



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA – PPGQ**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

JULIO ALVES DE ALMEIDA NETO

**SÍNTESE DE ESPUMAS DE POLIESTIRENO SULFONADAS
SUPORTANDO NANOPARTÍCULAS DE OURO
PARA DESCOLORAÇÃO DO AZUL DE METILENO E REDUÇÃO DO
P-NITROFENOL**

CAMPINA GRANDE-PB

2019

JULIO ALVES DE ALMEIDA NETO

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**SÍNTESE DE ESPUMAS DE POLIESTIRENO SULFONADAS
SUPPORTANDO NANOPARTÍCULAS DE OURO
PARA DESCOLORAÇÃO DO AZUL DE METILENO E REDUÇÃO DO
P-NITROFENOL**

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

Linha de Pesquisa: Nanomateriais e Nanociência

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo José de Oliveira

CAMPINA GRANDE-PB

2019

É expressamente proibido 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 do trabalho.

A447s Almeida Neto, Júlio Alves de.

Síntese de espumas de poliestireno sulfonadas suportando nanopartículas de ouro para descoloração do azul de metileno e redução do P-nitrofenol [manuscrito] / Julio Alves de Almeida Neto. - 2019.

107 p. : il. colorido.

Digitado.

Dissertação (Mestrado em Química - Mestrado) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 2019.

"Orientação : Prof. Dr. Rodrigo José de Oliveira, Departamento de Química - CCT."

1. Nanopartículas de ouro. 2. Espumas de poliestireno. 3. Azul de metileno. 4. Descoloração de corantes. I. Título

21. ed. CDD 660

JULIO ALVES DE ALMEIDA NETO

**SÍNTESE DE ESPUMAS DE POLIESTIRENO SULFONADAS
SUPPORTANDO NANOPARTÍCULAS DE OURO
PARA DESCOLORAÇÃO DO AZUL DE METILENO E REDUÇÃO DO
P-NITROFENOL**

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

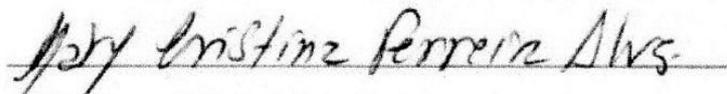
avada em: 02/07/2019

BANCA EXAMINADORA



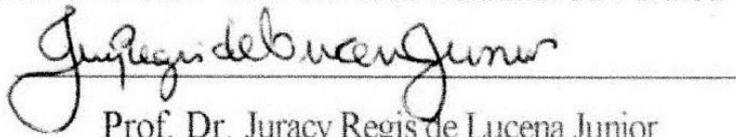
Prof. Dr. Rodrigo José de Oliveira

(Orientador – Universidade Estadual da Paraíba – UEPB)



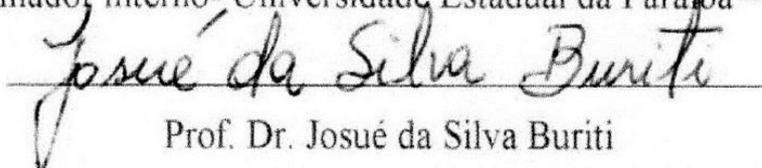
Prof(a). Dr(a). Mary Cristina Ferreira Alves

(Examinador interno- Universidade Estadual da Paraíba – UEPB)



Prof. Dr. Juracy Regis de Lucena Junior

(Examinador interno- Universidade Estadual da Paraíba – UEPB)



Prof. Dr. Josué da Silva Buriti

(Examinador externo- Universidade Federal de Campina Grande - UFCG)

AGRADECIMENTOS

A Deus pelo dom da vida.

Aos meus pais Ariosvaldo Alves de Almeida (In memoriam) e Maria Iris Teotonio de Almeida.

A minha bela e amada esposa Sâmara Delha que muito me apoiou, mesmo com a minha presente ausência devido às muitas horas de estudo.

Aos meus filhos Arthur e Guilherme, que apesar de ainda não entenderem os motivos da minha ausência, serviram-me como fonte de motivação e inspiração.

Ao Professor Dr. Rodrigo José de Oliveira pela orientação no trabalho e por me apresentar o gigantesco mundo da nanotecnologia.

A professora Vera Lúcia Meira de Moraes pela ajuda na organização desse trabalho acadêmico.

A Fábio dos Santos por todo auxílio e orientação na realização dos experimentos e a Geovânia pelas análises realizadas.

A todos os meus amigos do LAPECA: Gutenberg, Raissa Motta, Kleber, Anna Zélia, Pedro e a todos do almoxarifado da UEPB, que com a agradável convivência e ajuda, tornaram essa caminhada menos árdua.

Ao IFPB, Instituto Federal da Paraíba, por ter favorecido a conclusão desse mestrado com o meu afastamento parcial das atividades acadêmicas.

RESUMO

Os métodos convencionais de tratamento de efluentes industriais como: floculação, filtração e adsorção, não degradam os compostos orgânicos com características tóxicas e carcinogênicas, mas apenas promovem sua simples transferência para outras fases. Assim, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) tem ganhado espaço, pois possibilitam a degradação e a descoloração dos compostos orgânicos, inclusive corantes com estruturas estáveis. No presente trabalho, substituiu-se o catalisador tradicional do Sistema Fenton, o íon Fe^{2+} , por nanopartículas de ouro obtidas pelo método das microemulsões, suportadas em espumas de poliestireno produzidas pelo processo de Separação de Fases Termicamente Induzidas (TIPS), usadas para catálise de remoção de cor do corante modelo azul de metileno e da redução do p-nitrofenol a p-aminofenol. No processo de descoloração do corante, adicionou-se 20 mL de azul de metileno 5×10^{-5} mol/L, juntamente com 20 mL de peróxido de hidrogênio a 30% em um Becker de 50 mL, contendo uma barra magnética, ao qual imergiu-se uma espuma de poliestireno dopada de nanopartículas presa em tela de nylon e promoveu-se agitação magnética por 60 minutos. Na redução, adicionou-se 20 mL de solução de solução de p-nitrofenol 1×10^{-4} mol/L, em um Becker de 25 mL contendo uma barra magnética, em seguida uma alíquota de 300 μL do redutor borohidreto de sódio, 0,66 mol/L, finalizando com a introdução no sistema da espuma de poliestireno dopada de nanopartículas de ouro. A descoloração do corante e o processo de redução foram monitorados através de espectrofotometria UV-vis. As soluções de nanopartículas de ouro foram caracterizadas por espectrofotometria UV-vis devido a sua Ressonância Plasmônica de Superfície (RPS), com comprimentos de onda de 516 nm e 522 nm. As espumas foram caracterizadas por Difração de Raio-X (DRX) no qual observou-se o pico característico do poliestireno a $19,2^\circ$ e os picos dos planos (111) e (200), respectivamente em $38,2^\circ$ e $44,3^\circ$ da estrutura Cúbica de Faces Centradas do ouro, e por espectroscopia no infravermelho visível – FTIR, que apresentou as bandas da deformação simétrica (1164 a 1016 cm^{-1}) e assimétrica (1474 a 1333 cm^{-1}) do $-\text{SO}_3$, que evidenciou a ocorrência da sulfonação do poliestireno. No teste de descoloração do azul de metileno a espuma 1 apresentou o melhor resultado de remoção de cor com 16,8% e para a redução do p-nitrofenol foi a espuma 10 com porcentagem de remoção de cor de 98,52%.

Palavras-chaves: Nanopartículas de ouro. Espumas de poliestireno. Descoloração azul de metileno. Redução do p-nitrofenol.

ABSTRACT

Conventional methods of treatment of industrial effluents such as flocculation, filtration and adsorption do not degrade organic compounds with toxic and carcinogenic characteristics, but only promote their simple transfer to other phases. Thus, Advanced Oxidative Processes (POAs) have gained space, as they allow the degradation and discoloration of organic compounds, including stains with stable structures. In the present work, the traditional Fenton System catalyst, the Fe^{2+} ion, was replaced by gold nanoparticles obtained by the microemulsions method, supported on polystyrene foams produced by the Thermally Induced Phase Separation (TIPS) process, used for the catalysis of color removal of the methylene blue dye and reduction of p-nitrophenol to p-aminophenol. In the process of dye discoloration, 20 mL of 5×10^{-5} mol/L methylene blue was added along with 20 mL of 30% hydrogen peroxide in a 50 mL Becker containing a magnetic bar, to which a polystyrene foam doped with nanoparticles attached to a nylon mesh was immersed and magnetic stirring was promoted for 60 minutes. In the reduction, 20 ml of solution of p-nitrophenol solution 1×10^{-4} mol/L was added in a 25 ml Becker containing a magnetic bar, then a 300 μl aliquot of the sodium borohydride reductant, 0,66 mol/L, ending with the introduction into the system of doped polystyrene foam of gold nanoparticles. The dye discoloration and the reduction process were monitored by UV-vis spectrophotometry. The solutions of gold nanoparticles were characterized by UV-vis spectrophotometry due to their Surface Plasmon Resonance (SPR), with wavelengths of 516 nm and 522 nm. The foams were characterized by X-ray diffraction (XRD) in which the characteristic peak of polystyrene was observed at 19.2° and the peaks of planes 111 and 200 respectively at 38.2° and 44.3° of the and FTIR, which presented the symmetric (1164 to 1016 cm^{-1}) and asymmetric deformation (1474 to 1333 cm^{-1}) bands of $-\text{SO}_3$, which evidenced the occurrence of polystyrene sulphonation. In the methylene blue discoloration test foam 1 presented the best color removal result with 16.8% and for the reduction of p-nitrophenol was foam 10 with color removal percentage of 98.52%.

Keywords: Gold nanoparticles. Polystyrene foams. Methylene blue discoloration. Reduction of p-nitrophenol.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Ilustração esquemática da separação de fases pelo mecanismo de decomposição espinodal.....	24
Figura 2: Reação de sulfonação do poliestireno	25
Figura 3: Estrutura do azul de metileno	27
Figura 4: Reação de redução do p-nitrofenol a p-aminofenol.....	32
Figura 5: Modelo mecanístico (mecanismo de Langmuir-Hinshelwood) da redução de p-nitrofenol por boro-hidreto na presença de nanopartículas metálicas que atuam como catalisadores nesse processo de redução.	33
Figura 6: Onda representando a Ressonância Plasmônica de Superfície.....	34
Figura 7: Microemulsões de nanopartículas de ouro com NaBH ₄ (a) e N ₂ H ₅ OH (b) como redutor, respectivamente	37
Figura 8: Poliestireno de alta densidade (a) e Dissolução dos cristais de na microemulsão com agitação e aquecimento (b).....	38
Figura 9: Separação de Fases Termicamente Induzida (TIPS)	39
Figura 10: Espumas imersas nas soluções de ácido sulfúrico	41
Figura 11: Beckeres enumerados para início da descoloração do AM (a), nos quais são colocados as espumas e telas de nylon (b) e a solução de AM/H ₂ O ₂ (c).....	43
Figura 12: Imagens das soluções do início ao fim do processo de redução.....	45
Figura 13: Espuma de poliestireno puro	49
Figura 14: Espumas obtidas com poliestireno com nanopartículas de ouro	49
Figura 15: Espectro na região visível das NPs de ouro com borohidreto de sódio como redutor do ouro na solução de H ₂ AuCl _{4(aq)} (27 x 10 ⁻³ mol/L), com pico máximo de 516 nm.	50
Figura 16: Espectro na região visível das NPs de ouro com Hidrazina como redutor do ouro na solução de H ₂ AuCl _{4(aq)} (27 x 10 ⁻³ mol/L), com pico máximo de 522 nm.	51
Figura 17: Difrátograma de Raio X para o poliestireno puro sem NPsAu	53
Figura 18: Difrátograma de Raio X para o poliestireno com NPsAu	53
Figura 19: FTIR das amostras a 7% de Poliestireno com AuNPs não sulfonado e sulfonado	54
Figura 20: Espectro na região do visível para o azul de metileno	56
Figura 21: Espectro do p-nitrofenol e do íon p-nitrofenolato	56
Figura 22: Teste de adsorção do p-nitrofenol pelas espumas impregnadas com NPsAu	57
Figura 23: Teste de adsorção do azul de metileno pelas espumas impregnadas com NPsAu .	58

Figura 24: Espectros das catálises na região visível e a cinética das reações de descoloração do AM na presença do catalisador	60
Figura 25: Espectros das catálises na região visível e a cinética das reações de descoloração do AM na presença do catalisador	63
Figura 26: Espectros das catálises na região visível e a cinética das reações de descoloração do AM na presença do catalisador	68
Figura 27: Espectros das catálises na região visível e a cinética das reações de descoloração do AM na presença e na ausência do catalisador	72
Figura 28: Espectros do p-nitrofenol, íon p-nitrofenolato e p-aminofenol	75
Figura 29: Espectro para as soluções 8 e 9 na região visível do p-nitrofenol sofrendo redução a p-aminofenol na presença do catalisador e na ausência como prova em branco da catálise	76
Figura 30: Espectros das catálises na região visível e a cinética das reações de redução do p-nitrofenol a aminofenol na presença do catalisador das soluções 10 e 11	78
Figura 31: Espectros das catálises na região visível e a cinética das reações de redução do p-nitrofenol a p-aminofenol na presença do catalisador das soluções 10 e 12.....	81
Figura 32: Espectros das catálises na região visível e a cinética das reações de redução do p-nitrofenol a aminofenol na presença do catalisador das soluções 13 e 14	85
Figura 33: Espectros das catálises na região visível e a cinética das reações de redução do p-nitrofenol a aminofenol na presença do catalisador das soluções 15 e 16	88

LISTA DE TABELA

Tabela 1 : Reagentes	36
Tabela 2: Especificações das espumas obtidas.....	40
Tabela 3: Espumas na descoloração do azul de metileno	42
Tabela 4: Composição das espumas na catálise de redução do p-nitrofenol	45
Tabela 5: Sigma-Aldrich Reported Values	52

LISTA DE QUADROS

Quadro 1: Razão molar entre NPsAu : AM : H ₂ O ₂ na catálises com excesso de peróxido ...	44
Quadro 2: Razão molar NPsAu : AM : H ₂ O ₂ na catálises sem excesso de peróxido:	44
Quadro 3: Tamanho aproximado do diâmetro das NpsAu obtidas.....	52
Quadro 4: Indica a espuma usada (Tabela 3), sua massa, o redutor , a relação molar ouro/poliestireno na espuma e a relações molares entre as nanopartículas, o corante e o peróxido de hidrogênio nos sistemas denominados solução 1 e solução 2.....	59
Quadro 5: Porcentagem de remoção de cor nos intervalos de tempo analisados para as soluções 1 e 2.....	62
Quadro 6: Indica a espuma usada (Tabela 3), sua massa, o redutor , a relação molar ouro/poliestireno na espuma e a relações molares entre as nanopartículas, o corante e o peróxido de hidrogênio nos sistemas denominados solução 1 e solução 3.....	63
Quadro 7: Porcentagem de remoção de cor nos intervalos de tempo analisados para as soluções 1 e 3.....	66
Quadro 8: Indica a espuma usada (Tabela 3), sua massa, o redutor , a relação molar ouro/poliestireno na espuma e a relações molares entre as nanopartículas, o corante e o peróxido de hidrogênio nos sistemas denominados solução 4 e solução 5.....	66
Quadro 9: Porcentagem de remoção de cor nos intervalos de tempo analisados para as soluções 4 e 5.....	70
Quadro 10: Indica a espuma usada (Tabela 3), sua massa, o redutor , a relação molar ouro/poliestireno na espuma e a relações molares entre as nanopartículas, o corante e o peróxido de hidrogênio nos sistemas denominados solução 6 e solução 7.....	71
Quadro 11: Porcentagem de remoção de cor nos intervalos de tempo analisados para as soluções 6 e 7.....	74
Quadro 12: Especificações das espumas na catálise das soluções 8 e 9	76
Quadro 13: Porcentagem de remoção de cor que evidência a eficiência do processo.....	77
Quadro 14: Relações molares entre os participantes das catálises das soluções 10 e 11	78
Quadro 15: Porcentagem de remoção de cor que evidência a eficiência do processo.....	80
Quadro 16: Relações molares entre os participantes das catálises 10 e 12	81
Quadro 17: Porcentagem de remoção de cor que evidência a eficiência do processo.....	84
Quadro 18: Relações molares entre os participantes das catálises 13 e 14	84
Quadro 19: Porcentagem de remoção de cor que evidência a eficiência do processo.....	87
Quadro 20: Relações molares entre os participantes das catálises 15 e 16	88

Quadro 21: Porcentagem de remoção de cor que evidência a eficiência do processo.....	90
Quadro 22: Esse quadro apresenta valores de vários parâmetros com relação as soluções de AuNPs e suas respectivas espumas.....	107

LISTA DE ABREVIATURAS

NPs: Nanopartículas

NPsAu: Nanopartículas de ouro

CTAB: Brometo de hexadeciltrimetilamônio

PS : Poliestireno

AM : Azul de metileno

PNF : *P*-nitrofenol

PAF: *p*-aminofenol

TIPS : Separação de Fases Termicamente Induzidas

UV-VIS : Ultravioleta visível

FTIR : Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

DRX : Difração de Raio – X

SPR: Ressonância Plasmônica de Superfície

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
2 OBJETIVOS	19
2.1- Objetivo Geral.....	19
2.2- Objetivos Específicos	19
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	20
3.1 NANOPARTÍCULAS DE OURO	20
3.2 POLUIÇÃO PLÁSTICA	21
3.3 MÉTODO DA SEPARAÇÃO DE FASES TERMICAMENTE INDUZIDAS – TIPS	23
3.4 SULFONAÇÃO DO POLIESTIRENO.....	25
3.5 AZUL DE METILENO	26
3.6 CATÁLISE	28
3.6.1 CATÁLISE HOMOGÊNEA E CATÁLISE HETEROGÊNEA	28
3.6.2 SISTEMA FENTON	29
3.7 DESCOLORAÇÃO DE CORANTES	30
3.8 REDUÇÃO DE COMPOSTOS NITRO.....	32
3.9 RESSONÂNCIA PLASMÔNICA DE SUPERFÍCIE – SPR.....	33
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	36
4.1 OBTENÇÃO E PURIFICAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE OURO	36
4.2 MÉTODO DE OBTENÇÃO DAS ESPUMAS DE POLIESTIRENO	38
4.3 SULFONAÇÃO DAS ESPUMAS DE POLIESTIRENO/AuNPs	41
4.4 TESTE DE ATIVIDADE CATALÍTICA	41
4.4.1 CATÁLISE DE DEGRADAÇÃO DO AZUL DE METILENO.....	41
4.4.2 CATÁLISE DE REDUÇÃO DO <i>P</i> -NITROFENOL	44
4.5 CÁLCULO DA PORCENTAGEM DE REMOÇÃO DE COR	46
4.6 ESPECTROFOTOMETRIA NA REGIÃO DO VISÍVEL (UV – VISÍVEL).....	46
4.7 DIFRATOMETRIA DE RAIOS – X (DRX).....	47

4.8 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO VISÍVEL – FTIR.....	47
4.9 TESTE DE ADSORÇÃO	48
4.10 CINÉTICA DA REAÇÃO	48
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	49
5.1 ESPUMAS OBTIDAS PELO MÉTODO TIPS.....	49
5.2 ESPECTROFOTOMETRIA (VISÍVEL) DAS NANOPARTÍCULAS DE OURO	50
5.3 DIFRATOMETRIA DE RAIOS – X (DRX).....	52
5.4 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	54
5.4 TESTES DE ATIVIDADE CATALÍTICA DAS ESPUMAS COM NPsAu	55
5.5 TESTES DE ADSORÇÃO	57
5.6 TESTES CATALÍTICOS COM O AZUL DE METILENO.....	59
5.6.1 Descoloração do azul de metileno avaliando a influência do diâmetro médio das nanopartículas de ouro na cinética da reação	59
5.6.2 Descoloração do azul de metileno avaliando a influência da porosidade da espuma	62
5.6.3 Descoloração do azul de metileno avaliando a influência da concentração do peróxido de hidrogênio na cinética da reação	66
5.6.4 Descoloração do azul de metileno avaliando a influência da presença do catalisador na cinética da reação	70
5.7 TESTES CATALÍTICOS PARA A REDUÇÃO DO P-NITROFENOL.....	74
5.7.1 Redução do p-nitrofenol a p-aminofenol avaliando a influência da presença do catalisador na cinética da reação	75
5.7.2 Redução do p-aminofenol a p-aminofenol avaliando a influência do diâmetro médio das nanopartículas de ouro na cinética da reação	77
5.7.3 Redução do p-aminofenol a p-aminofenol avaliando a influência da massa do catalisador na cinética da reação	81
5.7.4 Redução do p-aminofenol a p-aminofenol avaliando a influência da sulfonação da espuma na cinética da reação	84

5.7.5 Redução do p-aminofenol a p-aminofenol avaliando a influência da porosidade da espuma na cinética da reação	87
6. CONCLUSÃO	92
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	94
APÊNDICE	102

1 INTRODUÇÃO

Partículas com diâmetros entre 1 e 100 nm estão presentes na natureza há milhões de anos, mas só na década de 1950, o físico americano Richard Feynman, em palestra, sugeriu a construção e a manipulação, átomo a átomo, de objetos em escala manométrica (DISNER; CESTARI, 2016). Surgindo assim, uma nova ciência, a nanotecnologia, que é definida como um campo científico multidisciplinar baseado no desenvolvimento, na caracterização, na produção e na aplicação de estruturas, dispositivos e sistemas com forma e tamanho na escala nanométrica, que podem apresentar propriedades químicas, físico-químicas e comportamentos diferentes daqueles apresentados em escalas maiores (SANTANNA; ALENCAR; FERREIRA, 2013).

A nanotecnologia tem promovido uma revolução industrial, estimulando a exploração de novos fenômenos e novas teorias, gerando muitos e importantes impactos na sociedade do futuro, beneficiando a maioria das indústrias atuais com as inovações da nanotecnologia, tornando-se o combustível para um crescimento econômico nesse século (FERREIRA; RANGEL, 2009).

Nos últimos anos, o crescimento do número de indústrias com alto potencial poluidor acarretou o conseqüente aumento na poluição dos rios e efluentes (OLIVEIRA; MARQUES; BRACKMANN, 2017). E a cada dia aumenta ainda mais a necessidade de preservação dos recursos naturais do planeta, principalmente os hídricos, que são contaminados pelos efluentes industriais, dos quais o setor têxtil é o que mais se destaca na contribuição para esse problema, pois durante o processo de tingimento dos tecidos, consome uma grande quantidade que é posteriormente descartada juntamente com os corantes tóxicos e carcinogênicos, que devido a não fixação de suas moléculas nos tecidos são eliminados para o curso dos rios (INAGAKI *et al.*, 2015). Os corantes do setor têxtil e os compostos fenólicos presentes nos efluentes de diversas indústrias, que na maioria dos casos são entidades químicas estáveis e não biodegradáveis, são potenciais causadores de problemas ambientais que podem comprometer a saúde humana.

A presença de compostos fenólicos no ambiente decorre de seus usos e dos processos em que eles estão implicados. Naturalmente originados da degradação de substâncias húmicas, taninos e ligninas, mas também são oriundos de muitos processos industriais, incluindo as águas residuais das refinarias de carvão, petroquímicos, produção de drogas,

têxteis, corantes, pesticidas, fábricas de papel e celulose, são as principais fontes desses compostos no meio ambiente (SANTANA *et al.*, 2009) (WANG *et al.*, 2010).

A poluição aquática por fenóis e derivados promovem toxidez aguda, mudanças histopatológicas, mutagenicidade e carcinogenicidade. Os nitrofenóis podem se formar na água se esta contiver fenol e íons nitrito, sendo promovida por irradiação UV da luz solar em ampla faixa de pH (CUNHA; AGUIAR, 2014).

Como consequência, tanto a Agência de Proteção Ambiental dos EUA (EPA) como a União Europeia (UE) incluíram alguns fenóis, principalmente clorofenóis e nitrofenóis, nas suas listas de poluentes prioritários. A Diretiva da UE 2455/2001/CE estabelece uma concentração máxima de $0,5 \mu\text{g.L}^{-1}$ na água potável e sua concentração individual não deve exceder $0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$. E podem ser formados fotoquimicamente na atmosfera a partir dos exaustos dos veículos (SANTANA *et al.*, 2009) Mesmo em baixas concentrações, podem causar problemas severos de odor e sabor e colocar em risco as populações (WANG *et al.*, 2010). O que se faz necessário um tratamento eficiente da água para destruir ou remover poluentes orgânicos, preferencialmente que sejam processos simples, seguros e de baixo custo (HAN *et al.*, 2008).

Mesmo com a certa eficiência (físico, químico e biológico) dos métodos tradicionais para o tratamento das águas residuárias, como a coagulação química, a adsorção com carvão ativo e a separação por membranas, os poluentes retidos necessitam ser posteriormente tratados, com isso, os Processos Oxidativos Avançados (POA) os quais utilizam diferentes rotas para gerar os radicais hidroxilas, um forte oxidante que leva diversos compostos a total mineralização, tem recebido grande interesse no tratamento e pré-tratamento de compostos não biodegradáveis em águas, atmosferas e solos contaminados, pois convertem matéria orgânica em CO_2 e H_2O ou no caso de pré-tratamentos, tornando-os biodegradáveis (AGUIAR *et al.*, 2007) (PAULINO; SALGADO, 2013). Os radicais hidroxilas obtidos no POAs apresentam alto potencial padrão de redução, ou seja, alta capacidade oxidativa o que pode promover a degradação diversas moléculas orgânicas (INAGAKI *et al.*, 2015).

Trabalhos como: Degradação fotocatalítica do corante azul de metileno utilizando compostos de zinco (OLIVEIRA; MARQUES; BRACKMANN, 2017); Estudo de oxidação avançada de corantes básicos via reação Fenton (PAULINO; ARAÚJO; SALGADO, 2015) e Novos híbridos baseados em oxihidróxido de ferro (III) e nanopartículas de ouro (AuNPs/FeOOH) como catalisadores para a redução de poluentes orgânicos ambientais (AZEVEDO et

al., 2017), trazem resultados relevantes tanto na descoloração do azul de metileno quanto na redução do p-nitrofenol, com remoção acima de 90% em alguns casos.

Como forma de ampliar essa gama de processos de tratamentos e combater um problema ambiental, disseminou-se nanopartículas de ouro em espumas de poliestireno, obtidas pelo método de Separação de Fases Termicamente Induzidas (TIPS), para aplicar em processo semelhante ao Fenton, mas sem o uso da fotocatalise na descoloração do corante azul de metileno, como modelo de teste para possíveis aplicações em outros corantes, e na redução do p-nitrofenol a p-aminofenol. Para verificar a porcentagem de remoção de cor e a eficiência do método, realizou-se espectrofotometria UV-VIS, na faixa de comprimento de onda de 500 a 800 nm, utilizando-se 660 nm como o comprimento de onda da absorbância máxima do azul de metileno, e comprimento de onda de 295 a 500 nm para avaliação da redução do p-nitrofenol, utilizando-se 400 nm como absorbância máxima do íon p-nitrofenolato, cuja redução das bandas, observou-se facilmente através da espectrofotometria.

