

Nota técnica

SÍNTESE DE NANOESTRUTURAS DE COBRE E NÍQUEL PARA OBTENÇÃO DE NANOCATALISADORES PARA CONVERSÃO DE BIOMASSA

Synthesis of copper and nickel nanostructures for obtaining nanocatalyst for biomass conversion

Karina Muniz de Lima^{1,2*}; Lídia Oazem de Oliveira da Costa¹; Carla Ramos Moreira¹;
Andréa Maria Duarte de Farias¹

¹Instituto Nacional de Tecnologia/MCTIC, Laboratório de Catálise (LACAT), Centro de Caracterização em Nanotecnologia para Materiais e Catálise (CENANO), Av. Venezuela, 82/anexo 3, Saúde, Rio de Janeiro, RJ, 20081-312, Brasil.

²Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro/IFRJ, R. Cel. Délio Menezes Porto, 1045 – Centro, Nilópolis-RJ, 26530-060, Brasil.

Submetido em: 13.12.2021; Aceito em: 08.01.2022; Publicado em: 25.01.2022.

*Autor para correspondência: karinamuniz28@gmail.com

Resumo: Catalisadores a base de cobre e níquel podem ser considerados uma alternativa barata em comparação ao emprego de metais nobres. A obtenção de nanopartículas de cobre/óxido de cobre e níquel/óxido e níquel com morfologia controlada e bem dispersas para uso como núcleos numa arquitetura do tipo casca-núcleo (*core yolk-shell*) pode ser interessante no controle da lixiviação, problema recorrente nas reações em fase líquida. O monitoramento destes materiais para avaliar o sucesso da preparação e a estabilidade da estrutura deve ser realizado por microscopia eletrônica. Neste trabalho, os resultados indicaram que o controle de parâmetros como temperatura, estabilizante e agente redutor utilizados, leva ao controle da etapa de crescimento das nanopartículas metálicas. Os protocolos de síntese foram padronizados visando a obter catalisadores para aplicação no reaproveitamento da biomassa vegetal.

Abstract: Copper and nickel-based catalysts can be considered a cheap alternative compared to the use of noble metals. Obtaining well-dispersed copper/copper oxide and nickel/nickel oxide nanoparticles for use as cores in a core-shell architecture can be interesting for leaching control, a recurrent problem in liquid phase reactions. Monitoring of these materials to assess the success of the preparation and the stability of the structure should be performed using electron microscopy. In this work, the results indicated that the control of parameters such as temperature, stabilizer and reducing agent leads to the control of the metallic nanoparticles growth stage. Synthesis protocols were standardized in order to obtain catalysts for application in process for biomass valorization.

Palavras-chave: nanocatalisador, nanoestruturas, nanopartículas e microscopia eletrônica.

Keywords: nanocatalyst, nanostructures, nanoparticles, electronic microscopy.

A grande produção de resíduos agrícolas é um dos motivos que torna o Brasil um espaço de oportunidades para geração de bioprodutos. Isso vem de encontro a questões cruciais do nosso tempo, tais como sustentabilidade e emergência climática. A catálise é uma ferramenta de destaque no aproveitamento da biomassa por tornar os processos mais rápidos e limpos, sendo também aderente aos princípios da Química Verde. Porém, a desativação de catalisadores em processos químicos ocorrendo em fase líquida pode ser um obstáculo para viabilizar estas reações. Esse problema tem como principal motivo a lixiviação dos catalisadores. No entanto, o desenho de materiais nanoestruturados apresenta um imenso potencial de aplicação para mitigar a desativação catalítica. Nesse contexto, este trabalho aborda a obtenção de catalisadores a base de nanopartículas metálicas encapsuladas por uma camada de sílica formando estruturas do tipo casca-núcleo, *core-shell* ou *yolk-shell* (quando o núcleo é móvel).

Esses sistemas catalíticos permitem que a reação ocorra dentro de sua cavidade e o fluxo de reagentes permeie a casca, caso seja porosa. Desta forma, o catalisador é protegido contra sinterização e lixiviação da fase ativa (o núcleo). Na figura 1, apresenta-se um esquema simplificado de obtenção de catalisadores de estrutura casca-núcleo.

