UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA AMBIENTAL

FÁBIO JUNIOR MOTA DOS SANTOS

ESPUMAS DE POLIESTIRENO IMPREGNADAS COM NANOPARTÍCULAS DE OURO PARA A REDUÇÃO DO *P*-NITROFENOL

CAMPINA GRANDE

2017

FÁBIO JUNIOR MOTA DOS SANTOS

ESPUMAS DE POLIESTIRENO IMPREGNADAS COM NANOPARTÍCULAS DE OURO PARA A REDUÇÃO DO *P*-NITROFENOL

Dissertação de Mestrado Apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Estadual da Paraíba, como pré-requisito para obtenção do título de mestre.

ORIENTADOR: PROF. Dr. RODRIGO JOSÉ DE OLIVEIRA

CO-ORIENTADOR: JOSIVANDRO DO NASCIMENTO SILVA

CAMPINA GRANDE

2017

É expressamente proibida a comercialização deste documento, tanto na forma impressa como eletrônica. Sua reprodução total ou parcial é permitida exclusivamente para fins acadêmicos e científicos, desde que na reprodução figure a identificação do autor, título, instituição e ano da dissertação.

S237e Santos, Fábio Junior Mota dos.
Espumas de poliestireno impregnadas com nanopartículas de ouro para a redução do p-Nitrofenol [manuscrito] / Fábio Junior Mota dos Santos. - 2017.
56 p. : il. color.

Digitado.
Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 2017.
"Orientação: Prof. Dr. Rodrigo José de Oliveira, Departamento de Química".

1. Tratamento de água. 2. Catálise heterogênea. 3. Espuma de poliestireno. 4. Nanopartículas de ouro. 5. p-Nitrofenol. I. Título. 21. ed. CDD 628.162

FÁBIO JUNIOR MOTA DOS SANTOS

ESPUMAS DE POLIESTIRENO IMPREGNADAS COM NANOPARTÍCULAS DE OURO PARA A REDUÇÃO DO *P*-NITROFENOL

Dissertação de Mestrado Apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Estadual da Paraíba, como pré-requisito para obtenção do título de mestre.

Aprovada em 31/03/2017

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. RODRIGO JOSÉ DE OLIVEIRA

(Orientador- Universidade Estadual da Paraíba- UEPB)

Dr. JOSIVANDRO DO NASCIMENTO SILVA

(Co-orientador- Universidade Estadual da Paraíba- UEPB)

Prof. Dr. WILTON SILVA LOPES

(Examinador interno- Universidade Estadual da Paraíba- UEPB)

Profa. Dra. JOANA MARIA DE FARIAS BARROS

(Examinadora externa- Universidade Federal de Campina Grande- UFCG)

AGRADECIMENTOS

A Deus pelo dom da vida e pala saúde que me possibilita crescer a cada dia.

Aos meus pais, José e Maria de Fátima pelo apoio e pela confiança.

Ao Professor Rodrigo José de Oliveira, pela confiança e apoio prestado durante todo esse tempo de trabalho em conjunto, não medindo esforços para desenvolvermos da melhor forma possível este trabalho.

A todos os professores que fazem parte do Programa de Pós-Graduação em Ciências e Tecnologia Ambiental (PPGCTA) pelo auxilio durante esses dois anos de mestrado.

Aos irmãos Patrícia, Adriana e Edinho pelo apoio prestado durante todo o decorrer do curso.

A Esposa Rosa Oliveira pelo apoio compreensão e carinho durante todos esses anos. E principalmente por ter me presenteado em 2016 com a nossa princesinha Luiza.

A todos os amigos de laboratório da EXTRABES pelo apoio. Em especial a Geovânia Cordeiro pelo a grandiosa ajuda durante todo esse tempo.

E aos colegas de turma, que compartilharam momentos difíceis e também felizes.

RESUMO

Já são inúmeras as pesquisas relacionadas ao tratamento de águas residuais pelo fato de as mesmas conterem grandes quantidades de substancias químicas recalcitrantes, a exemplo do *p*-Nitrofenol muito utilizado na indústria no tingimento de couro. Por se tratar de uma sustância muito tóxica mesmo em baixas concentrações sua total remoção e/ou transformação em outras menos poluentes, torna-se uma questão ambiental urgente. As nanopartículas de ouro por apresentarem grande potencial catalítico além de não serem tóxicas, podem de alguma forma contribuir para a minimização dos efeitos agressivos ao ambiente causados por nitrofenóis. Reações que utilizam catalisadores homogêneos são pouco viáveis em alguns casos, apresentam grande dificuldade durante a separação do catalisados do restante do meio reacional. Nesse contexto esse trabalho objetivou o desenvolvimento de um catalisador a base de nanopartículas de ouro impregnadas em espumas de poliestireno um rejeito industrial, utilizando como método de obtenção para o mesmo a separação de fases induzida termicamente. Para então testa-lo na redução catalítica do p-Nitrofenol. As nanopartículas de ouro de diferentes diâmetros foram obtidas utilizando-se diferentes condições de síntese e caracterizadas através da espectrofotometria na região do visível para a aferição do tamanho, enquanto que para as espumas já impregnadas as técnicas de caracterização utilizadas foram a microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raio-X (DRX), analise termogravimétrica (TG) a derivada da analise termogravimétrica (DTG). O catalisador foi testado utilizando como reação modelo a redução do *p*-Nitrofenol a *p*-Aminofenol, todo o processo foi acompanhado por UV-vis e o que se conclui é uma variação nas velocidades das reações em função da variação do tamanho de partículas presente na espuma ou/e de suas concentrações na mesma.

Palavras-chave: Catálise heterogênea; Espuma de poliestireno; Nanopartículas de ouro; p-Nitrofenol.

ABSTRACT

There are countless researches related to the treatment of waste water because they contain large amounts of recalcitrant chemicals, such as p-Nitrophenol widely used in the industry in dyeing leather. Because it is a very toxic substance even at low concentrations, its total removal and / or transformation into other less polluting substances becomes an urgent environmental issue. Gold nanoparticles because they have great catalytic potential besides being non-toxic can somehow contribute to the minimization of the environmental effects caused by nitrophenols. Reactions using homogeneous catalysts are not very feasible in some cases, they present great difficulty during the separation of the catalysts from the rest of the reaction medium. In this context, this work aimed at the development of a catalyst based on gold nanoparticles impregnated in polystyrene foams an industrial waste, using thermally induced phase separation as the method of obtaining the same. It is then tested for catalytic reduction of p-Nitrophenol. The gold nanoparticles of different diameters were obtained using different synthesis conditions and characterized by spectrophotometry in the region of the visible for the size measurement, whereas for the already impregnated foams the characterization techniques used were the scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric (TG) analysis and thermogravimetric analysis (DTG). The catalyst was tested using as a model reaction the reduction of p-Nitrophenol to p-Aminophenol, the whole process was accompanied by UV-vis and what is concluded is a variation in the reaction velocities as a function of the variation of the particle size present in the foam and / or their concentrations therein.

Keywords: Heterogeneous catalysis; Polystyrene foam; Gold nanoparticles; *p*-Nitrophenol.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema de redução do *p*-nitrofenol por nanopartículas de ouro na presença de borohidreto de sódio.....16

Figura 2: Momento dipolar gerado pela interação da banda de condução com a radiação incidente.....22

Figura 3: Espectro de extinção típico de nanopartículas metálicas: (A) isotrópica (B) anisotrópica.....23

Figura 4: Procedimento experimental para a síntese das nanopartículas de ouro.....25

Figura 5: Sistema para o mecanismo de separação de fases termicamente induzida (A e B) combinado à liofilização (B e C).....27

Figura 6: Fórmulas estruturais do p-Nitrofenol (A) e do p-Aminofenol (B).....31

Figura 7: Testes de atividade catalítica (A) Espectrofotômetro (B).....32

Figura 8: NPs de ouro/Agentes redutores diferentes [(1) N_2H_4 1,5M; (2) N_2H_4 1,0M; (3) $NaBH_4$ 1,5M; (4) $NaBH_4$ 1,0M].....34

Figura 9: Espectros na região visível das NPs de ouro sintetizadas utilizando-se concentrações e agentes redutores diferentes.....35

Figura 10: Curva padrão do diâmetro de partículas *versus* o comprimento de onda máximo.....36

Figura 11: Espuma de PS puro de concentração 5,0%.....38

Figura 12: Micrografias das espumas de poliestireno nas concentrações 7,5% (A), 5,0% (B) e 2,5% (C).....38

Figura 13: Difratograma de raios-X das espumas impregnadas com NPs de ouro reduzidas por: Hidrazina (1 e 2) e Borohidreto de sódio (3 e 4).....40

Figura 14: TGA (A) e DTG (B) para as espumas impregnadas com NPs de ouro.....41

Figura 15: Espectros UV-vis para amostras de PNF $_{(aq)}$, p-Nitrofenolato$_{(aq)}$ e PAF.....42

Figura 16: Teste de adsorção do PNF pelas espumas impregnadas.....43

Figura 17: Redução de PNF a PAF por espuma impregnada com NPs reduzidas por: (1) N_2H_4 1,5M; (2) $NaBH_4$ 1,5M; (3) N_2H_4 1M; (4) $NaBH_4$ 1M.....44
Figura 18: ln(Abs/Abs_0) versus o tempo para a redução do PNF nas condições dos testes.....45
Figura 19: Influência da concentração de catalisador na velocidade da reação: (A) 50 mg de catalisador; (B) 100 mg de catalisador.....46
Figura 20: Velocidade da reação e a concentração de NPs impregnadas na espuma (A) menos concentrada (B) o dobro da concentração usada no teste A.....47

SUMÁRIO

1- INTRODUÇÃO 10
2- OBJETIVOS 13
2.1- GERAL 13
2.2- ESPECÍFICOS 13
CAPÍTULO 3 14
3-FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA 15
3.1- *P*-NITROFENOL (PNF) 15
3.2- MECANISMO DE REDUÇÃO DO *P*-NITROFENOL A *P*-AMINOFENOL 16
3.3-CATÁLISE 17
3.3.1. Catálise heterogênea x Catálise homogênea 18
3.4- POLIMEROS E A CATÁLISE HETEROGÊNEA 19
3.5-NANOPARTICULAS DE OURO 20
3.5.1- Síntese de Nanopartículas de Ouro 21
3.5.2- Ressonância Plasmônica de Superfície (RPS) e Teoria de MIE 22
4- MATERIAIS E MÉTODOS 25
4.1- 1ª) ETAPA: SÍNTESE E PURIFICAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE OURO 25
4.2- 2ª) ETAPA: PREPARO DAS ESPUMAS DE POLIESTIRENO IMPREGNADAS COM NPs DE OURO. 26
4.2.1- Separação de Fases e Liofilização 27
4.2.2- Amostras Preparadas 28
4.2.3- CARACTERIZAÇÃO DAS NPs DE OURO E DAS ESPUMAS PURAS E IMPREGNADAS 28
4.3- 3ª) TESTE DE ATIVIDADE CATALÍTICA DAS ESPUMAS IMPREGNADAS 31
4.3.1- TESTE DE ATIVIDADE CATALÍTICA USANDO O P-NITROFENOL 31
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES 34
5.1- NANOPARTICULAS DE OURO 34
5.1.2- Espectrofotometria (visível) 34
5.2- ESPUMAS DE POLIESTIRENO PURAS 37
5.2.1- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) 38
5.3- ESPUMAS DE POLIESTIRENO IMPREGNADAS COM NPs DE OURO 39
5.3.1- Difratometria de Raio-X (DRX) 39
5.4- TESTES DE ATIVIDADE CATÁLITICA DAS ESPUMAS IMPREGNADAS (NPs DE OURO) 42
5.3.1. Testes 43
7- REFERÊNCIAS 52

CAPÍTULO 1

1- INTRODUÇÃO

Os nitrofenóis consistem de um grupo de substâncias orgânicas de grande utilidade, por intermediarem muitas reações químicas na obtenção de fármacos, pesticidas, uso na indústria têxtil (HUONG *et al*, 2016) entre outras. Pelo fato de constituírem efluentes industriais que por sua vez são potencialmente poluidores em especial para os corpos hídricos, a presença de nitrofenóis na água torna-se passível de chegar até a população e a ela causar prejuízos a saúde, por serem tóxicas mesmo em baixas concentrações. Diante desses fatos torna-se necessário o uso de métodos de tratamento desses efluentes, que sejam eficientes minimizando assim os maléficios de tais substâncias a biota.

Alguns mecanismos de redução especificamente para o *p*-nitrofenol vêm sendo desenvolvidos nos últimos anos, a exemplo do método apresentado por Zhao *et al.* (2015) que utilizaram nanopartículas (NPs) de ouro como catalisador heterogêneo na reação de redução do *p*-nitrofenol e obtenção do *p*-aminofenol que por sua vez em termos comparativos é menos poluente que o *p*-nitrofenol além de ser usado como intermediário de reação na produção de antipiréticos como o paracetamol apresentando um maior valor para a indústria farmacêutica.

Além dos métodos que empregam reações de catálise para a redução e/ou decomposição de nitrofenóis uma outra metodologia quem vem ganhando espaço são os Processos Oxidativos Avançados (POAs). Os POAs fundamentam-se basicamente na catálise ou fotocatálise para a mineralização dessas substâncias ou transformação das mesmas em outras menos poluentes ou mais facilmente degradáveis.

Catalisadores heterogêneos suportados apresentam grande potencial de aplicação nas reações de oxirredução utilizadas no tratamento de água contaminada por substancias de difícil remoção a exemplo de aromáticos, por serem de fácil manipulação e assim tornam mais simples a sua separação dos demais fluidos envolvidos no processo. A grande maioria dos catalisadores (sólidos) apresentam sua fase ativa dispersa em um material suporte, o que facilita a separação do mesmo do restante do meio, além da influenciar na seletividade das substâncias a serem catalisadas. Geralmente os suportes utilizados são sílica, alumina e outros, incluindo os polímeros que por apresentarem superfície inerte e porosidade variável surgem como promissores para esse tipo de aplicação.

Alguns polímeros já ao longo do tempo, especificamente os que possuem estruturas porosas, vêm sendo utilizados no aprisionamento de micro e nanomateriais metálicos para aplicação em reações catáliticas. Nesse tipo de material (espumas) a metodologia de síntese é determinante para a homogeneidade de poros, sendo o método de Separação de Fases Induzida Termicamente (TIPS) uma maneira eficiente na obtenção de estruturas com redes porosas bem organizadas, o que facilita a difusão de fluídos pelo seu interior. A impregnação de uma fase ativa adequada por entre essa rede poderá resultar em um catalisador com alto potencial para diversas aplicações.

