



Efeito catalítico de nanopartículas de ouro adsorvidas sobre matriz híbrida na redução química e eletroquímica de 4-nitrofenol
Icaro A. Simon, Jacqueline Arguello, Michael R. Nunes, Edilson V. Benvenuti, Silvio L. P. Días

Instituto de Química – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS - Brasil
(jackiearguello@iq.ufrgs.br)

Resumo

Neste trabalho, ácido cloroáurico foi adsorvido sobre o material híbrido orgânico-inorgânico 3-(1-imidazolil)propilsilsesquioxano e posteriormente reduzido in situ quimicamente com dois agentes redutores diferentes, a fim de obter-se diferentes tamanhos de nanopartículas de ouro (AuNPs). A formação das AuNPs foi constatada por microscopia de transmissão eletrônica e por refletância difusa no UV-vis. Nanopartículas de diâmetros maiores apresentaram efeito catalítico mais significativo, tanto na eletrorredução de 4-nitrofenol, o que foi verificado pela diminuição do sobrepotencial em 60 mV em experimentos de voltametria de pulso diferencial quanto na redução química, avaliada por espectrofotometria no UV-vis, utilizando-se como agente redutor borohidreto de sódio, em que se obteve uma taxa de reação três vezes maior que utilizando-se AuNPs menores.

Palavras-chave: 4-Nitrofenol. Nanopartículas de Ouro. Catalisador.

Área Temática: Tecnologias Limpas

Abstract

In this work, chloroauric acid was adsorbed on the organic-inorganic hybrid material 3-(1-imidazolyl)propylsilsesquioxane and then chemically reduced in situ using two different reducing agents, in order to obtain different sizes of gold nanoparticles (AuNPs). The formation of AuNPs was verified by transmission electron microscopy and by UV-vis diffuse reflectance. Nanoparticles with a larger diameter showed more significant catalytic effect, both in the electroreduction of 4-nitrophenol, where a decrease in the overpotential of about 60 mV was evidenced by differential pulse voltammetry and in the chemical reduction, following by UV-Vis spectrophotometry using sodium borohydride as reducing agent, a reaction rate three times higher than using smaller AuNPs, was obtained.

Key words: 4-Nitrophenol. Gold Nanoparticles. Catalyst.

Theme Area: Clean Technologies

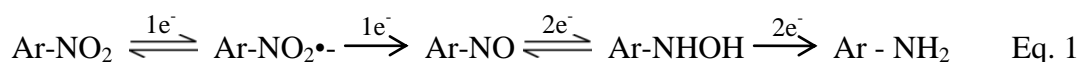


1 Introdução

Compostos nitrofenólicos são amplamente empregados em muitos processos industriais, desde a produção de medicamentos à fabricação de pesticidas, tintas e explosivos. Entretanto tais compostos estão entre os mais graves contaminantes ambientais por ter efeitos nocivos sobre a fauna, flora e a saúde humana e por sua persistência no ambiente, visto que a presença do grupo nitro ligado ao anel aromático lhes confere alta estabilidade química e resistência à degradação biológica (ALIZADEH et al, 2009).

Dentre estes compostos, o para-nitrofenol (4-nitrofenol) destaca-se como um dos mais tóxicos e mais amplamente encontrados, pois é produto da hidrólise de diversos pesticidas organofosforados, como o Paration, Fenitrothion e Paraoxon, além de ser resíduo de indústrias, como refinarias de petróleo. O limite permitido pela EPA, Agência de Proteção Ambiental dos EUA, em águas potáveis é de 60ppb ($\sim 0,43\mu\text{M}$) (TANG e CHEN, 2011).

Segundo Paula e colaboradores (2009), acredita-se que sua biotoxicidade esteja relacionada à redução do grupo nitro em organismos vivos e consequente interação dos produtos, especialmente o radical $\text{Ar-NO}_2^{\bullet-}$ e o derivado hidroxilamina (Ar-NHOH) com biomoléculas, como o próprio DNA. O processo de redução completo envolve 6 elétrons, até o derivado amino (Eq. 1), entretanto em sistemas biológicos o intermediário hidroxilamina, envolvendo 4 elétrons, é produto majoritário de redução.