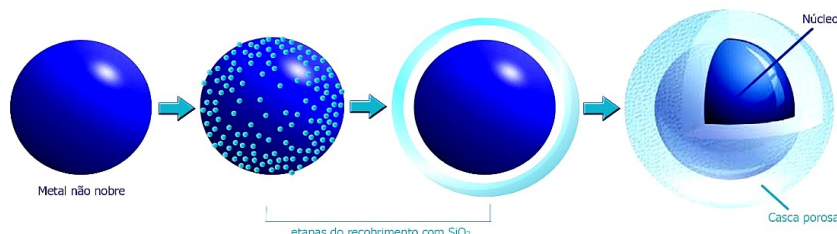


Figura 1. Processo representativo para obtenção da estrutura casca-núcleo (*core-shell*).

Para o alcance das metas desta contribuição, foram organizadas algumas etapas experimentais: 1) Síntese das nanopartículas, 2) Síntese de estruturas tipo casca-núcleo (*core-shell*), 3) Monitoramento de propriedades físicas (cor, magnetismo), 4) Caracterização morfológica por microscopia eletrônica de varredura (MEV), de transmissão (MET) e varredura por transmissão (STEM), identificação de fases presentes no nanomaterial por difração de raio-X (DRX) e análise textural, que permite avaliação do volume de poros e área superficial do material. Especial atenção é dada a primeira etapa onde foram avaliados diferentes protocolos de síntese para obtenção de nanopartículas de cobre e níquel. Para o cobre as variáveis modificadas na metodologia por redução química foram tempo de reação, pH e tipo/dupla funcionalidade do agente redutor/estabilizante. Para o níquel, comparou-se duas metodologias de síntese, poliol e solvotérmica. Na síntese poliol, foi estudado o uso de um agente redutor extra, de diferentes tempos de reação e de mais de um tipo do precursor de níquel. Finalmente, foram testados, de forma exploratória, dois diferentes métodos de encapsulamento para as nanopartículas, com apenas um precursor de sílica (TEOS) e com dois precursores de sílica ($C_{18}TMS$ e $TMOS$).

A Tabela 1 apresenta um resumo das sínteses mais promissoras, onde a nomenclatura usada foi: **NpM (núm.)**, onde M é o metal não nobre empregado (Cu ou Ni) e núm. é o número do protocolo de síntese utilizado; e **NpM (núm.)@SiO₂**, para as nanopartículas tratadas com sílica. Na formação de nanopartículas de cobre, foi possível acompanhar as mudanças de coloração (Figura 2) durante a síntese e esta mudança está associada à formação e crescimento das Nps de Cu e à redução de Cu^{+2} a Cu^0 . Vale dizer que a redução dos íons de cobre é mais rápida quando se usa ácido ascórbico que possui poder redutor maior que a frutose. Para os materiais a base de níquel, um ímã foi utilizado para verificar se o material obtido era magnético, já que essa propriedade facilita a recuperação do produto e o encapsulamento de nanopartículas magnéticas de níquel.

Para verificar a morfologia dos materiais sintetizados, diferentes técnicas de microscopia eletrônica foram empregadas, assim como quatro métodos de preparo para visualização. O material, na forma de pó, foi colocado em fita de carbono, disperso em etanol e gotejado em placa de silício, em rede recoberta com filme de carbono furado (*holey carbon*) ou filme de carbono contínuo e diretamente sobre o *stub* (tarugo de alumínio usado como porta amostra do MEV). Algumas amostras *core-shell* precisaram passar pelo método de ultramicrotomia para analisar o interior das nanoestruturas. Esta técnica consiste no embutimento do material em resina *Spurr* com posterior endurecimento a 70 °C por 15 horas e utilizando-se uma faca de diamante para seccionar o material embutido em lamelas de 50-80 nm.