NPs de ouro assim como de outros metais despertam grande interesse em processos catalíticos o que exige na maioria dos casos um material que as suportem facilitando assim a sua separação do meio reacional, além de se utilizar uma pequena massa de NPs dispersa em uma matriz a exemplo de espumas, o que torna sua produção mais (catalisador) economicamente favorável, como exemplo de material catalítico similar ao que estamos descrevendo podemos citar as microesferas de sílica funcionalizadas com nanoestrelas e nanoconchas de ouro e utilizadas para catalisarem a redução do PNF pelo borohidreto de sódio, que apresentaram eficiência para o processo proposto (CUI *et al.* 2015).

Nessa perspectiva, este trabalho objetiva a síntese de espumas de poliestireno que consiste em um rejeito industrial, sendo essas espumas impregnadas com NPs de ouro utilizando como método para a obtenção dessas a separação de fases termicamente induzida. Após a síntese utilizar esse material para a redução catálise do p-Nitrofenol molécula teste para o mecanismo proposto, objetivando também contribuir com as pesquisas voltadas a busca de soluções para o tratamento eficiente de águas residuais.

CAPÍTULO 2

2- OBJETIVOS

2.1- GERAL

Sintetizar espumas de poliestireno impregnadas com nanopartículas de ouro para uso em catálise heterogênea.

2.2- ESPECÍFICOS

1- Preparar nanopartículas de ouro com diferentes tamanhos, utilizando diferentes concentrações borohidreto de sódio e hidrazina;

2- Utilizar o método de separação de fases induzida termicamente (TIPS) para a obtenção das espumas impregnadas com as nanopartículas de Ouro;

3- Testar em escala laboratorial o potencial das espumas impregnadas, na redução catalítica do *p*-nitrofenol, avaliando o desempenho de cada material através da cinética de cada processo.

CAPÍTULO 3

3-FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1- *P*-NITROFENOL (PNF)

O *p*-nitrofenol assim como outros do grupo dos nitrofenóis (*o*-nitrofenol e *m*-nitrofenol), são compostos químicos muito utilizados como intermediários na fabricação de produtos farmacêuticos, pesticidas e corantes para tingimento de couros (HUONG *et al.* 2016) . Devido à presença do grupo nitro (-NO_2), o PNF torna-se um forte aceptor de elétrons, sendo dessa forma mais ácido que o próprio fenol, além de muito reativo.

Os nitrofenóis fazem parte da composição de efluentes industriais a exemplo da indústria têxtil, que em muitos casos não são devidamente tratados, dessa forma os nitrofenóis e os seus derivados são poluentes que podem atingir potencialmente os corpos aquáticos e por consequência chegar até a população e causar transtornos a saúde destes seres. Segundo Rubio (2012), o *p*-nitrofenol assim como seus derivados por serem muito tóxicos, são potenciais causadores de danos a biota. No entanto não há até o momento estudos detalhados de quanto especificamente em termos de concentração desses compostos seja suficiente para causar danos à saúde humana.

A Agência de Proteção Ambiental norte-americana (EPA-do inglês, Environmental Protection Agency), classifica o *p*-nitrofenol como uma substância carcinogênica e perigosa á saúde humana, pois danifica as mitocôndrias e inibe o metabolismo energético (EDISON & SETHURAMAN, 2013) sendo a sua concentração máxima segura em águas potáveis cerca de 60 ppb (TANG & CHEN, 2011), acima desse limite não se sabe ainda ao certo que danos podem ser causados.

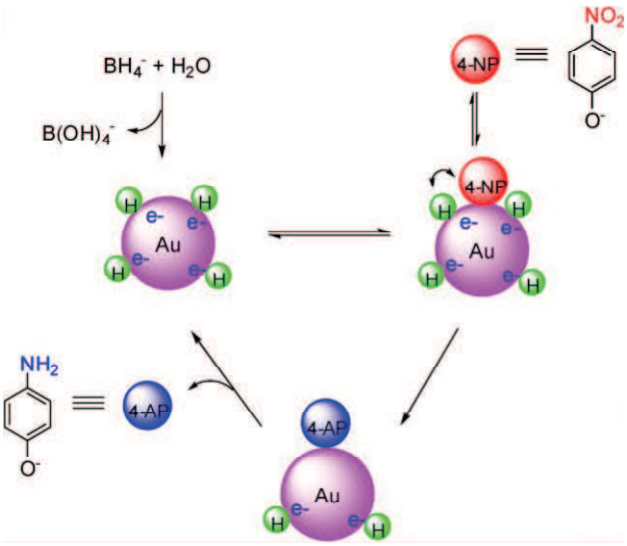
No Brasil ainda não se tem uma legislação específica relativa aos níveis do PNF em águas potáveis. Porém segundo a resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) nº 357/2005, que dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências no Brasil, a concentração de fenóis totais (2-nitrofenol, 3-nitrofenol, 4-nitrofenol e os demais que se enqudram nessa classe) nas águas doces do tipo 1 não deve ultrapassar os 3ppbs (CONAMA, 2015) para que a água se enquadre nessa categoria.

Diante da problemática apresentada torna-se necessário o desenvolvimento de metodologias de tratamento de água e efluentes eficientes ao ponto de remover ou ao menos minimizar as quantidades desses nitroaromáticos nas águas que chegam até as pessoas, podendo causar danos a elas no futuro.

3.2- MECANISMO DE REDUÇÃO DO *P*-NITROFENOL A *P*-AMINOFENOL

O processo de redução do *p*-nitrofenol a *p*-aminofenol, pode ocorrer por meio da catálise heterogênea, utilizando-se nanopartículas de Ouro na presença de um agente redutor, a exemplo do borohidreto de sódio ($NaBH_4$). De acordo com Zhao *et al.* (2015) a redução do composto poderá ocorrer de duas formas: tanto na superfície das NPs (mecanismo heterogêneo), quanto em solução pelo processo de lixiviação (mecanismo homogêneo), em que pequenos aglomerados atômicos do metal se desprendem da nanopartícula-mãe e conseguem também catalisar.

Figura 1: Esquema de redução do *p*-nitrofenol por nanopartículas de ouro na presença de borohidreto de sódio.



Fonte: ZHAO, *et al.*(2015)

Esquematicamente como mostra o mecanismo na Figura 1, inicialmente o borohidreto (BH^-_4) sofre hidrólise produzindo o íon tetrahidroxiborato [$B(OH)^-_4$] ativo, liberando hidrogênio que se adere à superfície das nanopartículas de ouro, ao mesmo tempo o *p*-nitrofenol é desprotonado formando o íon *p*-nitrofenolato, ocorrendo a partir de então a interação das nanopartículas com o *p*-nitrofenolato e por consequências a formação do PAF por redução do grupo nitro a amino.

No caso do PNF, sua redução a *p*-aminofenol que por sua vez é uma substância muito menos tóxica, já é considerado um grande avanço tanto em termos ambientais quanto industriais, pois o *p*-aminofenol além de ter menor toxicidade é um importante intermediário de reação em alguns processos, como a fabricação de analgésicos e

antipiréticos, dentre esses destacam-se o paracetamol, a acetanilida, e a fenacetina (MANDLIMATH & GOPAL, 2011).

Diferentes metodologias de sínteses e utilização de nanomateriais vêm sendo discutidas nos últimos anos com relação à redução do *p*-nitrofenol via catalise heterogênea.

Thair *et al.* (2015) utilizaram nanopartículas de ouro biosintetizadas a partir de extratos de *salvadora pérsica*, uma planta encontrada predominantemente nas regiões da Ásia e África do Sul. As NPs biosintetizadas com diferentes concentrações de extrato mostraram-se eficientes na redução do *p*-nitrofenol em solução aquosa, havendo variações na atividade catalítica de acordo com a concentração de extrato utilizada.

Também em 2015, Cui e colaboradores funcionalizaram microesferas de sílica usando nanoestrelas e nanoconchas de ouro e aplicaram esse catalisador para a redução de PNF aquoso, na ocasião toda a reação foi monitorada em tempo real por espectroscopia Raman, que permitiu avaliar o comportamento dos catalisadores durante todo o processo.

Mais recentemente Zhang *et al.* (2016) fazendo uso também de nanopartículas de ouro biosintetizadas, reduziram com sucesso o PNF, em um tempo máximo de 3 min, para a total descoloração da solução que indica a redução do PNF. No ensaio, as NPs foram sintetizadas em meio de cultura na presença de um microrganismo denominado *Magnusiomyces ingens* LH-F1.

3.3-CATÁLISE

Visto que os problemas ambientais relacionados aos compostos fenólicos advindos de resíduos industriais que não receberam tratamento adequado, existem, é necessário que pesquisas sejam direcionadas para o desenvolvimento de métodos de tratamento, capazes de eliminar ou ao menos minimizar os efeitos desses poluentes ao ambiente.

As reações catalítica tem-se tornado uma alternativa promissora nessa situação, sendo principalmente metais em pequenas quantidades (nanopartículas metálicas) utilizados para oxidar, reduzir ou intermediar a transformação (BAY *et al.* 2015; SIMON *et al.*, 2012; TANG & CHEN, 2011) desses poluentes a outras substâncias com menor ou nenhum potencial de degradação ao ambiente.

Catalisadores que utilizam metais em escala nanométrica têm sido uma temática bastante trabalhada na atualidade, apresentando grande potencial de aplicação nas mais

diferentes áreas, principalmente para ciência de materiais e reações químicas práticas. Pelo fato da atividade catalítica depender diretamente do tamanho da partícula assim como o meio reacional, a fabricação de nanomateriais catalíticos tem se tornado algo de grande interesse a ciência (TA NA *et al.* 2013; NARAYANAN & SAKTHIVEL, 2011).

3.3.1. Catálise heterogênea x Catálise homogênea

Na catalise heterogênea além do catalisador que obrigatoriamente estará em estado físico diferente dos demais participantes da reação, tem-se geralmente o suporte, que consistem geralmente de sólidos que suportam a fase ativa, sendo muito pouco reativos em comparação ao catalisador especificamente. Nas reações catalíticas a performance esta diretamente relacionada a fase ativa, porém o suporte poderá influenciar no desempenho (BAILÓN-GARCÍA *et al.* 2014).

Os principais suportes utilizados em reações catalíticas heterogêneas incluem materiais como alumina, sílica, óxido de titânio, entre outros, a exemplo dos polímeros que vêm apresentando diferentes usos nestes processos, principalmente pelas suas propriedades como variação de porosidade, superfície inerte (dificilmente redutíveis) e resistência a meios ácidos e básicos (T. FU *et al.*, 2013).

Para a indústria química é importante utilizar materiais em escala micro ou mesoporosa, o que facilita a separação do catalisador dos reagentes e produtos fluidos. No entanto, como geralmente as fases ativas são materiais que apresentam pequenas dimensões de partículas, torna-se necessário o uso de suporte que facilitem uma maior dispersão dessa fase (JULKAPLI & BAGHERI, 2015) além de melhorar potencialmente o processo de separação da mistura.

Pelo fato de os catalisadores apresentarem uma função específica no meio reacional, deve dessa forma o suporte da fase ativa ser seletivo aos mais diferentes compostos que estarão presentes no meio reacional, necessitando o uso de materiais com alta seletividade aos compostos que se deseja a interação.

Quando comparados aos catalisadores homogêneos os heterogêneos apresentam maior custo, no entanto a facilidade na separação destes dos demais componentes do sistema compensam os investimentos na produção dos mesmos. Dentre os catalisadores heterogêneos os suportados merecem melhor destaque pois, podem apresentar desempenho igual ou similar aos maciços, no entanto se tem uma dispersão de uma

menor quantidade de material ativo geralmente metais nobres como ouro barateando assim o mesmo no fim do processo.

3.4- POLIMEROS E A CATÁLISE HETEROGÊNEA

Os polímeros ao longo do tempo vêm apresentando um grande interesse para diferentes aplicações, tais como imobilização de microesferas e nanopartículas (NP) e cristais coloidais bioativos (MAHOUCHE-CHERGUI *et al.* 2013), sendo uma característica importante para tantos usos, a possibilidade de manipulação no tamanho da cadeia polimérica, assim também como de sua porosidade no caso de estruturas porosas (espumas).

No caso das espumas poliméricas, as mesmas já vem se destacando há algum tempo por suas aplicabilidades, desde isolamentos térmicos, acústicos, até suporte para catalisadores (SHASTRI.; MARTIN.; LANGER, 2000).

Na obtenção de espumas de polímeros a homogeneização do material é uma característica determinante, e isso se alcança ao se atingir a temperatura θ da mistura (solvente e soluto). Caso essa temperatura não seja atingida a solução será separada em duas fases, uma rica em polímero e outra pobre, o que acarretará a formação de um material com uma má distribuição na estrutura porosa (STEYTLER *et al.* 1993).

A síntese de estruturas porosas através do método TIPS consiste de três etapas cruciais: o congelamento, a secagem primária e a secagem secundária. Após a solidificação a amostra é liofilizada para que todo o solvente seja removido por sublimação. Ao remover o solvente os espaços vazios deixados por ele formará a estrutura porosa (ZHANG & QIAN, 2011). A escolha de um solvente adequado é determinante na obtenção de um material poroso de boa qualidade, onde o mesmo (solvente) na solução deve apresentar uma temperatura θ acima do seu ponto de congelação. Além disso, o resfriamento deve ocorrer de maneira rápida e uniforme para se evitar defeitos indesejáveis na estrutura porosa (AUBERT & CLOUGH, 1985).

Materiais poliméricos porosos vêm sendo bastante utilizados como catalisadores ou suporte para catálise, seja esta homogênea ou heterogênea, a exemplo do trabalho desenvolvido por Dai *et al.* (2016) que sintetizaram uma estrutura porosa a base de porfirina a partir do monômero tetrafenilporfirina, e o resulatado foi um material com alta aréa superficial e estabilidade termica, que por apresentar quelatos metalizados se mostrou muito eficiente como catalisador na cicloadição de epoxidos com CO_2. Além

deste Noschese *et al.* (2016) invesigaram a eficiência de NPs de ouro encarceradas em matriaz polimerica porosa como catalisador na redução de compostos nitroaroamáticos a aminas utilizando como agente redutor o $NaBH_4$.