2 OBJETIVOS

2.1- Objetivo Geral

Promover a síntese de espumas de poliestireno contendo nanopartículas de ouro para utilização em catálise.

2.2- Objetivos Específicos

- Obter nanopartículas de ouro com diferentes diâmetros, utilizando os redutores borohidreto de sódio e hidrazina, em diferentes concentrações;
- Utilizar o método de separação de fases induzida termicamente (TIPS) para a obtenção de espumas de poliestireno, na concentração de 3% , 5% e 7% em PS, impregnadas com as NPsAu;
- Sulfonar as espumas com ácido sulfúrico em diversas concentrações com a finalidade de aumentar a sua capacidade hidrofílica;
- Testar a capacidade das espumas impregnadas com nanopartículas de ouro, na degradação do corante azul de metileno e no processo de redução do p-nitrofenol a aminofenol, averiguando a cinética do processo, e a sua possível aplicação na degradação de outros compostos orgânicos em água.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 NANOPARTÍCULAS DE OURO

Atualmente há um grande interesse acadêmico e industrial na síntese das nanopartículas de ouro devido a sua alta eficiência de catálise de oxidação e detecção de biomoléculas (HOLLAMBY *et al.*, 2010). As NPsAu podem ser direcionadas e acumuladas em tecido específico de interesse, permitindo assim a visualização da área de estudo, devido a interação com a luz visível que promove um estado de oscilação coletiva dos seus elétrons livres, possibilitando a sua detecção por várias técnicas, incluindo microscopia óptica de contraste de fase, microscopia de campo escuro, imagem fototérmica e microscopia de varredura confocal (IQBAL *et al.*, 2016).

As nanopartículas de ouro tem se mostrado atraente devido as suas propriedades. O ouro é um material inerte e resistente à oxidação, o que faz com que seu uso seja inteiramente em tecnologias e dispositivos em nanoescala, como exemplo, as aplicações biológicas, incluindo: conjugação de anticorpos, entrega de drogas, proteção contra raios UV, purificação de água, para fins de diagnóstico, como agente antimicrobiano, dentre outros (MILANEZE. B. A., 2015).

Nanopartículas de ouro na faixa de tamanho de 1 – 10 nm possuem alta energia superficial e atividade, resultante dos efeitos do tamanho quântico, efeitos de superfície e de interface, efeitos de volume e efeitos de tunelamento quântico. Possibilitando a existência de propriedades térmicas, ópticas, elétricas e magnéticas particulares que oferecem as nanopartículas uma ampla gama de aplicações nos campos da catálise, medicina biológica e exploração de novos materiais. A alta energia superficial específica das NPsAu contribuem para a sua agregação, contribuindo para a perda de suas propriedades originais únicas, oriundas de sua pequena faixa de tamanho. Com isso, na preparação de nanopartículas dispersas é necessário o uso de estabilizadores que geram uma repulsão eletrostática ou um obstáculo estérico, uma força repulsiva entre as nanopartículas metálicas, evitando assim, a sua aglomeração (DAI; LI; WANG, 2015).

Em comparação com as nanopartículas de ouro individuais, as partículas de nanocompósitos de ouro com estruturas únicas são capazes de superar as limitações de um componente único, pois apresentam propriedades únicas de Ressonância de Plasmon de Superfície (SPR) ajustável que é atraente em aplicações para armazenamento de energia solar,

liberação de fármacos, biossensores e fabricação de dispositivos poliméricos (ZHANG *et al.*, 2013). A forma e o tamanho das NPsAu desempenham papéis importantes na determinação no número, posição e intensidade dos modos de Ressonância Plasmônica de Superfície - SPR (GUO *et al.*, 2010).

As nanopartículas estabilizadas com polímeros, ocasionam aumento na velocidade de reação e/ou aumento da seletividade pela escolha de um substrato em particular, devido as interações com as moléculas do substrato. Esses catalisadores podem formar soluções homogêneas e transmitir luz mais facilmente, proteger as nanopartículas da desativação por envenenadores catalíticos ou ar e interagir de forma atrativa ou repulsiva com o substrato resultando em alta seletividade e/ou às vezes alta atividade (SANTOS, K. de O, 2012).

Partículas em escala manométrica constituem uma nova geração de tecnologias as quais são aplicadas em remediação ambiental oferecendo soluções únicas para recuperação ambiental na remoção ou degradação de vários poluentes químicos, metais de transição e metais em soluções, ampliando assim, os métodos de tratamento de águas residuárias (FONSECA, R. P. *et al.*, 2018).

O desenvolvimento de nanotecnologia para o tratamento de água tem ganhado destaque nos últimos anos por seu potencial para aplicação em setores muito diferentes, incluindo a remediação, potabilização e dessalinização da água (SILVEIRA; FOLADORI, 2016). Esses métodos de nanorremediação *in situ* implicam na aplicação de nanomateriais reativos para transformação e desintoxicação de poluentes, pois estas estruturas são dotadas de propriedades que permitem tanto a redução química e catálise para mitigar poluentes (KARN; KUIKEN; OTTO, 2011).

3.2 POLUIÇÃO PLÁSTICA

A produção mundial de plástico cresceu cerca de 41% nas últimas décadas, de 204 milhões de toneladas em 2002 para 288 milhões de toneladas em 2012, sendo 7,3% desta produção reservada ao Poliestireno (PS). Em 2008, foram produzidos no Brasil, cerca de 82,9 mil toneladas de poliestireno expandido (EPS), desse total estima-se que apenas 8,4% tenha voltado ao processo produtivo com destino a reciclagem. No momento, sua reciclagem apresenta uma boa potencialidade, pois atualmente é desprezível a participação do PS reciclado em relação ao seu consumo, até nos países ditos desenvolvidos (BARCELLOS; SCHWADE; SILVA, 2013) (TABEKH, H. *et al.*, 2015).

O Poliestireno é um termoplástico de estrutura estável e resistente a decomposição, amplamente utilizado em nosso cotidiano em aplicações que vão desde diversos tipos de embalagens, copos, talheres, isolantes, amortecedores de absorção de impactos, material flutuante, entre outros, sua espuma, geralmente é inflamável devido às suas composições químicas e a grande área de superficial. Assim, o seu ciclo é muito curto, o que contribui para um grande problema ambiental, o seu acúmulo nos lixões, pois devido ao baixo custo de sua resina virgem a taxa de reciclagem é muito baixa (CAO *et al.*, 2016), (ANDRADE, 2017).

Em destaque o poliestireno expandido (EPS), possui baixa densidade, ocupando grande volume, onerando o transporte e sua reciclagem, pois os aterros podem rejeitá-lo devido a maior ocupação dos espaços destinados ao lixo (JESUS, 2014). O que nos leva a pensar na possibilidade de aproveitar essa matéria- prima, disponibilizada gratuitamente no ambiente, na produção de suportes para nanopartículas diversas, gerando sistemas compósitos com amplo leque de aplicações na química verde e contribuindo para a redução do impacto ambiental causado por esse resíduo sólido.

A remediação do poliestireno é uma das alternativas na prevenção da poluição causada por esse polímero. Pesquisas na área de nanofiltração tem mostrado resultados relevantes nas taxas de adsorção de poluentes nos efluentes líquidos, com o uso de nanofibras produzidas com os rejeitos desse polímero descartado pelo homem (SILVEIRA, 2018).

Entre vários processos de reciclagem explorados, o mais utilizado é a remanufatura direta por meio de fresamento, lavagem, secagem e moldagem, mas apenas para os resíduos não contaminados. O contaminado pode ser descartado através da pirólise que converte resíduos de poliestireno em compostos aromáticos de anel único, juntamente com baixa quantidade de carvão de gás, em condições adequadas de processo, o que resulta em economia de petróleo (FREDIANI *et al.*, 2014).

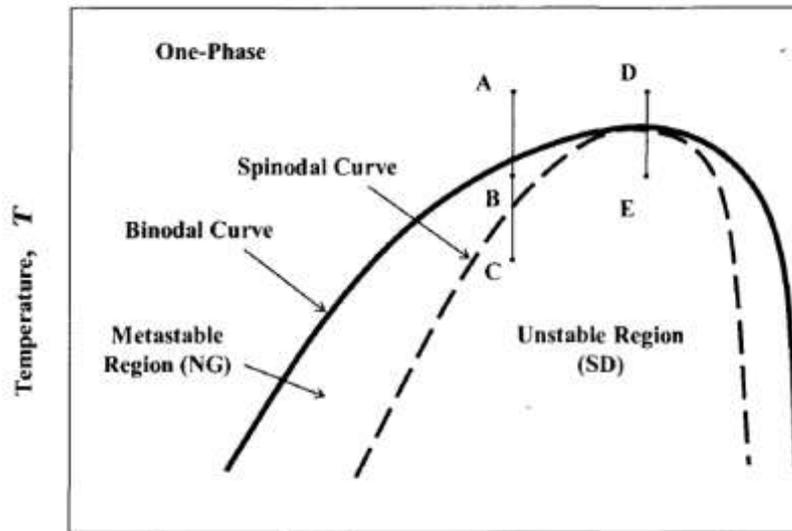
Outra maneira de minimizar esse problema está no uso deste polímero na produção de polímeros modificados, ou seja, produção de derivados com novas aplicações comerciais, pois este é facilmente sulfonado o que resulta em um polieletrólito que pode ser utilizado em diversos processos, como tratamento de água e dispersão de partículas de cimento em água/sistemas de cimento (ASSUNÇÃO *et al.*, 2005). Assim, faz-se necessário o desenvolvimento de técnicas que permitam a reutilização desse polímero para outros fins, como por exemplo, suporte para nanopartículas de ouro o que possibilitaria a sua utilização como uma espécie de filtro catalisador com a finalidade de converter matéria não-biodegradável em degradável.

A combinação de uma fase polimérica contínua com outro material, que apresente pelo menos uma de suas dimensões em escala monométrica é chamada nanocompósito polimérico, cuja síntese e caracterização, atraem atualmente os olhares da indústria e da academia (BOTAN *et al.*, 2015). A principal função é evitar a coalescência e a aglomeração das nanopartículas de ouro, o que ocasionaria uma diminuição considerável em sua atividade catalítica com o crescimento do tamanho das partículas além de 10 nm. Algumas características, como a área superficial, a presença de grupos hidroxílicos de superfície, a densidade e a fase cristalina influenciam a capacidade de adsorção do suporte que além de transportador simples pode desempenhar um papel direto ou indireto nas reações catalisadas pelo ouro (CORMA; GARCIA, 2008).

3.3 MÉTODO DA SEPARAÇÃO DE FASES TERMICAMENTE INDUZIDAS – TIPS

Esse processo consiste numa separação termodinâmica de uma solução polimérica homogênea em duas fases, sendo uma rica e outra pobre em polímero. A separação ocorre por diminuição da temperatura da solução polimérica, abaixo de sua temperatura crítica de solubilidade do sistema, promovendo a separação de fases líquido-líquido (L - L), instantânea após o contato com o meio de arrefecimento com temperaturas mais altas (-15°C por exemplo) o que promove o surgimento de estruturas isotrópicas de poros ovais a esféricos, contra estruturas anisotrópicas no processo de separação de fases sólido-líquido (S - L) em temperaturas muito baixas (-196°C por exemplo). Em seguida, o sistema é submetido a liofilização, permitindo a sublimação do solvente e originando uma estrutura tridimensional porosa, cujo tamanho dos poros depende da concentração do polímero no sistema e da taxa de arrefecimento (ASSIS, 2016). A Figura 1 ilustra a separação de fases através das transições das misturas monofásicas A e D para as regiões metaestável (B) e/ou instável (C e E).

Figura 1: Ilustração esquemática da separação de fases pelo mecanismo de decomposição espinodal



Fonte: HOSSEINE, 2001

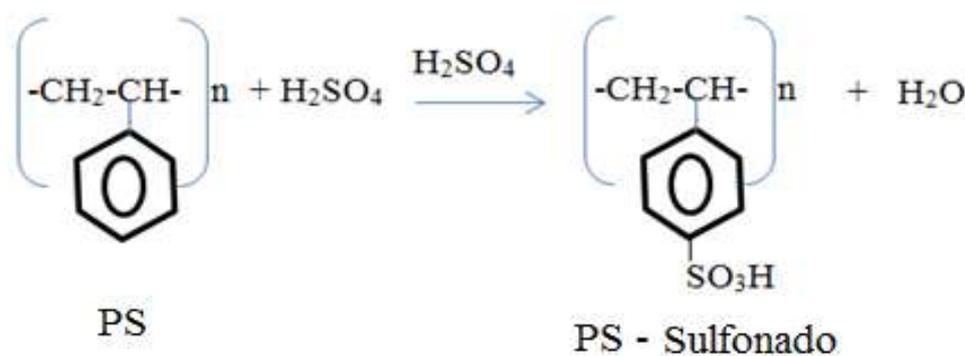
A Figura 1 mostra as misturas monofásicas A e D sofrendo as transições para as regiões metaestável (mistura B) e instável (misturas C e E), devido a redução brusca na temperatura do sistema. A mistura monofásica polímero/solvente é preparada com certa temperatura. Quando a mistura é empurrada para a região instável ou metaestável devido a variação de temperatura, geralmente um componente se separa do outro.

Nesse método, forma-se uma mistura homogênea de solvente e um polímero fundido, que é resfriada a uma taxa específica para induzir a separação de fases, promovendo o surgimento de gotículas de solvente à medida que o polímero se solidifica. O tamanho das gotículas é afetado pela taxa de resfriamento da solução do polímero/solvente da seguinte forma, se o resfriamento for rápido produz gotículas pequenas, por que não há tempo suficiente para as gotas se formarem, mostrando que o tamanho das gotículas e a taxa de resfriamento estão relacionadas inversamente (HOSSEINE, 2001). O tamanho dessas gotículas interfere diretamente na porosidade das espumas, quanto maior o número de gotículas, maior a porosidade da espuma após a liofilização do solvente.

3.4 SULFONAÇÃO DO POLIESTIRENO

Os polímeros podem ser sulfonados usando uma grande variedade de reagentes de diferentes reatividades e custos variados, visando introduzir o grupo sulfônico em sua estrutura modificando suas propriedades, dependendo de qual rota de sulfonação foi usada. A rota de pré-sulfonação é feita diretamente no monômero, já a rota de pós-sulfonação corre no polímero. O grau de sulfonação é maior com o uso da pré-sulfonação, pois o grupo sulfônico fica distribuído mais uniformemente em toda cadeia polimérica (ANDRADE, 2017). Nesse trabalho a sulfonação foi feita com ácido sulfúrico pela rota de pós-sulfonação como mostra a reação na Figura 2.

Figura 2: Reação de sulfonação do poliestireno



Fonte: próprio autor

A reação de sulfonação mostrada na Figura 2 é do tipo substituição eletrofílica, e pode ocorrer nas posições *orto* ou *para* no anel aromático em relação a posição do derivado do radical vinil, que é orto-para dirigente, mas muito provavelmente ocorrerá na posição *para* devido ao obstáculo estérico da cadeia do polímero.

A funcionalização do anel aromático do poliestireno com a incorporação de ácido sulfúrico ao polímero, via processo de sulfonação, atribuem a esse material propriedades únicas com diferentes comportamentos e aplicações como: aditivos de concretos, em medicamentos como eliminador de íons potássio, em produtos para cuidados pessoais, membranas para células de combustível, floculantes, resinas de permuta iônica, maior resistência, hidrofílicidade, condutividade de prótons, sendo as duas últimas potencializadas com o aumento no teor de sulfonação da estrutura, como também remoção de certos íons metálicos em relação à razão de sulfonação: Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} , (A ELABD;

NAPADENSKY, 2004) (CHEN *et al.*, 2012), (COUGHLIN *et al.*, 2013) (TABEKH, H. *et al.*, 2015).

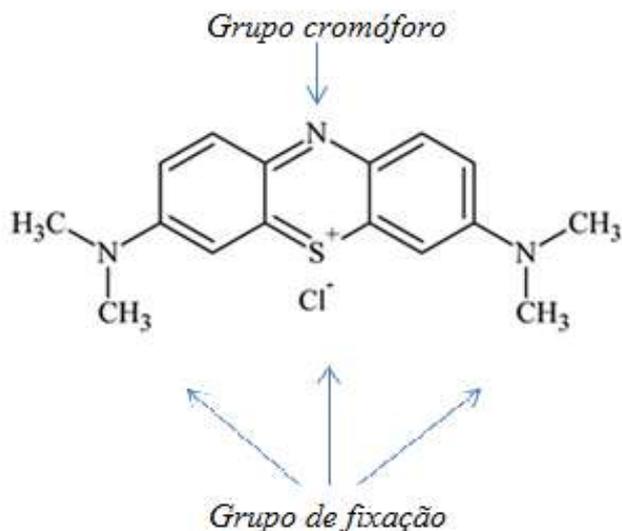
Muitos métodos de sulfonação requerem um grande excesso de agentes de sulfonação, o que gera uma grande quantidade de “ácido usado” que normalmente é neutralizado e descartado ou reciclado por técnicas complexas. Assim, é importante a redução na quantidade de agente de sulfonação necessária e/ou qualquer simplificação nos procedimentos de manobra para redução nos riscos, pois tais agentes são corrosivos e perigosos para transportar e manipular, trazendo vantagens econômicas e proteção ambiental (SUIKOWSKI *et al.*, 2010).

3.5 AZUL DE METILENO

A arte de colorir os tecidos vem de milhares de anos e a disponibilidade de corantes a disposição da indústria têxtil é enorme, o que permite o tingimento dos materiais de acordo com a natureza da fibra, características estruturais, classificação e disponibilidade do corante para aplicação (GUARATINI; ZANONI, 2000).

Os corantes têxteis apresentam dois grupos principais que ajudam na sua classificação, o primeiro deles é o grupo cromóforo, responsável pela absorção eletromagnética da luz e formação da cor por meio da radiação visível e o outro é o grupo funcional que permite a fixação do corante à fibra do tecido. Segundo sua fixação as classes de corantes podem ser classificadas, como por exemplo, ácido, direto, básico, de enxofre e reativos, sendo este último o mais utilizado no mundo, pois formam ligações covalentes com a fibra gerando boas características de tingimento, solidez e estabilidade química (KUNZ *et al.*, 2002), (LACERDA, 2010). O corante azul de metileno que serviu como modelo para aplicação do processo de descoloração catalisada com nanopartículas de ouro tem sua estrutura representada na Figura 3.

Figura 3: Estrutura do azul de metileno



Fonte: INAGAKI *et al.*, 2015

A Figura 3 mostra a estrutura do azul de metileno com o seu grupo cromóforo, responsável pela cor, e o seu grupo funcional que é responsável pela fixação do corante a fibra.

Os corantes de maior aplicabilidade são os reativos que se caracterizam por apresentar, em sua estrutura, um ou mais grupos capazes de formar ligações covalentes com o substrato, e os corantes com função azo que se caracterizam pelo grupo $-N=N-$ ligado a sistemas aromáticos, promovendo maior estabilidade química, excelentes propriedades de brilho e solidez (OLIVEIRA, 2016).

O azul de metileno e outros compostos fenotiazínicos têm sido usado extensivamente há muito tempo para corar células, em diagnósticos de uma variedade de doenças e como marcador de tumor em cirurgias, na análise de níveis de íons sulfetos em amostras aquáticas. A forma catiônica do azul de metileno é utilizada como agente antimalárico e quimioterápico na indústria da aquicultura. Embora não seja considerado uma tintura muito tóxica, pode revelar efeitos muito prejudiciais como dificuldade para respirar, vômito, diarreia e náusea (JUNQUEIRA, 2008), (DAS; VELUSAMY, 2014). No presente trabalho o corante azul de metileno foi usado apenas como modelo de teste visando a obtenção de resultados que possam incentivar a aplicação da catálise de descoloração, via sistema Fenton, em corantes mais nocivos a biota.

3.6 CATÁLISE

Atualmente é grande o interesse na catálise que utiliza nanopartículas de ouro, um dos motivos é o fato da atividade catalítica do ouro está diretamente relacionada ao tamanho da partícula na escala nanométrica, podendo desaparecer completamente à medida que o tamanho da partícula cresce na escala micrométrica. Devido ao fato das partículas de ouro coloidais ou supercoloidais serem muito pequenas, isso pode representar uma convergência entre os campos da catálise homogênea e heterogênea (CORMA; GARCIA, 2008). As propriedades ópticas, elétricas, magnéticas e catalíticas são fortemente dependentes da forma e do tamanho das nanopartículas metálicas (GUO *et al.*, 2010).

3.6.1 CATÁLISE HOMOGÊNEA E CATÁLISE HETEROGÊNEA

A intensa busca pela obtenção de sistemas catalíticos mais eficientes que combinem as vantagens da catálise homogênea e heterogênea podem contornar muitos de seus inconvenientes específicos a cada tipo de catálise, é um grande desafio da química moderna. Pois o catalisador desempenha um papel importante na realização de uma reação química, pois o mesmo promove um caminho com menor energia de ativação direta, destacando-se na realização de reações químicas no meio industrial. Na indústria predomina o uso da catálise heterogênea com suportes inorgânicos em temperaturas elevadas, resultando em baixa eficiência no processo devido a formação de agregados e precipitação nos reatores. Uma alternativa para minimizar estes problemas é o uso de nanopartículas metálicas suportadas ou não, pois possibilitarem com que as reações se processem em condições mais brandas e mais eficientes que os demais catalisadores por apresentar uma vasta porcentagem de átomos superficiais (ELIAS, 2012).

Na catálise homogênea, cujas reações em meio monofásico apresentam alta reprodutibilidade, à fácil descrição dos sítios catalíticos ativos e do mecanismo de uma determinada reação são vantagens frente a catálise heterogênea, onde a natureza dos sítios ativos já não é de fácil definição, como também, a elucidação do mecanismo da reação. Mas esta leva vantagem na possibilidade de reciclagem do catalisador, acarretando diminuição do custo reacional, baixa geração de resíduos e uma eficiente separação dos produtos, e desvantagens como a dificuldade em controlar a temperatura para reações muito exotérmicas

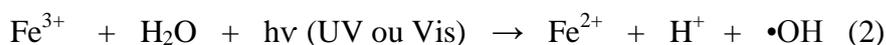
e as limitações de transferência de massa dos reagentes e produtos, seja na interface das partículas, seja dentro dos poros do catalisador (FONSECA, 2005).

O desenvolvimento de muitos métodos sintéticos promoveu um crescimento exponencial da catálise homogênea com ouro (BAY *et al.*, 2015). O fato das partículas de ouro coloidais ou supercoloidais serem muito pequenas, isso pode representar uma convergência entre os campos da catálise homogênea e heterogênea (CORMA; GARCIA, 2008).

A convergência desses dois mundos, catálise homogênea e catálise heterogênea, pode possibilitar a ampliação do leque de aplicações de nanopartículas metálicas em diversos processos catalíticos, como exemplo, a substituição do íon Fe^{2+} como catalisador nos processos de oxidação avançados chamados de Fenton.

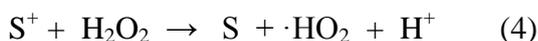
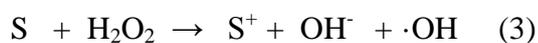
3.6.2 SISTEMA FENTON

Corresponde a uma oxidação catalítica de fácil operação, com ampla aplicabilidade como no tratamento de efluentes de indústrias do ramo têxtil, papelero, farmacêutico e áreas contaminadas com resíduos de combustíveis. No processo Fenton há a produção de radicais hidroxilas com alto potencial de redução a partir de uma mistura de peróxido de hidrogênio e sais ferrosos (equação 1), podendo também ser associado a irradiação UV-B (280 a 320 nm), UV-A (320 a 400 nm) e Vis (400 a 800 nm), passando a ser chamado de sistema foto-Fenton (equação 2) (IGNACHEWSKI *et al.*, 2010).



O desenvolvimento da oxidação catalítica é uma parte vital no campo da “química verde”, essa técnica de catalise tem uma maior potencial de aplicação prática, pois evita o problema de regeneração do adsorvente, sendo eficaz a temperaturas e pressões bem inferiores às da oxidação não catalítica, mineralizando compostos orgânicos complexos que através da oxidação biológica seriam difíceis de destruir e/ou degradar . Pode ser dividida em duas categorias, dependendo do tipo de oxidante, em: oxidação úmida catalítica (CWO) usando oxigênio molecular é realizada a altas temperaturas ($> 573 \text{ K}$) e altas pressões (0,5 a 10Mpa) e a peroxidação catalítica (CPO) que usa radicais hidroxilas sob condições brandas ($< 373 \text{ K}$), oriundas de sistemas Fenton que podem ser constituídos de íons ferrosos

homogêneos (Fe^{2+}) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2) que sofre decomposição catalítica conforme as equações a seguir, sendo a mais vantajosa devido ao baixo custo para remoção de poluentes de meios aquosos, “peroxidação úmida”, com grande eficiência (HAN *et al.*, 2008).



Nas reações 3 e 4, S e S^+ são as formas reduzidas e oxidadas do metal, respectivamente.

Buscando superar vários problemas desses sistemas Fenton homogêneos, entre os quais estão a faixa de pH operacional limitada, descarte de iodo residual e a perda da atividade do reagente, buscou-se nesse trabalho promover a síntese de um sistema Fenton heterogêneo que consiste em espumas de poliestireno dopadas com nanopartículas de ouro, constituindo um nanocompósito, o que possibilita o controle de várias propriedades das AuNPs, como por exemplo, a Ressonância Plasmônica de Superfície - SPR, que está associada ao diâmetro de nanopartícula. Diâmetro que interfere diretamente na cinética de degradação ou redução de corantes em efluentes aquosos.

3.7 DESCOLORAÇÃO DE CORANTES

Um dos setores que mais contribuiu para a poluição das águas naturais é o setor têxtil, especificamente na etapa de tingimento de tecidos, que envolve uma enorme quantidade de água e o uso de corantes, com características tóxicas e carcinogênicas. Nesse contexto, o setor têxtil se destaca por gerar uma enorme quantidade de efluentes, altamente coloridos, devido à presença de corantes que não se fixam na fibra o tingimento. Aproximadamente dos 100.000 tipos usados nos processos de tingimento, cerca de 10 a 50% destes são perdidos nos efluentes industriais (KUNZ *et al.*, 2002), (INAGAKI *et al.*, 2015) (PEREIRA *et al.*, 2018).

As substâncias corantes contribuem significativamente para a poluição de recursos hídricos, por dificultarem a penetração dos raios solares, prejudicando o metabolismo fotossintético de algumas espécies, acarretando a necessidade do desenvolvimento de tecnologias eficientes de custo baixo para o tratamento de efluentes desses efluentes (SALGADO *et al.*, 2009).