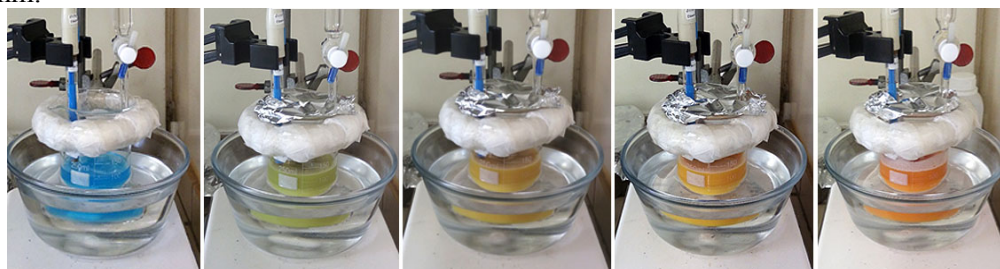


Figura 2. Acompanhamento da etapa de nucleação e crescimento através da evolução cromática NpCu (1).

Tabela 1. Padronização dos procedimentos experimentais estudados para obtenção dos nanomateriais. *T amb – temperatura ambiente.

Nanomaterial	Síntese	Meio reacional	Ag. Redutor e/ou estabilizante	Precursor	Condições	Referência
NpCu (1)	Redução química	Água	Ácido Ascórbico	CuCl ₂ .2 H ₂ O	80 °C, 18 h	XIONG, 2011
NpCu (1)@SiO ₂	Sol gel	Água	CTAB	TEOS	T amb., 24h	XIE <i>et al.</i> 2011
NpCu (2)	Redução química	Água + NaOH	Frutose	CuCl ₂ .2 H ₂ O	30 °C, 1h	SARKAR <i>et al.</i> , 2014
NpCu (2)@SiO ₂	Sol gel	NH ₄ OH+Água	PVP 10.000	TEOS	T amb., 24h	LIU <i>et al.</i> , 2004
NpNi (1)	Poliol	Etileno glicol e NaBH ₄	PVP 40.000	NiCl ₂ .6 H ₂ O	180 °C, 1h	LIU <i>et al.</i> 2004
NpNi (1)@SiO ₂	Sol gel	Etanol + NH ₄ OH	C18TMS	C ₁₈ TMS TMOS	T amb., 1h	PARK <i>et al.</i> , 2010
NpNi (2)	Solvotérmico	Etanol	PVP 40.000	Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	180 °C, 4 h	XIE <i>et al.</i> 2011
NpNi (2)@SiO ₂	Sol gel	Etanol	CTAB	TEOS	T amb., 24h	XIE <i>et al.</i> 2011

As imagens de microscopia eletrônica foram analisadas em relação a alguns aspectos das amostras: morfologia, dispersão e tamanho médio, tendo sido o tratamento estatístico realizado com auxílio dos *softwares ImageJ e Origin*, contabilizando no mínimo 100 partículas. Com as análises de MEV e MET a 30kV (STEM) para as Nps de Cu (Figura 3), foi verificada a formação de cubos na faixa majoritária de tamanho entre 90-130 nm e 450-480 nm para NpCu (1) e NpCu (2), respectivamente. Embora para NpCu (2), os cubos tenham ficado bem definidos, o tamanho de partículas é muito superior às NpCu (1) que empregou o ácido ascórbico como agente redutor. Nesses dois casos utilizou-se como catalisador o NaOH que influencia diretamente o pH da mistura reacional e por um efeito de repulsão de cargas, acaba por agir também como um estabilizante e/ou direcionador de estrutura. A análise de DRX para as Nps de Cu (Fig. 4-I) indica que, independentemente da síntese, ambos os materiais apresentaram difratogramas semelhantes, onde as raiais assinaladas com as setas indicam a presença da fase cuprita, Cu₂O (ICSD 632), o que está de acordo com a cor laranja obtida ao final da síntese (Fig. 2).