3.5-NANOPARTICULAS DE OURO

Nanopartículas (NPs) metálicas consistem de pequenos aglomerados atômicos que apresentam ao menos uma das suas dimensões em escala nanométrica variando de 1-100 nm, quando em meio líquido também são geralmente chamadas de coloides ou soluções coloidais. Consistem de materiais de grande interesse tecnológico, podendo ser empregados nas mais diversas áreas, a exemplo da química, física, materiais, biomedicina (LIANG, *et al.*, 2012) entre outras.

Nos últimos anos os nanomateriais metálicos (nanopartículas), principalmente os de metais nobres (prata, ouro, paládio, platina) vêm ganhado bastante destaque pelas suas propriedades químicas além do tamanho, sendo bastante atraentes para a catálise (SOLIWODA, *et al.* 2015).

As nanopartículas de ouro (AuNPs) por exemplo, principalmente por apresentarem propriedades ópticas como a ressonância de plasmon de superfície e também elétricas (SHI *et al.* 2005) interessantes, permitem que estas possam serem usadas na obtenção de produtos e serviços de grande interesse tecnológico. Como aplicações podemos citar a biomedicina (HANŽIĆ, *et al.* 2015), construção de cristais biofotônicos (SHI *et al.* 2005), determinação de sequencias de DNA (SASTRY, 2003), processos de redução catalítica de compostos fenólicos, mais especificamente o PNF (NEMANASHI & MEIJBOOM, 2013; NARAYANAN & SAKTHIVEL, 2011) entre outras.

Sengundo Ankamwar *et al.* (2016) (ao fazer um comparativo entre NPs de ouro e prata biosintetizadas) a atividade catalítica e velocidade da reação por NPs metálicas são totalmente dependentes de suas concentrações e morfologias, uma vez que a quantidade de sítios ativos em cada NP depende fundamentalmente da configuração morfológica de sua superfície, o que esta intimamente ligado a energia nessa área. Característica esta que predeterminará o uso do material em um determinado processo.

3.5.1- Síntese de Nanopartículas de Ouro

As rotas de síntese mais comuns para nanopartículas de ouro, fazem uso do citrato de sódio como agente redutor do tetracloroaurato ($AuCl^-_4$) e também estabilizante dos coloides em meio aquoso. Sendo o método Turkevich o mais antigo e mais utilizado na produção de ouro coloidal (KUMAR; et al. 2012). No entanto, além do citrato o uso de borohidreto de sódio como agente redutor para a síntese de ouro coloidal em meio orgânico, também vem sendo destacado (ABSALAN *et al.* 2015).

Alguns trabalhos recentes relacionados à síntese de NPs de ouro, mostram possibilidades de obtenção desse tipo de material utilizando-se como agentes redutores, organismos vivos (SRINATH & RAVISHANKAR RAI , 2015) e também extratos de plantas (TAHIR *et al.* 2015; GUO. M., *et al.* 2015) nas chamadas sínteses verdes. Obtendo-se NPs catalíticamente ativas capazes de descolorir soluções de corantes como o azul de metileno e o vermelho do congo, além de reduzir nitrocompostos atuando como catalisadores.

Com relação à síntese de NPs de ouro por meio de microemulsões em micelas reversas (óleo/água), ainda é um método bastante utilizado mesmo apresentando algumas desvantagens, como o uso de consideráveis quantidades de tensoativos, chegando a ordens de grandezas 2 a 3 vezes maior que os demais reagentes empregados nas NPs.

Outro aspecto desfavorável neste tipo de síntese é a difícil remoção do excesso de surfactante da superfície das NPs mesmo após a etapa de purificação, sendo necessária em alguns casos a calcinação do material, o que não é aconselhável quando se trata de metais, pois pode acarretar em alterações morfológicas e de estabilidade do material (HOLLAMBY *et al,* 2010).

No ano de 2010, Hollamby e colaboradores propuseram uma rota de síntese para NPs de ouro, na qual em uma única etapa as estruturas foram sintetizadas e também purificadas. A metodologia consistiu basicamente no uso de microemulsões (micelas reversas) para a homogeneização dos meios (orgânico e inorgânico) e a síntese do material, que em seguida pela adição de excesso de água foi separado em duas fases: uma fase superior (orgânica) rica em NPs (purificado) e uma fase inferior, produtos da lavagem que fora descartada.

A síntese ou redispersão de NPs em solventes orgânicos apolares permite a sua impregnação ou dispersão em materiais suporte também de natureza não polar, como é

o caso de alguns polímeros (poliestireno), obtendo-se assim um material insolúvel em água e outros solventes como etanol, que poderá ser utilizado como catalisador em determinados casos, como a redução ou oxidação química de substâncias que se tenham interesse nesses meios.

3.5.2- Ressonância Plasmônica de Superfície (RPS) e Teoria de MIE

Dentre as propriedades de algumas NPs metálicas esta o fenômeno conhecido como ressonância plasmônica de superfície (RPS), que ocorre pela oscilação coletiva dos elétrons de condução dos átomos presentes na superfície das nanopartículas, formando-se assim as bandas plasmônicas. Ao expor as NPs à radiação eletromagnética, os elétrons de condução entram em ressonância com a frequência do campo elétrico da radiação, produzindo dipolos nas NPs. Na Figura 2 é ilustrada a formação do momento dipolar.

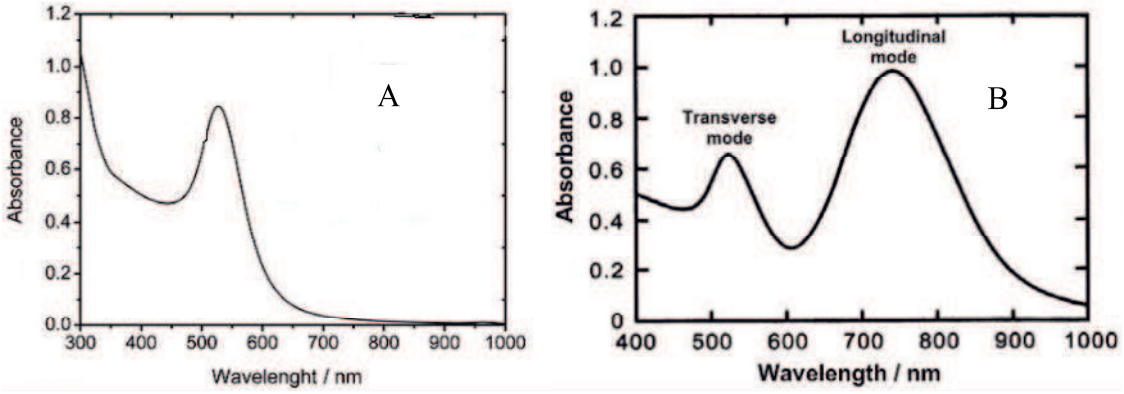
Figura 2: Momento dipolar gerado pela interação da banda de condução com a radiação incidente.

Fonte: (WEBER, 2012)

As oscilações da banda plasmônica além de dependerem do tamanho das partículas também dependem da morfologia, apresentando notáveis diferenças entre partículas isotrópicas e anisotrópicas, em que no caso de anisotropia deve-se levar em consideração o modo de polarização transversal típico de esferas e o longitudinal para outras morfologias.

As oscilações transversais apresentam comprimentos de onda típicos por volta de 520 nm, enquanto as longitudinais ocorrem entre 700 e 1300 nm e são dependentes da forma final da partícula como ilustrado na Figura 3.

Figura 3: Espectro de extinção típico de nanopartículas metálicas: (A) isotrópica (B) anisotrópica



Fonte: Adaptado de TOMA *et al.* (2010)

Em 1908 Gustav Mie ao escrever seu clássico trabalho sobre a extinção da luz (absorção e espalhamento) por partículas esféricas em solução, o mesmo estava interessado em explicar as diferentes colorações relacionadas a soluções coloidais de ouro. Ao resolver as equações de Maxwell, Mie na obtenção do coeficiente de extinção, relaciona os coeficientes de absorção e o coeficiente de espalhamento, o qual depende do tamanho da partícula (MENEGOTTO, 2011), concluindo-se então que a coloração da solução em função da ressonância plasmônica esta diretamente relacionada às dimensões das próprias partículas.

Ainda de acordo com a teoria eletromagnética de Mie, é possível estimar o diâmetro médio de partículas de metais nobres, tendo como base os espectros de absorção (UV-vis) desses sistemas coloidais para partículas esféricas ou quase esféricas, utilizando-se como informações principais, a largura do pico a meia altura da banda de absorção e o comprimento de onda característico da banda plasmônica (IQBAL *et al.* 2016). O Cálculo do diâmetro *d* médio pode se dar pela seguinte equação:

$$d = \frac{vf\lambda p^2}{\pi c \Delta\lambda} \qquad \text{Equação (1)}$$

Onde vf é a velocidade dos elétrons que corresponde à energia de Fermi, λp equivale ao comprimento de onda característico da ressonância de plasmon, c é a velocidade de propagação da luz e Δλ é a largura a meia altura da banda de absorção máxima (IQBAL *et al.* 2016). Devemos, no entanto reforçar que a teoria de Mie foi totalmente desenvolvida utilizando com base para os cálculos padrão, NPs esféricas, mas que pode ser ajustável para outras morfologias.

A morfologia de NPs de ouro (esferas, cubos, bastão, prismas, estrelas, entre outras) esta relacionada às suas propriedades (ópticas, elétricas, magnéticas e catalíticas) de modo significativo e por consequência a suas aplicações. Partindo do principio de que tais propriedades estão intimamente ligadas a forma e ao tamanho da nanoestrutura metálica, isso tem despertado olhares de alguns pesquisadores da área (GUO, *et al.* 2010).

Com tantas aplicações para NPs de ouro, surge à necessidade de se obterem tamanhos e concentrações específicas. Deste modo os procedimentos de síntese com a finalidade de obter-se grandes quantidades e homogeneidade de forma, são cada vez mais necessários (AHMAD & KHAN, 2013).

CAPÍTULO 4

4- MATERIAIS E MÉTODOS

A referida pesquisa está sendo desenvolvida no Laboratório da Estação Experimental de Tratamento Biológico de Esgotos Sanitários – EXTRABES, em Campina Grande-PB.

Quanto à metodologia experimental a principio foi dividida em três etapas mostradas a seguir:

4.1- 1ª) ETAPA: SÍNTESE E PURIFICAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE OURO

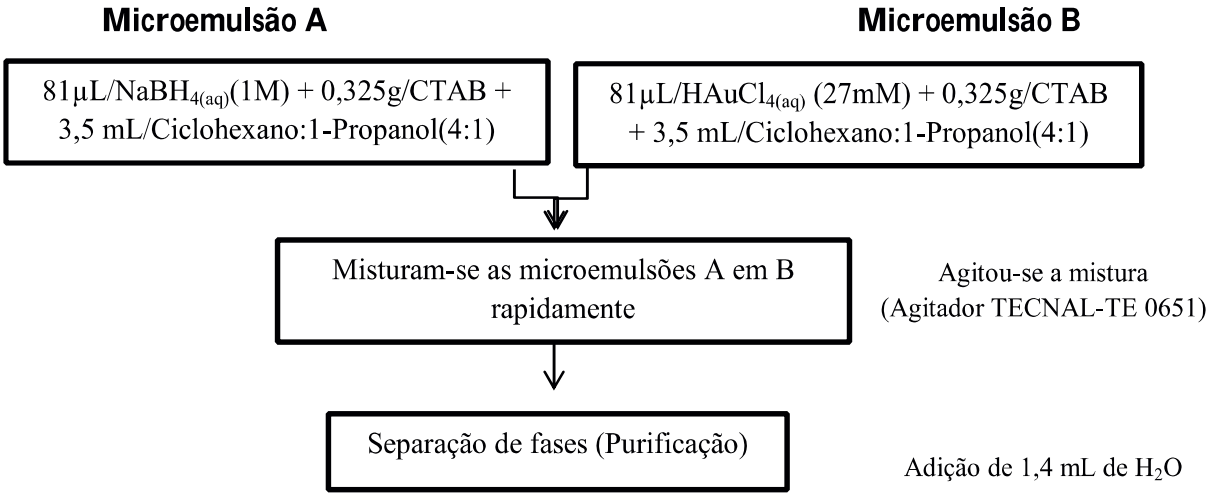
Reagentes

- ✓ Ácido cloroáurico tri-hidratado ($HAuCl_4$) / 99,5% -Merck
- ✓ Borohidreto de sódio ($NaBH_4$)/ 99% -Sigma Aldrich
- ✓ Hidrazina (H_2N_4)/ 98% Sigma Aldrich
- ✓ Brometo de hexadeciltrimetilamônio- CTAB ($C_{19}H_{42}NBr$)/ 97% -Merck
- ✓ 1-propanol (C_3H_8O)/ 99,5% -Sigma Aldrich
- ✓ Ciclohexano/ 99%- -Sigma Aldrich
- ✓ Poliestireno (C_8H_8)n (PS-CRISTAL, utilizado em decoração)

Métodos

As nanopartículas de Au foram obtidas por redução do sal de ouro ($HAuCl_4$) baseando-se no método descrito por Hollamby e colaboradores (2009), com algumas modificações na rota original. As modificações na rota original consistiram apenas na substituição de 1-butanol e octano por 1-propanol e ciclohexano, seguindo-se os passos mostrados no fluxograma da Figura 4.

Figura 4: Procedimento experimental para a síntese das nanopartículas de ouro.



Fonte: Própria autoria

A principio foi preparada uma 10 mL de uma solução aquosa (0,1 M) de $AuCl_4$, a qual foi utilizada durante todo desenvolvimento do trabalho. Também preparou-se 50 mL de uma solução estoque composta por ciclohexano e 1-propanol na proporção 4:1 respectivamente.

Em relação aos agentes redutores borohidreto de sódio e hidrazina as suas respectivas soluções aquosas percussoras eram preparadas a cada síntese, nas concentrações 1,0 e 1,5 M. Durante a preparação de cada amostra seguia-se o roteiro mostrado no diagrama anterior no qual pesava-se de inicio a massa de CTAB necessário para o preparo de cada microemulsão (0,325g) e adicionava-se os devidos volumes de solução de cada componente.

Todo o procedimento descrito no fluxograma foi repetido para uma avaliação da possível influência da concentração do agente redutor e da natureza do mesmo no tamanho das NPs obtidas. Utilizou-se dois agentes redutores diferentes o Borohidreto de Sódio ($NaBH_{4(aq)}$) e a Hidrazina (N_2H_4) nas seguintes concentrações: 1,0 M e 1,5M, mantendo-se a concentração do ouro e demais reagentes fixas.