Atualmente há uma grande necessidade de se preservar os recursos naturais do planeta, principalmente os recursos hídricos, os quais são poluídos progressivamente pela contaminação direta dos efluentes industriais. A indústria têxtil, principalmente, e a de tingimento, são atualmente responsáveis por grande parte da economia dos países desenvolvidos e a principal atividade econômica de alguns países emergentes, promovendo a ocorrência de problemas ambientais devido à utilização de corantes reativos, principalmente os azo-corantes, que corresponde a uma numerosa família de corantes sintéticos, bastante resistente a degradação natural e de comprovado caráter carcinogênico e mutagênico (IGNACHEWSKI *et al.*, 2010).

Os efluentes têxteis são normalmente tratados por métodos convencionais como coagulação, floculação, sedimentação, adsorção por carvão ativado e Iodos ativos, este último apresenta bons resultados na remoção de matéria orgânica, mas é ineficaz na remoção de cor devido à natureza recalcitrante dos corantes presentes. Esses tratamentos apenas transferem os contaminantes de uma fase para outra, ocasionando a chamada poluição secundária, necessitando de um pós-tratamento e disposição do sólido gerado (LACERDA, 2010).

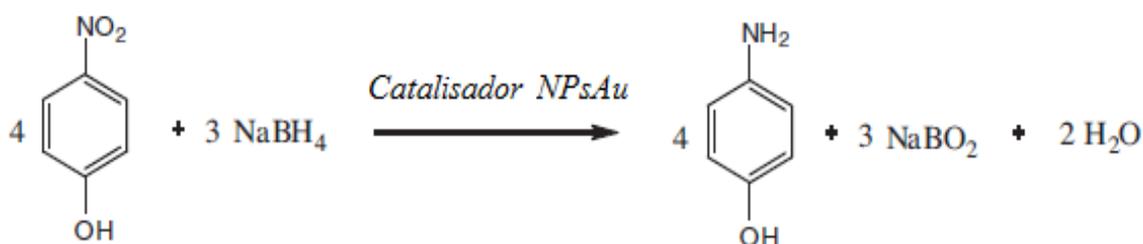
O pós-tratamento dos resíduos podem ser feitos com o uso dos processos oxidativos avançados (POA), que tem sido extensivamente estudado devido ao seu potencial como alternativas ou complementos aos processos convencionais de tratamento de efluentes, uma vez que os radicais hidroxilas gerados são altamente reativos e pouco seletivos, apresentam alto potencial padrão de redução, ou seja, alta capacidade oxidativa o que pode promover a degradação de diversas moléculas orgânicas podendo atuar na oxidação química de uma vasta gama de substâncias (MELO *et al.*, 2009) (INAGAKI *et al.*, 2015).

Os diversos tipos de corantes existentes provocam grande impacto ambiental devido ao seu descarte equivocado, mas além dos processos de oxidativos avançados, utilizados no tratamento de efluentes coloridos, pode-se promover a redução de corantes a entidades menos agressivas a bioata, fazendo o uso de materiais nanoestruturados que tem contribuído para a melhoria da eficácia dos processos fotocatalíticos, como no caso das nanopartículas de ouro suportadas em espumas de poliestireno que podem ser usadas para redução de compostos nitrofenólicos.

3.8 REDUÇÃO DE COMPOSTOS NITRO

Os compostos nitrofenólicos estão entre os principais poluentes em efluentes industriais e agrícolas, devido a sua elevada toxicidade, solubilidade e estabilidade em água. Entre eles destaca-se o *p*-nitrofenol como prioritário devido ao seu potencial genotóxico e carcinogênico aos seres humanos tornando importante sua conversão em compostos de menor toxicidade e maior biodegradabilidade (AZEVEDO *et al.*, 2017). Assim, a redução dessas entidades é particularmente crucial para preservação ambiental. Em particular, a redução do *p*-nitrofenol a *p*-aminofenol encontra aplicações diversas como: revelador fotográfico de filmes preto e branco, inibidor de corrosão, agente de secagem, precursor para fabricação de drogas analgésicas e antipiréticas, e em particular é um intermediário importante na síntese de paracetamol (ZHAO *et al.*, 2015). Na classe dos nitro-compostos, a redução do *p*-nitrofenol a *p*-aminofenol tem sido usada como modelo de reação para demonstrar a atividade catalítica de nanopartículas metálicas (SANTOS, K. de O, 2012). A Figura 4 mostra a reação de redução do *p*-nitrofenol a *p*-aminofenol na presença de nanopartículas de ouro como catalisador.

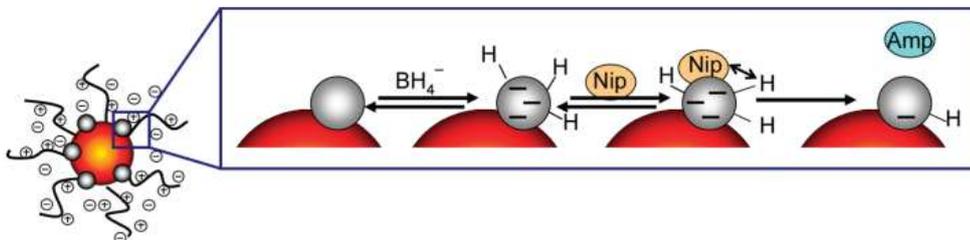
Figura 4: Reação de redução do *p*-nitrofenol a *p*-aminofenol



Fonte: ZHAO *et al.*, 2015

A reação da Figura 4 mostra a transformação de nitroaromáticos em anilinas funcionalizadas, as quais apresentam grande utilidade industrial, catalisadas por nanopartículas de ouro.

Figura 5: Modelo mecânico (mecanismo de Langmuir-Hinshelwood) da redução de p-nitrofenol por boro-hidreto na presença de nanopartículas metálicas que atuam como catalisadores nesse processo de redução.



Fonte: Wunder *et al.*, 2010

Na Figura 5 é possível observar a hidrogenação da molécula do p-nitrofenol causada pelo ânion borohidreto (BH_4^-) e o surgimento do p-aminofenol.

Tem sido publicados trabalhos com objetivo de promover a redução do p-nitrofenol a p-aminofenol, que usam desde híbridos com AuNPs/ oxihidróxido de ferro III (AZEVEDO *et al.*, 2017), a artigos que utilizam NPs Au estabilizadas em TiO_2 , CeO_2 , Al_2O_3 , $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$, entre outros óxidos (ZHAO *et al.*, 2015).

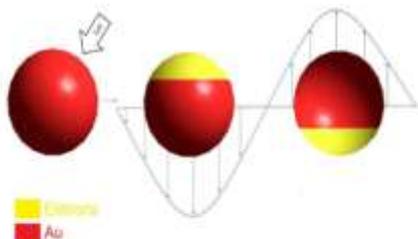
3.9 RESSONÂNCIA PLASMÔNICA DE SUPERFÍCIE – SPR

Corresponde a uma oscilação coletiva dos elétrons livres da nanopartícula, resultando em um deslocamento dos elétrons desta partícula no sentido contrário ao campo elétrico da onda incidente (PEREIRA, 2009). Quando as nanopartículas são expostas a radiação eletromagnética, os elétrons de condução entram em ressonância com a frequência do campo elétrico da radiação, gerando dipolos nas nanopartículas (SANTOS, 2017). Um campo elétrico restaurador nas NPs tenta compensar, resultando em comprimento de onda ressonante único, gerando a banda plasmon de superfície (OTUBO, 2009).

O custo elevado torna o ouro mais atraente do ponto de vista do luxo, promovendo uma desvantagem e pode ser um obstáculo ao uso do ouro em geral e para aplicações tecnológicas. Mas um aspecto importante é a ressonância plasmônica de superfície que é ajustável, isto é, a energia de ressonância pode ser ajustada modificando a forma e tamanho dos NPs Au ou alterando o índice de refração do ambiente o que possibilita a sua aplicação em diversas áreas, compensado assim, todos os investimentos na pesquisa dessas nanopartículas (MURPH; LARSEN; LASCOLA, 2016). Tal fenômeno, mostrado na figura 6, possibilita o

controle dimensional das nanopartículas, cujas propriedades e coloração estão diretamente relacionadas ao seu tamanho.

Figura 6: Onda representando a Ressonância Plasmônica de Superfície.



Fonte : www.olharnano.com

Na Figura 6 é observado a oscilação coletiva dos elétrons livres das nanopartículas de ouro, deslocando-se no sentido contrário ao campo elétrico da onda incidente.

Gustav Mie foi o primeiro a elucidar a origem das cores nestas estruturas e em 1908, apresentou uma resolução satisfatória para as equações de Maxwell, no qual considerou uma onda eletromagnética interagindo com uma esfera condutora (SANTOS *et al.*, 2016).

A Ressonância Plasmônica de Superfície proporciona ao ouro a capacidade de absorver e espalhar a luz visível dependendo do seu tamanho, forma e estado de aglomeração. E em uma dada preparação de NPs, geralmente existe uma mistura de partículas de tamanhos variados, que possuem picos de ressonância de plasmon de superfície característicos e, portanto, geralmente promovem o surgimento de espectros UV-visíveis significativamente diferentes, o que pode ajudar a determinar o diâmetro d médio das nanopartículas a partir da teoria eletromagnética de Mie, usando a meia largura do pico de absorção óptica de ressonância e comprimento de onda característico da ressonância de plasmon “ λ_p ” (IQBAL *et al.*, 2016).

$$d = \frac{vf\lambda_p^2}{\pi c\Delta\lambda} \quad (5)$$

Na equação 5, “ vf ” é a velocidade do elétron correspondente à energia de Fermi do metal, “ c ” é a velocidade da luz, $\Delta\lambda$ é a largura a meia altura da banda de absorção máxima, λ_p é o comprimento de onda característico da ressonância de plasmon (IQBAL *et al.*, 2016). As formas mais comuns de determinar o tamanho de nanopartículas de ouro são através de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

ou Instrumento de Dispersão de Luz Dinâmica (DLS). Mas, caso estes instrumentos estejam fora do alcance do pesquisador, uma Espectroscopia UV-VIS pode ser uma alternativa para qualquer dos instrumentos citados (RAHMAN, 2016). Nesse sentido, este trabalho fez o uso da espectrofotometria no ultravioleta visível para avaliar o processo de remoção de cor do corante azul de metileno, como modelo, e acompanhou a redução do p-nitrofenol a p-aminofenol através da queda da banda de absorção máxima das entidades envolvidas.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

A pesquisa foi desenvolvida no LAPECA, da Universidade Estadual da Paraíba – UEPB, em Campina Grande – PB

O processo experimental foi dividido nas seguintes etapas apresentadas na sequência a seguir:

4.1 OBTENÇÃO E PURIFICAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE OURO

Na Tabela 1 estão presentes todos os reagentes, fórmulas moleculares e o fabricante que foram utilizados nesse trabalho.

Tabela 1 : Reagentes

Reagentes	Fórmula Molecular	Procedência
Ácido cloroáurico tri-hidratado - 99,5%	$\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Merck
Borohidreto de sódio - 99%	NaBH_4	Sigma Aldrich
Brometo de hexadeciltrimetilamônio – 97% CTAB	$\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{NBr}$	Merck
1- propanol – 99,5%	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	Sigma Aldrich
Ciclohexano – 99%	C_6H_{12}	Sigma Aldrich
Poliestireno cristal resina	$(\text{C}_8\text{H}_8)_n$	Polibalbino Termoplástico
Hidrazina	$\text{N}_2\text{H}_5\text{OH}$	Sigma Aldrich
Peróxido de hidrogênio – 30%	H_2O_2	Sigma Aldrich

Fonte: Próprio autor

Métodos:

As nanopartículas foram preparadas em microemulsões seguindo uma adaptação de um método proposto por Hollamby *et al* (2010), no qual houve a substituição do solventes orgânicos, octano por ciclohexano, e do 1- butanol por 1-propanol como coaditivo.

O método consiste na preparação de duas microemulsões identificadas, dois Beckeres, A e B. Na microemulsão A foram colocados 0,325 g de CTAB, 3,5 mL de uma mistura em volume de ciclohexano/1-propanol (4:1) e 81 μ L de NaBH_{4(aq)} (1,0 mol/L) ou Hidrazina (1,0 mol/L) . De maneira análoga, na microemulsão B, foram colocados 0,325g de CTAB, 3,5 mL de uma mistura em volume de ciclohexano/1-propanol (4:1) e 81 μ L de HAuCl_{4(aq)} (27mM) ou (0,1 mol/L). Em seguida, a microemulsão B foi vertida lentamente na A, agitou-se rapidamente, e para promover a separação de fases adicionou-se 1,4 mL de água destilada, resultando uma fase sobrenadante rica em ouro e ciclohexano, que foi coletada com pipeta, restando uma fase inferior rica em água, impurezas e o excesso de CTAB. A Figura 7 traz imagens das microemulsões contendo as nanopartículas de ouro reduzidas por borohidreto de sódio (a) e por Hidrazina (b).

Figura 7: Microemulsões de nanopartículas de ouro com NaBH₄ (a) e N₂H₅OH (b) como redutor, respectivamente



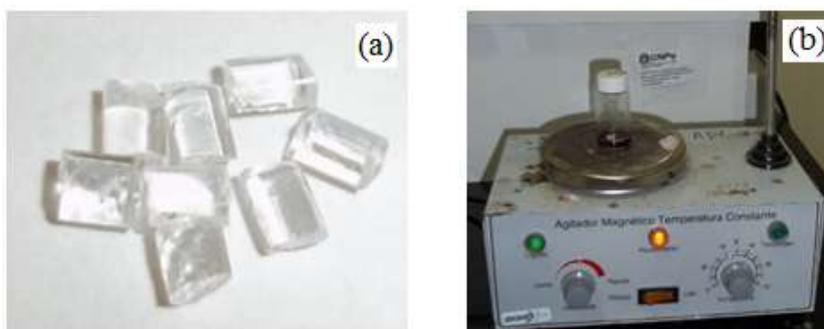
Fonte: próprio autor

Segundo Turkevich (1985), a cor vermelho rubi apresentada pela solução de NPs de ouro com o redutor hidrazina é devido a uma banda de absorção muito estreita a 520 nm, sendo uma característica física das soluções de ouro coloidal contendo partículas não coaguladas de diâmetros de 40 nm. O ouro coloidal costuma exibir uma intensa cor por que a frequência da Ressonância Plasmônica de Superfície (SPR) se localiza na parte visível do espectro (GUO *et al.*, 2010).

4.2 MÉTODO DE OBTENÇÃO DAS ESPUMAS DE POLIESTIRENO

Na preparação das espumas usou-se o ciclohexano, solvente escolhido por apresentar as características físicas necessárias para utilização no processo experimental, como a capacidade de solubilização completa do polímero e um ponto de fusão igual a 6,5 °C, o que facilita o processo de sublimação a vácuo. A concentração das espumas de poliestireno na microemulsão contendo as nanopartículas foi de 3%, 5% e 7% em massa. O poliestireno cristal de alta densidade e/ou de embalagem térmica de alimento, teve sua massa aferida em balança analítica, em seguida adicionou-se a microemulsão das NPsAu, contendo o solvente, na quantidade necessária para a obtenção das concentrações desejadas. O sistema foi mantido em agitação contínua a uma temperatura de aproximadamente 50 °C, o que supera a temperatura teta (Θ) da mistura que é de 34,6 °C, de duas a três horas quando o PS foi a resina cristal e de aproximadamente 30 minutos para o PS de embalagem, para que houvesse total dissolução e homogeneização do sistema. Para obtenção das espumas puras, sem nanopartículas, usou-se o mesmo procedimento descrito, mas apenas com o solvente ciclohexano. Na Figura 8 temos as imagens da resina cristal de poliestireno de alta densidade (a) e da dissolução dos cristais de poliestireno na microemulsão com agitação e aquecimento (b).

Figura 8: Poliestireno de alta densidade (a) e Dissolução dos cristais de na microemulsão com agitação e aquecimento (b).



Fonte: próprio autor

Em seguida, aplicou-se o processo de Separação de Fases Termicamente Induzida (TIPS), no qual a mistura foi congelada ao ser adicionada em um molde de borracha sobre uma placa de Peltier, que consiste de uma chapa em alumínio, modelo: TEC1-12706; faixa

de temperatura: -30 a 70 °C; tensão de operação: 0 a 15,2 VDC; corrente de operação: 0 a 6A; potência máxima: 60W; dimensões (CxL): 40 x 40 mm, um dissipador em alumínio e um cooler, resfriada a aproximados -5 °C, acoplada a um sistema de sucção a vácuo, bomba de vácuo Quimis (Q955B), durante 30 minutos para remoção total do ciclohexano da espuma, produzindo espumas nas concentrações de 3% , 5% e 7% em PS, conforme pode ser observado na Figura 9.

Figura 9: Separação de Fases Termicamente Induzida (TIPS)



Fonte: Próprio autor

As espumas obtidas além da diferença na concentração de PS (3%, 5% e 7%), apresentavam NPsAu reduzidas com borohidreto de sódio (1M) e/ou hidrazina (1M), para que houvesse a comparação de eficiência na descoloração do corante azul de metileno e na redução do p-nitrofenol a p-aminofenol, com a influência da diferença do diâmetro médio da nanopartículas devido ao tipo de redutor usado em sua síntese. As amostras das espumas produzidas e suas respectivas especificações estão apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2: Especificações das espumas obtidas.

Espuma	Poliestireno/AuNPs	Agente redutor
1	3% em PS com AuNPs	NaBH ₄
2	3% em PS com AuNPs	N ₂ H ₅ OH
3	5% em PS com AuNPs	NaBH ₄
4	5% em PS com AuNPs	N ₂ H ₅ OH
5	5% em PS com AuNPs (sulfonada)	NaBH ₄
6	7% em PS com AuNPs	NaBH ₄
7	7% em PS com AuNPs (sulfonada)	NaBH ₄
8	3% em PS com AuNPs (sulfonada)	NaBH ₄

Fonte: Próprio autor

O poliestireno usado como matéria-prima na obtenção das espumas foi a resina cristal, com alta densidade, voltado para o uso em ornamentação e o poliestireno de baixa densidade oriundo de embalagens de quentinhas, o que evidencia o potencial deste trabalho como forma de remediação ambiental dos resíduos desse polímero, pois estes poderiam ser transformados em espumas funcionalizadas dopadas com nanopartículas diversas e aplicadas em processos de catálises, como exemplo, a degradação, a descoloração e redução de corantes, entre outros.

A funcionalização foi promovida através da sulfonação de espumas de poliestireno contendo nanopartículas de ouro, imergindo-as por cerca de 18 horas em soluções diluídas de ácido sulfúrico, para que assim o grupo $-SO_2$ ou o $-SO_3H$ entrasse na cadeia do polímero, favorecendo a aquisição de novas propriedades entre elas o aumento na hidroflicidade da estrutura.

4.3 SULFONAÇÃO DAS ESPUMAS DE POLIESTIRENO/AuNPs

As espumas de teor 3%, 5% e 7% em poliestireno com nanopátículas de ouro foram imersas, presas em telas de nylon para evitar a flutuação, em soluções contendo ácido sulfúrico com concentrações de 10^{-3} , 10^{-2} , 10^{-1} e 1 mol/L, por período de aproximadamente 18 horas, para que houvesse o processo de sulfonação da cadeia do polímero, conforme representado na Figura 10.

Figura 10: Espumas imersas nas soluções de ácido sulfúrico



Fonte: próprio autor

4.4 TESTE DE ATIVIDADE CATALÍTICA

Foram realizados ensaios, com o objetivo de verificar a possível existência de atividade catalítica das espumas de poliestireno com NPs Au, que consistiram na degradação do corante azul de metileno em excesso de peróxido de hidrogênio e na redução do p-nitrofenol na presença de excesso do redutor borohidreto de sódio, ambas monitoradas através de espectrofotometria UV-vis, medindo-se a absorção máxima do azul de metileno em comprimento de onda em torno de 660 nm e do íon p-nitrofenolato com absorção máxima de 400 nm, até descoloração parcial ou total das soluções. No caso da redução do p-nitrofenol, monitorou-se o surgimento de uma banda de absorção de baixa intensidade, entre 280 e 300 nm, referente ao aparecimento do p-aminofenol.

4.4.1 CATÁLISE DE DEGRADAÇÃO DO AZUL DE METILENO

Em método adaptado de Han *et al* (2008), primeiramente, preparou-se uma solução no volume de 200 mL e concentração de 5×10^{-5} mol/L do corante azul de metileno da qual coletou-se e adicionou-se 20 mL em quatro beckeres (50 mL), enumerados de 1 a 4 que

correspondem aos sistemas em estudo, contendo as espumas de 3% e 5% de PS/NPsAu reduzidas com borohidreto de sódio e hidrazina, dotados de uma tela de nylon com a finalidade de manter as espumas imersas na solução, conforme as imagens a seguir. Em seguida, adicionou-se a cada um dos beckeres 20 mL de peróxido de hidrogênio a 30% ou 3%, para que nessas condições pudesse ocorrer uma oxidação catalítica promovida por sistemas Fenton heterogêneos, os quais geram radicais capazes de oxidar/degradar substâncias orgânicas em meio aquoso. No intervalo de 0 a 60 minutos, realizou-se as leituras de absorvância das soluções em cubeta de quartzo de comprimento de 1cm, em espectrofotômetro UV-Vis (SHIMADZU), modelo UV-1800, a cada 20 minutos.

Em outro procedimento de catálise do Azul de Metileno, avaliou-se a interferência da presença do catalisador no processo de descoloração do corante. Em um dos sistemas AM/H₂O₂ colocou-se uma espuma de 7% em poliestireno/NPsAu/sulfonada e em outro, de mesma composição, uma espuma de poliestireno puro, usada como prova em branco, sendo nesse sistema o peróxido de hidrogênio o único responsável pela descoloração do corante.

Os processos foram monitorados com espectrofotômetro UV-vis operando entre de 500 e 800 nm, nos intervalos de tempo já mencionados, com a utilização de cubeta de quartzo. O mesmo foi feito para a descoloração do azul de metileno/peróxido de hidrogênio sem catalisador para caráter referencial, ou seja, prova em branco. Na Tabela 3 temos as composições das espumas usadas nas descolorações do azul de metileno e na Figura 11 pode ser observado os beckeres enumerados para o processo de remoção do corante.

Tabela 3: Espumas na descoloração do azul de metileno

Espumas	Composição das espumas/redutor/massa da espuma
1	3% em PS com AuNPs /NaBH ₄ /massa = 0,0762g
2	3% em PS com AuNPs / N ₂ H ₅ OH /massa = 0,0672g
3	5% em PS com AuNPs / NaBH ₄ /massa = 0,1113g
4	5% em PS com AuNPs / N ₂ H ₅ OH /massa = 0,1243g
5	5% em PS com AuNPs / NaBH ₄ /massa = 0,0434g
6	Sem catalisador (prova em branco) /PS puro
7	7% em PS sulfonada (10 ⁻³ mol/L) AuNPs /NaBH ₄ / massa = 0,1611g

Fonte: Próprio autor

Figura 11: Beckeres enumerados para início da descoloração do AM (a), nos quais são colocados as espumas e telas de nylon (b) e a solução de AM/H₂O₂ (c)



Fonte: próprio autor

No procedimento mostrado na Figura 11, aparecem os béqueres de vidro (50 mL), no quais adicionou-se em cada um 20 mL de solução de azul de metileno (5×10^{-4} mol/L), 20 mL de peróxido de hidrogênio (3% ou 30%) e espumas de poliestireno/NPsAu, presas em uma telas de nylon.

As razões molares entre as NPsAu, azul de metileno e peróxido de hidrogênio (3% ou 30%) no processo de descoloração dos corantes estão representados nos quadros 1 e 2.

Quadro 1: Razão molar entre NPsAu : AM : H₂O₂ na catálises com excesso de peróxido

Espumas (%) em PS	NPsAu (mols)	AM (mols)	H ₂ O ₂ (30%) (mols)
3	2,14	1	199200
5	2,08	1	199200

Fonte: Próprio autor

Quadro 2: Razão molar NPsAu : AM : H₂O₂ na catálises sem excesso de peróxido:

Espumas (%) em PS	NPsAu (mols)	AM (mols)	H ₂ O ₂ (3%) (mols)
5%	2,08	1	40
7%	5,39	1	40

Fonte: Próprio autor

É possível observar nos Quadros 1 e 2 que em algumas das catálises de descoloração do azul de metileno houve excesso de peróxido de hidrogênio com a finalidade de manter a reação com uma cinética de pseudo-primeira ordem.

4.4.2 CATÁLISE DE REDUÇÃO DO *P*-NITROFENOL

Adaptou-se um método proposto por Panigrahi *et al.* (2007), inicialmente preparou-se uma solução no volume de 100 mL e concentração de 1×10^{-4} mol/L do p-nitrofenol. Em um béquer de vidro (30 mL), adicionou-se 20 mL de solução de p-nitrofenol (1×10^{-4} mol/L) e 300 μ L do redutor borohidreto de sódio (0,131 mol/L ou 0,66 mol/L) recém preparado, com isso, observou-se de imediato a mudança de coloração de amarelo claro do p-nitrofenol a um tom de amarelo um pouco mais escuro, o que evidenciou a presença do íon p-nitrofenolato,

como visto na Figura 12. Em seguida, colocou-se uma espuma de 5 ou 7% em poliestireno, dopadas com nanopartículas de ouro em concentrações de 0,18% ou 0,66%, respectivamente, presa em uma tela de nylon, para iniciar o processo de redução catalítica. Observou-se que como relatado no artigo de referência só a presença do borohidreto de sódio não promove o processo de redução é necessário a presença de catalisador.

As leituras de absorvância das soluções foram feitas com o uso de cubeta de quartzo de 1 cm, utilizando-se um espectrofotômetro UV-Vis (SHIMADZU), modelo UV-1800, operando entre de 290 – 500 nm, registrados a cada 1 ou 2 minutos, acompanhando a queda do pico de absorção máxima do íon p-nitrofenolato em 400 nm, até a remoção de parcial ou total de cor como mostra as imagens da Figura 12.

Figura 12: Imagens das soluções do início ao fim do processo de redução



Fonte: Próprio autor

A Figura 12 mostra a mudança de coloração ocorrida durante a redução catalítica do p-nitrofenol a p-aminofenol.

Na Tabela 4 estão representadas as composições de todas as espumas usadas nas catálises de redução do p-nitrofenol a p-aminofenol.

Tabela 4: Composição das espumas na catálise de redução do p-nitrofenol

Espumas	Composição da espuma / redutor / massa da espuma
8	7% em PS sulfonada (10^{-3} M) AuNPs /NaBH ₄ / massa = 0,0538 g
9	7% em PS (puro como prova em branco) massa = 0,0365 g
10	7% em PS sulfonada (10^{-1} M) AuNPs /NaBH ₄ / massa da = 0,0550 g
11	7% em PS com AuNPs / N ₂ H ₅ OH/ massa = 0,0996 g
12	5% em PS com AuNPs / NaBH ₄ / massa = 0,1150 g
13	7% em PS sulfonada (10^{-1} M) AuNPs / NaBH ₄ / massa = 0,1263 g
14	7% em PS com AuNPs / NaBH ₄ / massa = 0,1094 g
15	7% em PS sulfonada (10^{-1} M)/ NaBH ₄ / massa = 0,0989 g
16	5% em PS com AuNPs /NaBH ₄ / massa = 0,1052 g

Fonte: Próprio autor

As espumas de poliestireno com NPs_{Au} foram testadas para a redução do p-nitrofenol na presença de excesso de borohidreto de sódio, como forma do redutor não interferir na ordem da reação, promovendo uma cinética de pseudo-primeira ordem.