Para as amostras NpCu (1) e NpCu (2), ao utilizar-se NH₄OH como catalisador para o encapsulamento da segunda, percebe-se através da análise de MEV (Fig.3c), que foi possível encapsular os cubos de Cu₂O. Entretanto, se observa heterogeneidade neste resultado, já que nem todas as partículas foram encapsuladas, como mostrado na imagem de STEM-HAADF da amostra cortada por ultramicrotomia (Fig. 3d).

Na obtenção de Nps de Ni, a comparação entre os métodos de síntese (poliol e solvotérmico), mostrou através dos resultados de microscopia eletrônica (Figura 5), que ambas apresentaram partículas bem dispersas. Entretanto, o método poliol (NpNi (1)) fornece partículas menores, com diâmetro médio em torno de 8 nm (Fig. 5a), na forma de pó magnético. Em relação ao encapsulamento das NpNi (1), foram utilizados dois precursores de sílica que, segundo a literatura, podem favorecer a obtenção de vários núcleos envoltos pela camada de sílica. De fato, resultado similar foi obtido neste trabalho (Fig. 5b). O diâmetro de partícula médio obtido para este sistema casca-núcleo NpNi (1)@SiO₂ ficou em torno de 43 nm, já incluindo a “casca” de sílica porosa.

As análises de DRX das amostras NpNi (1) antes e depois do tratamento com sílica (Figura 6), apresentaram a mesma fase de óxido de níquel (JCPDS 780643). Os picos alargados observados no DRX (Fig. 4-II) sugerem partículas muito pequenas de NiO.

No entanto, é possível que essa alteração no difratograma seja decorrente da interferência do PVP envolvendo as Nps de Ni, utilizado como estabilizante na síntese de NpNi (1).

A Figura 5c apresenta a microscopia eletrônica de transmissão no modo “varredura” (STEM-BF) obtida para a amostra NpNi (2) sintetizada através do método solvotérmico. Neste caso, como as Nps de Ni se mostraram muito pequenas, foi necessário utilizar uma grade/porta amostra revestida com filme contínuo de carbono para que as Nps de Ni ficassem retidas na grade para a realização da análise. Portanto, observou-se as Np de Ni bem escuras (Fig. 5c) com o PVP mais claro em seu entorno. Esta amostra foi encapsulada usando TEOS (NpNi (2)@SiO₂) e apresentou mais de uma morfologia: formato esférico e de agulhas (Fig. 5d). Este material foi seccionado com o auxílio de um ultramicrotomo e analisado por STEM-BF (*inset* Fig. 5d). Assim, foi possível visualizar uma das esferas em aumentos elevados, evidenciando várias nanopartículas de níquel em seu interior.

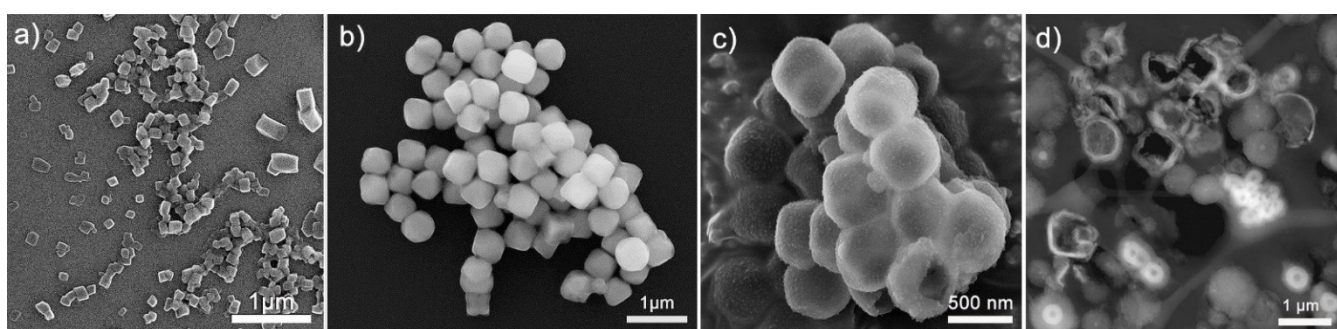


Figura 3. Eletromicrografias de MEV: a) NpCu (1). Tamanho médio das nanopartículas = 123,00 nm, b) NpCu (2). Tamanho médio das nanopartículas = 442,00 nm e c) NpCu (2)@SiO₂; e Eletromicrografia de STEM-HAADF; d) NpCu (2)@SiO₂ corte.