Recentemente Pradhan e Pal (2001) observaram que nanopartículas de ouro tem efeito catalítico sobre esta reação, podendo ser aplicadas na construção de dispositivos que permitam a conversão do para-nitrofenol em outros compostos de menor toxicidade, maior biodegradabilidade e, em alguns casos, de maior aplicabilidade, como o 4-aminofenol, intermediário importante da síntese de Paracetamol (ELLIS, 2002).

Dessa forma, neste trabalho a atividade catalítica de nanopartículas de ouro (AuNPs) de diferentes tamanhos adsorvidas sobre o material híbrido orgânico-inorgânico 3-(1-imidazolil)propilsilsesquioxano (IPS) é avaliada na redução química e eletroquímica de 4-nitrofenol.

Tendo em vista a capacidade do grupo imidazolil de coordenar íons metálicos, AuCl_4^- foi adsorvido na superfície do IPS e reduzido *in situ* com agentes de diferente poder de redução, citrato de sódio e borohidreto de sódio, a fim de produzir-se materiais com nanopartículas de diferentes tamanhos, aplicáveis como catalisadores heterogêneos. A formação das AuNPs foi evidenciada por refletância difusa no UV-visível e observada diretamente por microscopia de transmissão eletrônica.

A redução eletroquímica de 4-nitrofenol foi estudada em meio aquoso através de voltametria cíclica e de pulso diferencial em eletrodos de pasta de carbono modificados com os materiais e a redução química foi analisada por espectrofotometria UV-Visível, através da reação com borohidreto de sódio como agente redutor.

2 Metodologia

Formação de nanopartículas de ouro: Soluções de HAuCl_4 foram preparadas dissolvendo-se ouro em pó com água régia e posterior diluição com água destilada. O material IPS foi colocado em contato com esta solução observando-se a adsorção imediata dos íons AuCl_4^- o que conferiu uma cor amarela ao material. O ouro foi então reduzido *in situ* quimicamente com soluções 1% (m/v) de citrato de sódio e borohidreto de sódio.

Caracterização: Os espectros de refletância difusa no UV-Vis foram obtidos de 200 a 800 nm no espectrofotômetro CARY 100 Conc, Varian. As imagens de microscopia



eletrônica de transmissão foram registradas empregando-se um microscópio JEOL-JEM 1200ExII 120 kV.

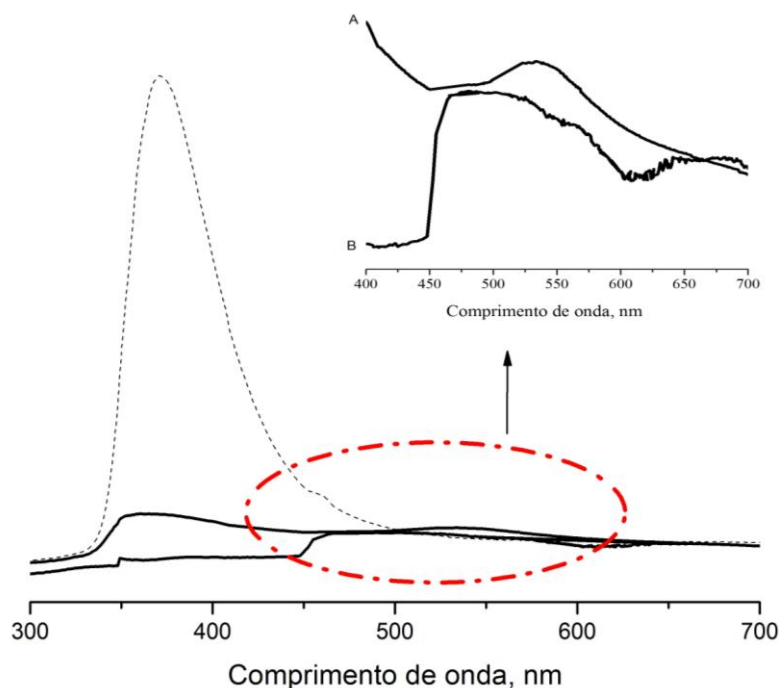
Estudos eletroquímicos: As medidas eletroquímicas foram realizadas em um potenciostato Ivium utilizando-se um eletrodo de calomelano saturado (ECS) como referência e fio de platina como contra eletrodo. Eletrodos de pasta de carbono foram preparados misturando-se grafite em pó com o material numa proporção 1:1 (w/w), utilizando-se Nujol como aglutinante. Antes dos experimentos a solução na célula eletrolítica foi desaerada com argônio.

