amostra em um cadinho de alumina a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min até 1000 ºC em atmosfera de N2 em um fluxo de 30 mL/min. As análises de DLS também foram realizadas no LIPCAT, obtidas no equipamento Anton Paar Litesizer 500. Utilizando 10 mg de amostra dissolvidos em 3 mL de etanol em uma cubeta descartável.

O procedimento de revestimento com g-Al2O3 foi adaptado da literatura (5), utilizando um método já conhecido pelo grupo. A solução resultante com as nanopartículas de prata é levada ao banho de ultrassom por meia hora para diminuir a formação e aglomerados. Ao fim desse tempo, foi adicionada uma solução de isopropóxido de alumínio em cicloexano. A mistura foi agitada vigorosamente por 90 minutos em temperatura ambiente. O sistema resultante foi então aquecido em estufa a 100 °C durante a noite. O sólido resultante foi caracterizado por Espectroscopia ao Infravermelho por Transformada de Fourier com Reflectância Total Atenuada (FTIR-ATR) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Os espectros de FTIR-ATR foram obtidos em um espectrofotômetro Shimadzu IRaffinity1 do Laboratório de Instrumentos e Pesquisas (LIP) – IQ/UFRJ. Os materiais foram analisados utilizando pastilhas de KBr na região de 400 a 4000 cm-1, sem qualquer pré-tratamento. As imagens do MET foram obtidas no Laboratório De Nanociências E Nanotecnologia – LabNANO/CBPF, em um microscópio de alta resolução JEOL 2100F 200kV.

Para o teste catalítico de fotodegradação de corante (6), 0,01g do catalisador foram colocados em 3 mL de uma solução de Rodamina B (8,34 x 10‑6 M) e deixados em agitação por uma hora. Ao final desse tempo, a solução foi irradiada por duas lâmpadas (10 W) com comprimento de onda de 453 nm durante 2 horas, com acompanhamento feito através do UV-Vis a cada 10, 30, 60, 90 e 120 min. O fotoiluminador que está sendo utilizado nesses testes foi construído para este fim, logo não é possível, atualmente, medir exatamente o quanto é irradiado, tendo apenas valores aproximados. Testes de controle sem a presença de catalisador e apenas com a presença de alumina também foram realizados.

## Resultados e Discussão

Para a produção da nanopartícula de prata foi escolhida a irradiação por microondas por ela permitir um aquecimento mais rápido, já que o calor é transferido para as paredes da placa de reação ao invés do núcleo da solução, como acontece em placas de aquecimento convencionais. Este método de aquecimento direto impulsionou a cinética da reação e aumentou a temperatura da amostra em um ritmo muito mais rápido, fazendo com que a reação acontecesse em cinco minutos desde a adição do primeiro reagente.

O etilenoglicol atua tanto como solvente quanto como agente redutor, e é o meio que permitirá a nucleação e crescimento das nanopartículas. Já o PVP atua como um estabilizante, que evita a aglomeração dos núcleos formados. O tempo de reação utilizado foi o considerado ótimo para a formação da maior concentração de nanopartículas, comparados aos tempos testados previamente de 1-10 minutos.

A caracterização por UV-vis (Figura 1) evidenciou a presença de uma única banda plasmônica, que indica a formação de nanopartículas pseudo-esféricas uniformemente distribuídas.



Figura 1. UV-Vis da nanopartícula de prata

Sabendo que a síntese estava produzindo nanopartículas de tamanhos uniformes, foi feita a análise DLS para medir o tamanho e a distribuição das partículas. A Figura 2 mostra a distribuição, evidenciando a formação de nanopartículas centradas no tamanho próximo de 80 nm.



Figura 2. Distribuição do tamanho de partícula da AgNP obtido por DLS

A partir do TGA é possível ter uma noção da massa de nanopartícula que foi formada, já que o conteúdo orgânico se decompõe e é completamente perdido, ficando apenas o componente inorgânico. De acordo com a análise, 99% do peso seco de é a camada orgânica, enquanto 1% é o teor de AgNP. A Figura 3 ilustra a perda de massa.