As catálises foram monitoradas até descoloração parcial ou total, sob um processo de agitação magnética constante e as leituras de valor de absorvância foram realizadas em espectrofotômetro (SHIMADZU), modelo UV-1800, localizado no Centro de Ciência e Tecnologia (CCT) da UEPB, no LAPECA, operando entre de 290-500 nm, a cada 1 min, na maioria das reações.

4.5 CÁLCULO DA PORCENTAGEM DE REMOÇÃO DE COR

Com a observação dos espectros UV-Vis, determinou-se a porcentagem de remoção da cor do corante em solução, aplicando-se a equação (6):

$$\text{Porcentagem de remoção de cor} = (\text{Abs}_0 - \text{Abs})/\text{Abs}_0 \times 100 \quad (6)$$

Sendo Abs_0 igual ao valor da absorvância da solução inicial e Abs igual ao valor da absorvância após um determinado tempo (INAGAKI *et al.*, 2015).

Este procedimento foi repetido em todos os ensaios deste trabalho, seja na descoloração do azul de metileno ou na redução do p-nitrofenol a p-aminofenol, para que seja avaliado a taxa de remoção de cor dos dois corantes analisados.

4.6 ESPECTROFOTOMETRIA NA REGIÃO DO VISÍVEL (UV – VISÍVEL)

Os espectros das soluções de NPs_{Au} sintetizadas foram registrados em cubeta de quartzo de comprimento de 1 cm, utilizando-se um espectrofotômetro UV-Vis (SHIMADZU), modelo UV-1800, localizado no Centro de Ciência e Tecnologia (CCT) da UEPB, com a finalidade de obtenção de informações referentes a sua forma e tamanho.

É uma das técnicas de caracterização mais usadas para identificar e quantificar entidades químicas em amostras diversas, pois cada substância constituinte do material apresenta diferentes padrões de absorção o que permite a sua identificação e quantificação com base no seu espectro, uma vez que as bandas de ressonância plasmônica de superfície é uma característica de cada tipo de nanopartícula metálica (SANTOS, 2017).

4.7 DIFRATOMETRIA DE RAIOS – X (DRX)

É uma técnica muito usada para caracterização estrutural de diversos tipos de materiais, tanto em forma de pó como em forma de filme fino (PLAUTZ, 2016). As análises de DRX tanto podem evidenciar, através de picos característicos a presença do metal, quanto calcular o diâmetro médio das partículas obtidas na síntese por meio da fórmula de Scherrer, equação (7), que estabelece a relação entre a largura a meia altura do pico de maior intensidade e o diâmetro médio da partícula:

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (7)$$

onde d é o diâmetro, λ é o comprimento de onda dos Raios-X, β é a largura a meia altura do pico de maior intensidade, k é uma constante (0,9 para partículas esféricas) e θ é o ângulo de Bragg correspondente ao pico de com 100% de intensidade (CORREIA, 2008).

Segundo Santos (2017), devido à não idealidade do equipamento, se faz necessário a correção do valor da largura β , a qual é corrigida pela equação (8), sendo que neste caso utilizou-se um padrão externo de quartzo.

$$\beta^2 = B^2 + b^2 \quad (8)$$

B = largura à meia altura do pico difratado da amostra com intensidade 100%

b = largura à meia altura de um padrão.

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

4.8 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO VISÍVEL – FTIR

A espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) mostra transições vibracionais entre os níveis de energia das moléculas. A condição para que a radiação infravermelha seja detectada por esta técnica é que haja variação do momento de dipolo elétrico da molécula como consequência de seu movimento vibracional ou rotacional, ocorrendo nessas circunstâncias a interação do campo elétrico alternante da radiação incidente com a molécula, gerando os espectros. (MAGNO, 2013)

As análises foram realizadas no Instituto de Química e Biotecnologia (IQB) na Universidade Federal de Alagoas - UFAL

4.9 TESTE DE ADSORÇÃO

Como forma de avaliar uma possível existência de adsorção nas espumas de poliestireno com NPsAu no processo de catálise, as espumas empregadas na redução do p-nitrofenol, foram imersas na solução de PNF sem a presença do redutor borohidreto de sódio, enquanto as utilizadas para a degradação do azul de metileno, foram imersas na solução de azul de metileno sem a presença de peróxido de hidrogênio, sob monitoramento dos valores de absorvância através de espectrofotometria, em um intervalo de 15 minutos.

4.10 CINÉTICA DA REAÇÃO

A redução do p-nitrofenol deve ocorrer na superfície das nanopartículas quando uma espécie de hidrogênio é primeiro transferido para as nanopartículas metálicas por borohidreto de sódio ocorrendo a reação para se obter o produto p-aminofenol. Este modelo implica que a cinética da reação deve ser modelado em termos de um mecanismo de Langmuir-Hinshelwood, isto é, ambos os reagentes tem que ser adsorvidos na superfície antes da reação, mas estudos recentes chegaram a conclusão que apenas o hidrogênio deve ser adsorvido sobre a superfície, promovendo um mecanismo de Eley-Ridel. No processo foi utilizado excesso de borohidreto de sódio, promovendo uma reação de primeira ordem em relação ao p-nitrofenol. Além disso, a constante aparente da cinética da velocidade é estritamente proporcional à superfície total de todas as nanopartículas metálicas (Wunder *et al.*, 2010).

Nesse trabalho foi feita a redução do p-nitrofenol a p-aminofenol com excesso de borohidreto de sódio e a descoloração do azul de metileno, mantendo o excesso de peróxido de hidrogênio para que a cinética da reação de descoloração fosse a mesma da reação de redução, com isso, os dados cinéticos levantados foram interpretados segundo o modelo linear de primeira ordem.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ESPUMAS OBTIDAS PELO MÉTODO TIPS

No processo TIPS, uma mistura monofásica é preparada com certa temperatura. Quando a mistura é empurrada para a região instável ou metaestável devido a variação de temperatura, geralmente um componente se separa do outro, promovendo o surgimento de uma região rica em polímero e outra pobre (HOSSEINE, 2001).

Na Figura 13 temos a imagem de uma espuma 3% em poliestireno puro enquanto na Figura 14 temos espumas dopadas com nanopartículas de ouro em diversas concentrações de poliestireno.

Figura 13: Espuma de poliestireno puro



Fonte: próprio autor

Figura 14: Espumas obtidas com poliestireno com nanopartículas de ouro



Fonte: próprio autor

5.2 ESPECTROFOTOMETRIA (VISÍVEL) DAS NANOPARTÍCULAS DE OURO

O espectro de absorção de nanopartículas de metais é sensível a vários fatores, incluindo tamanho de partícula, forma e interação entre partículas e com o meio. As nanopartículas de ouro exibem absorção sob um intervalo visível de 510 – 560 nm, dependendo da forma e tamanho (GUO et al., 2015). Para nanopartículas de ouro quase esféricas, o máximo de banda de plasmônica é geralmente entre 520 e 530 nm (IQBAL *et al.*, 2016). Com o aumento do tamanho de partícula, a banda de absorção muda para comprimentos de onda maiores e a dispersão de luz é marcada (TURKEVICH, 1985).

Por ser uma das técnicas mais acessíveis para caracterizar nanopartículas de ouro, foi utilizada como ponto de partida na avaliação da morfologia e do diâmetro dessas nanopartículas que possuem elétrons livres que podem sofrer oscilações de forma coletiva, que é chamada Ressonância Plasmônica de Superfície.

A síntese de nanopartículas é muito sensível, o que ocasiona a obtenção de uma variada gama de tamanhos, tornando-se necessário a sua caracterização, pois de acordo com a Teoria de Mie, nanopartículas de ouro de tamanhos diferentes exibem propriedades únicas de dispersão da luz (RAHMAN, 2017). Nas Figuras 15(a) e 16(b) estão apresentados os espectros na região visível das nanopartículas de ouro com agentes redutores borohidreto de sódio e hidrazina, respectivamente.

Figura 15: Espectro na região visível das NPs de ouro com borohidreto de sódio como redutor do ouro na solução de $\text{HAuCl}_{4(\text{aq})}$ (27×10^{-3} mol/L), com pico máximo de 516 nm.

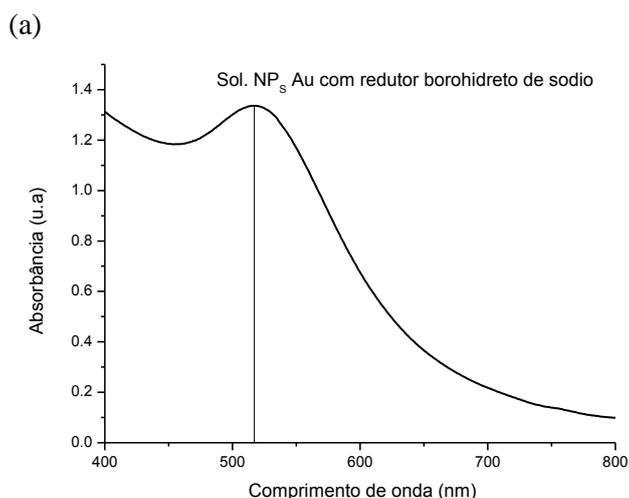
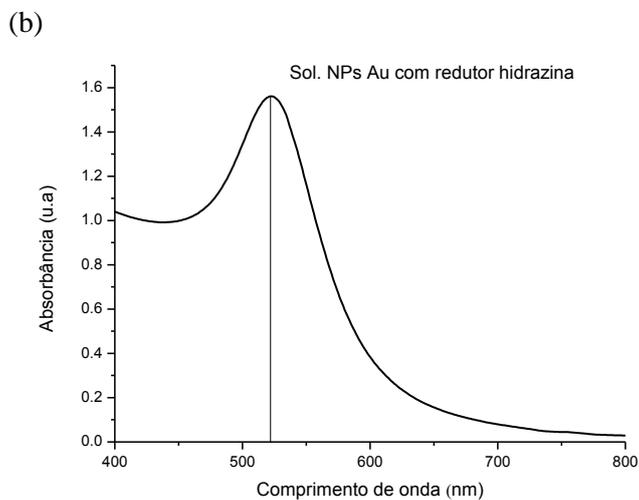


Figura 16: Espectro na região visível das NPs de ouro com Hidrazina como redutor do ouro na solução de $\text{HAuCl}_{4(\text{aq})}$ ($27 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$), com pico máximo de 522 nm.



Fonte: próprio autor

Um deslocamento na banda de absorção máxima para comprimento de onda de 516 nm para 522 nm foi observado, indicando uma possível diferença de tamanho médio entre as nanopartículas nas microemulsões obtidas. O aumento da intensidade do pico evidencia o possível crescimento do diâmetro médio das NPs Au (GUO *et al.*, 2010). A Tabela 4 da Sigma-Aldrich, mostra a comparação entre os valores do pico de Ressonância Plasmônica de Superfície (SPR) e o diâmetro das nanopartículas de ouro.

Por comparação com os valores da banda de Ressonância Plasmônica de Superfície contidos na Tabela 4, pode-se afirmar que as NPs Au sintetizadas contidas nas microemulsões, avaliadas através da espectrofotometria UV-vis apresentam diâmetros que podem ir de 5 a 15 nm, aproximadamente, como representado no Quadro 3.

Tabela 5: Sigma-Aldrich Reported Values

Diâmetro (nm)	Pico de comprimento de onda	Coeficiente de extinção (mol.L ⁻¹ .cm ⁻¹)
	SPR (nm)	
5	515-520	1,10 x 10 ⁷
10	515-520	1,01 x 10 ⁸
15	520	3,67 x 10 ⁸
20	524	9,21 x 10 ⁸
30	526	3,36 x 10 ⁹
40	530	8,42 x 10 ⁹
50	535	1,72 x 10 ¹⁰
60	540	3,07 x 10 ¹⁰
80	553	7,70 x 10 ¹⁰
100	572	1,57 x 10 ¹¹

Fonte: Rahman – 2016

Quadro 3: Tamanho aproximado do diâmetro das NpsAu obtidas

SPR (nm)	Diâmetro (nm)
516,09	5 a 10
522,10	15

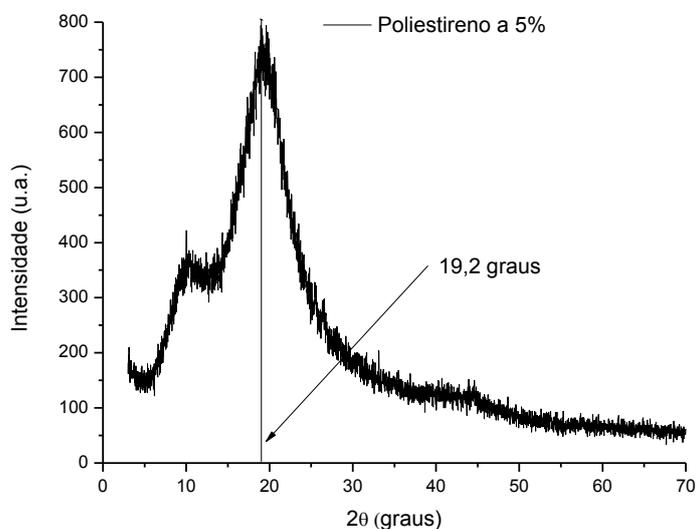
Fonte: Próprio autor

5.3 DIFRATOMETRIA DE RAIOS – X (DRX)

Foram obtidos por difratometria de Raios X, técnica usada para comprovar a presença de nanopartículas de ouro nas espumas de poliestireno, difratogramas de Raios-X para as espumas que são mostrados nas Figuras 17 e 18.

Nas Figuras 17 e 18, estão apresentados os difratogramas de raios x para as espumas de poliestireno puro e dopado com nanopartículas de ouro .

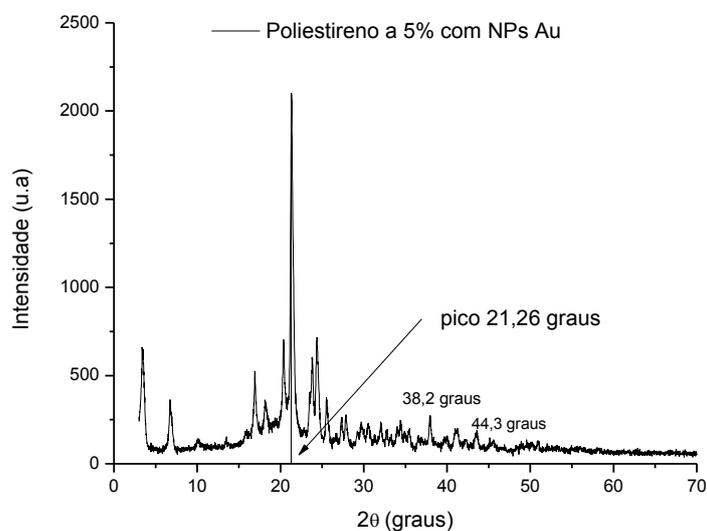
Figura 17: Difratoograma de Raio X para o poliestireno puro sem NPsAu



Fonte: próprio autor

O PS puro, como pode ser observado na Figura 17, não apresenta nenhum pico característico na DRX. Existem apenas dois pequenos halos em torno de 10 e 20° (2θ), característicos da sua natureza amorfa (BOTAN *et al.*, 2015). Mas Segundo Tian et al. (2012), o amplo pico de difração característica do poliestireno aparece em $2\theta = 19,2^\circ$, o que pode ser observado no difratograma da Figura 17. Na Figura 18 o pico de difração aparece deslocado para $21,26^\circ$.

Figura 18: Difratoograma de Raio X para o poliestireno com NPsAu



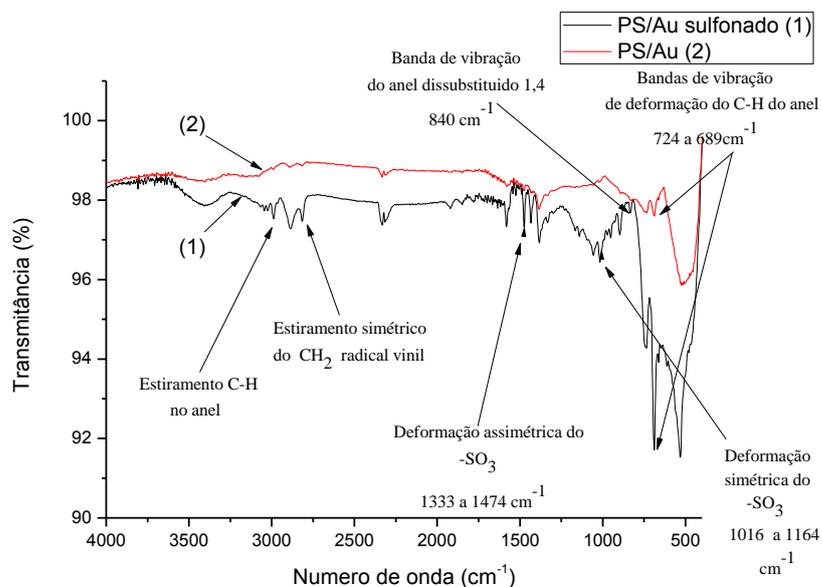
Fonte: próprio autor

As intensidades das difrações de raio-X para as espumas de poliestireno foram registrados de 5 a 70°. Como era esperado o difratograma da amostra de PS puro (Figura 17), por um material amorfo, ou seja, sem organização cristalina a curto e longo alcance, não apresentou algum pico característico, mas apenas dois pequenos halos. No que diz respeito ao das espumas de PS/NPsAu (Figura 18), um pico por volta de aproximadamente 21,26° foi registrado, evidenciando uma mudança na estrutura do polímero que pode ser devido a presença das nanopartículas de ouro. O DRX apresentou pequenos picos de difração característicos correspondentes aos planos (111) e (200) da estrutura Cúbica de Faces Centradas (CFC) do ouro, respectivamente em 38,2° e 44,3°, estando ausentes os picos (220), (311) e (320) da mesma estrutura, conforme observado na figura 16, que são semelhantes aos valores de 2 θ iguais a 64,6°, 77,6° e 81,7°, segundo observado por Parveen (2017).

5.4 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A Figura 19 mostra a espectroscopia do infravermelho com transformada de Fourier para a espuma sem e com sulfonação.

Figura 19: FTIR das amostras a 7% de Poliestireno com AuNPs não sulfonado e sulfonado



Fonte: próprio autor

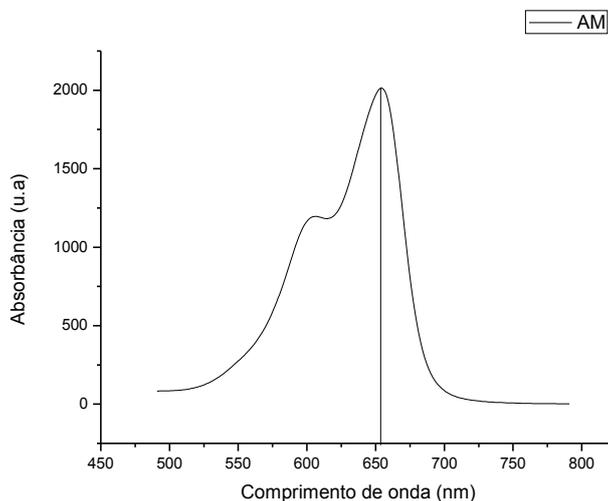
O espectro na região do infravermelho para a amostra de poliestireno NPsAu/sulfonado, Figura 17, apresenta as bandas características das vibrações de estiramento das ligações C-H no anel aromático, que podem ser identificados em 3065, 3045 e 3023 cm^{-1} . As bandas 2989 e 2886 cm^{-1} são típicas do estiramento simétrico do CH_2 , derivado do radical vinil do estireno, assim como sua deformação assimétrica em 1473 e 1434 cm^{-1} . Em 1581, 1524, 1504, 1490 cm^{-1} , verificam-se as banda de vibração do esqueleto aromático. As bandas “dobradas” no plano do anel C-H são observadas em 1056 e 1016 cm^{-1} . Em 897, 733 e 686 cm^{-1} , encontram-se as bandas de vibração de deformação da ligação C-H do anel. Uma banda de vibração em 840 cm^{-1} corresponde ao anel benzênico 1,4 dissubstituído. As bandas de deformação assimétrica do grupo $-\text{SO}_3$ são verificadas em 1474, 1456, 1434, 1382, 1333 cm^{-1} , já as bandas de deformação simétricas do $-\text{SO}_3$ são verificadas em 1016, 1054, 1139 e 1164 cm^{-1} , confirmando assim, a ocorrência do processo de sulfonação da espuma, pois as mesmas não são observadas na amostra não sulfonada (A ELABD; NAPADENSKY, 2004), (RODRIGUES FILHO et al., 2008), (TABEKH, H. *et al.*, 2015), (ANDRADE, 2017), (CASTRO et al., 2017).

5.4 TESTES DE ATIVIDADE CATALÍTICA DAS ESPUMAS COM NPsAu

Realizou-se ensaios em pequena escala para verificar uma possível atividade catalítica das espumas de poliestireno impregnadas com nanopartículas de ouro na descoloração do azul de metileno em presença de peróxido de hidrogênio, e na redução do p-nitrofenol a p-aminofenol com excesso do redutor borohidreto de sódio que torna o meio alcalino, promovendo a desprotonação do p-nitrofenol originando o íon p-nitrofenolato, caracterizado por uma coloração amarela mais intensa que a solução inicial de p-nitrofenol. A descoloração do azul de metileno e a redução do p-nitrofenol foi acompanhada através de espectrofotometria UV-vis, com a observação da diminuição da banda de absorção máxima das entidades envolvidas. Na Figura 20 temos o espectro do azul de metileno e na Figura 21 temos os espectros do p-nitrofenol e do íon p-nitrofenolato, cujos picos máximos servem como referência, pois observando a sua diminuição foi possível avaliar a eficiência do processo de remoção de cor do corante e da redução do composto nitrofenólico. A seguir, temos os espectros na região do visível para azul de metileno (Figura 20) com seu pico característico próximo dos 660 nm e os espectros para o p-nitrofenol e do íon p-nitrofenolato

(Figura 21), com os picos próximos de 315 e 400 nm, respectivamente (AZEVEDO *et al.*, 2017), (OLIVEIRA; MARQUES; BRACKMANN, 2017).

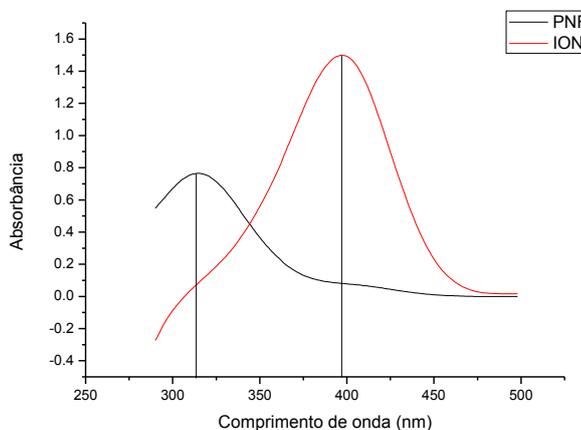
Figura 20: Espectro na região do visível para o azul de metileno



Fonte: próprio autor

A Figura 20 apresenta o pico característico do espectro do azul de metileno, com o seu pico de absorção máximo por volta de 660 nm, correspondente ao corante puro. O acompanhamento da diminuição desse pico durante o processo de oxidação catalítica do corante forneceu a porcentagem de remoção de cor, permitindo assim, evidenciar a eficiência do processo de descoloração (OLIVEIRA; MARQUES; BRACKMANN, 2017).

Figura 21: Espectro do p-nitrofenol e do íon p-nitrofenolato



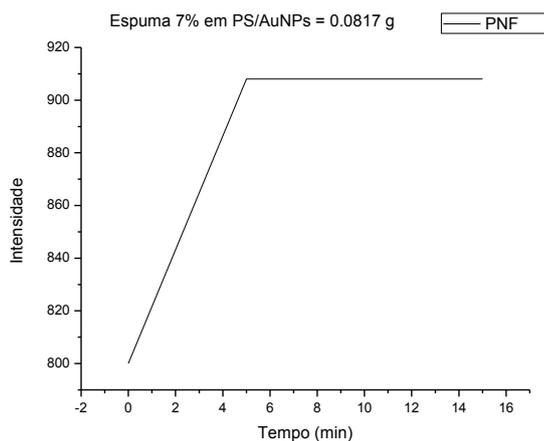
Fonte: próprio autor

Os espectros, na Figura 21 apresentam as alturas máximas dos picos p-nitrofenol e do íon p-nitrofenolato, 315 nm e 400 nm, respectivamente. Foi a observação da redução do pico de absorção máxima do íon, via espectrofotometria, durante um certo intervalo de tempo que forneceu a eficiência da catálise de redução do p-nitrofenol a p-aminofenol através da porcentagem de remoção de cor da solução.

5.5 TESTES DE ADSORÇÃO

Visando avaliar uma possível influência da adsorção causada pela espuma de poliestireno nas soluções de azul de metileno e de p-nitrofenol, antes de ser iniciada qualquer reação, a mesma foi imersa nas soluções do corante, sem o peróxido de hidrogênio, e nas soluções do PNF sem a presença do redutor borohidreto de sódio, por aproximadamente 15 minutos como observado a seguir nas figuras 20 e 21. Verificou-se que apenas com a presença da espuma impregnada com as nanopartículas não houve reação catalítica, mas apenas mudança na intensidade do pico da absorbância máxima, provavelmente ocasionado devido a um processo de adsorção das soluções pela espuma. Como observado nas Figuras 22, na adsorção da espuma na solução de p-nitrofenol.

