

Síntese de nanopartículas metálicas utilizando ligantes de Tiofosfina Secundária (SPS)

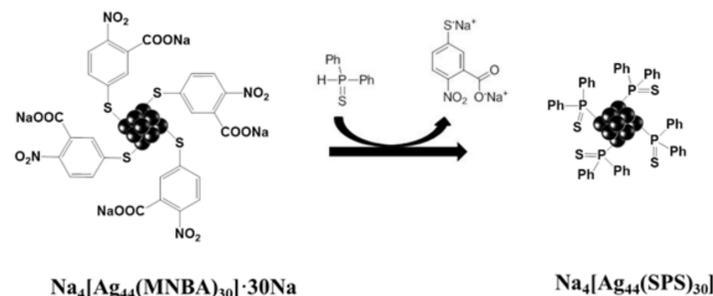
Laura Seben Campana (IC)*, Henri Stephan Schrekker (Orientador),
Universidade Federal do Rio Grande do Sul – Instituto de Química
*laurascampana@gmail.com

Introdução

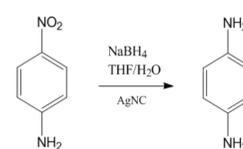
A catálise é uma das tecnologias mais importantes na indústria do petróleo, na indústria química e na indústria farmacêutica. Porém, a grande maioria dos catalisadores industriais usados hoje em dia baseiam-se em pequenas partículas metálicas, tendo uma grande variação da sua forma e tamanho, dificultando o controle sobre a superfície ativa do catalisador. Há uma grande importância no controle da forma e do tamanho das nanopartículas para catálise, pois a relação superfície-volume influencia diretamente o número de sítios ativos. O objetivo do presente trabalho foi sintetizar nanopartículas metálicas monodispersas (nanoclusters) de prata com ligantes de tiofosfina secundária (SPS) para aplicação em catálise.

Procedimento Experimental

- ✓ Foi realizada a reprodução da síntese do produto de partida conforme método utilizado¹. Foi usado ácido 2,2'-dinitro-5,5'-ditiobenzoico (DTNBA), boridreto de sódio (NaBH_4) e nitrato de prata (AgNO_3), dando origem ao produto $\text{Na}_4[\text{Ag}_{44}(\text{MNBA})_{30}]\cdot 30\text{Na}$.
- ✓ O nanocluster obtido no final do primeiro processo foi dissolvido em meio aquoso. Após adicionou-se a fase orgânica contendo o ligante de tiofosfina dissolvido, formando um sistema de duas fases. O frasco foi colocado sob agitação intensa, e após verificou-se a troca dos ligantes pela mudança da cor das fases orgânica e aquosa (Esquema 1).
- ✓ Depois de ocorrida a troca de ligantes, o produto obtido foi testado em catálise, utilizando 4-nitroanilina como substrato e NaBH_4 como agente redutor. A 4-nitroanilina foi reduzida a *p*-fenilenodiamina (Esquema 2).



Esquema 1: Representação da troca de ligantes.



Esquema 2: Redução da 4-nitroanilina para *p*-fenilenodiamina.

Resultados

O produto da troca de ligantes foi analisado por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), apontando que houve a formação de nanopartículas não esféricas, com tamanho aproximado de 2,9 nm (Figura 1). A Espectroscopia de Infravermelho (IV) mostrou que não são observadas bandas de alongamento de P-H, indicando uma possível ligação do fósforo com o metal. O espectro também mostrou a semelhança das bandas formadas do produto da troca de ligantes com o espectro do SPS livre (Figura 2).

Espectrometria de Massas (ESI-MS) indicou que a massa molecular obtida na análise coincide com a massa molecular do $\text{Ag}_{30}\text{SPS}_{20}$, indicando que o tamanho do núcleo diminuiu na troca de ligantes.

O resultado da Análise Termogravimétrica (TGA) mostrou uma massa residual de 43,7%, sendo um valor próximo ao valor de 42,7%, que espera-se para o produto $\text{Ag}_{30}\text{SPS}_{20}$ (Figura 3).