Estudos espectrofotométricos: As medidas espectrofotométricas foram realizadas em um espectrofotômetro CARY 50 Conc, Varian. Em cubeta de quartzo, água e soluções de 4-nitrofenol e de borohidreto de sódio foram misturadas, seguidas pela adição do catalisador IPS-AuNPs. Imediatamente registraram-se espectros na faixa de 200 a 500nm, em intervalos de 2 e 5 minutos. A constante de redução do processo foi obtida a partir da mudança da absorbância do pico do íon nitrofenolato (~400nm) em função do tempo.

3 Resultados

A figura 1 apresenta espectros de refletância difusa de IPS com o íon AuCl_4^- adsorvido (linha pontilhada) e depois da redução (linha contínua). A banda de absorção plasmônica centrada em 530 nm foi observada para as AuNPs reduzidas com citrato (A), um valor semelhante foi relatado para tamanho de partículas de 37 ± 5 nm (JANA et al., 2001). No entanto, uma banda mais alargada foi constatada para as nanopartículas reduzidas com borohidreto (B), devido possivelmente a uma maior dispersão do tamanho das partículas.

Figura 1. Espectros de Refletância difusa na região do UV-Visível de AuCl_4^- (linha pontilhada) e AuNPs (linha contínua) adsorvidas sobre IPS

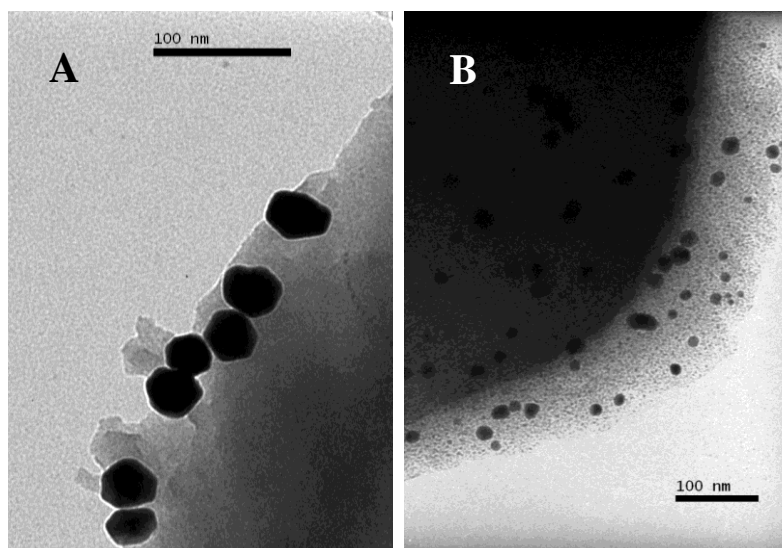


As imagens de microscopia de transmissão eletrônica (Fig. 2) mostram que as AuNPs formadas através da redução com NaBH_4 apresentam diâmetro consideravelmente menor (10 - 20 nm) que as produzidas através da redução com citrato, cujos diâmetros são da ordem de 30 a 50 nm. Também se observa uma distribuição de tamanhos mais uniforme para as AuNP's



reduzidas com citrato, ainda que em ambos os casos não seja constatada uma aglomeração apreciável.