Figura 22: Teste de adsorção do p-nitrofenol pelas espumas impregnadas com NPsAu

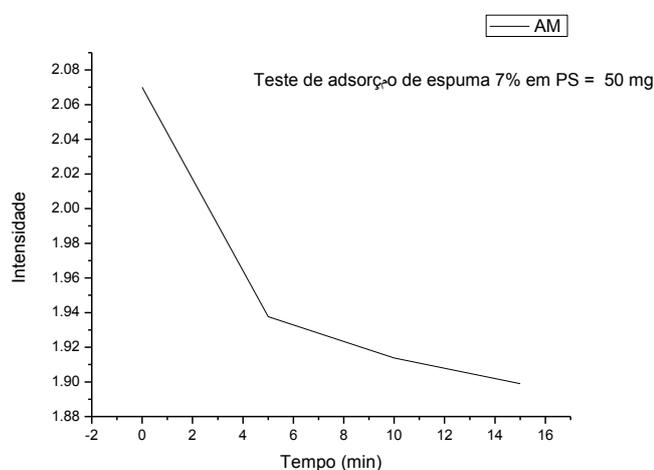


Fonte: próprio autor

Observou-se que na Figura 22, a intensidade da absorbância cresceu e ficou constante a partir dos 5 minutos após a imersão da espuma na solução. Assim, para descartarmos a

influência da adsorção pela espuma na catálise de redução do p-nitrofenol, foi feita a sua imersão nas soluções contendo o nitrocomposto por cerca de 15 minutos antes de começar o processo de redução catalítica. A adsorção causada pela espuma modifica a altura do pico da absorção máxima do corante, essa interferência pode promover erros experimentais e do cálculo da porcentagem de remoção de cor que foi utilizado no presente trabalho para avaliar a eficiência da catálise na redução do composto nitrofenólico em estudo. Na Figura 23, temos a avaliação do teste de adsorção da espuma na solução do corante azul de metileno.

Figura 23: Teste de adsorção do azul de metileno pelas espumas impregnadas com NPs Au



Fonte: próprio autor

Observou-se que na Figura 23, que a intensidade da absorbância continuou diminuindo durante os 15 minutos do teste. Assim, para descartarmos a influência da adsorção pela espuma na catálise de descoloração do azul de metileno, foi feita a sua imersão nas soluções contendo o corante por cerca de 20 minutos, e só após se iniciou o processo de oxidação catalítica do corante, descartando ao máximo os erros na avaliação na diminuição do pico de absorbância máxima do corantes, cujo os valores são utilizados no cálculo da porcentagem de remoção do cor.

No processo de oxidação catalítica das soluções das soluções de azul de metileno houve a variação de alguns parâmetros, tanto na espuma quanto no peróxido de hidrogênio para que fossem observadas as influências dessas alterações na atividade do processo de catálise de forma positiva ou negativa. Assim, foram realizados testes catalíticos com o corante para que tais mudanças de parâmetros pudessem ser avaliadas.

5.6 TESTES CATALÍTICOS COM O AZUL DE METILENO

Durante o processo de catálise do azul de metileno houve a variação no diâmetro médio das nanopartículas de ouro, na porosidade da espuma, na concentração do peróxido de hidrogênio e na presença do catalisador, visando observar a influência das alterações desses parâmetros na velocidade da reação, através do monitoramento da banda de absorção máxima do corante com o uso da espectrofotometria na região do visível, tendo seus resultados mostrados a seguir nas Figuras 24, 25, 26 e 27, nas quais estão apresentados os espectros do azul de metileno com peróxido de hidrogênio de 3% a 30%, na presença ou na ausência de catalisador em condições diversas e bem definidas, com intervalos de tempo que vão de 8 a 60 minutos.

5.6.1 Descoloração do azul de metileno avaliando a influência do diâmetro médio das nanopartículas de ouro na cinética da reação

No ensaio, utilizou-se espumas com a mesma porcentagem em poliestireno, diferindo apenas no diâmetro das NPsAu devido ao tipo de redutor usado em sua síntese, conforme as especificações do Quadro 4 apresentado abaixo. O diâmetro é relacionado com o pico dos espectros das soluções de ouro reduzidas com borohidreto de sódio e com hidrazina, como mostrado anteriormente nas Figuras 15 e 16.

Quadro 4: Indica a espuma usada (Tabela 3), sua massa, o redutor, a relação molar ouro/poliestireno na espuma e a relações molares entre as nanopartículas, o corante e o peróxido de hidrogênio nos sistemas denominados solução 1 e solução 2.

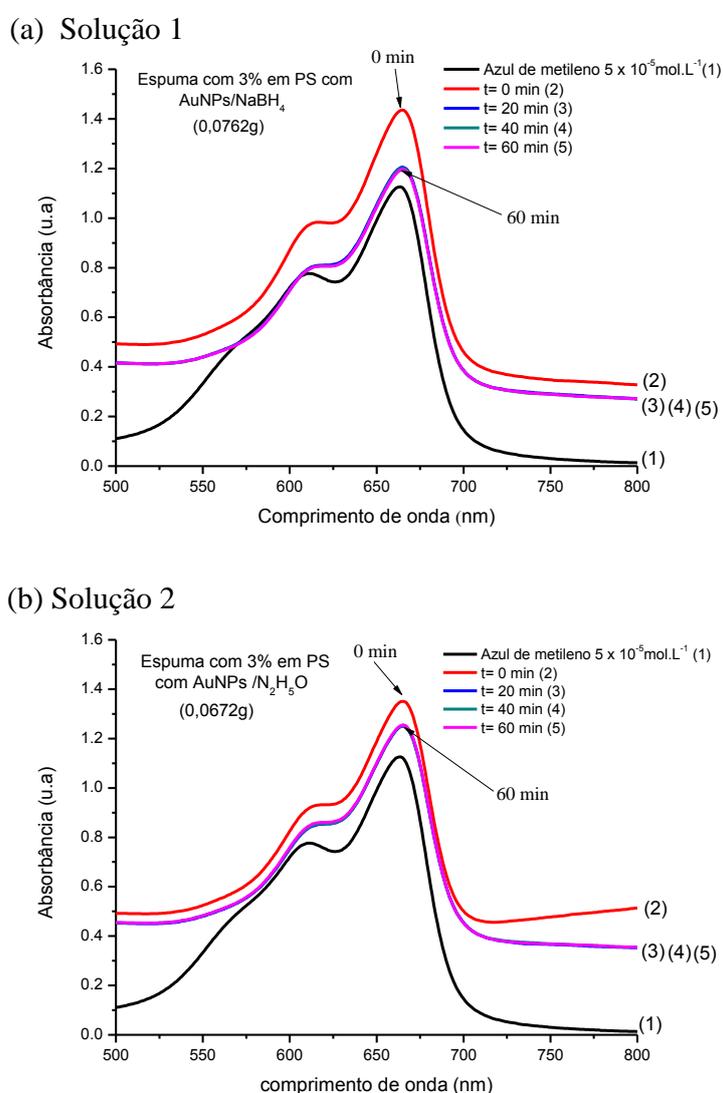
Solução	Espumas	Espumas (g)	PS (%)	Redutor NPs	Relação Au/PS (mols)	Relação Molar NPsAu:AM:H ₂ O ₂ (mols)
1	1	0,0762	3	NaBH ₄	0,0031	1,19 : 10:199200
2	2	0,0672	3	N ₂ H ₅ OH	0,0031	1,05 : 10:199200

Fonte: próprio autor

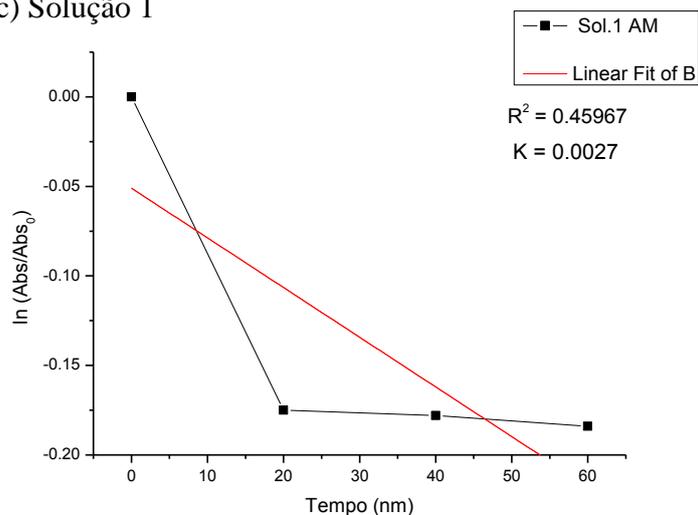
O Quadro 4 traz diversos dados, entre eles o excesso de peróxido de hidrogênio para que a catálise se comportasse como sendo de pseudo-primeira ordem, que são levados em consideração na interpretação do processo de catálise mostrado na Figura 24.

A Figura 24 mostra os espectros da descoloração do azul de metileno (a) e (b) e a cinética do processo (c) e (d) ocorrido nas soluções de azul de metileno identificadas por 1 e 2, ambas nas mesmas condições experimentais, durante um intervalo de tempo de 60 minutos. Possibilitando assim, a avaliação do processo de degradação do corante levando em consideração a influência da atividade catalítica causada pela diferença no diâmetro médio das nanopartículas de ouro.

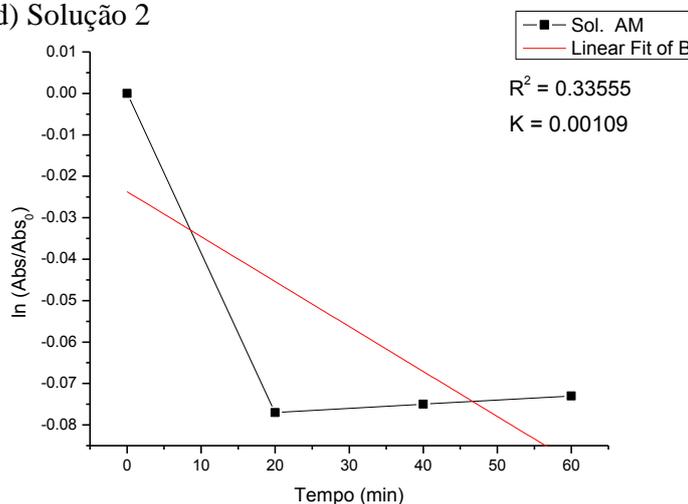
Figura 24: Espectros das catálises na região visível e a cinética das reações de descoloração do AM na presença do catalisador.



(c) Solução 1



(d) Solução 2



Fonte: próprio autor

Ao se observar os resultados mostrados na Figura 24 ficou evidente a interferência do diâmetro das NPsAu no processo de descoloração, conforme o esperado. A solução 1 foi catalisada por NPsAu que foram reduzidas por borohidreto de sódio, enquanto a solução 2 foi catalisada por NPsAu reduzidas por hidrazina, conforme mencionado anteriormente, as nanopartículas reduzidas por borohidreto de sódio apresentaram um pico SPR em 516 nm contra os 522 nm das nanopartículas de ouro reduzidas por hidrazina, segundo Guo *et al* (2010), o aumento na intensidade do pico evidencia o crescimento do diâmetro das nanopartículas. Assim, fica evidente que as nanopartículas de ouro contidas na espuma empregada na descoloração da solução 1 apresentaram menor diâmetro, com isso, possuem maior atividade catalítica.

Os gráficos (c) e (d) de $\ln(Abs/Abs_0)$ versus tempo não apresentaram boa correlação linear na presença do catalisador NPsAu /PS (Figura 24), obtendo-se uma constante de velocidade (k) de $0,0027e$ $R^2 = 0,45967$ para o gráfico (c) da solução 1 e constante de velocidade $0,00109$ e $R^2 = 0,3355$ para o gráfico (d) da solução 2. Portanto, quanto maior a constante cinética do processo, maior a sua velocidade. Mesmo com os ajustes (R^2) baixos para as curvas (c) e (d), eles foram melhores para a cinética de pseudo-primeira ordem do que para pseudo-segunda ordem.

A eficiência da catálise foi verificada através da remoção de cor do corante mostrado no Quadro 5.

Quadro 5: Porcentagem de remoção de cor nos intervalos de tempo analisados para as soluções 1 e 2

Azul de metileno	20 minutos	40 minutos	60 minutos
Solução 1	16,07%	16,25%	16,8%
Solução 2	7,87%	7.87%	7.87%

Fonte: Próprio autor

As diferenças nas porcentagens de degradação apresentadas no Quadro 5, ocorreu devido a diferença no tamanho médio das nanopartículas e/ou a quantidade de catalisador nas espumas de poliestireno, pois quanto menor o diâmetro da nanopartícula ou maior a quantidade destas NPs na espuma, maior será a eficiência da catálise. Assim, o resultado obtido na catálise da solução 1, com menor diâmetro de partícula de catalisador, está de acordo com o esperado experimentalmente, pois quanto menor o diâmetro da nanopartícula maior a sua atividade catalítica.

5.6.2 Descoloração do azul de metileno avaliando a influência da porosidade da espuma

Nessa catálise foram utilizadas espumas com a diferença na porcentagem de poliestireno, ou seja, distinção na densidade e porosidade para que área superficial fosse avaliada no processo catalítico. As especificações das espumas, relações molares entre os reagentes e as soluções comparadas estão apresentadas no Quadro 6.

Quadro 6: Indica a espuma usada (Tabela 3), sua massa, o redutor, a relação molar ouro/poliestireno na espuma e as relações molares entre as nanopartículas, o corante e o peróxido de hidrogênio nos sistemas denominados solução 1 e solução 3.

Solução	Espumas	Espumas (g)	PS (%)	Redutor NPs	Relação Au/PS (mols)	Relação Molar NPsAu:AM:H ₂ O ₂ (mols)
1	1	0,0762	3	NaBH ₄	0,0031	1,19 : 10:199200
3	3	0,1113	5	NaBH ₄	0,0018	1,01 : 10:199200

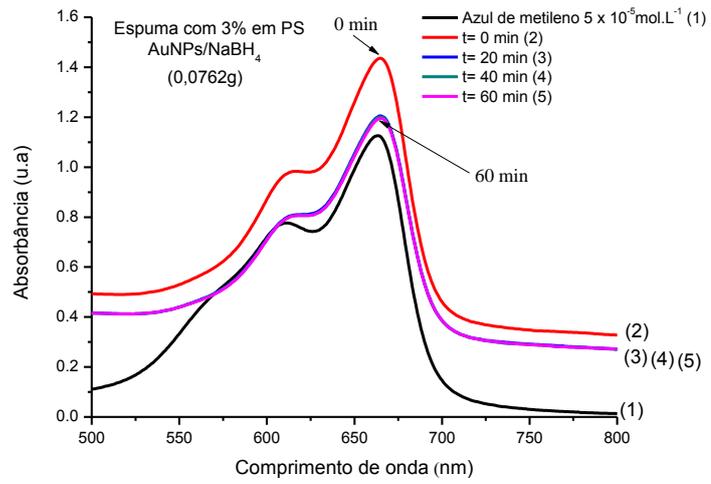
Fonte: Próprio autor

O quadro 6 apresenta valores de massas bem distintos entre as espumas 1 e 3, mas com a quantidade em mols de ouro bem próxima, para com isso, não haja influência significativa por parte do número de NPsAu presentes, mas apenas a influência da porosidade, ou seja, da área superficial da espuma utilizada no processo.

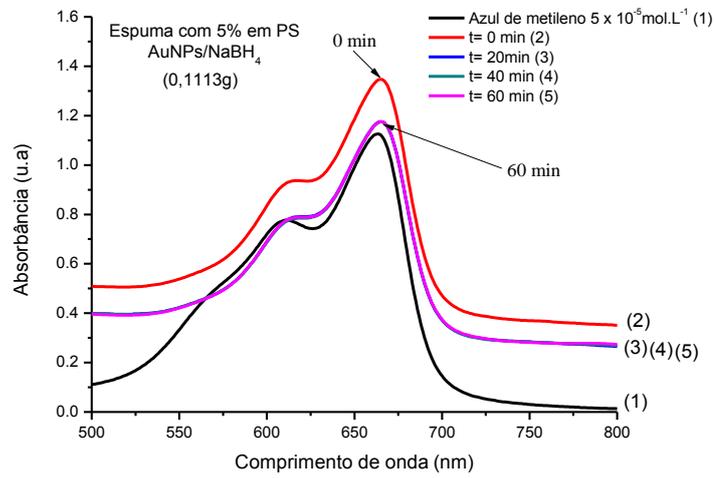
A Figura 25 mostra os espectros da descoloração do azul de metileno (a) e (b) e a cinética do processo (c) e (d) ocorrido nas soluções de azul de metileno identificadas por 1 e 3, respectivamente, ambas nas mesmas condições experimentais, durante um intervalo de tempo de 60 minutos. Possibilitando assim a avaliação do processo de descoloração do corante levando em consideração a influência da atividade catalítica causada pela diferença na porosidade da espuma. Na Figura 25 espectro (a) correspondente a solução 1 enquanto o (b) corresponde a solução 3, na cinética os gráficos (c) e (d) são respectivamente das soluções de azul de metileno 1 e 3.

Figura 25: Espectros das catálises na região visível e a cinética das reações de descoloração do AM na presença do catalisador

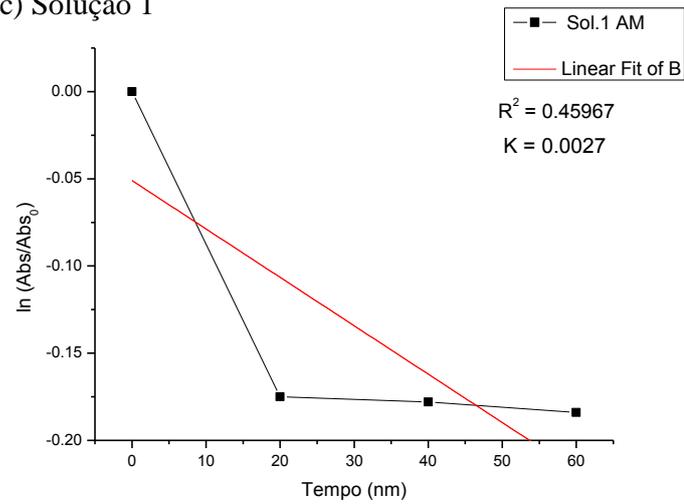
(a) Solução 1

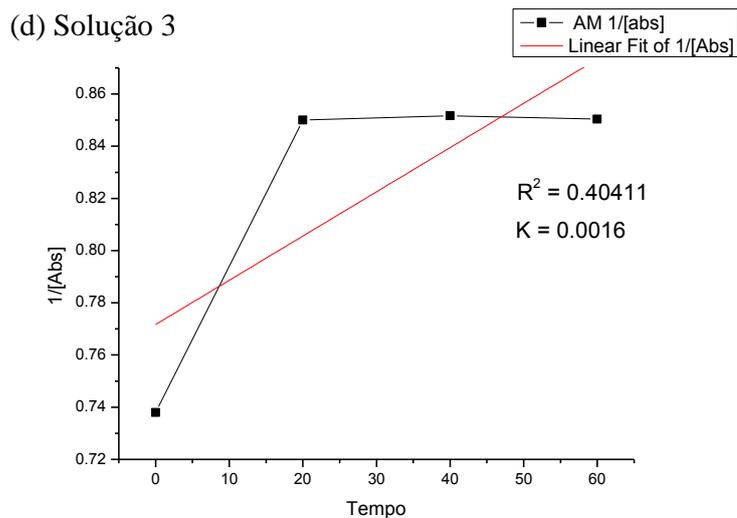


(b) Solução 3



(c) Solução 1





Fonte: próprio autor

Ao se observar os resultados mostrados pela Figura 25, fica evidente a influência da porosidade, ou seja, a área superficial da espuma no processo de descoloração do azul de metileno. Conforme relatado por AUBERT *et al* (1985), quanto menor a concentração de poliestireno na espuma maior a sua porosidade. Assim, a com maior área superficial é a espuma a 3% em PS utilizada na catálise da solução 1, contra uma espuma 5% em PS na solução 3.

Os gráficos (c) e (d) de $\ln(Abs/Abs_0)$ versus tempo não apresentaram boa correlação linear na presença do catalisador NPsAu/PS (Figura 25), obtendo-se uma constante de velocidade (k) de $0,0027e$ $R^2 = 0,45967$ para o gráfico (c) da solução 1 e constante de velocidade $0,0016$ e $R^2 = 0,40411$ para o gráfico (d) da solução 3. A solução 3 apresentou um ajuste de R^2 melhor para uma cinética de pseudo-segunda ordem enquanto a solução 1 o ajuste mais favorável foi para pseudo-primeira ordem.

O resultado do processo catalítico ficou dentro do esperado. A solução 1 catalisada com uma espuma a 3% em PS apresentou uma constante cinética maior que a constante da solução 3, com $2,7 \times 10^{-3}$ contra $2,03 \times 10^{-3}$, respectivamente. O resultado comprova que quanto maior a porosidade da espuma, maior área superficial, maior a atividade catalítica do processo, que pode ser verificado com a porcentagem de descoloração das soluções mostradas no Quadro 7.

Quadro 7: Porcentagem de remoção de cor nos intervalos de tempo analisados para as soluções 1 e 3

Azul de metileno	20 minutos	40 minutos	60 minutos
Solução 1	16,07%	16,25%	16,8%
Solução 3	12,88%	12,88%	12,88%

Fonte: Próprio autor

Observou-se no Quadro 7 que a catálise ocorrida na solução 1, com uma espuma a 3% em PS, comparada com a ocorrida na solução 3, com espuma a 5% do mesmo polímero, portanto mais densa e menos porosa, foi mais efetiva devido a maior área superficial da espuma menos concentrada. Assim, evidenciou-se que o aumento da porosidade da espuma, contribuiu sensivelmente para melhorar o rendimento na atividade catalítica do processo verificada através da maior porcentagem de remoção de cor.

5.6.3 Descoloração do azul de metileno avaliando a influência da concentração do peróxido de hidrogênio na cinética da reação

A eficiência do processo de remoção de cor depende da concentração do peróxido de hidrogênio no meio reacional devido a maior quantidade de radicais hidroxilas oriundos do peróxido, ocorrendo aumento na capacidade de descoloração com o aumento da concentração de peróxido de hidrogênio até um limite, em seguida decrescendo devido ao surgimento de excesso de radicais hidroxilas $\cdot\text{OH}$ que vão reagir com o as moléculas de H_2O_2 produzindo radicais $\cdot\text{HO}_2$ que são menos eficientes (PAULINO e SALGADO, 2013). As especificações das espumas, relações molares entre os reagentes e as soluções comparadas estão apresentadas no Quadro 8.

Quadro 8: Indica a espuma usada (Tabela 3), sua massa, o redutor, a relação molar ouro/poliestireno na espuma e a relações molares entre as nanopartículas, o corante e o peróxido de hidrogênio nos sistemas denominados solução 4 e solução 5.

Solução	Espumas	Espumas (g)	PS (%)	Redutor do ouro	Relação Au/PS (mols)	Relação Molar NPsAu:AM:H ₂ O ₂ (mols)
4	4	0,1243	5	N ₂ H ₅ OH	0,0018	1,135 : 10:199200
5	5	0,0434	5	NaBH ₄	0,0018	0,396 : 10:19588

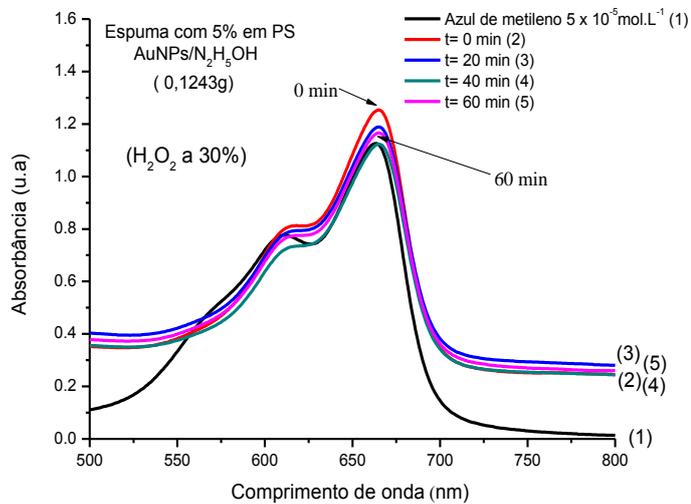
Fonte: Próprio autor

O quadro 8 apresenta espumas com massas bem distintas, o que resulta em uma diferença na quantidade de matéria de ouro bem acentuada que pode contribuir na atividade catalítica do processo. No quadro é possível observar que uma das soluções catalisadas apresenta uma quantidade em mols de peróxido de hidrogênio bem superior a da outra solução com a finalidade de gerar mais radicais hidroxilas que influem positivamente na cinética da reação.

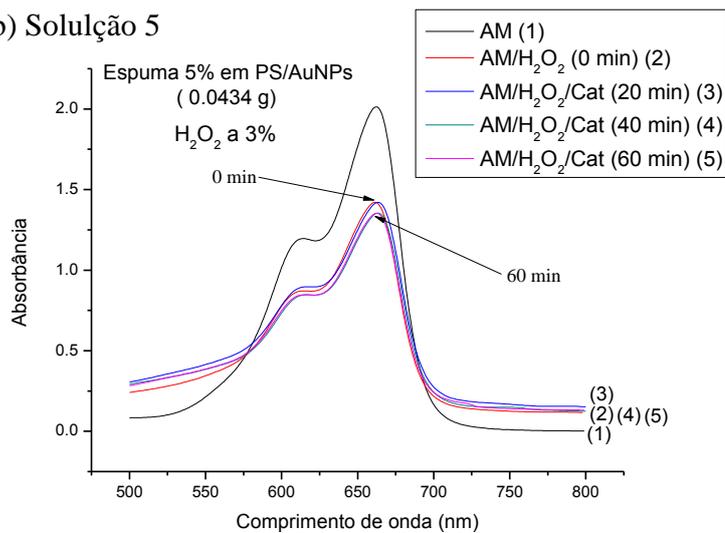
A Figura 26 mostra os espectros da descoloração do azul de metileno (a) e (b) e a cinética do processo (c) e (d) ocorrido nas soluções de azul de metileno identificadas por 4 e 5, ambas nas mesmas condições experimentais, durante um intervalo de tempo de 60 minutos. Possibilitando assim, a avaliação do processo de descoloração do corante levando em consideração a influência da atividade catalítica causada pela diferença na concentração de peróxido de hidrogênio, sendo a 30% na solução 4 e a 3% na solução 5. Na Figura 26 o espectro (a) é correspondente a solução 4 enquanto o (b) corresponde a solução 5, na cinética os gráficos (c) e (d) são respectivamente das soluções de azul de metileno 4 e 5.