4.2- 2ª) ETAPA: PREPARO DAS ESPUMAS DE POLIESTIRENO IMPREGNADAS COM NPs DE OURO.

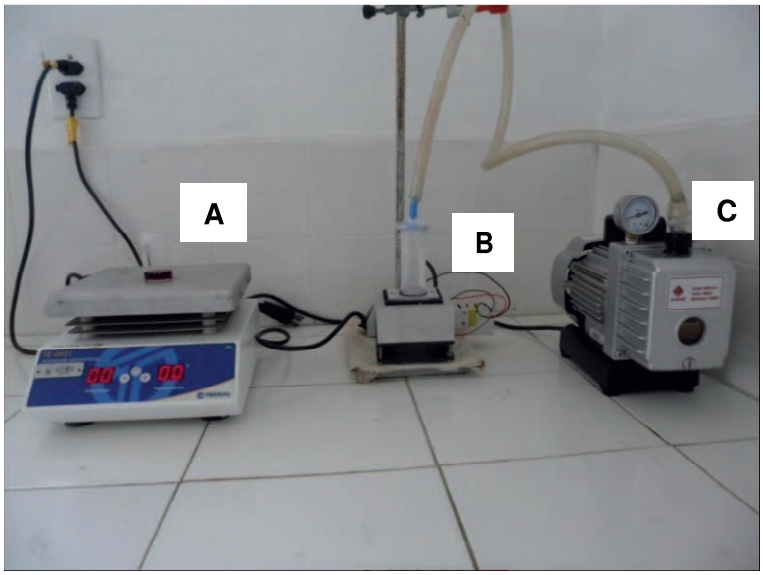
Foram preparadas soluções de poliestireno em ciclohexano, que por apresentar uma temperatura de fusão relativamente alta e por conseguir solubilizar totalmente o poliestireno foi o solvente escolhido para estudo, facilitando assim o processo de liofilização (remoção do solvente por sublimação a vácuo) para a obtenção do material poroso. As soluções preparadas tinham concentrações finais 2,5; 5,0 e 7,5% em massa de PS. Para o preparo, o poliestireno foi pesado em balança analítica e adicionado ao solvente (ciclohexano) em seguida posto em agitação constante a 35 °C até sua total homogeneização.

Em relação ao preparo das espumas impregnadas seguiu-se o mesmo procedimento, no entanto os cristais de poliestireno foram pesados e adicionados diretamente ao purificado obtido na etapa de preparação das NPs, cerca de 3 mL de dispersão a qual adicionou-se o poliestireno.

4.2.1- Separação de Fases e Liofilização

Após a preparação das devidas soluções de poliestireno comercial em ciclohexano nas concentrações 2,5%, 5,0% e 7,5% respectivamente, misturou-se as NPs de ouro já purificadas produzidas na etapa 1. A dispersão foi alcançada pela exposição das amostras a um leve aumento de temperatura aproximados 50 °C utilizando-se uma chapa aquecedora (TECNAL-TE 0651), para que em seguida pudesse essa dispersão ser submetida ao processo de separação (TIPS), nesse processo a mistura foi congelada rapidamente ao ser adicionada sobre uma placa de alumínio previamente resfriada a uma temperatura aproximada de -12 ºC, que se encontrava ligada a um sistema de vácuo permanecendo nessas condições durante 30 minutos até a total remoção do ciclohexano da espuma, como mostrado na Figura 5 o aparato utilizado na síntese da espuma.

Figura 5: Sistema para o mecanismo de separação de fases termicamente induzida (A e B) combinado à liofilização (B e C)



Fonte: Própria autoria

O sistema de arrefecimento utilizado no preparo das espumas emprega o princípio termoelétrico (princípio de Peltier). De acordo com Jean Charles Athanase Peltier, ao se passar uma corrente elétrica através da interface formada por dois condutores metalicos, gera-se um gradiente de temperatura nessa interface. Nesse sentido dependendo do sentido da corrente elétrica provoca-se um aquecimento ou resfriamento dessa junção.

Na figura 5 (B) está sendo mostrado esse sistema de resfriamento, que consiste simplesmente de uma chapa em alumínio, uma pastilha de Peltier modelo: TEC1-12706; Faixa de temperatura: -30 a 70º C; Tensão de operação: 0 a 15,2 VDC; Corrente de operação: 0 a 6A; Potência máxima: 60W; Dimensões (CxL): 40 x 40mm, um dissipador em alumínio e um cooler. Acoplado a esse sistema encontra-se ligada uma bomba de vácuo Quimis (Q955B) operando em capacidade máxima na sublimação do ciclohexano, durante 30 min.

Após a separação de fases polímero/solvente ocasionada pelo resfriamento rápido, o resultado é uma fase rica em polímero e outra rica em ciclohexano (sólido) que nessas condições pôde ser removido. A remoção do solvente se deu por sublimação que ocorreu sob vácuo utilizando uma bomba.

4.2.2- Amostras Preparadas

Utilizando a metodologia acima descrita foram sintetizadas cinco diferentes amostras de espuma impregnadas com nanopartículas de ouro em detalhes na tabela 1.

Tabela 1: Amostras de espumas impregnadas e suas respectivas composições

Amostra	Poliestireno/Nanopartículas de ouro (% em massa)	Agente redutor das nanopartículas
1	99,6/0,4	N_2H_4 (1,5M)
2	99,6/0,4	N_2H_4 (1,0M)
3	99,6/0,4	$NaBH_4$ (1,5M)
4	99,6/0,4	$NaBH_4$ (1,0M)
5	99,2/0,8	N_2H_4 (1,5M)

4.2.3- CARACTERIZAÇÃO DAS NPs DE OURO E DAS ESPUMAS PURAS E IMPREGNADAS

4.2.3.1- Espectrofotometria na Região do Visível (UV-visível)

Após a síntese das nanopartículas de ouro (AuNPs) o material foi caracterizado por espectrofotometria na região do visível (UV-vis) para que se tivesse informações preliminares da formação das partículas, morfologia e dispersão utilizando-se um espectrofotômetro (SHIMADZU), modelo UV-2550.

A espectrofotometria na região do visível (UV-vis) é uma das técnica mais utilizadas na caracterização de nanopartículas metálicas a exemplo do ouro. Através da mesma é possível o monitoramento das bandas de ressonância plasmônica de superfície que é característica de cada tipo de nanopartícula metálica o que possibilita um controle quase instantâneo da síntese do material, isso se for o desejo do autor.

Para NPs de ouro esféricas e dispersas em meio aquoso já se atribui uma relação direta entre o diâmetro médio de partícula e o máximo do pico da banda de plasmon descrita por Mie em sua teoria. No entanto a utilização de outro solvente diferente de água poderá resultar em deslocamentos no máximo da banda de ressonância de plasmon para NPs esféricas, fato esse já previsto por Kelly *et al.* (2003) teoricamente através da equação 02.

$$\lambda_p = \overline{3}\,.\lambda_{p,b}\ \ 1 + \frac{1}{3}\ \ n_0 - 1 \qquad \text{Equação 02}$$

Em que λ_p é a ressonância de plasmon da partícula que depende do solvente, n_0 é o índice de refração do solvente e $\lambda_{p,b}$ corresponde a ressonância de plasmon do bulk da partícula no vácuo.

No desenvolvimento desse trabalho utilizou-se um software de domínio público denominado Mieplot para a obtenção de uma curva-padrão que pudesse relaciona da melhor forma possível o comprimento de onda máxima da banda de SPR e o diâmetro da NPs de ouro, já se levando em consideração o meio em que estas estão dispersas o ciclohexano. De posse dos valores desses máximos obtidos experimentalmente e utilizando a equação do ajuste da curva-padrão, os diâmetros das NPs obtidas ponderam ser estimados.

4.2.3.2- **Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

Para a caracterização das espumas puras e impregnadas as técnicas usadas foram a microscopia eletrônica de varredura (MEV), que consiste basicamente da exploração da superfície de um material sólido através de um feixe de elétrons de pequeno diâmetro, a interação desses elétrons com a superfície do material gera um sinal que é recolhido pelo detector e utilizado para modular o brilho no monitor permitindo a observação da imagem produzida. As microscopias foram feitas no CETENE (Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste).

Além da técnica citada, as espumas impregnadas foram submetidas a Analise Termogravimétrica (TG), que é uma técnica analítica instrumental que mede a variação da massa da amostra em função da temperatura e/ou tempo. Essa técnica permite acompanhar o desenvolvimento das reações de desidratação, decomposição, oxidação e etc. As analises termogravimétricas foram realizadas no Instituto de Química e Biotecnologia da UFAL.

4.2.3.3- **Difratometria de Raio-X (DRX)**

A difração de raio-x é uma das principais técnicas de caracterização de materiais com estrutura cristalina. Consiste no espalhamento da radiação eletromagnética por um arranjo periódico de centros de espalhamento com espaçamento na mesma ordem de magnitude do comprimento de onda radiação incidente. Através dessa técnica também é possível estimar o tamanho médio dos cristalitos utilizando a como parâmetro a largura a meia altura (FWHN) do pico maior intensidade da estrutura cristalina. Para o calculo do tamanho de cristalito utiliza-se a equação de Scherre para a qual faz-se necessário a obtenção previa do valor de FWHN.

$$D = \frac{0{,}9\lambda}{\beta cos\theta} \quad \text{Equação 03}$$

Onde:
D = tamanho médio do cristalito;
λ = comprimento de onda da radiação eletromagnética aplicada (CuKα);
θ= ângulo de difração;
β = relação da largura à meia altura do pico, a qual é corrigida pela Equação abaixo:

$$\beta^2 = B^2 + b^2 \quad \text{Equação 04}$$

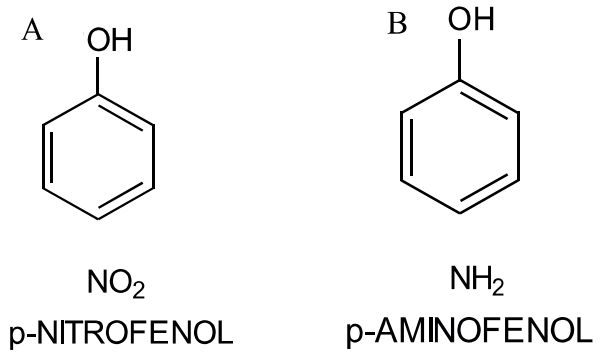
Em que **B** é a largura à meia altura do pico difratado da amostra com intensidade 100% e **b** é a largura à meia altura de um padrão. Devido à não idealidade do equipamento, se faz necessário essa correção, sendo que neste caso utilizou-se um padrão externo de quartzo.

As amostras foram analisadas em um Difratômetro Miniflex 300 da RIGAKU com radiação Kα do Cu, potência de 2 kVA, voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA. Foram feitas varreduras no intervalo de 2θ entre 10 e 60°, com um passo de 0,02°. Essas análises foram realizadas no Instituto de Química e Biotecnologia (IQB) na Universidade Federal de Alagoas.

4.3- 3ª) TESTE DE ATIVIDADE CATALÍTICA DAS ESPUMAS IMPREGNADAS

Com a finalidade de verificar a possível atividade das espumas impregnadas como catalisador, realizou-se um ensaio de redução do PNF, Figura 6 (A) na presença borohidreto de sódio. O processo foi monitorado através da espectrofotometria na região do visível, medindo-se a absorção máxima do íon p-nitrofenolato em comprimento de onda igual a 400 nm a cada 1 min até a total descoloração, com o intuito de se estudar qualitativamente a redução do PNF e a formação do p-Aminofenol Figura 6 (B) que é incolor, além de apresentar uma banda de absorção de baixa intensidade entre 280 e 300 nm, o crescimento dessa banda também foi monitorado via espectrofotometria.

Figura 6: Fórmulas estruturais do p-Nitrofenol (A) e do p-Aminofenol (B)



Fonte: Própria Autoria

4.3.1- TESTE DE ATIVIDADE CATALÍTICA USANDO O P-NITROFENOL

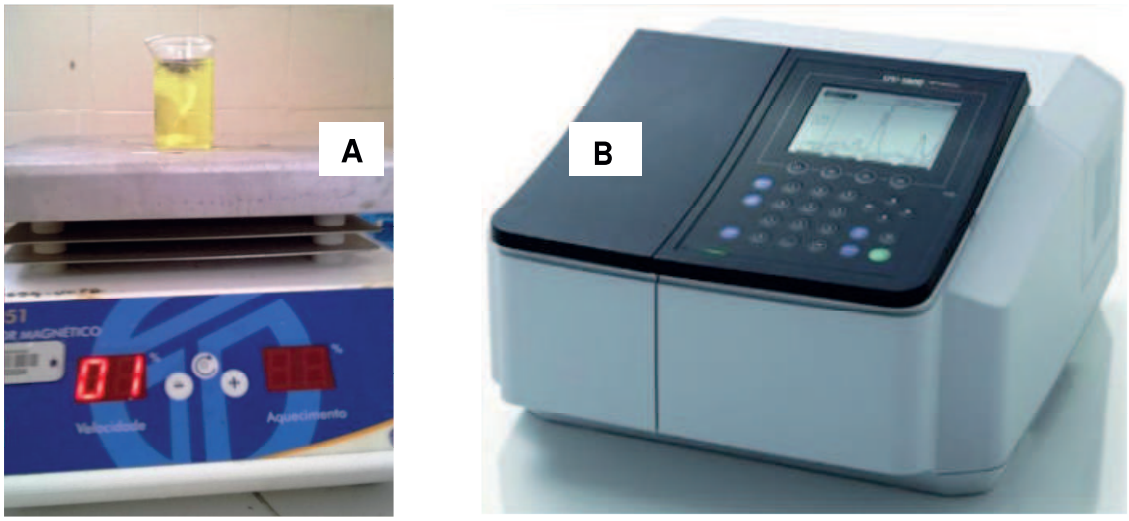
As espumas impregnadas com Nanopartículas de ouro foram testadas para a redução do p-Nitrofenol (PNF) na presença de excesso de borohidreto de sódio ($NaBH_4$), obedecendo uma razão molar Ouro/PNF/$NaBH_4$ de 1:12,3:194.

Para a realização das reações, utilizou-se um béquer de vidro (30 mL), no qual o ensaio foi realizado adicionando-se ao mesmo 25 mL de uma solução do PNF (0,5mM), e uma espuma impregnada com NPs de ouro na concentração aproximada 0,4% m/m de NPs em PS e massa total 50 mg. Ao sistema foi adicionado 300 µL de uma solução aquosa de $NaBH_4$ (0,66 M) recém preparada.