Figura 2. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão das nanopartículas de ouro immobilizadas sobre IPS, reduzidas com citrato (A) e por borohidreto (B)

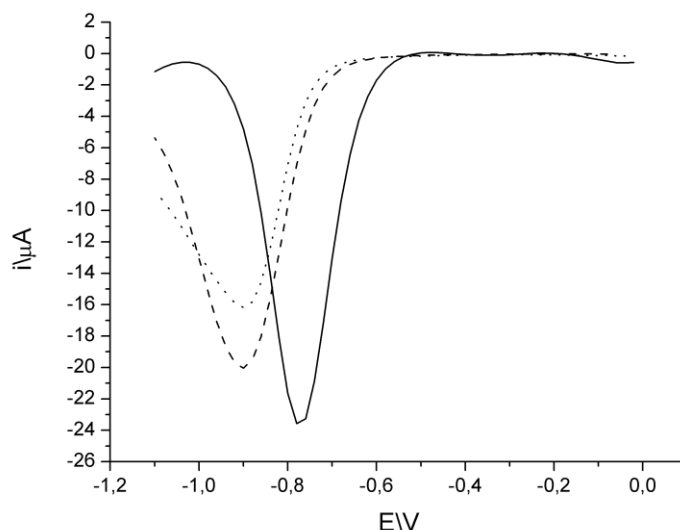


A atividade eletrocatalítica das AuNPs na redução de 4-nitrofenol foi avaliada em solução tampão Britton-Robinson $0,1 \text{ mol l}^{-1}$, $\text{pH} = 5$. Um pico irreversível correspondente à redução do grupo nitro a hidroxilamina (Eq. 2) foi observado através de voltametria cíclica.



Na figura 3 são comparados os voltamogramas de pulso diferencial em eletrodos de pasta de carbono sem modificação e modificados com IPS-AuNPs reduzidas com citrato e borohidreto. Observa-se que a modificação com AuNPs resultou em incremento da corrente, sobretudo para o material com maior tamanho de nanopartículas (i.e. IPS-AuNPs reduzidas com citrato), além de se verificar neste eletrodo um deslocamento do potencial de redução de aproximadamente 60 mV.

Figura 3. Voltamogramas de pulso diferencial sobre eletrodo de pasta de carbono não-modificado (linha pontilhada) e eletrodos modificados AuNPs reduzidos com citrato (linha contínua) e borohidreto (linha tracejada).

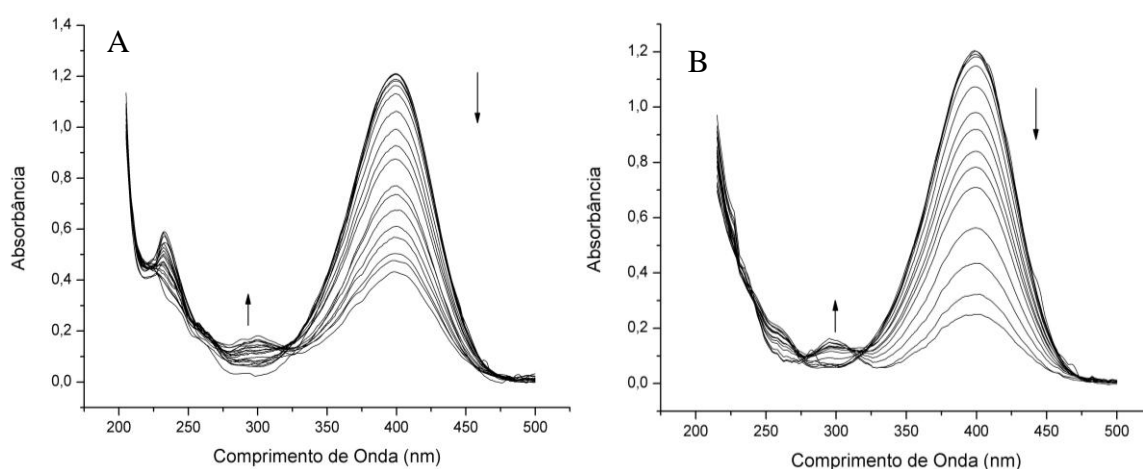




Sabe-se que o sobrepotencial se relaciona com energia de ativação (WANG, 2006), dessa forma, o deslocamento de aproximadamente 60 mV indica maior efeito catalítico das AuNPs de diâmetro maior. Deslocamentos do potencial de redução de 4-nitrofenol devido a presença de AuNPs também foram evidenciado por Ndlovu e colaboradores (2010).