Figura 26: Espectros das catálises na região visível e a cinética das reações de descoloração do AM na presença do catalisador

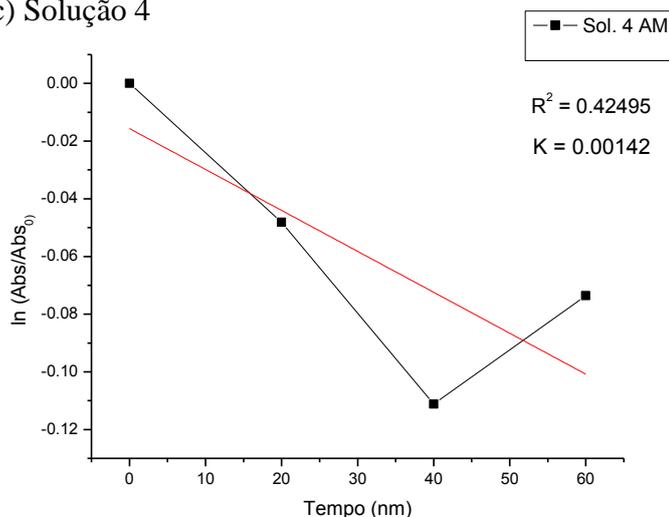
(a) Solução 4



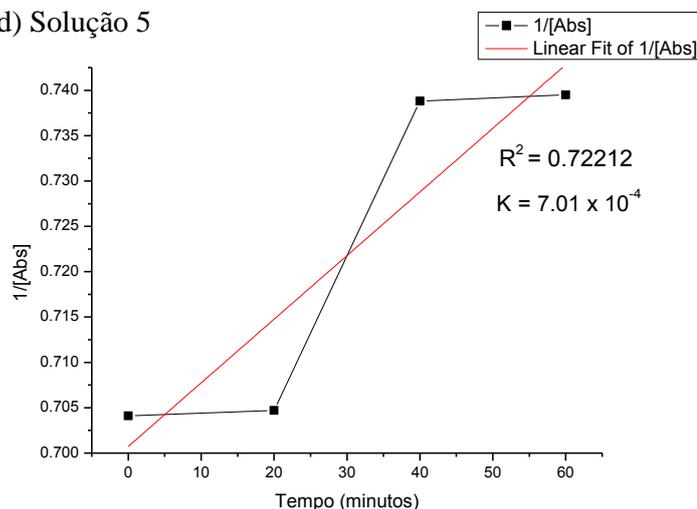
(b) Solução 5



(c) Solução 4



(d) Solução 5



Fonte: próprio autor

Analisando os espectros (a) e (b) na Figura 26, é perceptível a maior queda do pico característico do azul de metileno no espectro (a) da solução 4 do que no (b) da solução 5. Observou-se que na solução 4, devido a maior quantidade de radicais hidroxilas presentes no meio reacional, proporcionou uma atividade catalítica mais acentuada.

Verificou-se tal atividade através dos gráficos (c) e (d) de $\ln(Abs/Abs_0)$ versus tempo que não apresentaram boa correlação linear na presença do catalisador NPsAu/PS (Figura 26), obtendo-se uma constante de velocidade (k) de 0,00142 e $R^2 = 0,42495$ para o gráfico (c) da solução 4 e constante de velocidade $7,01 \times 10^{-4}$ e $R^2 = 0,72212$ para o gráfico (d) da solução 5. A solução 5 apresentou um ajuste de R^2 melhor para uma cinética de pseudo-segunda

ordem, provavelmente por o peróxido de hidrogênio usado na cinética estava diluído, enquanto a solução 4 o ajuste mais favorável foi para pseudo-primeira ordem.

Assim, constatou-se que quanto maior a constante cinética, maior a velocidade da reação de descoloração, o que comprova a influência positiva da concentração do peróxido na cinética da catálise de remoção de cor do corante, que fica evidente com a observação das porcentagens de descoloração apresentadas nos resultados do Quadro 9.

Quadro 9: Porcentagem de remoção de cor nos intervalos de tempo analisados para as soluções 4 e 5

Azul de metileno	20 minutos	40 minutos	60 minutos
Solução 4	6,19%	11,5%	7,5%
Solução 5	0,58%	5,03%	4,93%

Fonte: Próprio autor

Observando-se a banda de absorção referente ao azul de metileno, constata-se uma pequena diminuição nos primeiros 20 minutos da reação de descoloração, e a maior a partir dos 40 minutos de catálise. A maior descoloração ocorreu na solução 4, por motivos que vão desde uma maior massa de catalisador a uma maior concentração de peróxido de hidrogênio. Ao final dos 60 minutos, as soluções 4 e 5 apresentaram uma retração na porcentagem de degradação, conforme observado no Quadro 9, muito provavelmente devido ao excesso dos radicais hidroperoxila ($\cdot\text{HO}_2$) que são menos eficientes nesse processo de descoloração quando comparados com os radicais hidroxilas ($\cdot\text{OH}$) (PAULINO e SALGADO, 2013).

5.6.4 Descoloração do azul de metileno avaliando a influência da presença do catalisador na cinética da reação

Para essa comparação um dos ensaios contou com a presença do catalisador, espumas com NPsAu, e o outro com uma espuma de poliestireno puro, sem nanopartículas do catalisador. As especificações das espumas, relações molares entre os reagentes e as soluções comparadas estão apresentadas no Quadro 10.

Quadro 10: Indica a espuma usada (Tabela 3), sua massa, o redutor, a relação molar ouro/poliestireno na espuma e as relações molares entre as nanopartículas, o corante e o peróxido de hidrogênio nos sistemas denominados solução 6 e solução 7.

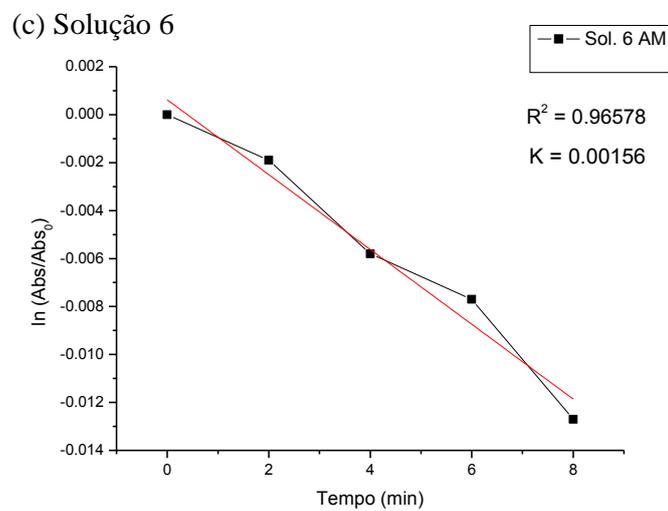
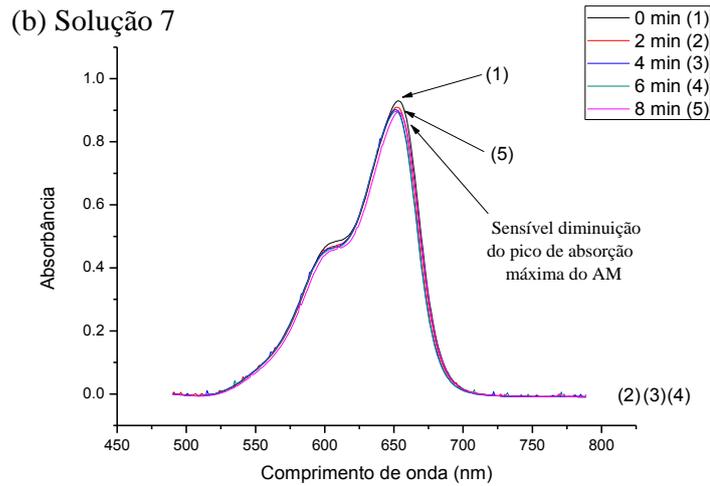
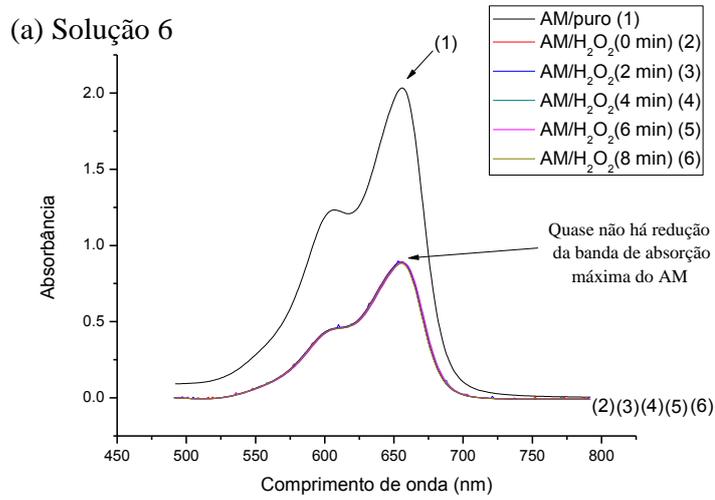
Solução	Espumas	Espumas (g)	PS (%)	Redutor do ouro	Relação Au/PS (mols)	Relação Molar NPsAu:AM:H ₂ O ₂ (mols)
6	6	-	3	-	-	- : 10: 19588
7	7	0,1611	7	NaBH ₄	0,0066	5,39 : 10:19588

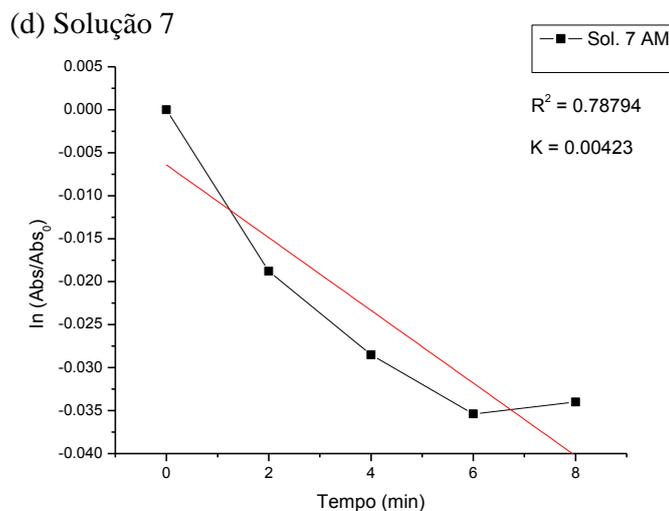
Fonte: Próprio autor

O quadro 10 apresentou apenas uma espuma contendo NPsAu, com isso, é esperado que esse sistema tenha atividade catalítica diferenciada no intervalo de tempo avaliado. O sistema com a espuma pura, solução 6, deve apresentar alguma atividade devido a presença do peróxido de hidrogênio que por si só degrada o azul de metileno, mas com menor intensidade em relação a solução 7 com a presença de catalisador. Essas observações podem ser verificadas na Figura 27.

A Figura 27, apresenta os espectros (a) e (b), respectivamente das soluções 6 e 7, sendo a solução 6 como prova em branco, ou seja, sem o catalisador, como também mostra os gráficos (c) e (d), respectivamente das soluções 6 e 7, referentes a cinética da reação. Ambas as soluções estão nas mesmas condições experimentais, durante um intervalo de tempo de 8 minutos, para que apenas a influência da presença ou ausência do catalisador seja devidamente avaliada, pois os demais parâmetros foram mantidos constantes nos sistemas analisados.

Figura 27: Espectros das catálises na região visível e a cinética das reações de descoloração do AM na presença e na ausência do catalisador





Fonte: próprio autor

Na Figura 27, observou-se os espectros (a) e (b), ficou evidente uma pequena redução do pico de absorção característico do AM no espectro da solução 7, solução catalisada, comparado a uma redução muito sensível no espectro da prova em branco, solução 6, o que mostra a atuação do peróxido de hidrogênio na descoloração do corante sem a presença do catalisador. Na solução catalisada, a redução dessa banda de absorção é maior o que mostra a importância do catalisador no processo.

A atividade catalítica do processo pode ser verificada consultado os gráficos (c) e (d) de $\ln (Abs/Abs_0)$ versus tempo que apresentou boa correlação linear para a solução 6 e uma razoável correlação para a solução 7 (Figura 27), obtendo-se uma constante de velocidade (k) de 0,00156 e $R^2 = 0,96578$ para o gráfico (c) da solução 6 e constante de velocidade 0,00423 e $R^2 = 0,78794$ para o gráfico (d) da solução 7. Os ajustes (R^2) para as curvas (c) e (d) foram melhores para a cinética de pseudo-primeira ordem do que para pseudo-segunda ordem.

Observando-se os valores das constantes cinéticas ficou evidente que a catálise da solução 7, com maior valor, foi um pouco mais efetiva devido a presença do catalisador. Na solução 6, apenas o peróxido de hidrogênio atuou na remoção de cor do azul de metileno.

No Quadro 11 estão apresentadas as porcentagens de remoção de cor do azul de metileno para a prova em branco (solução 6) e para a solução catalisada (solução 7).

Quadro 11: Porcentagem de remoção de cor nos intervalos de tempo analisados para as soluções 6 e 7

Azul de metileno	8 minutos
Solução 6 (branco)	1,16%
Solução 7	3,25%

Fonte: Próprio autor

Nas soluções 6 e 7, foi feito o teste da influência do catalisador, como observado na Quadro 11. A solução 6, sem catalisador, foi utilizada como prova em branco, tendo uma menor porcentagem de descoloração, pois apenas o peróxido de hidrogênio atuou no processo. Já na solução 7 que foi catalisada a descoloração do corante foi maior no mesmo intervalo de tempo, comprovando a atuação do catalisador para melhorar a cinética do processo.

Todos os resultados obtidos para a remoção de cor do azul de metileno, quando comparado com o trabalho realizado por Oliveira et al, (2017), foram discretos, pois no artigo de referência foi feito uma fotocátalide (fotoFenton) com catalisadores de óxido de zinco tendo um rendimento de descoloração próximo dos 99%, enquanto no presente trabalho, avaliou-se apenas a atividade catalítica das nanopartículas de ouro, para isso, não houve uso da luz para promover os efeitos da Ressonância Plasmônica de Superfície (SPR) das nanopartículas de ouro que poderiam interferir positivamente na catálise. Assim, fica como uma proposta para trabalhos seguintes a catálise de descoloração de corantes com de nanopartículas de ouro suportadas em poliestireno, fazendo o uso de irradiação UV-B (280 a 320 nm), UV-A (320 a 400 nm) e Vis (400 a 800 nm), passando a ser chamado de sistema foto-Fenton.

5.7 TESTES CATALÍTICOS PARA A REDUÇÃO DO P-NITROFENOL

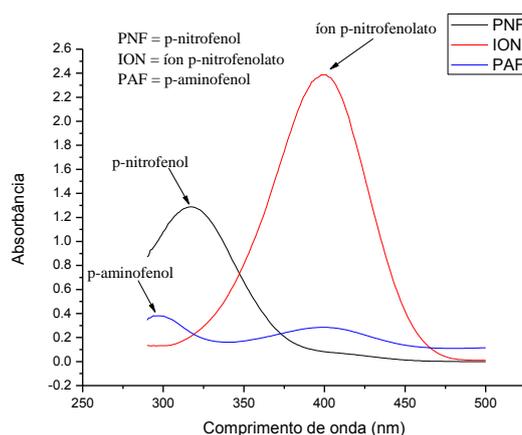
A redução de p-nitrofenol em água por NaBH_4 catalisada por NPsAu é facilmente monitorada por espectroscopia UV-vis e a diminuição da forte absorção do íon p-nitrofenolato a 400 nm é tratada em termos de uma reação de 1ª ordem na presença de excesso de borohidreto de sódio (ZHAO *et al.*, 2015). Embora este modelo de reação catalisada por nanopartículas metálicas seja muito bem entendido, ele representa uma necessidade para o meio ambiente, uma vez que o p-nitrofenol é um poluente frequentemente

presente nos efluentes aquosos, e o seu produto reduzido. O p-aminofenol é um precursor orgânico muito usado em diversas reações orgânicas (AZEVEDO *et al.*, 2017).

As catálises ocorreram na presença de excesso do redutor borohidreto de sódio com a finalidade de promover uma cinética de primeira ordem. Obedeceram a uma razão molar Au/PNF/NaBH₄, que se mostrou diferente dos valores 1:12,3:194, recomendada por Santos (2017), devido as diferenças nas concentrações de ácido cloroáurico tri-hidratado, usado na síntese das NPs, do p-nitrofenol e do redutor borohidreto de sódio.

Antes da adição do borohidreto de sódio, pode ser visto no espectro UV-Vis uma banda concentrada a 317 nm associada às transições eletrônicas do anel do p-nitrofenol. Após a adição do borohidreto de sódio, esta banda se desloca para 400 nm devido a formação do íon p-nitrofenolato. Essa banda foi usada para monitorar a redução do p-nitrofenol a p-aminofenol (AZEVEDO *et al.*, 2017). Conforme apresentado nos espectros da Figura 28.

Figura 28: Espectros do p-nitrofenol, íon p-nitrofenolato e p-aminofenol



Fonte: Próprio autor

Durante o processo de redução do p-nitrofenol houve variação no diâmetro médio das NPsAu, da massa do catalisador, da sulfonação e da porosidade da espuma, visando observar a influência das alterações desses parâmetros na velocidade da reação, através do monitoramento da banda de absorção máxima do íon p-nitrofenolato, com o uso da espectrofotometria na região do visível.

5.7.1 Redução do p-nitrofenol a p-aminofenol avaliando a influência da presença do catalisador na cinética da reação

O Quadro 16 mostra as especificações das espumas (Tabela 4) utilizadas nas catalises das soluções enumeradas como 8 e 9, com a finalidade de avaliar a importância da presença do catalisador no processo de redução do p-nitrofenol a p-aminofenol.

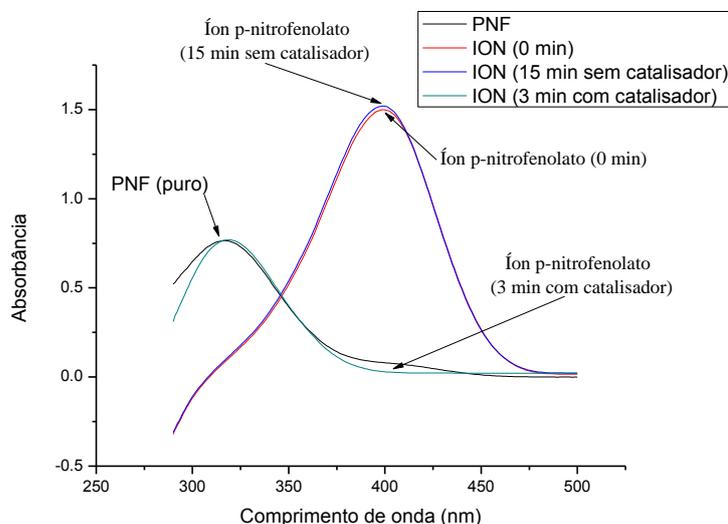
Quadro 12: Especificações das espumas na catálise das soluções 8 e 9

Solução	Espuma	massa da espuma (g)	PS (%)	Funcionalização da espuma	Redutor NPsAu
8	8	0,0538	7	sulfonada	NaBH
9	9	0,0365	7	-	-

Fonte: Próprio autor

A Figura 29 apresenta os espectros aferidos para as soluções 8 e 9, catalisada e prova em branco, respectivamente, mostrando a importância do catalisador na cinética do processo, pois sem a presença do mesmo a redução do p-nitrofenol não deve ocorrer.

Figura 29: Espectro para as soluções 8 e 9 na região visível do p-nitrofenol sofrendo redução a p-aminofenol na presença do catalisador e na ausência como prova em branco da catálise



Fonte: próprio autor

Na Figura 29, fica bem claro a importância do catalisador NPsAu no processo de redução do p-nitrofenol a p-aminofenol. Na reação sem catalisador (solução 9) não se verifica redução da banda de absorção, mesmo após 15 minutos de reação, enquanto na reação catalisada (solução 8), em apenas 3 minutos, temos uma intensa redução da banda de

absorção do íon. Verificou-se então que na solução catalisada houve redução do PNF a PAF, constatado pela diminuição do pico de absorção máxima do íon p-nitrofenolato e a completa descoloração da solução, já na prova em branco, solução 9, não se verificou diminuição da banda de absorção, evidenciando assim, a existência de atividade catalítica das nanopartículas de ouro contidas na espuma utilizada na redução da solução 8.

O resultado do espectro serve como prova, pois mostra a atividade do catalisador no processo. Quando a reação foi catalisada, observou-se a diminuição da altura máxima do pico típico do íon p-nitrofenolato. O mesmo não se verificou no sistema sem a presença de catalisador. Pode-se comprovar a importância do catalisador no processo observando a porcentagem de remoção de cor do íon p-nitrofenolato apresentada no Quadro 13, evidenciando a eficiência do processo com a presença do catalisador.

Quadro 13: Porcentagem de remoção de cor que evidencia a eficiência do processo.

PNF	15 minutos
Solução 8	98,4%
Solução 9 (Branco)	0%

Fonte: Próprio autor

Como forma de atestar a eficiência das NPsAu como catalisador, comparou-se a redução nas soluções 8 e 9, com e sem catalisador respectivamente, através da remoção de cor do sistema como mostrado no quadro 13. A descoloração da solução catalisada chegou próxima dos 100%, evidência de que o catalisador é de total importância na cinética da reação.

5.7.2 Redução do p-aminofenol a p-aminofenol avaliando a influência do diâmetro médio das nanopartículas de ouro na cinética da reação

Na análise, utilizou-se espumas com a mesma porcentagem de poliestireno, diferindo apenas no diâmetro das NPsAu que foi resultante do tipo de redutor usado na síntese dessas nanopartículas, observado através do pico dos espectros das soluções de ouro reduzidas com borohidreto de sódio e com hidrazina. O Quadro 14 apresenta as especificações das espumas e as relações molares entre os reagentes utilizados nas catálises das soluções 10 e 11, visando a observação da influência do diâmetro das NPsAu na reação de redução.

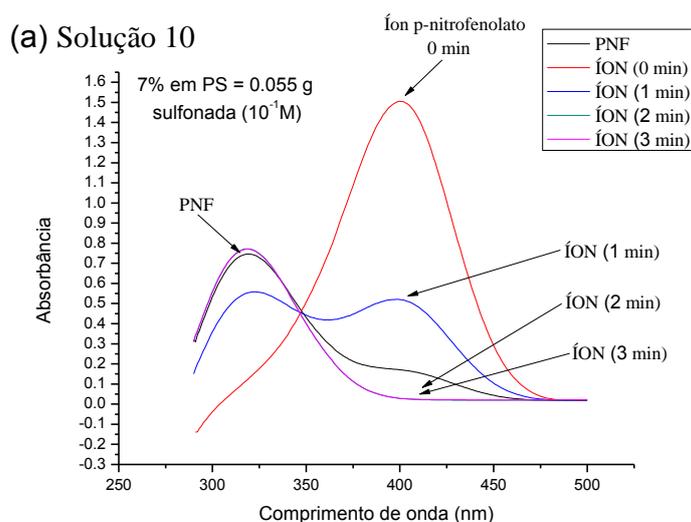
Quadro 14: Relações molares entre os participantes das catálises das soluções 10 e 11

Solução	Espuma	Massas das espumas (g)	PS (%)	Redutor NPsAu	Relação Au/PS	Relação Molar Au:PNF:NaBH ₄
10	10	0,0550	7	NaBH ₄	0,0066	1,84:2:78,6
11	11	0,0996	7	N ₂ H ₅ OH	0,0066	3,33:2:396

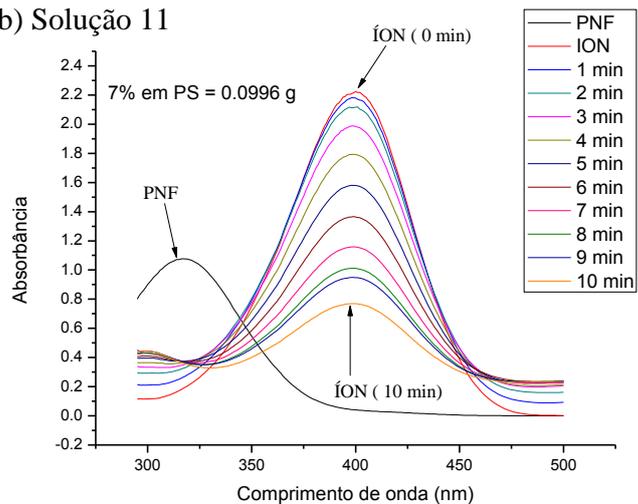
Fonte: Próprio autor

Observa-se no Quadro 14 espumas com a mesma porcentagem em massa de poliestireno, mas com diferenças em suas massas, o que provoca distinção na quantidade de molar de NPsAu nas mesmas, podendo influenciar positivamente na catálise da solução que contiver maior quantidade de ouro. A concentração de NaBH₄ foi mantida muito alta comparada ao p-nitrofenol, para que a reação siga uma cinética de pseudo-primeira ordem. O Quadro 14 traz dados das espumas com NPsAu reduzidas com borohidreto de sódio e hidrazina, essa mudança de redutor ocasiona diferença no diâmetro das NPs, como observado nos espectros das Figuras 15 e 16, que mostram o deslocamento do pico da banda de SPR (Ressonância Plasmônica de Superfície), permitindo evidenciar que as NPs reduzidas como NaBH₄ apresentam o menor diâmetro, com isso, podem influenciar positivamente na cinética do processo de catálise, como pode ser observado na Figura 30.

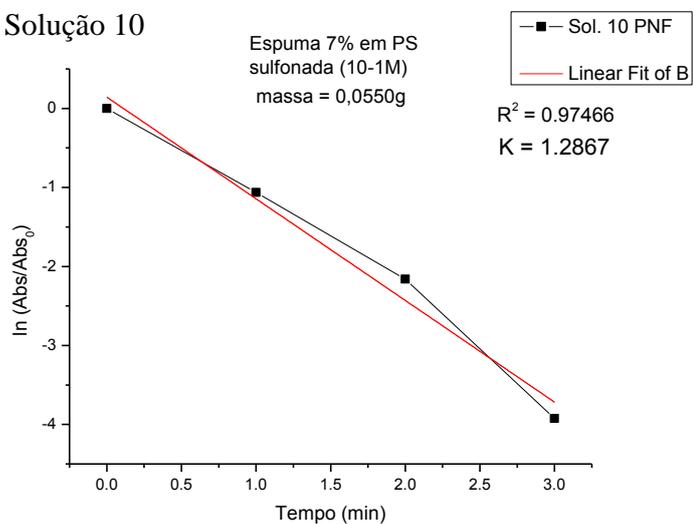
Figura 30: Espectros das catálises na região visível e a cinética das reações de redução do p-nitrofenol a aminofenol na presença do catalisador das soluções 10 e 11



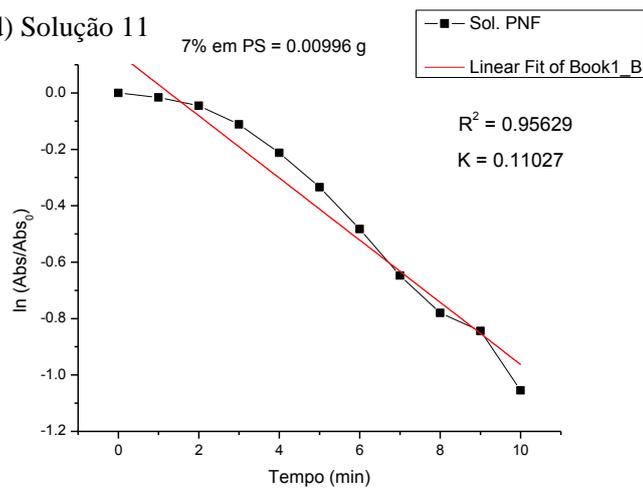
(b) Solução 11



(c) Solução 10



(d) Solução 11



Fonte: próprio autor

Ao se observar os resultados mostrados na Figura 30, ficou nítido a interferência do diâmetro das nanopartículas no processo de redução do PNF, o que era esperado. A solução 10 foi catalisada por NPsAu que foram reduzidas por borohidreto de sódio, enquanto a solução 11 foi catalisada por NPsAu reduzidas por hidrazina. Conforme mencionado anteriormente, as nanopartículas reduzidas por borohidreto de sódio apresentaram um pico SPR em 516 nm contra os 522 nm das nanopartículas de ouro reduzidas por hidrazina, segundo Guo *et al* (2010), o aumento na intensidade do pico evidencia o crescimento do diâmetro das nanopartículas.