As reações foram monitoradas ate a total descoloração, estando as mesma durante todo o processo sob agitação (magnética) constante Figura 7(A) e foram feitas leituras de valor de absorbância no aparelho de espectrofotometria (SHIMADZU),

modelo UV-2550) localizado no Centro de Ciência e Tecnologia (CCT) da UEPB, em detalhe na Figura 7(B) operando entre de 260-500 nm, a cada 1 min.

Figura 7: Testes de atividade catalítica (A) Espectrofotômetro (B)



Fonte: Própria autoria

4.3.1.1- **Teste de Adsorção**

A metodologia empregada em todos os testes foi bem similar a descrita em 4.3.1, como apenas algumas modificações em determinados parâmetro que se desejou analisar, por exemplo, ao se necessitar avaliar a possível existência de adsorção por parte da espuma no processo catalítico, realizou-se um ensaio utilizando as mesmas concentrações de PNF e ao meio foi adicionado a mesma massa de espuma (50 mg). Porém nesse caso a não foi utilizado o agente de redução o $NaBH_4$.

4.3.1.2- **Testes de Avaliação da Influência das Concentrações de Catalisador e de NPs de Ouro na Velocidade da Reação**

Com a finalidade de avaliar a possível influência da alteração da massa de catalisador (espuma impregnada) e da concentração de nanopartículas de ouro na espuma quanto a velocidade da reação, as demais condições foram as mesmas para todos os testes. No primeiro caso ao sistema foi adicionado não apenas 50 mg do catalisador mais sim 100 mg. E no segundo caso utilizou-se uma espuma que apresentava o dobro da concentração de NPs, chegando-se assim a uma nova razão molar NPs de Ouro/PNF/$NaBH_4$ de 2:12,3:194.

CAPÍTULO 5

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1- NANOPARTICULAS DE OURO

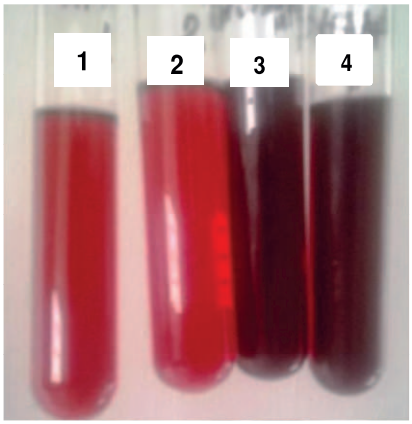
5.1.2- Espectrofotometria (visível)

A espectrofotometria na região do visível no referido trabalho foi utilizada como técnica preliminar na caracterização em escala manométrica (NPs de ouro) em solução, pela qual foi possível se ter uma ideia inicial relacionada à forma das nanopatículas, tamanho e dispersão. Por apresentarem elétrons livres, esses são responsáveis pelo fenômeno de ressonância de plasmon de superfície, em que esse pico máximo de ressonância depende da morfologia e do tamanho da partícula.

A formação de NPs de ouro com morfologia isotrópica (esferas) ficou bem evidenciado de acordo com a teoria de Mie, pelo aparecimento de uma única banda com o máximo de absorção entre 523-531 nm, típico de esferas ou quase esferas podendo essa (banda) ser deslocada em função do tamanho da partícula (IQBAL *et al.* 2016). Quando o máximo é deslocado para comprimentos de ondas superiores é um indicativo de um aumento do tamanho médio das partículas e vice-versa, enquanto que a intensidade desse pico (absorbância) esta relacionado à concentração dessas partículas na solução (KUMAR, *et al.* 2012).

Para os testes variando-se a natureza do agente redutor e suas concentrações, ficou evidente uma natural mudança na coloração das dispersões de acordo com a natureza dos agentes redutores empregados no processo que pode está relacionada ao tamanho das partículas sintetizadas com a hidrazina e o borohidreto de sódio, como mostrado na Figura 8.

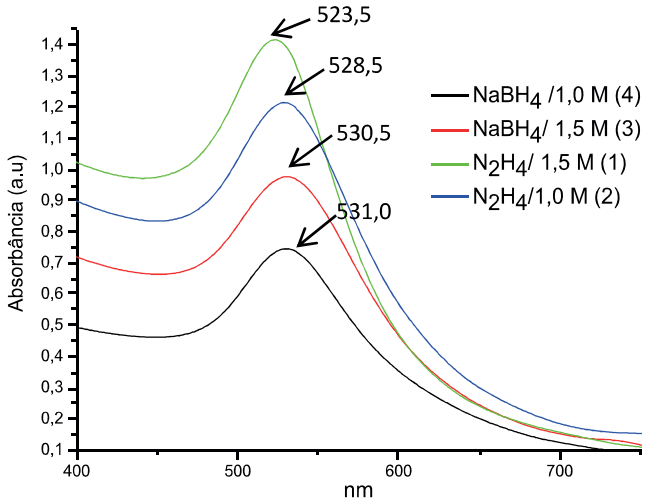
Figura 8: NPs de ouro/Agentes redutores diferentes [(1) N_2H_4 1,5M; (2) N_2H_4 1,0M; (3) $NaBH_4$ 1,5M; (4) $NaBH_4$ 1,0M]



Fonte: Propria autoria

As mudanças de tamanho das NPS ficam melhor evidenciadas na Figura 9, ao se analisar os picos de absorção máximos referentes a banda de ressonância de plasmon, tendo estes sido deslocado para comprimentos de onda maiores ou menores de acordo com o agente de redução e de suas concentrações.

Figura 9: Espectros na região visível das NPs de ouro sintetizadas utilizando-se concentrações e agentes redutores diferentes.



Fonte: Própria autoria

No caso do agente redutor hidrazina amostras (1) e (2) se comparadas as sínteses com o borohidreto de sódio amostras (3) e (4) é perceptível um deslocamento na banda de absorção máxima para comprimento de onda inferior (região do azul) indicando uma possível diferença de tamanho médio entre as partículas obtidas nas condições descritas.

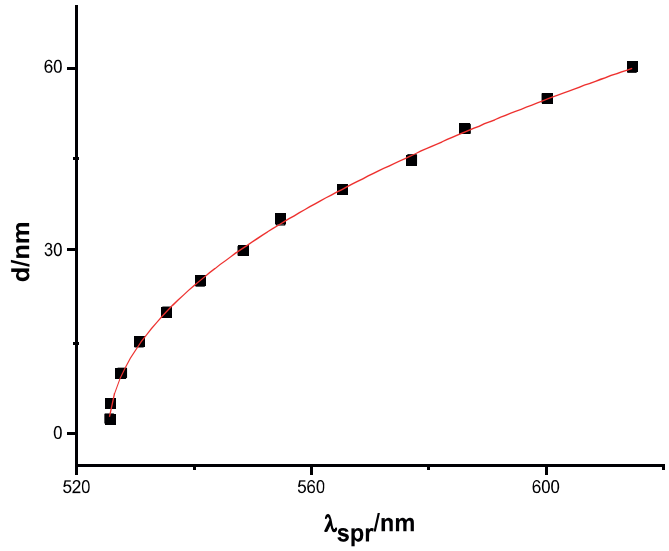
Ao se observar cuidadosamente ainda a Figura 09, na banda de absorção referente às amostras 2, 3 e 4 (curvas azul, vermelha e preta respectivamente) é nítido um alargamento dessas bandas se comparados a curva 4, sugerindo uma maior aproximação entre partículas (ou uma maior variedade de tamanhos) além de um amplo deslocamento no máximo para a região do vermelho nos três casos. Tais resultados estão a principio de acordo com os apresentados por Kumar e colaboradores (2012) em seu trabalho.

Por terem sido utilizadas condições similares as adotadas por Iqbal *et al.* (2016), em seus resultados assim também como nos apresentados por Haiss *et al.* (2007) foram determinados os tamanhos médios de partículas baseados na $\lambda_{máx}$ referentes banda de ressonância de plasmom de cada amostra, de acordo com a teoria de Mie para nanoesferas de ouro. No entanto nos referidos trabalhos as NPs de ouro encontravam-se

em meio aquoso o que nos impede de afirmar com certeza que teríamos o mesmo diâmetro de partícula para o mesmo $\lambda_{máx}$ pois em vez de água utilizou-se o ciclohexano como dispersante.

Foi elaborada uma curva-padrão Figura 10 que relaciona o $\lambda_{máx}$ e o diâmetro médio de partícula (d) para vários tamanhos diferentes de nanopartículas de ouro usando a teoria de Mie empregando como ferramenta para a construção da mesma o Mieplot um software de domínio público.

Figura 10: Curva padrão do diâmetro de partículas *versus* o comprimento de onda máximo.



Fonte: Própria Autoria

A curva foi ajustada através de uma equação de potência e os parâmetros desse ajustes encontram-se em detalhes na tabela 2.

Tabela 2: Dados referentes ao ajuste da curva padrão Figura 10.

Equação	$y=A*\|x-x_c\|^p$	
Ajuste: R^2	0,99953	
	Valores	Desvio- padrão
x_c	525,4017	0,05453
A	6,38759	0,14353
P	0,4985	0,00558

Fonte: Própria autoria

A curva padrão (Fig. 10) consegue atender com eficiência a teoria de Mie até um limite próximo a 5 nm de $d_{médio}$ de partícula, observável através da equação de ajuste. No caso da curva apresentada por Haiss *et al.* (2007) é observável que esse limite é bem

superior podendo a teoria de Mie ser atribuída diretamente apenas para diâmetros de partículas > 25 nm, abaixo desse valor a curva não relaciona com eficiência as variações de $\lambda_{máx}$ com $d_{médio.}$

Os diâmetros médios experimentais para as NPs de ouro em estudo foram estimados através da equação (Tabela 2) de ajuste da curva padrão e são mostrados a seguir na tabela 3.

Tabela 3: Tamanho de partícula calculado tendo como informação UV.

Amostra	$\lambda_{máx}$ (nm)	d(nm)
(1)	523,5	< 8,5
(2)	528,5	8,5
(3)	530,5	14,4
(4)	531,0	15,2

Em relação a amostra (1) que apresentou experimentalmente $\lambda_{máx}$= 523,5, o seu diâmetro médio não pôde ser calculado através da equação de ajuste pois a mesma encontra-se limitada para valores de $\lambda_{máx}$ maiores que 525,4017. Diante desse fato o que nos é permitido apenas afirmar é que, para a amostra (1) o $d_{médio}$ é menor que 8,5 nm.

Embasados nos dados mostrados pode-se aferir que as NPs sintetizadas, muito provavelmente apresentam a seguinte ondem de tamanho médio: amostra 1< amostra 2 < amostra 3 < amostra 4. Tais variações de tamanho estarão sendo analisadas em termos das suas atividades catalíticas quando impregnadas em matriz polimérica, verificando-se a possível relação direta tamanho/atividade.

Vale ainda salientar que entre a síntese das NPs até a realização das leituras espectrais do material passaram-se aproximadamente 15 dias, permanecendo as mesmas estáveis durante esse intervalo de tempo, mesmo estas tendo sido sintetizadas a temperatura ambiente.

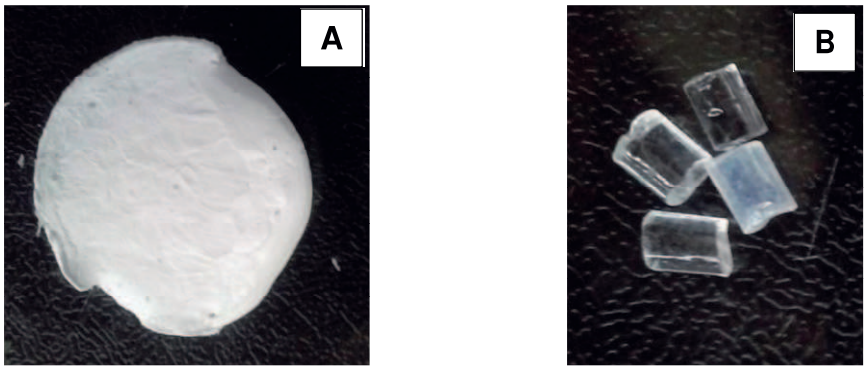
5.2- ESPUMAS DE POLIESTIRENO PURAS

Na obtenção das espumas polimérica a homogeneização do material foi o parâmetro determinante, tendo isso se alcançado quando atingida a temperatura θ da solução. Caso essa temperatura não tenha sido alcançada a solução poderia ter sido separada em duas fases uma rica em polímero e outra pobre o que provavelmente acarretaria a formação de um material com uma má distribuição na estrutura porosa (STEYTLER *et al.* 1993).

Foram sintetizadas espumas de poliestireno puras mostradas na Figura 11(A), em três diferentes concentrações de polímero. E de contraste na Figura 11(B) está mostrado a porção de poliestireno utilizado na síntese dessa espuma, e o que se nota é uma significativa diferença de tamanho pós-expansão.

As concentrações finais de polímero adotadas foram 2,5%, 5,0% e 7,5% ficando registrado que a espuma de concentração 5,0% apresentou melhor resistência e maior potencial de aplicação, tendo sido essa a concentração adotada para a impregnação das NPs de ouro.

Figura 11: Espuma de PS puro de concentração 5,0%

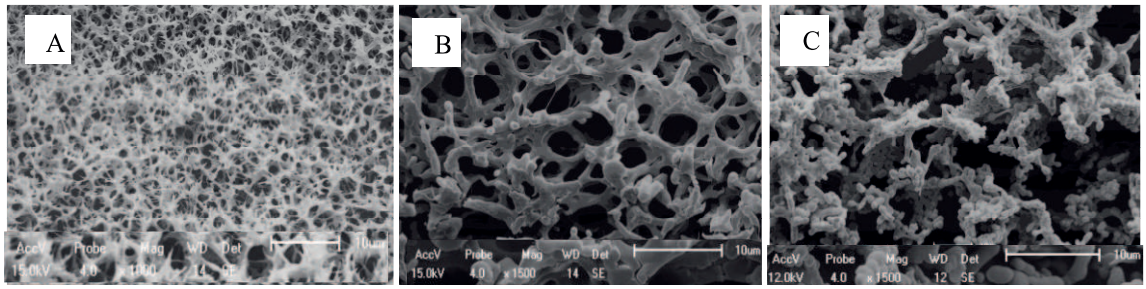


Fonte: Própria autoria

5.2.1- **Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

As espumas PS (7,5%, 5,0 e 2,5%) puras foram caracterizadas através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) que podem ser observada com detalhes na Figura 12.