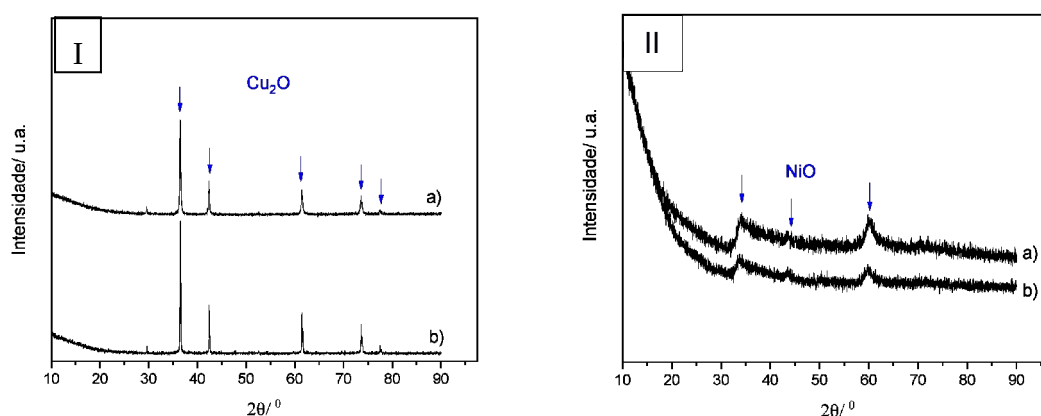


Figura 4. I - DRX das Nps de Cu: a) NpCu (2) e b) NpCu (1); II - DRX das Nps de Ni: a) NpNi (1) e b) NpNi (1)@SiO₂.

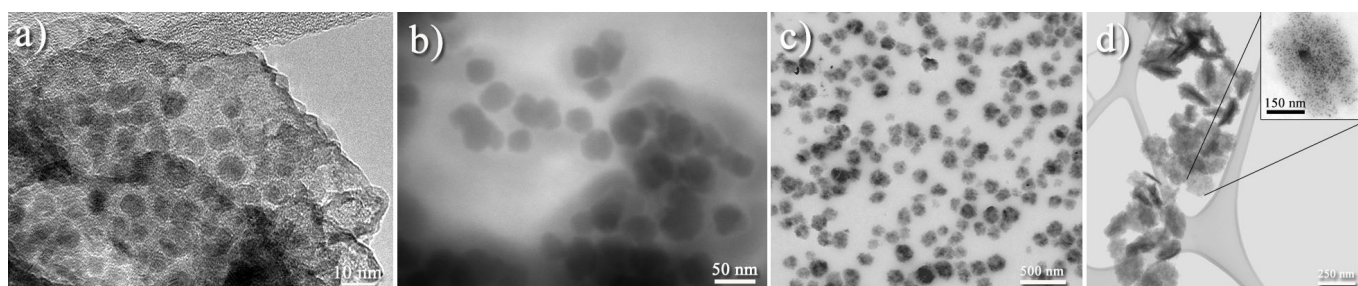


Figura 5. Eletromicrografias das Nps de Ni, a) MET de NpNi (1). Tamanho médio das nanopartículas = 8,00 nm, b) STEM-BF a 30kV de NpNi (1)@SiO₂. Tamanho médio das nanopartículas = 43,00 nm, c) STEM-BF a 30kV de NpNi (2) em grade com filme contínuo de carbono, e d) STEM-BF a 30kV NpNi (2)@SiO₂. O inset mostra uma das partículas do catalisador NpNi (2)SiO₂ a 250.000X de aumento.

As propriedades texturais destes catalisadores foram determinadas através de isotermas de nitrogênio e indicaram que alguns nanomateriais após encapsulamento, apresentam estruturas mesoporosas e áreas específicas acima de 100 m²/g. Vale lembrar que uma porosidade adequada favorece o fluxo dos reagentes através da camada externa do nanoreator, de modo que alcancem o núcleo metálico, fase ativa do catalisador.