A atividade catalítica do processo pode ser verificada consultando os gráficos (c) e (d) de $\ln(Abs/Abs_0)$ versus tempo que apresentou boa correlação linear para as soluções 10 e 11 (Figura 30), obtendo-se uma constante de velocidade (k) de 1,2867 e $R^2 = 0,97466$ para o gráfico (c) da solução 10 e constante de velocidade 0,11027 e $R^2 = 0,95629$ para o gráfico (d) da solução 11. Portanto quanto maior a constante cinética do processo, maior a sua velocidade, com isso, maior a sua atividade catalítica.

Os resultados estão de acordo com o trabalho de Azevedo *et al* (2017). O que pode ser comprovado observando a porcentagem de remoção de cor no Quadro 15, nos intervalos de tempo aferidos para as catalises até uma possível descoloração parcial e/ou total dos sistemas evidenciando o surgimento do p-aminofenol.

Quadro 15: Porcentagem de remoção de cor que evidencia a eficiência do processo.

Solução	Remoção de cor (%)	Tempo (min)
10	98,52	3
11	65,75	10

Fonte: Próprio autor

Com os dados de remoção de cor apresentados no quadro 19, verificou-se que a atividade catalítica das NPsAu diminuiu com o aumento do seu diâmetro (GUO *et al.*, 2010). A solução 10 com as NPsAu obtidas com o redutor borohidreto de sódio apresentou um diâmetro médio menor do que as NPsAu reduzidas pelo redutor Hidrazina da solução 11, tendo esta última a menor porcentagem de descoloração, muito provavelmente pela perda de atividade catalítica associada ao crescimento das nanopartículas. A atividade catalítica do ouro está diretamente relacionada ao tamanho da partícula, e a atividade catalítica é

observada apenas na escala nanométrica, mas não na escala micrométrica (ZHAO *et al.*,2015).

5.7.3 Redução do p-aminofenol a p-aminofenol avaliando a influência da massa do catalisador na cinética da reação

No ensaio foram utilizadas espumas com diferença na porcentagem de poliestireno, consequentemente com massas distintas do catalisar (NPsAu) para que este parâmetro fosse avaliado. O Quadro 16 apresenta as especificações das espumas e as relações molares entre os reagentes utilizados nas catálises das soluções 10 e 12, visando a observação da influência da massa do catalisador na reação de redução.

Quadro 16: Relações molares entre os participantes das catálises 10 e 12

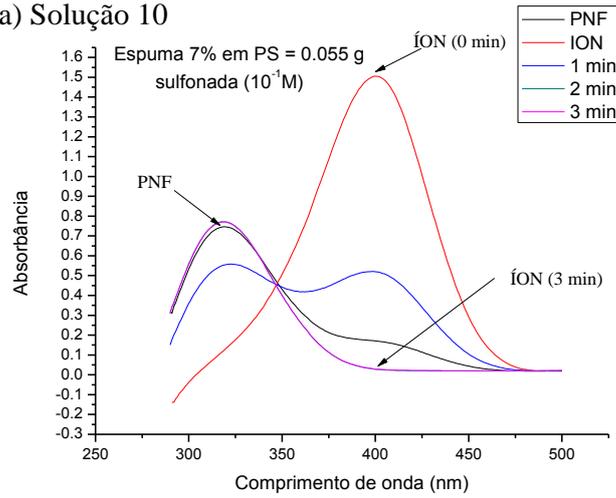
Solução	Espuma	Massas das espumas (g)	PS(%)	Relação Au/PS	Relação Molar Au:PNF:NaBH ₄
10	10	0,055	7	0,0066	1,84:2:78,6
12	12	0,1150	5	0,0018	1,05:2:396

Fonte: Próprio autor

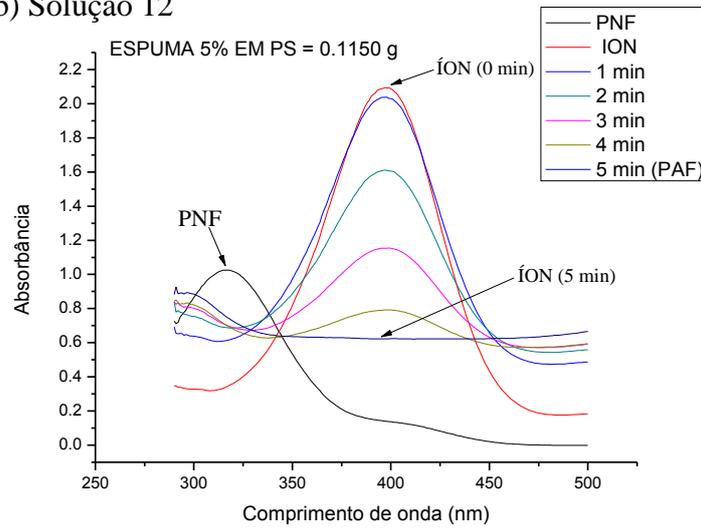
Observa-se no Quadro 16, os dados das espumas usadas nas catálises das soluções 10 e 12, com massas e porcentagens de poliestireno diferenciadas, para que uma delas apresente maior quantidade de matéria em AuNPs, ou seja, maior massa de catalisador para que a interferência desse fator na cinética da reação possa ser avaliado. Na Figura 31 estão representados os espectros e os gráficos da cinética da catálise das soluções 10 e 12.

Figura 31: Espectros das catálises na região visível e a cinética das reações de redução do p-nitrofenol a p-aminofenol na presença do catalisador das soluções 10 e 12

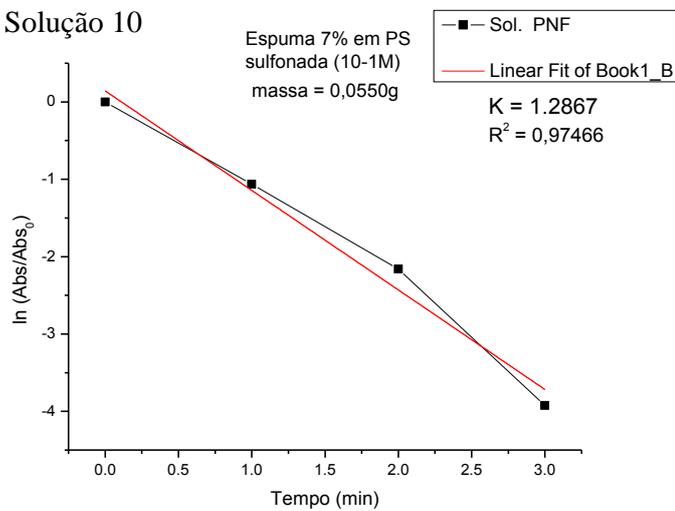
(a) Solução 10

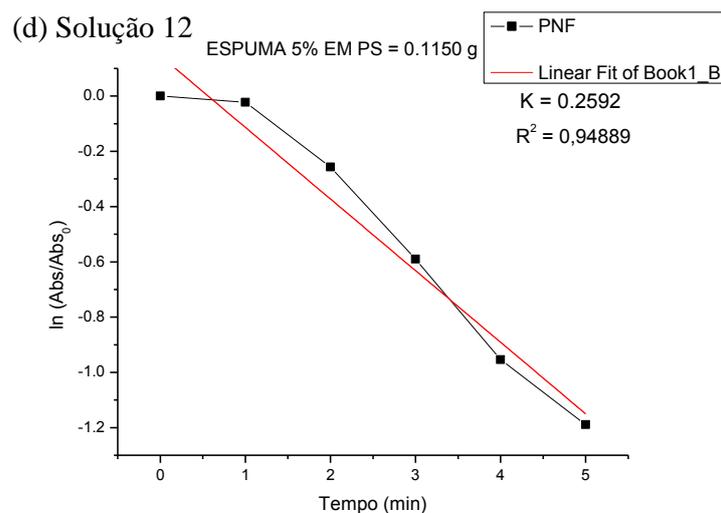


(b) Solução 12



(c) Solução 10





Fonte: próprio autor

Na Figura 31, os espectros (a) e (b), correspondem as soluções 10 e 12, respectivamente, da mesma forma respectiva os gráficos da cinética da reação (c) e (d). Ao se observar os resultados apresentados na figura ficou evidente a influência da massa do catalisador na cinética da reação.

A solução 10 foi catalisada por uma espuma que apresentou uma maior quantidade de matéria em NPsAu, superior a quantidade de matéria de nanopartículas na espuma da solução 12, com isso, ficou evidente que nesse sistema que possui maior massa de catalisador (solução 10) a atividade catalítica foi mais intensa, como observado pelo decréscimo acentuado da banda de absorção do íon p-nitrofenolato, espectro (a), e pelo valor da constante cinética da reação apresentado no gráfico (c). A concentração do borohidreto de sódio é muito alta comparada ao p-nitrofenol, para que a reação siga uma cinética de pseudo-primeira ordem.

Os gráficos (c) e (d) de $\ln(Abs/Abs_0)$ versus tempo apresentaram uma boa correlação linear na presença do catalisador NPsAu /PS (Figura 31), obtendo-se uma constante de velocidade (k) de 1,2867 e $R^2 = 0,97466$ para o gráfico (c) da solução 10 e constante de velocidade 0,2592 e $R^2 = 0,94889$ para o gráfico (d) da solução 12.

Assim, ficou evidente que quanto maior a quantidade do catalisador, maior será a velocidade da reação de redução, o que pode ser verificado observando os valores das porcentagens de remoção de cor no Quadro 17.

Quadro 17: Porcentagem de remoção de cor que evidência a eficiência do processo.

Solução	Porcentagem de remoção de cor	Tempo
10	98,52%	3 minutos
12	70,07%	5 minutos

Fonte: próprio autor

Os resultados observados no Quadro 17 mostra que o ensaio que apresentou a maior massa de NPsAu (solução 10) , mostrou-se mais eficiente na remoção de cor, evidenciando que a massa do catalisador interfere de maneira positiva na cinética da reação, como mostrou a porcentagem de descoloração e o valor da constante cinética da reação na catálise da solução 10, que em menor tempo quase atingiu total descoloração. O resultado se mostrou de acordo com trabalho de Azevedo *et al.*(2017), no qual as nanopartículas de ouro foram suportadas em oxihidróxido de ferro III (NPsAu /FeOOH).

5.7.4 Redução do p-aminofenol a p-aminofenol avaliando a influência da sulfonação da espuma na cinética da reação

No experimento foram utilizadas espumas com a mesma porcentagem de poliestireno, sendo que apenas uma delas passou por um processo de sulfonação em presença de ácido sulfúrico diluído ($10^{-1}M$), com massas próximas de catalisar (NPsAu), para que o fator massa do catalisador não se tornasse um fator tão decisivo na cinética da reação. O Quadro 18 apresenta as especificações das espumas e as relações molares entre os reagentes utilizados nas catálises das soluções 13 e 14, visando a observação da influência da sulfonação da espuma na reação de redução.

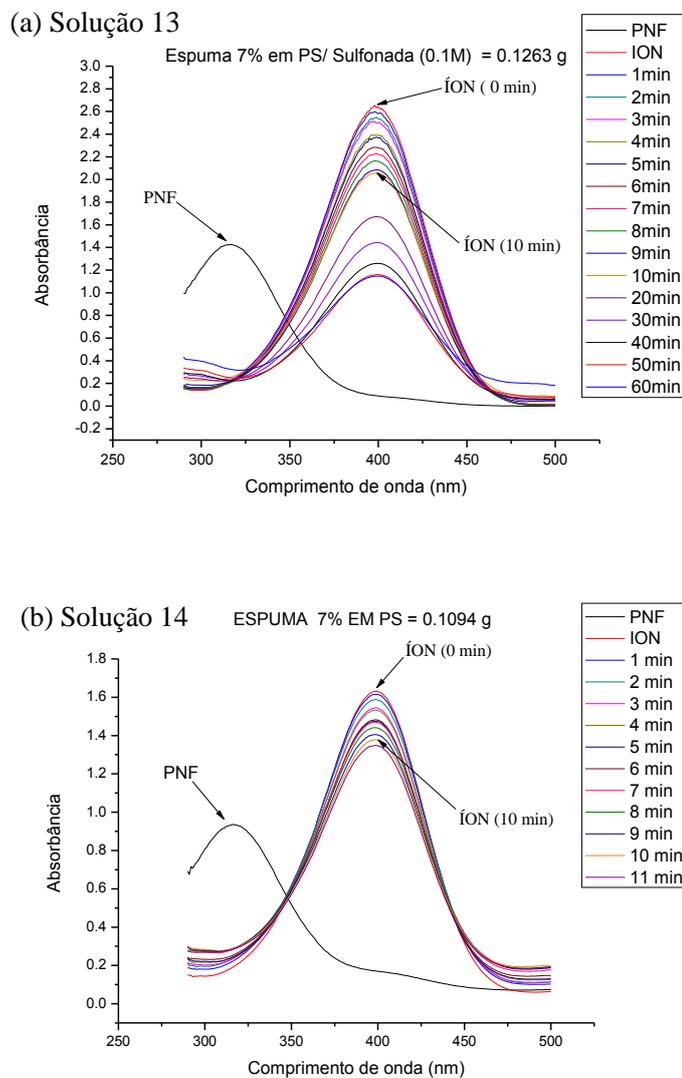
Quadro 18: Relações molares entre os participantes das catálises 13 e 14

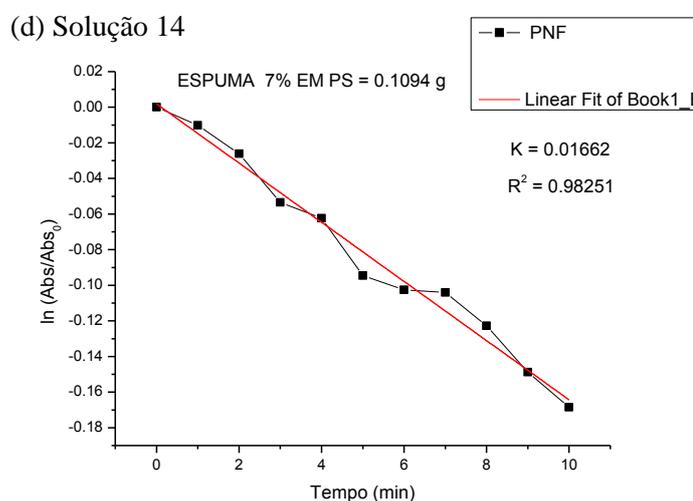
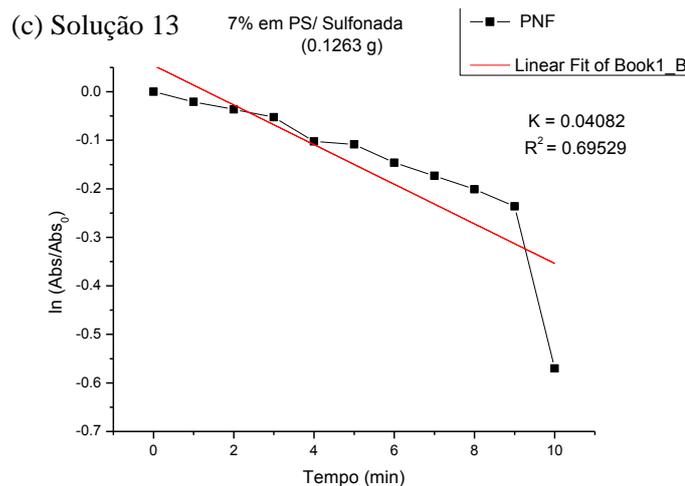
Solução	Espuma	Massas das espumas (g)	PS(%)	Relação Au/PS	Relação Molar Au:PNF:NaBH ₄
13	13 (sulfonada)	0,1263	7	0,0066	4,2 : 2 : 78,6
14	14	0,1094	7	0,0066	3,6 : 2 : 78,6

Fonte: próprio autor

O Quadro 18, apresenta espumas com massas próximas e a mesma porcentagem em PS, para que a quantidade de catalisador contida nas espumas não seja um parâmetro tão influenciador na cinética da reação, mas apenas a sulfonação, que contribui para elevar a capacidade hidrofílica da espuma o que pode promover uma maior porcentagem de descoloração do sistema em meio aquoso, como observado na Figura 32 com a diminuição do pico de absorção do íon p-nitrofenolato no espectro (a).

Figura 32: Espectros das catálises na região visível e a cinética das reações de redução do p-nitrofenol a aminofenol na presença do catalisador das soluções 13 e 14





Fonte: próprio autor

Na Figura 32, os espectros (a) e (b), correspondem as soluções 13 e 14, respectivamente, da mesma forma respectiva os gráficos da cinética da reação (c) e (d). Ao se observar os resultados apresentados na figura, fica evidente a influência da sulfonação da espuma contendo o catalisador na cinética da reação.

A solução 13 foi catalisada com uma espuma que foi sulfonada com ácido sulfúrico, visando o aumento da capacidade hidrofílica da espuma, enquanto a solução 14, foi catalisada com uma espuma não sulfonada, portando mais hidrofóbica. Ficou evidente que no sistema que usou a espuma sulfonada (solução 13) à atividade catalítica foi mais intensa, como observado pelo maior decréscimo da banda de absorção do íon p-nitrofenolato, espectro (a), e pelo valor da constante cinética da reação apresentado no gráfico (c). A concentração de

NaBH₄ foi mantida sempre muito alta em relação ao p-nitrofenol, para que a reação siga uma cinética de pseudo-primeira ordem.

A cinética da reação, gráficos (c) e (d), foi obtida através dos espectros de absorção UV-Vis, (a) e (b) da Figura 27, com valores de constantes $4,082 \times 10^{-2}$ na catálise da solução 13 e $1,662 \times 10^{-2}$ na redução da solução 14, sendo observado uma boa correlação linear entre $\ln(\text{Abs}/\text{Abs}_0)$ e o tempo.

Assim, ficou evidenciado que a sulfonação da espuma interferiu na cinética da reação, maior hidrofiliabilidade da espuma, maior a atividade catalítica, então maior será a velocidade da reação de redução, o que pode ser verificado observando os valores das porcentagens de remoção de cor no Quadro 19.

Quadro 19: Porcentagem de remoção de cor que evidência a eficiência do processo.

Solução	Porcentagem de remoção de cor	Tempo
13	22,69%	10 minutos
14	15,64%	10 minutos

Fonte: próprio autor

No Quadro 19, observou-se que a solução 13, com a espuma que passou pelo processo de sulfonação, mostrou-se um pouco mais eficiente na remoção de cor em comparação com a catálise da solução 14, o que pode ser atribuído a condição da espuma sulfonada ser mais hidrofílica, com isso, em meio aquoso tal espuma apresente maior atividade catalítica.

5.7.5 Redução do p-aminofenol a p-aminofenol avaliando a influência da porosidade da espuma na cinética da reação

Nessa catálise foram utilizadas espumas com a diferença na porcentagem de poliestireno, distinção na densidade e porosidade, ou seja, na área superficial da espuma. O Quadro 20 apresenta as especificações das espumas e as relações molares entre os reagentes utilizados nas catálises das soluções 15 e 16, visando a observação da influência da porosidade da espuma na reação de redução.

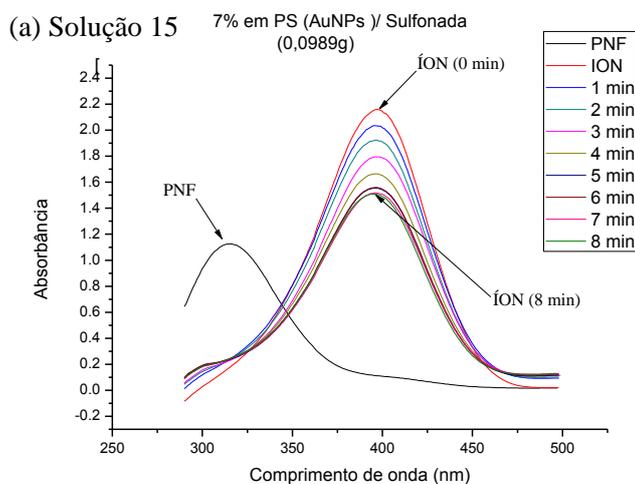
Quadro 20: Relações molares entre os participantes das catálises 15 e 16

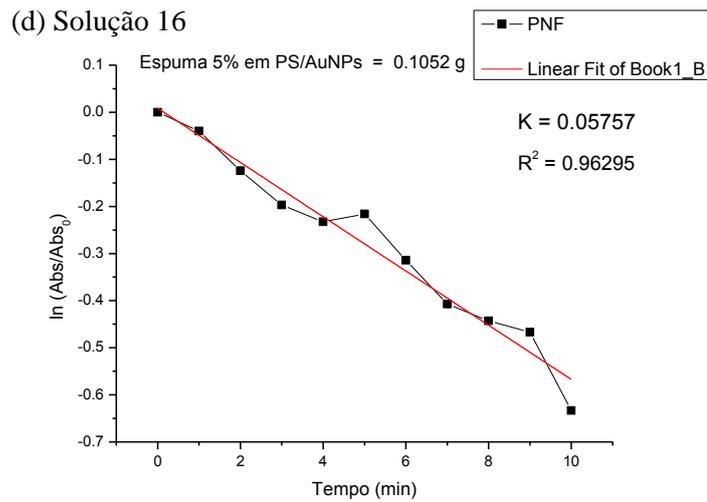
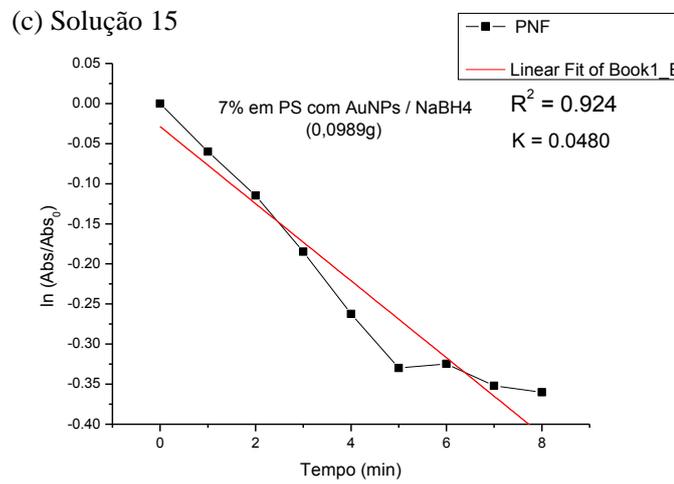
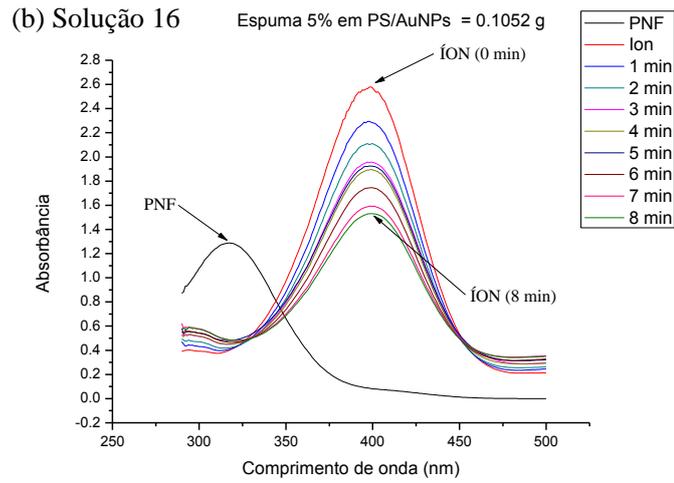
Solução	Espuma	Massas das espumas (g)	PS(%)	Relação Au/PS	Relação Molar Au:PNF:NaBH ₄
15	15	0,0989	7	0,0066	3,3 : 2 : 78,6
16	16	0,1052	5	0,0018	0,96 : 2 : 78,6

Fonte: próprio autor

O Quadro 20, apresenta espumas de massas parecidas e com diferenças na porcentagem em massa de poliestireno, para assim apresentarem diferenças na sua área superficial. A espuma menos porosa (7% em PS) apresenta maior quantidade de catalisador o que poderia interferir na cinética da reação, mas esse fator acabou sendo superado pela área superficial como observado na figura 33.

Figura 33: Espectros das catálises na região visível e a cinética das reações de redução do p-nitrofenol a aminofenol na presença do catalisador das soluções 15 e 16





Fonte: próprio autor

Na Figura 33, os espectros (a) e (b), correspondem as soluções 15 e 16, respectivamente, da mesma forma respectiva os gráficos da cinética da reação (c) e (d). Com base nos resultados apresentados na Figura 33, fica evidente a influência da porosidade da espuma na cinética da reação de redução do p-nitrofenol na solução 16. Pois a solução 15 foi catalisada com uma espuma com 7% em PS, ou seja, menos porosa que a espuma de 5% em PS que catalisou a 16.

Ficou claro que no sistema que usou a espuma com maior área superficial, a mais porosa (solução 16) à atividade catalítica foi mais intensa, como observado pelo maior decréscimo da banda de absorção do íon p-nitrofenolato, espectro (b), e pelo valor da constante cinética da reação apresentado no gráfico (d). Segundo Panigrahi et al. (2007) a constante de velocidade k é proporcional ao área de superfície total das nanopartículas no sistema e aumenta com a área de superfície disponível e a quantidade de catalisadores.

A concentração de borohidreto de sódio foi mantida sempre muito alta em relação ao p-nitrofenol, para que a reação siga uma cinética de pseudo-primeira ordem. A cinética da reação foi obtida através dos espectros de absorção UV-Vis, (a) e (b) da Figura 31, com valores de constantes $4,8 \times 10^{-2}$ na catálise da solução 15 e $5,757 \times 10^{-2}$ na redução da solução 16, sendo observado uma boa correlação linear entre $\ln(Abs/Abs_0)$ e o tempo.

Assim, ficou evidenciado que a maior porosidade da espuma interferiu na cinética da reação de forma positiva, promovendo uma maior a atividade catalítica, então maior será a velocidade da reação de redução, o que pode ser verificado observando os valores das porcentagens de remoção de cor no Quadro 21.

Quadro 21: Porcentagem de remoção de cor que evidência a eficiência do processo.

Solução	Porcentagem de remoção de cor	Tempo
15	30,25%	8 minutos
16	40,76%	8 minutos

Fonte: próprio autor

No Quadro 21, observou-se que a espuma com menor densidade e maior porosidade, apresentou um melhor rendimento no processo de catálise, provavelmente devido a sua maior área superficial (AUBERT *et al.*, 1985). Mesmo com uma relação molar de ouro inferior, a

espuma de menor porcentagem em massa de poliestireno, removeu maior porcentagem de cor da solução 16, evidenciando a influência desse fator.