Figura 12: Micrografias das espumas de poliestireno nas concentrações 7,5% (A), 5,0% (B) e 2,5% (C).



Fonte: Própria autoria

Ao observar as micrografias é nítido que para as três concentrações de poliestireno empregadas se obteve estruturas amorfas apresentando na sua maioria poros

esféricos ordenados e bem evidente no caso da amostras a 7,5 e 5,0% em poliestireno típico de espumas poliméricas.

Ainda em relação as porosidade das amostras, esse feito não foi totalmente alcançado para o material de concentração 2,5% em poliestireno, além disso um outro fato é que nestas condições o material apresentou uma baixa estabilidade, o que comprometeu seu uso para as condições dos testes tendo a mesma fragmentando-se facilmente.

Em relação ao material com 7,5% de PS verificou-se boa estabilidade (para as condições dos ensaios), porém por se comportar de maneira muito hidrofóbica não seria uma boa escolha no processo objeto de estudo (em solução aquosa). Esse comportamento de pouca afinidade por água pode esta atribuído ao menor tamanho de poros presente nesse material em razão da maior concentração de polímero empregada na síntese da mesma.

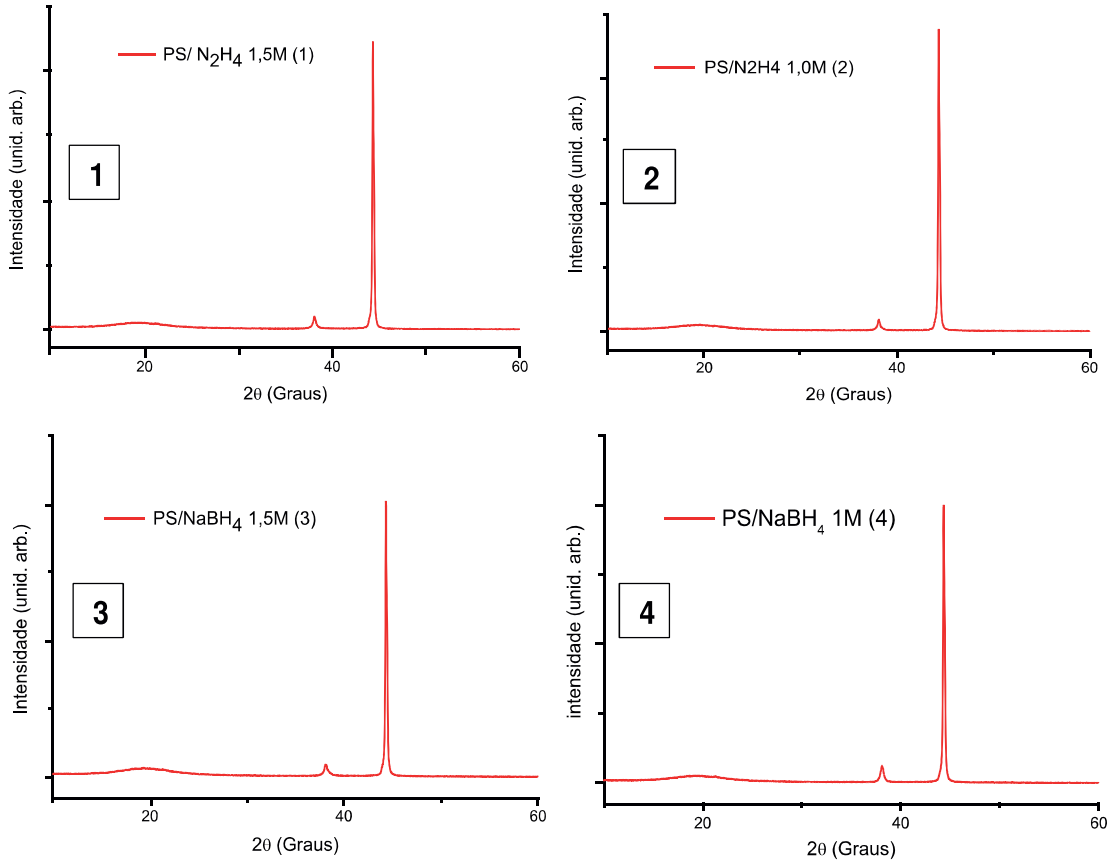
Por essa razão a concentração de poliestireno escolhida para impregnação das NPs de ouro foi a de 5,0%, pelo fato de terem apresentado tamanhos de poros maiores quando comparada a amostra a 7,5% e por ter apresentado uma maior afinidade pelo meio aquoso, sendo facilmente imergida pela solução utilizadas nos estudo. Além de ter ficado intacta durante todo o tempo de teste.

5.3- ESPUMAS DE POLIESTIRENO IMPREGNADAS COM NPs DE OURO

5.3.1- **Difratometria de Raio-X (DRX)**

A técnica de difração de raio-x foi utilizada tendo como principal objetivo a constatação da existência de nanopartículas de ouro na espuma (Poliestireno/Nanoparticulas de Ouro), os gráficos abaixo mostram os difratogramas de raio-X para a espumas impregnadas com NPs obtidas a partir de dois agentes redutores em duas concentrações diferentes.

Figura 13: Difratograma de raios-X das espumas impregnadas com NPs de ouro reduzidas por: Hidrazina (1 e 2) e Borohidreto de sódio (3 e 4).



Fonte: Própria autoria

As intensidades das difrações de raios-X para as espumas de poliestireno impregnadas com ouro manométrico, foram registradas de 10 a 60° e mostram basicamente para todas as amostras, Figuras 13(1, 2, 3 e 4) os mesmos picos com praticamente as mesmas intensidades, sendo um próximo a 2θ= 38° e 2θ= 44° que correspondem a estrutura cristalina cúbica de face centrada do ouro (JCPDS2-1095) com crescimento preferencial na direção de 44°, observável pela maior intensidade desse pico para a todas as amostras.

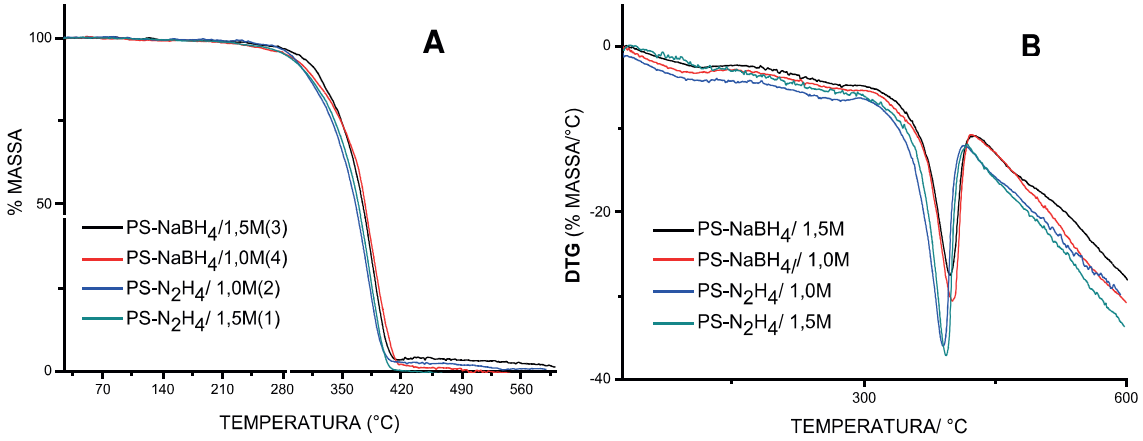
Além disso, pelo fato do material que constitui a maior parte da espuma, o poliestireno trata-se de um material amorfo os DRXs não apresentam nenhum pico característico referente a esse material, no entanto em todos os difratogramas aparece uma banda próxima a 2θ=20° em destaque na Figura 12(C) que de acordo com Botan *et al* (2015) correspondente a esse tipo de material amorfo.

5.3.2- Analise Termogravimétrica (TGA) e DTG

As espumas impregnadas com NPs de ouro foram analisadas através da termogravimétria com dois propósitos principais, primeiro: a verificação de uma possível variação da estabilidade térmica do material em relação ao tipo de agente redutor utilizado na síntese da NPs, assim também como analisar quantitativamente o percentual real de ouro na em cada amostra de espuma, que corresponderia a praticamente a totalidade dos resíduos após o tratamento térmico até 600 °C.

Podemos relacionar os resíduos pós-oxidação diretamente ao ouro metálico, pelo simples fato de que nessas condições de temperatura e utilizando como atmosfera o ar toda a parte orgânica do material já terá sido totalmente oxidada, restando apenas o metal. As curvas de TG e DTG para as quatro amostras estão sendo mostradas na Figura 14(A e B) respectivamente.

Figura 14: TGA (A) e DTG (B) para as espumas impregnadas com NPs de ouro



Fonte: Própria autoria

O que se observa de início através da DTG é uma pequena perda de massa em função da temperatura para todas as amostras que corresponde a aproximados 0,9% da massa total. Essa pequena perda pode esta atribuída a evaporação de alguns compostos mais facilmente volatilizáveis como água ou ciclohexano, por exemplo, que por ventura ainda estivesse encarcerado nos poros das espumas, a segunda e mais importante perda ocorre entre 208 °C e 415 °C típico de matéria orgânica, para as quatro amostras que corresponde à decomposição do poliestireno (CAO *et al.* 2016).

O percentual de resíduo que teoricamente seria apenas ouro (NPs) não condiz exatamente com os cálculos realizados na metodologia de trabalho, devendo um estudo

mais detalhado ser necessário. Uma vez que para o equipamento utilizado nessa analise o limite de detecção da massa de resíduo esta acima do percentual em massa teórico de ouro na espuma.

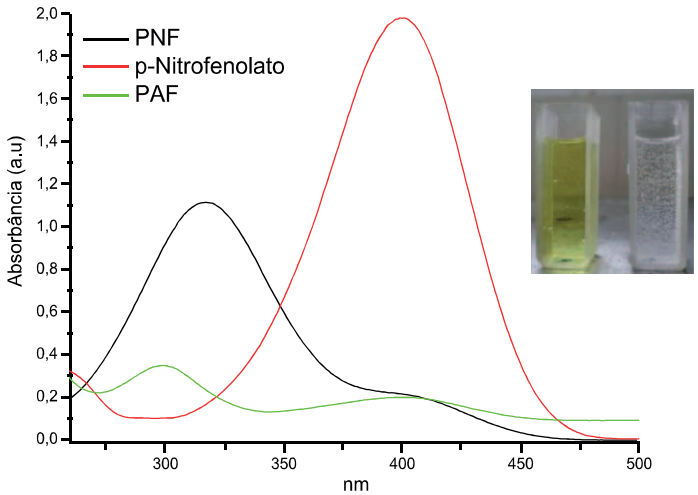
Em relação à estabilidade térmica do material pode-se concluir que todas as amostras apresentaram comportamento térmico similar, tendo as mesmas perdas de massas nos mesmos intervalos de temperatura.

5.4- TESTES DE ATIVIDADE CATÁLITICA DAS ESPUMAS IMPREGNADAS (NPs DE OURO)

Com a finalidade de verificar a possível atividade das espumas impregnadas como catalisador, realizou-se ensaios de redução do p-Nitrofenol na presença borohidreto de sódio, sendo que em meio alcalino o p-Nitrofenol sofre desprotonação originando íons p-Nitrofenolato, que resulta em uma solução de coloração amarela bem mais intensa que a solução percussora de PNF.

O processo de redução do p-Nitrofenol foi monitorado por espectrofotometria na região do visível, acompanhando-se a altura máxima do pico típico do íon p-nitrofenolato curva em vermelho na Figura 15 com o intuito de acompanhar o processo catalítico, que corresponde a redução do p-nitrofenol e a formação do p-Aminofenol solução incolor que apresenta uma banda de absorção de baixa intensidade próxima a 300 nm curva em verde na Figura 15.

Figura 15: Espectros UV-vis para amostras de PNF $_{(aq)}$, p-Nitrofenolato$_{(aq)}$ e PAF



Fonte: Própria autoria

Por apresentarem possivelmente diferenças consideráveis de tamanho médio e por consequência diferentes áreas de contato, as NPs obtidas nas condições do estudo e impregnadas nas espuma de PS, foram separadamente submetidas ao testes.

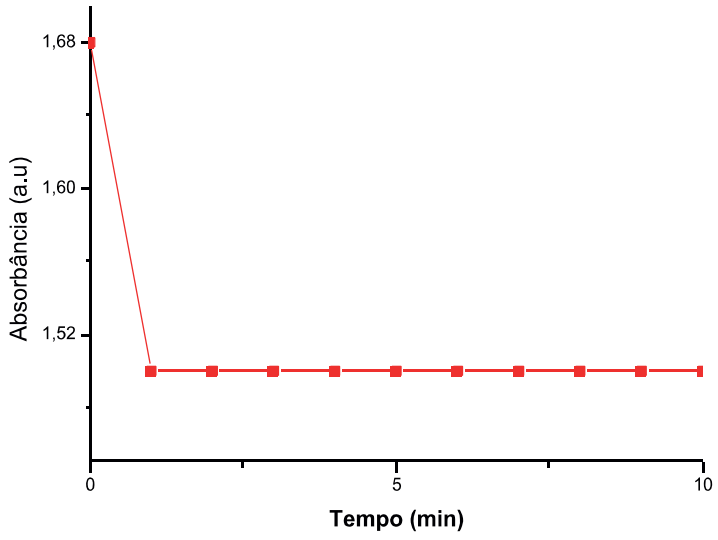
5.3.1. Testes

É valido salientar que antes de ser iniciada qualquer reação o catalisador foi testado sem a presença do agente redutor ($NaBH_4$) e vice-versa. E o que se verificou foi inexistência de reação sem que tanto as espumas impregnadas quanto o $NaBH_4$ estivessem presentes no meio reacional.

5.3.1.1. **Adsorção**

Uma possível adsorção do PNF pelo material poroso foi monitorada, para que só após esse fenômeno a reação em si fosse iniciada, a fim de descartar qualquer influência de outro fenômeno que não seja a catalise química. Os resultados foram estimados em relação à descoloração da solução pela redução dos íons p-nitrofenolato (λ=400 nm), e estão mostrados na Figura 16.