Entre os protocolos apresentados e os previamente avaliados, sugere-se como mais adequados o método para obtenção de Nps de Cu por redução química usando ácido ascórbico e, para o níquel, o método polioliol com agente redutor extra. Estas sínteses favoreceram a formação de materiais com tamanho menor e de morfologia controlada. O uso de dois precursores de sílica para encapsulamento das Nps de Ni mostrou ser uma boa metodologia. Por outro lado, o encapsulamento das Nps de Cu deverá garantir um maior número de partículas encapsuladas.

Os trabalhos futuros de pesquisa preveem a realização de reação em fase líquida dos catalisadores nanoestruturados e o estudo de sua estabilidade. Dominado o método de síntese das estruturas *core-shell* e com os resultados da avaliação catalítica para reações de hidrogenação, os estudos poderão concentrar-se no preparo dos catalisadores *yolk-shell*, onde será possível a realização de reações mais complexas.

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio da FAPERJ (bolsa IT de Karina Muniz); do CNPQ (bolsa PCI de Lídia Oazem); e do MCTI/SISNANO/INT-CENANO-CNPQ Processo N° 442604/2019. Os autores agradecem pelas análises de MET realizadas no Labnano/CBPF e à Sonia Letichevsky pelas análises de DRX.

REFERÊNCIAS

- LEE, W; PIAO, L; PARK, CH; LIM, YS; DO, YR; YOON, S; KIM, SH. Facile synthesis and size control of spherical aggregates composed of Cu₂O nanoparticles. **Journal of Colloid and Interface Science** **342**(1) 198–201, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.10.027>.
- LIMA, K; POZES, B; FONSECA, Y; COSTA, L; MOREIRA, C. Alterações nos parâmetros de síntese de nanoestruturas de V, Cu e Ni para obtenção de materiais avançados com diferentes morfologias, tamanhos e especificidades. **Anais do 4° Encontro regional de catálise** **4**, 2021.
- LIU, CM; GUO, L; WANG, RM; DENG, Y; XU, HB; YANG, S. Magnetic nanochains of metal formed by assembly of small nanoparticles. **Chemical Communications** **23**, 2726–2727, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/b411311j>.
- PARK, JC; BANG, JU; LEE, J; KO, CH; SONG, H. Ni@SiO₂ yolk-shell nanoreactor catalysts: High temperature stability and recyclability. **Journal of Materials Chemistry** **20**(7) 1239–1246, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/b918446e>.
- SARKAR, S; CHATTERJEE, N; ROY, M; PAL, R; SARKAR, S; SEN, AK. Nanodomain cubic cuprous oxide as reusable catalyst in one-pot synthesis of 3-alkyl/aryl-3-(pyrrole-2-yl/indole-3-yl)-2-phenyl-2,3-dihydro-isoindolinones in aqueous medium. **RSC Advances** **4**(14), 7024, 2014. doi 10.1039/c3ra46168h. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c3ra46168h>.
- XIE, Rongyong; LI, Debao; HOU, Bo; WANG, Jungang; JIA, Litao; SUN, Yuhan. Solvothermally derived Co₃O₄@m-SiO₂ nanocomposites for Fischer-Tropsch synthesis. **Catalysis Communications**, vol. 12, no. 5, p. 380–383, 2011. doi 10.1016/j.catcom.2010.10.010. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.catcom.2010.10.010>.
- XIONG, J. *et al.* Synthesis of highly stable dispersions of nanosized copper particles using L-ascorbic acid. **Green Chemistry**, **13**, 900–904, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c0gc00772b>.
- ZHANG, DF; ZHANG, H; GUO, L; ZHENG, K; HAN, XD; ZHANG, Z. Delicate control of crystallographic facet-oriented Cu₂O nanocrystals and the correlated adsorption ability. **Journal of Materials Chemistry** **19**(29), 5220–5225, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/b816349a>