Conforme resultado preliminares, a redução da 4-nitroanilina foi efetuada, mostrando atividade do catalisador. A conversão para *p*-fenilenodiamina ocorreu em um tempo de 5 minutos, com conversão de 100%.

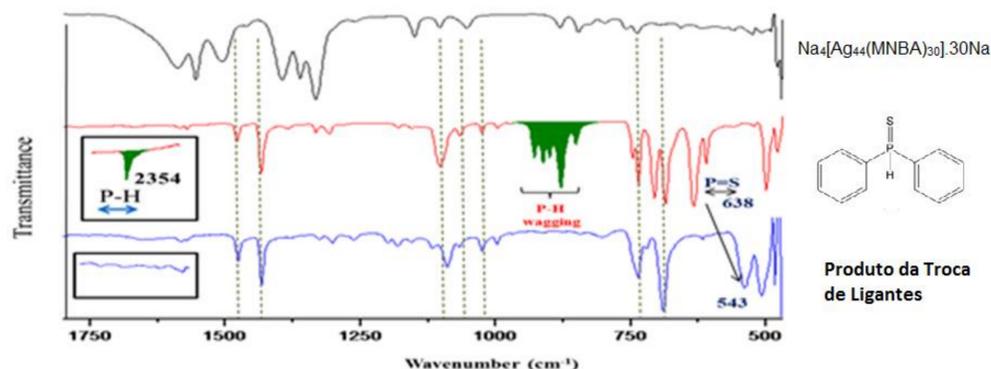


Figura 2: Comparação entre espectros do nanocluster inicial, do ligante SPS e do produto da troca de ligantes.

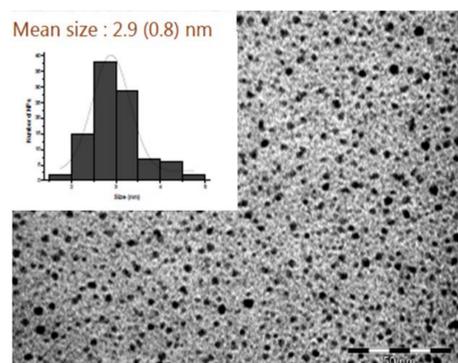


Figura 1: Micrografia obtida por Microscopia Eletrônica de Transmissão.

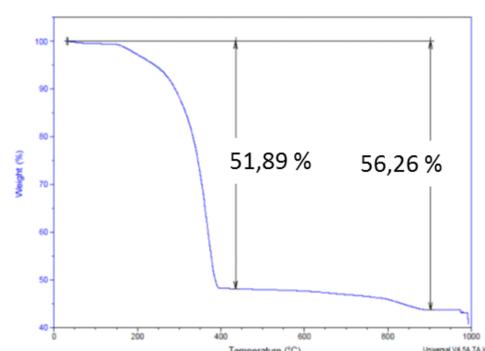


Figura 3: Análise Termogravimétrica do produto da troca de ligantes.

Conclusões

Os resultados das análises indicaram, de maneira eficaz, grande probabilidade do nanocluster ter sido obtido. Os resultados sugerem que a natureza do SPS tem uma influência direta sobre o tamanho do núcleo, diminuindo o cluster de Ag_{44} para Ag_{30} . O teste envolvendo catálise também indicou a eficiência da troca de ligantes, havendo 100% de conversão de 4-nitroanilina para *p*-fenilenodiamina.

Referências

1. L. G. AbdulHalim, S. Ashraf, K. Katsieva, A. Kirmani, N. Kothalawala, D. H. Anjum, S. Abbas, A. Amassian, F. Stellacci, A. Dass, I. Hussain, O. M. Bakr, *J. Mater. Chem. A*, **2013**, 1,10148.
2. L. G. AbdulHalim, N. Kothalawala, L. Sinatra, A. Dass, O. M. Bakr, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 15865.

Agradecimentos