Figura 16: Teste de adsorção do PNF pelas espumas impregnadas



Fonte: Própria autoria

Ao realizar-se a primeira leitura cerca de 1 min após a adição das espumas à solução se percebeu uma leve diminuição na intensidade dessa banda de 1,71 para 1,53, que pode está relacionada a adsorção pelo material no momento em que ocorre o

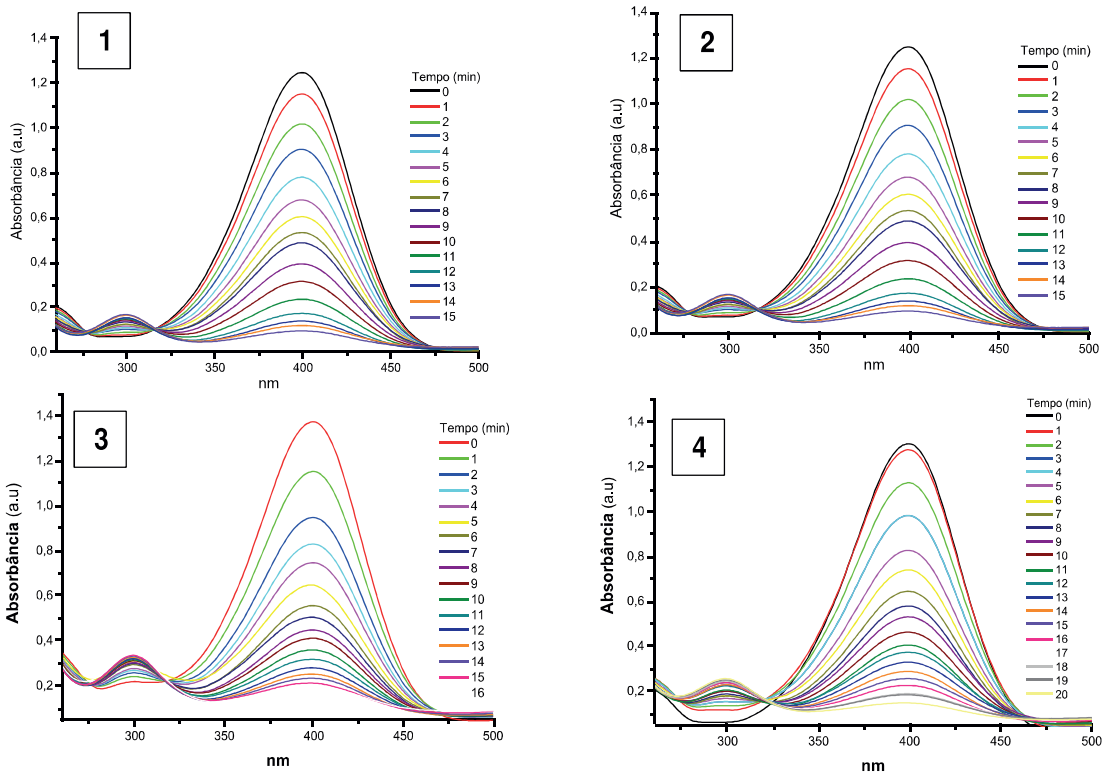
preenchimento das vias porosas da espuma, mantendo-se constante após dez minutos. Isso explica o fato de as na legenda da Figura 16 aparecerem apenas duas curvas sendo que as demais encontram-se sobrepostas a partir de 1 min de teste.

5.3.1.2. **Catálise**

A fim de verificar a eficiência do material catalítico desenvolvido, foram realizados testes reacionais utilizando como reação modelo a redução via catálise química, do PNF a PAF e os resultados desses testes estão mostrados a seguir.

Inicialmente utilizando as mesmas condições, testou-se as quatro espumas impregnadas com NPs de diferentes tamanhos já mostrados anteriormente, a fim de atestar a possível influência do tamanho de NP com a velocidade da reação. Os resultados destes testes estão detalhados na Figura 17.

Figura 17: Redução de PNF a PAF por espuma impregnada com NPs reduzidas por: (1) N_2H_4 1,5M; (2) N_2H_4 1M; (3) $NaBH_4$ 1,5M; (4) $NaBH_4$ 1M.



Fonte: Própria autoria

Ao se observar a banda referente a redução do PNF (400nm) se constata uma diminuição acentuada na intensidade da mesma nos 10 primeiros minutos de reação

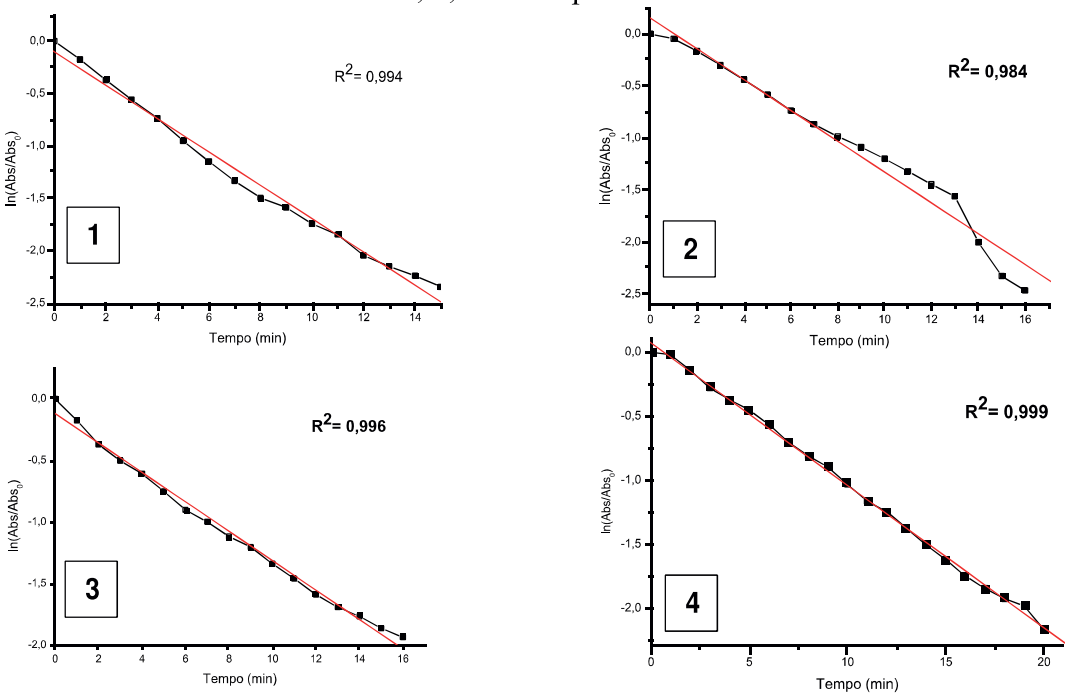
para todos os casos descritos, alcançando-se praticamente a total descoloração do material em cerca de 15 minutos de reação com exceção do teste (4) que necessitou de um intervalo de tempo um pouco maior, fato esse que pode esta atribuído a possível diferença de tamanho médio de NPs de ouro utilizada na catálise, nesse caso um maior diâmetro.

Ao tempo que a banda a 400 nm diminuía também foi observado o aparecimento de uma outra banda de menor intensidade referente à formação do PAF (300 nm) para todos os casos, visto que a reação é a mesma. Tais resultados encontram-se de acordo com os verificados por Narayanan *et al.* (2013) e Khalil *et al.* (2015)..

5.3.1.3. **Cinética da Reação**

A cinética de degradação mostra que por utilizar-se uma concentração de $NaBH_4$ bem superior a do PNF, supõem-se que a concentração de $NaBH_4$ seja praticamente constante durante toda a reação. Deste modo considera-se que a ordem da reação seja de pseudo-primeira ordem. As Figura 18 (A, B, C e D) mostram uma boa correlação linear entre o $\ln(Abs/Abs_0)$ e o tempo de reação, e as constantes de velocidade da reação que são mostradas na tabela 3.

Figura 18: $\ln(Abs/Abs_0)$ versus o tempo para a redução do PNF nas condições dos testes 1, 2, 3 e 4 respectivamente.



Fonte: Própria autoria

Tabela 3: Constantes cinéticas para a redução do PNF por espumas impregnadas com NPs de Ouro.

Agente redutor	(1) N_2H_4 1,5M	(2) N_2H_4 1M	(3) $NaBH_4$1,5M;	(4) $NaBH_4$ 1M
Constante k	21.10^{-2} min^{-1}	15.10^{-2} min^{-1}	10.10^{-2} min^{-1}	7.10^{-2} min^{-1}

o que nos permite nesse momento sugerir que há variação no tamanho das NPs impregnadas afetou diretamente a velocidade da reação. As amostras que apresentaram os menores diâmetros de NPs foram as que tiveram o melhor desempenho catalítico de acordo com as constantes mostradas na Tabela 3.

Em relação a constantes cinéticas os resultados verificados encontram-se detalhados na a Tabela 4. E o que se verifica é uma boa correlação quando comparados a outros valores apresentado na mesma.

Tabela 4: Comparativo entre sistemas que utilizaram ouro manométrico na redução de p-nitrofenol.

Sistema	Au/PNF/$NaBH_4$ (mol:mol:mol)	k (min^{-1})	Ref.
Au / biosintetizado (homogêneo)	1: 15,7: 1570/ 1: 1,97: 197	$3,72.10^{-2}$/ $18,8.10^{-2}$	ANKAMWAR *et al.* (2016)
Au/ hidrogel de grafeno	1: 2,3: 164	19.10^{-2}	LI *et al.* (2012)
Au/depositado em PMMA*	1:15: 22500	$43,2$--$47,4.10^{-2}$	KURODAA *et al* (2012)
Au/Poliestireno(PS)	1: 12,3: 194	7--21.10^{-2}	Este trabalho

*polimetilmetacrilato

Ao se comparar os valores obtidos com os apresentados por Ankamwar *et al* (2016) verifica-se que para uma razão molar Au/PNF próxima a estudada, o mesmo fez uso de praticamente 8 vezes mais $NaBH_4$, e mesmo assim obteve valores de k abaixo dos aferidos neste trabalho. Além disso, os autores não utilizaram nanopartículas suportadas ou impregnadas a nenhum outro material o que dificulta a recuperação das mesmas ao fim do processo.

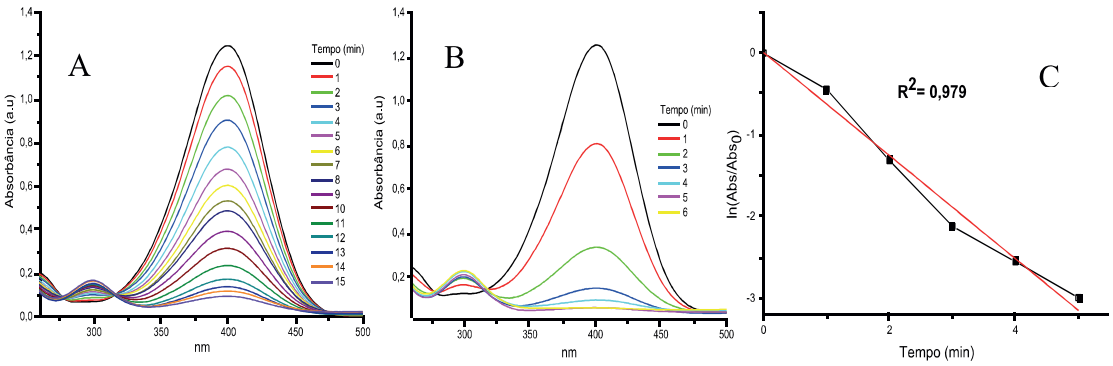
Para materiais suportados a exemplo dos hidrogeis LI *et al.* (2012), ao fazerem uso de uma razão molar Nanoparticulas de ouro/p-nitrofenol muito abaixo das utilizadas neste trabalho, verifica-se uma constante de velocidade para a reação, próxima as

aferidas nesse trabalho, o que nos leva a concluir que o material em estudo apresentou boa atividade catalítica.

5.3.1.4. **Influência da massa do Catalisador na Velocidade da Reação**

Com o propósito de investigar a possível relação entre a concentração do catalisador no meio reacional com a velocidade na redução do PNF realizou-se um ensaio utilizando-se o 100 mg em massa da espuma impregnada com NPs de ouro obtidas por redução com Hidrazina 1,5 M (amostra 1), material esse que apresentou o melhor desempenho como mostrado anteriormente. Os resultados desse teste estão mostrados na Figura 19 (A), (B) e (C).

Figura 19: Influência da concentração de catalisador na velocidade da reação: (A) 50 mg de catalisador; (B) 100 mg de catalisador (C) cinética da reação mostrada em B.



Fonte: Própria autoria

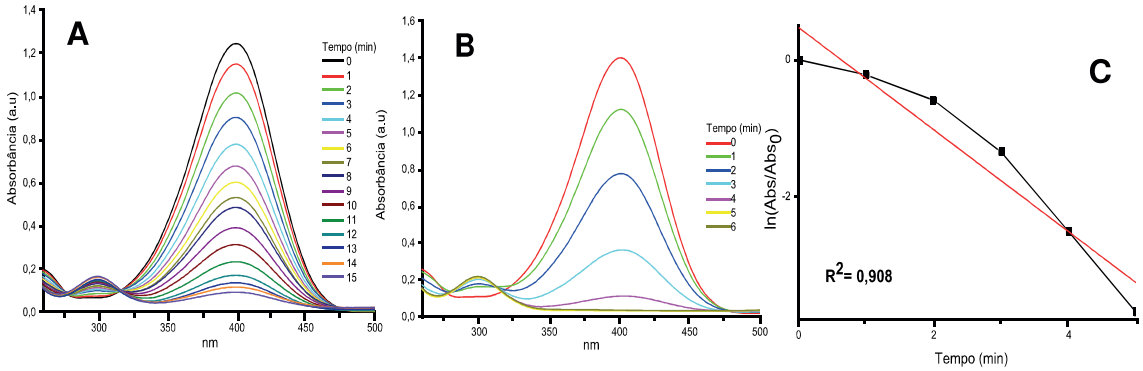
O que se observa qualitativamente a partir dos espectros mostrados nas figuras em questão é que ao dobrar-se a concentração do catalisador no meio, o tempo de reação cai proporcionalmente, o que nos permite concluir que para as condições do teste a velocidade da reação é diretamente afetada pela concentração do catalisador.

Ainda em termos comparativos com relação aos valores das constantes de velocidade da reação para 50 mg de catalisador $k=21.10^{-2}$ min^{-1} enquanto que para 100 mg de catalisador $k=63.10^{-2}$ min^{-1}, mostrando um aumento considerável na velocidade da reação.