Figura 3. TGA da nanopartícula de prata

 O processo de deposição de alumina tem a intenção de aumentar o caráter ácido do catalisador, visando a utilização posterior em desidratação oxidativa de álcoois. Para a caracterização, primeiro foi realizada o FTIR-ATR para a visualização das bandas correspondentes à deformação axial da ligação O-H e as bandas correspondentes a deformação axial da prata e alumínio. Essa medida foi utilizada para confirmar se no material que foi precipitado realmente havia a presença de alumina. A Microscopia Eletrônica de Varredura foi realizada para a visualização de como ocorreu o recobrimento da alumina. As Figuras 4 e 5 mostram os resultados de MEV, sugerindo que houve recobrimento total, resultando em um sistema *core-shell*, e nanopartículas maiores, envoltas em alumina. As imagens também corroboram com o resultado obtido pelo UV-Vis das nanopartículas de prata de sua forma pseudo-esférica.

 A partir dessas imagens também é possível observar uma fase de alumina segregada, resultante de um excesso de adição de alumina que é necessário para que o recobrimento possa acontecer, devido a pequena escala de produção desse material.



Figura 5. MEV do catalisador que mostra diferentes moléculas de alumina suportando a nanopartícula de prata

Figura 4. MEV do catalisador que mostra possível estrutura *core-shell*

Como testes iniciais, estudou-se a fotodegradação de corantes, sendo escolhida a Rodamina B (Figura 6).



Figura 6. Estrutura molecular da Rodamina B

O catalisador foi misturado por uma hora com solução contendo o corante para garantir o equilíbrio adsorção/dessorção. A solução foi irradiada por 2 horas (453 nm) e a cinética de degradação acompanhada por UV-Vis a cada 10 min, 30 min, 60 min, 90 min e 120 min. Foi também realizado um teste controle, onde corante foi colocado sobre as mesmas condições, mas sem a atuação de nenhum catalisador.

A Figura 7 demonstra a degradação do corante a partir da diminuição da banda de absorção, que costuma aparecer em 550 nm. Como pode ser observado, o catalisador não possui uma grande atividade de fotodegradação da Rodamina B. Porém, a degradação, apesar de pouco intensa, ocorreu apenas na presença do catalisador. Esses resultados ainda não são completamente compreendidos, mas uma hipótese é que ocorra problemas de difusão do corante para a estrutura da nanopartícula, onde deve ocorrer a fotodegradação. A camada externa de alumina pode estar dificultando o acesso do corante à nanopartícula, confirmando a estrutura tipo *core-shell* do sistema.



Figura 7. Gráfico de degradação da Rodamina B a partir do catalisador

 Utilizando a Lei de Lambert-Beer, é possível determinar a concentração restante do corante analisado. A partir desse resultado, é possível plotar um gráfico relacionando a concentração de Rodamina B restante com o tempo de reação. Podemos ver que há uma tendência linear decrescente, o que comprova o que foi dito anteriormente sobre a degradação.



Figura 8: Gráficos de concentração de Rodamina B no tempo de monitoramento sobre concentração inicial de rodamina B

## Conclusões

A síntese das nanopartículas de prata pelo método poliol resultou em partículas com tamanho médio de 80 nm, observados pela análise de DLS. Essas nanopartículas foram revestidas por alumina e caracterizadas por FTIR e MEV. Os resultados mostraram a formação de sistema tipo core-shell. Estudos de fotodegradação de corantes sugerem que as nanopartículas de prata estão realmente encapsuladas sob a cobertura de alumina, já que a atividade foi reduzida, possivelmente devidos a efeitos difusionais.

## Agradecimentos

Sinochem, Faperj, LIPCAT, CNPq.

## Referências

1. Tanabe, K.; Hölderich, W. F. *Appl. Catal. A Gen.*, **1999**, 181, 399-434.
2. Himmelmann, R. et al., *Cat. Comm.*, **2022**, 197, 106424.
3. Jahan, F. Erci, I. Isildak, *Anal. Lett.*, **2019**, 52, 1860.
4. Z. Lalegani, S.A. Seyyed Ebrahimi, B. Hamawandi, L. La Spada, M.S. Toprak, *Optical Materials*, **2020**, 108, 110381.
5. D. Masih, S. Rohani, J.N. Kondo, T. Tatsumi, *Microporous Mesoporous Mater.* **2019**, *282*, 91–99.
6. S. Ge, H. Jia, H. Zhao, Z. Zheng, L. Zhang, *J. Mater. Chem.*, **2010**, 20, 3052–3058