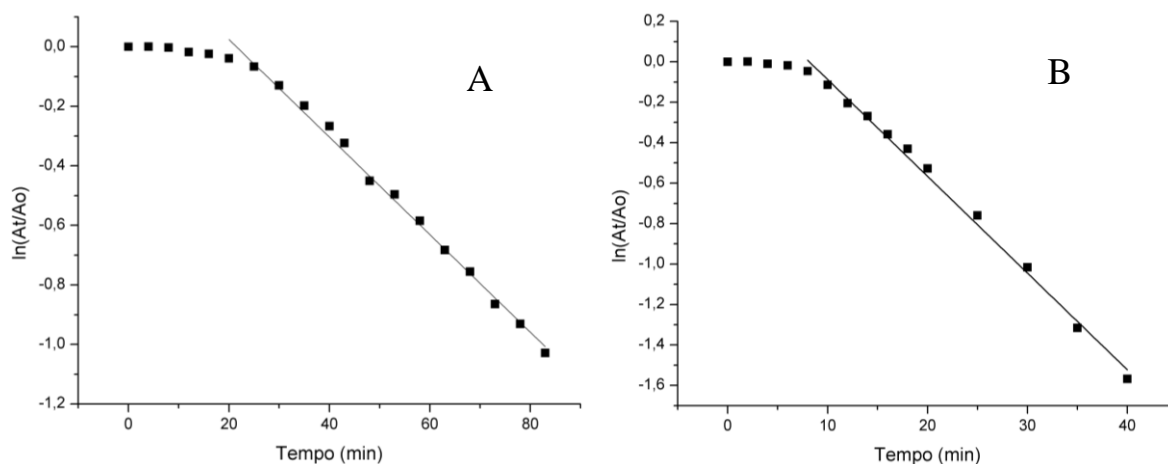
A fim de se observar se essa diferença de efeito eletrocatalítico teria correspondência na redução química do 4-nitrofenol, procedeu-se o estudo espectrofotométrico. Nas condições do experimento (20°C), a reação não ocorreu pela simples adição de NaHB₄, como reportado na literatura (HAYAKAWA et al. 2003; LU et al. 2006; PANIGRAHI et al. 2007), entretanto na presença do catalisador observou-se a diminuição do pico do íon 4-nitrofenolato com o tempo, em função da sua conversão a 4-aminofenol (fig. 4).

Figura 4. Espectros de UV-visível da redução de 4-nitrofenol medidos em intervalos de 2 e 5 minutos utilizando catalisadores IPS-AuNPs reduzidas por borohidreto (A) e com citrato (B)



A partir da relação linear entre o logaritmo de (A_t/A_o) e o tempo (Fig. 5), foi possível estimar a taxa de reação a partir da inclinação da reta, permitindo-se assim comparar a influência catalítica dos diferentes tamanhos de nanopartículas. Em ambos os casos se observa um tempo de retardo na redução catalítica, possivelmente devido à ativação do catalisador no meio reacional, o que está em concordância com outros estudos sobre utilização de nanopartículas metálicas nessa reação (MEI et al. 2003; GOSH et al. 2004). Segundo Panigrahi e colaboradores (2007) esse retardo se deve à redução do oxigênio presente no sistema.

Figura 5. Relação linear entre $\ln(A_t/A_o)$ e o tempo utilizando catalisadores IPS-AuNPs reduzidas com borohidreto (A) e com citrato (B)





A taxa de reação obtida para o material IPS com AuNPs de diâmetros menores foi de $1,64 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, ao passo em que a taxa do material com nanopartículas maiores foi de $4,78 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, portanto em concordância com os resultados obtidos por via eletroquímica, uma vez que nanopartículas maiores tem um efeito catalítico aproximadamente 3 vezes maior que AuNPs de diâmetros menores.

4 Conclusões

O material 3-(1-imidazolil)propilsilsesquioxano demonstrou ser um suporte adequado para imobilização de AuNPs. Através da utilização de diferentes agentes redutores foi possível a obtenção de nanopartículas de diâmetros significativamente diferentes. Nanopartículas maiores (30-50 nm) foram obtidas por redução com citrato de sódio, ao passo que AuNPs menores (10-20 nm) foram obtidas por redução com borohidreto de sódio. Uma dispersão e distribuição homogênea de partículas foi constatada pelas micrografias eletrônicas de transmissão.