5.3.1.5. **Influência da Concentração de NPs de Ouro Impregnada na Espuma na Velocidade da Reação.**

Como mostrado o teste anterior à velocidade da reação é diretamente proporcional à quantidade de espuma (catalisador) presente no meio reacional. Além disso, visando avaliar também de que forma a concentração de NPs impregnadas na espuma afeta o desenvolvimento da reação, realizou-se um ensaio Figura 20, que mostra uma relação também de proporcionalidade entre a concentração de NPs impregnadas e a velocidade da reação, o que já era de se esperar visto que quanto maior a quantidade de sítios ativos mais rápido será o contato das moléculas com a superfície das NPs e por consequência menos tempo levará para que todo o PNF seja reduzido a PAF.

Figura 20: Velocidade da reação e a concentração de NPs impregnadas na espuma (A) menos concentrada (B) o dobro da concentração usada no teste A.



Fonte: Própria autoria

Ao dobrar-se a concentração de nanoparticulas de ouro na espuma e utilizando esta na redução do p-nitrofenol o que se observa é um aumento considerável na velocidade da reação que pode ser melhor entendido ao serem comparados os valores das constantes que são respectivamente $k=21.10^{-2}min^{-1}$ para a espuma com 0,4% em massa de ouro e $k= 74.10^{-2}min^{-1}$ para 0,8%.

CAPÍTULO 6

6. CONCLUSÕES

De acordo com os objetivos propostos nesse trabalho podemos concluir que foram sintetizadas nanoparticulas de ouro com diferentes tamanhos, utilizando-se dois agentes redutores distintos, fato este que foi possível observar baseando-se na teoria de Mie tendo como dado principal os $\lambda_{máx}$ dos espectros de UV- visível das amostras de NPs sintetizadas.

Foram obtidas nanoespumas impregnadas com NPs de ouro, utilizando o mecanismo de separação de fases induzida termicamente, a partir das análises de difratometria de raio-X fica comprovada a impregnação das NPs nas espumas de PS.

Foram obtidas espumas de porosidade uniforme o que é bem interessante para possíveis aplicações na catálise e outros processos sejam de natureza química ou física e isso fica bem evidenciado através das imagens de MEV para espumas com um percentual de 5% em massa de PS.

Os resultados experimentais obtidos nos testes catalíticos utilizando-se a espuma impregnada mostraram que o material obtido se mostrou ativo no que se refere a redução do PNF, o que o torna promissor na minimização de possíveis danos ambientais que possam vir a serem causado por esse poluente a natureza.

Testes mostraram que a quantidade de NPs de ouro impregnadas na espuma afeta diretamente a velocidade da reação, assim também como o próprio aumento na massa de espuma impregnada também influência no desenvolvimento da reação.

CAPÍTULO 7

7- REFERÊNCIAS

ABSALAN, G. et al. Two-approach study for preparing stable colloidal gold nanoparticlesin organic solvents by using 1-dodecyl-3 methylimidazoliumbromide as an efficient capping and phase transfer agent. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **486**, p-192–202, 2015.

AHMAD, T; KHAN, W. Size Variation of Gold Nanoparticles Synthesized Using Tannic Acid in Response to Higher Chloroauric Acid Concentrations. *World Journal of Nano Science and Engineering*, **3,** p.62-68, 2013.

ANKAMWAR, B.; et al. Spectrophotometric evaluation of surface morphology dependent catalytic activity of biosynthesized silver and gold nanoparticles using UV–vis spectra: A comparative kinetic study. *Applied Surface Science*, **366**, p.275–283. 2016.

AUBERT, J. H., CLOUGH, R. L. Low-density, microcellular polystyrene foams. *Sandia National Laboratories, Albuquerque.*1985.

BAILÓN-GARCÍA, E., et al. Microspheres of carbon xerogel: Na alternative Pt-support for the selective hydrogenation of citral. *Applied Catalysis A: General*, **482**, p.318–326, 2014.

BAY, S. et al. Gold Catalysis: Experimental Mechanistic Insights into the Anellation of Phenols with 1,3-Dienes. *Journal of Organometallic Chemistr.***In Press, Accepted Manuscript,** Available online 29 May 2015.

BEN-MOSHE, T.; DROR, I.; BERKOWITZ, B. Oxidation of organic pollutants in aqueous solutions by nanosized copper oxide catalysts. *Applied Catalysis B: Environmenta*l, **85**, p.207, 2009.

BOTAN, R.; GONSALVES, A.N.; DE MORAES, S.B.; LONA, M.L.F. Preparação e avaliação de nanocompósitos de poliestireno - hidróxido duplo lamelar HDL de ZnAl – organofuncionalizado com laurato/palmitato. *Polímeros: Ciência e Tecnologia***. 01**, v. 25, p. 117-124. 2015.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. CONAMA- resolução nº 357/2005. *"Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências."*.[acesso em 31/05/2015; disponível em: http://www.mma.gov.br/port/conama/.]

CAO. Bo.; et al. The flammability of expandable polystyrene foams coated with melamine modified urea formaldehyde resin. *J. APPL. POLYM. SCI***. 44423**, p. 1- 8, 2016.

CUI. Q.; et al. Mechanistic study on reduction reaction of nitro compounds catalyzed by gold nanoparticles using in situ SERS monitoring Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects ,**470**, p.108–113, (2015)

DAI . Y.; et al. ABC triblock copolymer-stabilized gold nanoparticles for catalytic reduction of 4-nitrophenol. *Journal of Catalysis*, **329**, p.425–430, 2015.

DAI, Z.; et al. Metalated porous porphyrin polymers as efficient heterogeneous catalysts for cycloaddition of epoxides with CO2 under ambient conditions. *Journal of Catalysis*, **338**, p.202–209, 2016.

DAS, J., VELUSAMY, P. Catalytic reduction of methylene blue using biogenic gold nanoparticles from Sesbania grandiflora L. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **45**, p.2280–228, 2014.

EDISON, T.J.I. SETHURAMAN M.G. Biogenic robust synthesis of silver nanoparticles using Punicagranatum peel and its application as a green catalyst for the reduction of an anthropogenic pollutant 4-nitrophenol.*Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. **104**, p.262–264, 2013.

GUO, O. et al. Achieving high-purity colloidal gold nanoprisms and their application as biosensing platforms. *Journal of Colloid and Interface Science*, **348,** p.29–36, 2010.

GUO. M., et al. Controllable biosynthesis of gold nanoparticles from a Eucommia ulmoides bark aqueous extract. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **142**, 73-79, 2015.

HADMA, S. F.; RANGEL, M. C. Nanotecnologia: aspectos gerais e potencial de aplicação em catálise .*Quim.Nova*. **32**, n. 7, p.1860-1870, 2009.

HAISS. W.; et al. Determination of Size and Concentration of Gold Nanoparticles from UV-Vis. *SpectraAnalytical Chemistry*, **79**, p. 4215-4221, 2007

HANŽIĆ, N; et al.The synthesis of gold nanoparticles by a citrate-radiolytical method. *Radiation Physicsand Chemistry*,**10**, p.677–82,2015.

HOLLAMBY, M. J. *et al*. Separation and Purification of Nanoparticles in a Single Step.*Langmuir*.**10,** nº26, p.6989–6994, 2010.

HUONG, P.-T. et al. Nitrophenols removal from aqueous medium using Fe-nanomesoporous zeolite / Materials and Design, **101**, p.210–217, 2016.

IQBAL , M., et al. Preparation of gold nanoparticles and determination of their particles size via different methods. *Materials Research Bulletin*. **79**, p.97–104. 2016.

JULKAPLI, N. M., BAGHERI, S .Graphene supported heterogeneous catalysts: An overview. *International Journal of Hydrogen Energy*.**40**, p.948-979, 2015.

KHALIL, A.M. et al. Gold-decorated polymeric monoliths: In-situ vs ex-situ immobilization strategies and flow through catalytic applications towards nitrophenols reduction.Polymer. **77,** p.218-226 , 2015.

KUMAR, D; et al. Controlling the size and size Distribution of gold nanoparticles: A design of experiment study. *International Journal of Nanoscience*. **11**, n°. 2, 2012.

LEE, K. D., CHAN, P.K., FENG, X. Morphology development and characterization of the phase-separate structure resulting from the thermal-induced phase separate on phenomenon in polymer solutions under a temperature gradient. *Chemical Engineering Science*. **59**, p.1491–1504, 2004.

LI, JING., et al. Au/graphene hydrogel: synthesis, characterization and its use for catalytic reduction of 4-nitrophenol. *J. Mater. Chem.* **22**, p.8426–8430, 2012.

M´BARKI,O. et al. Greener method to prepare porous polymer membranes by combining thermally induced phase separation and crosslinking of poly(vinyl alcohol) in water. *Journal of Membrane Science*. **458**, p225–235, 2014.

MAHOUCHE-CHERGUI, S. et al. Polymer-immobilized nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspect*. **439** p.43– 68, 2013.

MANDLIMATH, T.R; GOPAL, B. Catalytic activity of first row transition metal oxides in the conversion of p-nitrophenol to p-aminophenol. *Journal of Molecular Catalysis A:Chemical*. **350**, p- 9–15, 2011.

MARROCCHI, A. et al. Vanadium complexes supported on organic polymers as sustainable systems for catalytic oxidations. *European Polymer Journal*, **73**, p.391–401, 2015.

MENEGOTTO, T. Estudo das ressonâncias de plasmon em filmes silicatos com nanopartículas de Ag interagentes. Tese de doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul- Brasil, 2011).

MINO, Y. Three-dimensional phase-field simulations of membrane porous structure formation by thermally induced phase separationin polymer solutions. *Journal of Membrane Science*. **483,** p.104–111, 2015.

MOHAMED, M.M., AL-SHARIF, M.S. Visible light assisted reduction of 4 nitrophenol to 4-aminophenol on Ag/TiO2 photocatalysts synthesized by hybrid templates. *Applied Catalysis B: Environmental*. **142-143**, p.432–441, 2013.

NARAYANAN, K. B., SAKTHIVEL , N. Synthesis and characterization of nano-gold composite using Cylindrocladium floridanum and its heterogeneous catalysis in the degradation of 4-nitrophenol. *Journal of Hazardous Materials*. **189,** p-519–525, 2011.

NARAYANAN, K.B et al. Extracellular synthesis of mycogenic silver nanoparticles by Cylindrocladium floridanum and its homogeneous catalytic degradation of 4 - nitrophenol. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. **116**, p.485–490, 2013.

NARAYANAN, K.B., SAKTHIVEL, N. Heterogeneous catalytic reduction of anthropogenic pollutant, 4-nitrophenol by silver-bionanocomposite using Cylindrocladium floridanum. *Bioresource Technology*. **102,** p.10737–10740, 2011.

NEMANASHI, M; MEIJBOOM, R. Synthesis and characterization of Cu, Ag and Au dendrimer-encapsulated nanoparticles and their application in the reduction of 4-

nitrophenol to 4-aminophenol.*Journal of Colloid and Interface Science*.**389,** p.260–267, 2013.

NOSCHESE, A. et al. Highly efficient and selective reduction of nitroarenes into anilines catalyzed by gold nanoparticles incarcerated in a nanoporous polymer matrix: Role of the polymeric support and insight into the reaction mechanismJournal of Catalysis. **340**, p.30–40, 2016.

PAUL, B., et al. Green synthesis of gold nanoparticles using *Pogestemon benghalensis* (B) O. Ktz. leaf extract and studies of their photo catalytic activity in degradation of methylene blue. *Materials Letters*, **148**, p.37–40, 2015.

RUBIO, M. A. Phenol and nitrophenols in the air and dew waters of Santiago de Chile. *Chemosphere*, **86**, p.1035–1039, 2012.

SASTRY, M. Phase transfer protocols in nanoparticle synthesis. *Current Science*.**85**, p.1735, 2003.

SHASTRI, V. P., MARTIN I., LANGER, R. Macroporous polymer foams by hydrocarbon templating. Department of Chemical Engineering and Harvardy Massachusetts Institut of Technology Division of Health Sciences and Technology, Cambridge, MA 02139. vol. **97**, nº. 5, p.1970–1975**,** 2000.

SHI, W; *et al.* Gold Nanoshells on Polystyrene Cores for Control of.*Langmuir.* ***21,*** p.1610, 2005.

SOLIWODA,K; et al. Synthesis of monodisperse gold nanoparticles via electrospray-assisted chemical reduction method in cyclohexane. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects,* **482** ,p.148–153,2015.

SRINATH,B.S., RAVISHANKAR RAI, V. Rapid biosynthesis of gold nanoparticles by Staphylococcus epidermidis: Its characterisation and catalytic activity. *Materials Letters*, **146**, p.23–25, 2015.

STEYTLER, D.C.; ROBINSON, B.H.; EASTOE, J.; IBEL ,K.; DORE, J.C.; MACDONALD, I.; et al. Effects of Solidification of the Oil Phase on the Structure of Colloidal Dispersions in Cyclohexane. *Langmuir*,**9**, p. 903-911, 1993

TAHIR, K. et al. Enhanced chemocatalytic reduction of aromatic nitro compounds by biosynthesized gold nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds,* **651**, p.322-327, 2015.

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.*, **58**, p.723-731, 2011.

TEIXEIRA, C.E. Sobre a teoria da difração de raios-X em estruturas tridimensionais.. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas. Universidade Federal de Minas Gerais. 145 f, 2014.

TOMA *et al.* The Coordination Chemistry at Gold Nanoparticles. *J. Braz. Chem. Soc.*, **21**, p.1158-1176, 2010.

TURKEVICH, J. Colloidal Gold. Part II colour, coagulation, adhesion, alloying and catalytic properties.*Gold Bull.***18,** nº4.1985.

United StatesGeologicalSurvey. PollutantsEmerging [Acesso em 08/06/2015disponível em:http://toxics.usgs.gov/regional/emc/.] HPLC

WEBER, A. S. Sintes de Nanopartículas de Ouro por Precipitação. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de São Carlos/SP. Brasil. 2012.

ZHANG, H.; QIAN, L. Controlled freezing and freeze drying: a versatile route for porous and micro-nano-structured materials. *Journal Chemistry Technol. Biotechnology*. n. 86, p. 172-184, 2011.

ZHANG. X.; et al. Biogenic synthesis of gold nanoparticles by yeast Magnusiomycesingens LH-F1 for catalytic reduction of nitrophenols. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. **497**, p.280–285, 2016.

ZHAO, P.; et al. Basic concepts and recent advances in nitrophenol reduction by gold- and other transition metal nanoparticles. *Coordination Chemistry*. Reviews. **287**, p114–136, 2015.