Os estudos eletroquímicos e espectrofotométricos da redução de 4-nitrofenol foram concordantes em mostrar que AuNPs de diâmetros maiores apresentam efeito catalítico mais acentuado, deslocando o sobrepotencial da reação em 60 mV no sentido positivo na redução eletroquímica e tornando a taxa de reação quase 3 vezes mais rápida do que com nanopartículas de diâmetros menores na redução química.

5 Referências

ALIZADEH, T.; MOHAMMAD, R. G.; NOROUZI, P.; ZARE, M.; ZERAATKAR, A. “A novel high selective and sensitive para-nitrophenol voltammetric sensor, based on a molecularly imprinted polymer–carbon paste electrode”. **Talanta**, v. 79, n. 5, 2009, p. 1197-1203.

ELLIS, Frank. **Paracetamol: a curriculum resource**. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2002.

GHOSH, S. K.; MANDAL, M.; KUNDU, S.; NATH, S.; PAL, T. “Bimetallic Pt–Ni nanoparticles can catalyze reduction of aromatic nitro compounds by sodium borohydride in aqueous solution”. **Applied Catalysis A: General**. v. 268, 2004, p. 61–66.

HAYAKAWA, K.; YOSHIMURA, T.; ESUMI, K. “Preparation of gold-dendrimer nanocomposites by laser irradiation and their catalytic reduction of 4-nitrophenol”. **Langmuir**, v. 19, 2003, p. 5517-5521.

JANA, N. R.; GEARHEART, L.; MURPHY C. J. “Seeding growth for size control of 5-40 nm diameter gold Nanoparticles”. **Langmuir**, v. 17, 2001, p. 6782-6786.

LU, Y.; MEI, Y.; DRECHSLER, M.; BALLAUFF, M. “Thermosensitive core–shell particles as carriers for Ag nanoparticles: modulating the catalytic”. **Angewandte Chemie International Edition**. v. 45, 2006, p. 813–816.

MEI, Y.; SHARMA, G.; LU, Y.; BALLAUFF, M. “High catalytic activity of platinum nanoparticles immobilized on spherical polyelectrolyte brushes”. **Langmuir**, v. 25, 2005, p. 12229-12234.



NDLOVU, T.; AROTIBA, O. A.; KRAUSE, R. W.; MAMBA, B. B. “*Electrochemical Detection of o-Nitrophenol on a Poly(propyleneimine)-gold Nanocomposite Modified Glassy Carbon Electrode*”. **International Journal of Electrochemical Science**. v. 5, 2010, p. 1179 – 1186.

PANIGRAHI, S.; BASU, S.; PRAHARAJ, S.; PANDE, S.; JANA, S.; PAL, S.; GHOSH, S. K.; PAL, T. “*Synthesis and Size-Selective Catalysis by Supported Gold Nanoparticles: Study on Heterogeneous and Homogeneous Catalytic Process*”. **Journal of Physical Chemistry**. v. 111, 2007, p. 4596-4605.

PAULA, F. R.; SERRANO, S. H. P.; TAVARES C. T. “*Aspectos mecanísticos da bioatividade e toxicidade de nitrocompostos*”. **Química Nova**, v. 32, n. 4, 2009, p. 1013-1020.

PRADHAN, N.; PAL, A.; PAL T. “*Catalytic Reduction of Aromatic Nitro Compounds by Coinage Metal Nanoparticles* . **Langmuir**, v. 17, 2001, p. 1800-1802.

TANG, Y.; CHEN, P. “*Gold nanoparticle-electrodeposited electrodes used for p-nitrophenol detection in acidic media: effect of electrodeposition parameters on particle density, size distribution, and electrode performance*”. **Journal of the Chinese Chemical Society**, v. 58, 2011, p. 723-731.

WANG, Joseph. **Analytical Electrochemistry**. 3 ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2006.