No apêndice desse trabalho encontra-se o Quadro 22 com todos os dados referentes a todas as espumas produzidas como exemplo, a massa de NPsAu por espuma, porcentagem de AuNPs por espuma, massa média das espumas, volume e massa das microemulsões, entre outras informações.

6. CONCLUSÃO

Como foi proposto nos objetivos desse trabalho, foram sintetizadas espumas a 3, 5, e 7% em poliestireno, dopadas com nanopartículas de ouro que foram reduzidas com os agentes boro hidreto de sódio e hidrazina, resultando em nanopartículas com diâmetros diferentes, como observado através do pico máximo do espectro UV-Vis de absorbância das NPsAu, 516 nm e 522 nm, respectivamente. Um dos maiores desafios encontrados foi a produção de espumas homogêneas em seus aspectos de concentração e massa.

Essas espumas foram aplicadas na descoloração do azul de metileno, corante orgânico, baseando-se em um processo de catálise oxidativa heterogênea, chamada de sistema Fenton, mas com NPsAu substituindo o Fe^{2+} , tradicional catalisador na reação de decomposição do peróxido de hidrogênio para obtenção dos radicais hidroxilas, visando também uma possível aplicação na redução de compostos fenólicos na água de efluentes industriais, ampliando ainda mais o leque de métodos alternativos para o tratamento da água, uma vez que os processos tradicionais podem não ser suficientemente eficientes para degradação de tais poluentes.

As espumas também foram aplicadas na redução do p-nitrofenol, que como os demais membros nitrofenólicos são muito tóxicos e causam danos ao meio ambiente, a p-aminofenol que por sua vez é uma substância muito menos nociva a biota sendo um importante intermediário reativo em diversas sínteses.

Na descoloração do azul de metileno, verificou-se que fatores como o diâmetro das nanopartículas, porosidade das espumas, concentração do peróxido de hidrogênio e a presença de catalisador influenciam na cinética da reação de descoloração do corante da seguinte forma: quanto menor o diâmetro das NPsAu, quanto maior a porosidade da espuma, quanto maior a concentração do peróxido de hidrogênio e quanto a presença de catalisador no processo, maior a atividade catalítica das nanopartículas no processo de descoloração das soluções de azul de metileno. A espuma 1, a 3% em poliestireno com NPsAu reduzidas com borohidreto de sódio, promoveu a maior porcentagem de remoção de cor do corante com 16,8% após 60 minutos.

No processo de redução do p-nitrofenol a p-aminofenol, verificou-se que os fatores como presença de catalisador, diâmetro das NPsAu, massa do catalisador, sulfonação e a porosidade da espuma influenciaram na cinética da reação de redução do nitrocomposto, da seguinte forma: a presença do catalisador é essencial para a ocorrência do processo, sem o

mesmo a reação cessa, quanto menor o diâmetro das nanopartículas de ouro, maior a velocidade de redução, quanto maior a massa de catalisador na espuma, maior a atividade catalítica. Com a sulfonação da espuma ocorreu aumento na sua hidrofiliabilidade, contribuindo com o aumento da velocidade da reação de redução e por fim, com o aumento da porosidade, ou seja, da superfície de contato da espuma, maior a velocidade do processo catalítico. Na redução do p-nitrofenol a espuma 10, a 7% em poliestireno com NPsAu reduzidas com borohidreto de sódio, promoveu a maior porcentagem de remoção de cor do nitrocomposto com 98,52% após 3 minutos de catálise.

Nas caracterizações das espumas o DRX apresentou pequenos picos de difração característicos que correspondem aos planos (111) e (200) da estrutura Cúbica de Faces Centradas (CFC) do ouro, evidenciando sua presença na espuma. O FTIR apresentou as bandas de deformação assimétrica (1474 a 1333 cm^{-1}) e deformação simétrica (1164 a 1016 cm^{-1}) do grupo $-\text{SO}_3$, atestando que o processo de sulfonação das espumas ocorreu, portanto é provável a influência da sulfonação da espuma na catálise promovida.

Concluiu-se que através da espectrofotometria é possível acompanhar e evidenciar o processo de catálise de descoloração do azul de metileno e de redução do p-nitrofenol a p-aminofenol com o acompanhamento da redução do pico de absorção máxima das entidades envolvidas nos processos. Através da espectrofotometria é possível determinar o tamanho de nanopartículas de ouro caso não se tenha acesso as técnicas de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Instrumento de Dispersão de Luz Dinâmica (DLS), técnicas que juntamente com a Análise Termogravimétrica (TGA), Área Superficial (BET), entre outras, são importantes para a caracterização de nanopartículas metálicas.

Como sugestão para trabalhos futuros: fazer o uso de irradiação UV-B (280 a 320 nm), UV-A (320 a 400 nm) e Vis (400 a 800 nm) para catálise de descoloração de corantes com nanopartículas de ouro suportadas em poliestireno, passando a ser chamado de sistema foto-Fenton.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

A ELABD, Yossef; NAPADENSKY, Eugene. Sulfonation and characterization of poly(styrene-isobutylene-styrene) triblock copolymers at high ion-exchange capacities. **Polymer**, [s.l.], v. 45, n. 9, p.3037-3043, abr. 2004. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2004.02.061>.

AGÊNCIA BRASILEIRA DE DESENVOLVIMENTO INDUSTRIAL - ABDI. Panorama nanotecnologia / Agência Brasileira de Desenvolvimento Industrial. Série Cadernos da Indústria ABDI XIX – Brasília: ABDI, 2010. 180 p.

AGUIAR, André et al. Mecanismo e aplicações da reação de fenton assistida por compostos fenólicos redutores de ferro. **Química Nova**, [s.l.], v. 30, n. 3, p.623-628, jun. 2007. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422007000300023>

ALMEIDA, Edna et al . Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio. **Quím. Nova**, São Paulo , v. 27, n. 5, p. 818-824, Oct. 2004 . <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422004000500023>.

ANDRADE, Bruna Torres Negreiros Cordeiro, **Síntese de poliestireno parcialmente sulfonado a partir de resíduos de poliestireno para aplicação como aditivo superplastificante em concretos e argamassas** , Dissertação de Mestrado, Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, CEFET –MG, Belo Horizonte, 2017

ASSIS, Geovânia Cordeiro de. **Preparação de nanoespumas de poliestireno impregnadas com nanopartículas de SnO₂: Aplicação em fotocatalise heterogênea**. 2016. 126 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, Universidade Estadual da Paraíba – Uepb, Campina Grande –pb, 2016.

ASSUNÇÃO, Rosana M. N. de et al. Synthesis, characterization, and application of the sodium poly(styrenesulfonate) produced from waste polystyrene cups as an admixture in concrete. **Journal Of Applied Polymer Science**, [s.l.], v. 96, n. 5, p.1534-1538, 23 mar. 2005. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/app.21528>.

AUBERT, J. H.; CLOUGH, R. L. Low-density, microcellular polystyrene foams. *Polymer*, v. 26, 1985

AZEVEDO, Camila Kauany da Silva et al. Novos híbridos baseados em oxihidróxido de ferro (III) e nanopartículas de ouro (AuNPs/FeOOH) como catalisadores para a redução de poluentes orgânicos ambientais. **Química Nova**, [s.l.], p.534-540, 24 abr. 2017. Sociedade Brasileira de Química (SBQ). <http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170046>

BAI, Jing et al. Kinetic modeling of growth and biodegradation of phenol and m-cresol using *Alcaligenes faecalis*. **Process Biochemistry**, [s.l.], v. 42, n. 4, p.510-517, abr. 2007. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.procbio.2006.10.004>

BARCELLOS, Geórgia Schiller; SCHWADE, Paula Vieira; SILVA, Schana Andréia da. Tinta à base de poliestireno expandido. **Revista Liberato**, [s.l.], v. 14, n. 22, p.163-170, 2013.

Revista Liberato. <http://dx.doi.org/10.31514/rliberato.2013v14n22.p163>.

BAY, Sarah et al. Gold catalysis: Experimental mechanistic insights into the anellation of phenols with 1,3-dienes. **Journal of Organometallic Chemistry**, [s.l.], v. 795, p.58-62, out. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jorganchem.2015.05.034>.

BOTAN, Rodrigo et al. Preparação e avaliação de nanocompósitos de poliestireno - hidróxido duplo lamelar HDL de ZnAl – organofuncionalizado com laurato/palmitato. **Polímeros**, [s.l.], v. 25, n. 1, p.117-124, fev. 2015. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/0104-1428.1798>.

CAO, Bo et al. The flammability of expandable polystyrene foams coated with melamine modified urea formaldehyde resin. **Journal Of Applied Polymer Science**, [s.l.], v. 134, n. 5, p.1-8, 23 set. 2016. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/app.44423>.

CASTRO, Gina Barrera et al. Production and characterization of the mechanical and thermal properties of expanded polystyrene with recycled material, Ing. Univ., vol. 21, no. 2, pp. 177-194, 2017.

CHEN, YU-NUNG., CHUNG, PEI-YUAN., YEN, SHI-CHERN,. Conductivity and Methanol Permeability of Sulfonated Polystyrene Membrane With Dispersed Montmorillonite Nanoclay. Department of Chemical Engineering, National Taiwan University, Taipei 10617, Taiwan, POLYMER COMPOSITES -2012

CORBIERRE, Muriel K. et al. Polymer-Stabilized Gold Nanoparticles and Their Incorporation into Polymer Matrices. **Journal Of The American Chemical Society**, [s.l.], v. 123, n. 42, p.10411-10412, out. 2001. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ja0166287>.

CORMA, Avelino; GARCIA, Hermenegildo. Supported gold nanoparticles as catalysts for organic reactions. **Chemical Society Reviews**, [s.l.], v. 37, n. 9, p.2096-2126, 2008. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/b707314n>.

CORREIA, Gemima Barros. **Síntese e Caracterização de Nanopartículas de Níquel para Óptica não linear**. 2008. 91 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Ciências de Materiais, Universidade Federal de Pernambuco, Ufpe, Recife – PE, 2008.

COUGHLIN, Jessica E. et al. Sulfonation of polystyrene: Toward the “ideal” polyelectrolyte. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, [s.l.], v. 51, n. 11, p.2416-2424, 13 mar. 2013. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/pola.26627>.

CUNHA, F. S.; AGUIAR, A. P.. Methods for the Removal of Phenolic Derivatives from Aqueous Effluents. **Revista Virtual de Química**, [s.l.], v. 6, n. 4, p.844-865, 2014. Sociedade Brasileira de Química (SBQ). <http://dx.doi.org/10.5935/1984-6835.20140052>.

DAI, Yu; LI, Yong; WANG, Shengping. ABC triblock copolymer-stabilized gold nanoparticles for catalytic reduction of 4-nitrophenol. **Journal Of Catalysis**, [s.l.], v. 329, p.425-430, set. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2015.06.006>.

DALLAGO, Rogério Marcos; SMANIOTTO, Alessandra; OLIVEIRA, Luiz Carlos Alves de. Resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para a remoção de corantes em meio aquoso. **Química Nova**, [s.l.], v. 28, n. 3, p.433-437, jun. 2005. Fap UNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422005000300013>.

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**, [s.l.], v. 45, n. 5, p.2280-2285, set. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jtice.2014.04.005>

DISNER, Geonildo Rodrigo; CESTARI, Marta Margarete. NANOCIÊNCIA & NANOTECNOLOGIA. **Evidência - Ciência e Biotecnologia**, [s.l.], v. 16, n. 1, p.71-76, 26 set. 2016. Universidade do Oeste de Santa Catarina. <http://dx.doi.org/10.18593/eba.v16i1.10660>.

ELIAS, Welman Curi. **Estudos Metodológicos de Nanopartículas Catalíticas de Ag-PVP a partir da Análise Multivariada, Aplicadas à Catálise de Redução de Compostos Nitroaromáticos**. 2012. 137 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal de Santa Catarina – Ufsc, Florianópolis – Sc, 2012.

FERREIRA, Hadma Sousa; RANGEL, Maria do Carmo. Nanotecnologia: aspectos gerais e potencial de aplicação em catálise. **Química Nova**, [s.l.], v. 32, n. 7, p.1860-1870, 2009. Fap UNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422009000700033>

FONSECA, Glédison Santos da. **Nanopartículas de Iridio em Líquidos Iônicos; síntese, caracterização e aplicação em reações de hidrogenação catalítica**. 2005. 227 f. Tese (Doutorado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Química, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul, 2005.

FONSECA, R., PINHO, C., JANEIRO, A.I., ARAÚJO, A. Application of nanotechnology in environmental remediation: use of nanoparticles of zero valent iron (nZVI) in contaminated materials. XIV Congresso de Geoquímica dos Países de Língua Portuguesa e XIX Semana de Geoquímica. Portugal- 2018

FREDIANI, P., UNDRI, A., ROSI, L., FREDIANI, M., 2014. Waste/Contaminated Polystyrene Recycling through Reverse Polymerization. *Polystyrene: Synthesis, Characteristics and Applications*, Nova Science Publishers. New York- 2014

GUARATINI, Cláudia C. I.; ZANONI, Maria Valnice B.. Corantes têxteis. **Química Nova**, [s.l.], v. 23, n. 1, p.71-78, fev. 2000. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422000000100013>.

GUO, Mingxia et al. Controllable biosynthesis of gold nanoparticles from a *Eucommia ulmoides* bark aqueous extract. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular**

Spectroscopy, [s.l.], v. 142, p.73-79, maio 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2015.01.109>.

GUO, Zhirui et al. Achieving high-purity colloidal gold nanoprisms and their application as biosensing platforms. **Journal Of Colloid And Interface Science**, [s.l.], v. 348, n. 1, p.29-36, ago. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2010.04.013>.

HAN, Yi-fan et al. Removing Organic Compounds from Aqueous Medium via Wet Peroxidation by Gold Catalysts. **Environmental Science & Technology**, [s.l.], v. 42, n. 3, p.908-912, fev. 2008. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/es071124f>.

HOLLAMBY, Martin J. et al. Separation and Purification of Nanoparticles in a Single Step. **Langmuir**, [s.l.], v. 26, n. 10, p.6989-6994, 18 maio 2010. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/la904225k>

HOSSEINI, E., A Computational Study of Phase Separation in Polymer Solutions Under a Double Quench. Tese, Azad University, Iran, 2001

<http://www.olharnano.com/artigos/4001/21001/> Ressonância Plasmônica e as cores das nanopartículas. acesso: 21/01/2018 01:00h

IGNACHEWSKI, Franciély et al. Degradação de corantes reativos por processo foto-fenton envolvendo o uso de peneira molecular 4A modificada com Fe³⁺. **Química Nova**, [s.l.], v. 33, n. 8, p.1640-1645, 2010. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422010000800004>

INAGAKI, Camila S. et al. USE OF SiO₂/TiO₂ NANOSTRUCTURED COMPOSITES IN TEXTILE DYES AND THEIR PHOTODEGRADATION IN RESPONSE TO NATURAL SUNLIGHT. **Química Nova**, [s.l.], p.1037-1043, 2015. GN1 Genesis Network. <http://dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20150105>.

IQBAL, Muhammad et al. Preparation of gold nanoparticles and determination of their particles size via different methods. **Materials Research Bulletin**, [s.l.], v. 79, p.97-104, jul. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.materresbull.2015.12.026>.

JESUS, Luiz Carlos Correia de. **Obtenção e Caracterização de Compósitos de Poliestireno Expandido Pós-consumo Reforçados com Celulose de Bagaço de Cana-de-açúcar**. 2014. 82 f. Tese (Doutorado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Integridade de Materiais da Engenharia, Universidade de Brasília Faculdade Unb Gama / Faculdade de Tecnologia, Brasília - Df, 2014.

JUNQUEIRA, Helena Souto. **Síntese e estudo das propriedades fotoinduzidas de derivados fototiazínicos em sistemas biomiméticos**. 2008. 164 f. Tese (Doutorado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Ciências Biológicas (bioquímica), Instituto de Química, Universidade de São Paulo - Usp, São Paulo - Sp, 2008

KARN, Barbara; KUIKEN, Todd; OTTO, Martha. Nanotechnology and in situ remediation: a review of the benefits and potential risks. **Ciência & Saúde Coletiva**, [s.l.], v. 16, n. 1, p.165-

178, jan. 2011. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s1413-81232011000100020>.

KELLY, K. Lance et al. The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment. **The Journal Of Physical Chemistry B**, [s.l.], v. 107, n. 3, p.668-677, jan. 2003. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/jp026731y>.

KUNZ, Airton et al. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, [s.l.], v. 25, n. 1, p.78-82, fev. 2002. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422002000100014>

LACERDA, Carlúcio Antônio Mendes. **Avaliação da Efetividade de Remoção de Cor de Soluções Corantes e Efluentes Têxteis pelo Tratamento Fotocatalítico com Óxidos de Titânio**. 2010. 100 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Ouro Preto , Ouro Preto – Mg, 2010.

MAGNO, Lais Nogueira. Látex de mangabeira para aplicações biomédicas e tecnológicas. 2013. 77 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2013.

MELO, Silene Alessandra Santos et al. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Química Nova**, [s.l.], v. 32, n. 1, p.188-197, 2009. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422009000100034>.

MILANEZE, B. A. Síntese e caracterização de nanopartículas de ouro com resina de Virola oleífera e avaliação do seu efeito antibacteriano. Dissertação de Mestrado em Bioquímica e Farmacologia – Universidade Federal do Espírito Santo, Centro de Ciências da Saúde. Vitória, Setembro de 2015

MONTENEGRO, Ricardo Sá Peixoto, SERFATY, Moysés Elias. Aspectos Gerais Do Poliestireno. BNDES Setorial, Rio de Janeiro, n. 16, p. 123-136, set. 2002

MURPH, Simona E. Hunyadi; LARSEN, George K.; LASCOLA, Robert J.. Multifunctional Hybrid Fe₂O₃-Au Nanoparticles for Efficient Plasmonic Heating. **Journal Of Visualized Experiments**, [s.l.], n. 108, p.1-8, 20 fev. 2016. MyJove Corporation. <http://dx.doi.org/10.3791/53598>.

OLIVEIRA, D. J. J. de; MARQUES, R. G.; BRACKMANN, R.. DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DO CORANTE AZUL DE METILENO UTILIZANDO COMPOSTOS DE ZINCO. **Blucher Chemical Engineering Proceedings**, [s.l.], p.1540-1545, jul. 2017. Editora Blucher. <http://dx.doi.org/10.5151/chemeng-cobeqic2017-274>.

OLIVEIRA, Fabiano Mendonça de. **Resíduos agroindustriais como adsorventes para remoção de azul de metileno em meio aquoso**. 2016. 143 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal de Goiás, Catalão - GO, 2016.

OTUBO, Larissa. **Química de nanoestruturas: funcionalização de nanopartículas metálicas e nanotubos de carbono**. 2009. 164 f. Tese (Doutorado) - Curso de Programa de

Pós-graduação em Ciências, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas- Sp, 2009.

PANIGRAHI, Sudipa et al. Synthesis and Size-Selective Catalysis by Supported Gold Nanoparticles: Study on Heterogeneous and Homogeneous Catalytic Process. **The Journal Of Physical Chemistry C**, [s.l.], v. 111, n. 12, p.4596-4605, mar. 2007. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/jp067554u>.

PARVEEN, Rashida. **Síntese de nanopartículas de ouro com forma e tamanho controlados utilizando glicerol como um agente de redução e estabilização ecológico e de baixo custo**. 2017. 118 f. Tese (Doutorado) - Curso de Doutorado em Química Analítica e Inorgânica, Instituto de Química de São Carlos/universidade de São Paulo, São Carlos, São Carlos - Sp, 2017.

PAULINO, T. R. S.; SALGADO, B. C. B. ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO NA DEGRADAÇÃO DO RODAMINA B VIA PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (UV, UV/H₂O₂, Fe²⁺/H₂O₂, UV/Fe²⁺/H₂O₂). **Conexões - Ciência e Tecnologia**, [S.l.], v. 7, n. 2, aug. 2013. ISSN 2176-0144. Disponível em: <<http://conexoes.ifce.edu.br/index.php/conexoes/article/view/602>>. Acesso em: 03 julho 2019. doi:<https://doi.org/10.21439/conexoes.v7i2.602>.

PEREIRA, Magnus Kaldieff. **Ressonância de Plasmon de Superfície Localizado e Espalhamento Raman em Soluções Coloidais de Ouro**. 2009. 93 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-graduação em Física, Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul-ufrs, Porto Alegre - Rs, 2009.

PEREIRA, Vanessa T. et al. Avaliação do Potencial da Spirulina Maxima na Remoção da Cor em Efluentes Oriundos do Beneficiamento Têxtil. **Revista Processos Químicos**, [s.l.], v. 12, n. 24, p.37-44, 2 jul. 2018. *Revistas Processos Químicos*. <http://dx.doi.org/10.19142/rpq.v12i24.461>.

PLAUTZ, Gabriela Luchtenberg. **Caracterização Óptica e Estrutural de Pontos Quânticos a Base de Silício Obtidos por ablação a Laser em água**. 2016. 88 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Física do Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná. Ufpr, Curitiba, 2016.

RAHMAN, Sanim. Size and Concentration Analysis of Gold Nanoparticles With Ultraviolet-Visible Spectroscopy. **Undergraduate Journal of Mathematical Modeling: One + Two**, [s.l.], v. 7, n. 1, p.1-13, out. 2016. University of South Florida Libraries. <http://dx.doi.org/10.5038/2326-3652.7.1.4872>.

RODRIGUES FILHO, Guimes et al. Síntese de poliestireno sulfonado para aplicações no tratamento de água produzido a partir de copos e bandejas descartadas de poliestireno. **Química Nova**, [s.l.], v. 31, n. 8, p.2004-2008, 2008. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422008000800017>.

SALGADO, Bruno César Barroso et al. Descoloração de efluentes aquosos sintéticos e têxtil contendo corantes índigo e azo via processos Fenton e foto-assistidos (UV e UV/H₂O₂). **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, [s.l.], v. 14, n. 1, p.1-8, mar. 2009. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s1413-41522009000100001>.

SANTANA, Cristina Mahugo et al. Methodologies for the Extraction of Phenolic Compounds from Environmental Samples: New Approaches. **Molecules**, [s.l.], v. 14, n. 1, p.298-320, 9 jan. 2009. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/molecules14010298>.

SANT'ANNA, Leonardo da Silva; ALENCAR, Maria Simone de Menezes; FERREIRA, Aldo Pacheco. Patenteamento em nanotecnologia no Brasil: desenvolvimento, potencialidades e reflexões para o meio ambiente e a saúde humana. **Química Nova**, [s.l.], v. 36, n. 2, p.348-353, 2013. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422013000200024>.

SANTOS, Fábio Junior Mota dos. **Espumas de Poliestireno Impregnadas com Nanopartículas de Ouro para a Redução do P-nitrofenol**. 2017. 56 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, Engenharia Ambiental, Universidade Estadual da Paraíba, Uepb, Campina Grande – Pb, 2017.

SANTOS, Jacqueline et al. Ressonância de plasmon de superfície localizado e aplicação em biossensores e células solares. **Química Nova**, [s.l.], p.818-824, 15 jul. 2016. Sociedade Brasileira de Química (SBQ). <http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20160126>.

SANTOS, K. de O. **Nanopartículas de prata e prata-paládio estabilizadas pela polietilenoimina linear funcionalizada: formação, caracterização e aplicações catalíticas**. Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC. Florianópolis – SC - Brasil – 2012

SILVEIRA, Kelen Pagliarini da. **Produção de nanofibras adsorventes de poliestireno através de fiação por jato de ar**. 2018. 86 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalurgia e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul-UFRS, Porto Alegre - RS, 2018.

SILVEIRA, Sandra Maria Batista; FOLADORI, Guillermo. Nanotecnologia e água no Brasil. **Acta Scientiarum. Human And Social Sciences**, [s.l.], v. 38, n. 2, p.153-161, 11 out. 2016. Universidade Estadual de Maringa. <http://dx.doi.org/10.4025/actascihumansoc.v38i2.32668>.

SUKOWSKI, Wiesław W. et al. Chemical Recycling of Polystyrene. Sulfonation with Different Sulfonation Agents. **Molecular Crystals And Liquid Crystals**, [s.l.], v. 523, n. 1, p.790-799, 25 maio 2010. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/15421401003720140>.

TABEKH, H., AL KURDI, M. H., and AJJI, Z. Sulphonation of expanded polystyrene waste with commercial sulphuric acid for potential use in removal of heavy metals from contaminated waters. *polimeri*. KATEGORIZIRANI RADOVI – 2015

TIAN, Konghu et al. In situ synthesis of copper nanoparticles/polystyrene composite. **Colloids And Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [s.l.], v. 397, p.12-15, mar. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2012.01.019>.

TURKEVICH, John. Colloidal Gold. Part II, Colour, Coagulation, Adhesion, Alloying and Catalytic Properties. *Gold Bull*, 1985, 18, 125 – 131

WANG, Liming et al. Biodegradation of phenol at high concentration by a novel fungal strain *Paecilomyces variotii* JH6. **Journal Of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 183, n. 1-3, p.366-371, nov. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.07.033>.

WUNDER, Stefanie et al. Kinetic Analysis of Catalytic Reduction of 4-Nitrophenol by Metallic Nanoparticles Immobilized in Spherical Polyelectrolyte Brushes. **The Journal Of Physical Chemistry C**, [s.l.], v. 114, n. 19, p.8814-8820, 21 abr. 2010. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/jp101125j>.

www.cetene.gov.br/pdf/mev.pdf

ZHANG, Mingmeng et al. Core–Shell and Asymmetric Polystyrene–Gold Composite Particles via One-Step Pickering Emulsion Polymerization. **Langmuir**, [s.l.], v. 30, n. 1, p.75-82, 20 dez. 2013. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/la4041166>.

ZHAO, Pengxiang et al. Basic concepts and recent advances in nitrophenol reduction by gold- and other transition metal nanoparticles. **Coordination Chemistry Reviews**, [s.l.], v. 287, p.114-136, mar. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ccr.2015.01.002>.

QUINA, F. H.. Nanotecnologia e o Meio Ambiente: Perspectivas e Riscos. *Quím. Nova*, São Paulo, v. 27, n. 6, dezembro 2004.

APÊNDICE

- Cálculo da massa de HAuCl_4 na solução para obtenção das AuNPs para produzir espumas a 3% e 5% em poliestireno:

$$[\text{HAuCl}_4] = 27 \text{ mM}$$

$$V_{\text{solução de HAuCl}_4} = 81 \mu\text{L} = 0,081 \text{ mL} = 8,1 \times 10^{-5} \text{ L}$$

$$\text{MM}_{(\text{HAuCl}_4)} = 340 \text{ g/mol}$$

$$m_{1(\text{HAuCl}_4)} = ?$$

$$M = m_1 / \text{MM} \times V_{(L)}$$

$$m_1 = M \times \text{MM} \times V_{(L)} = 27 \times 10^{-3} \times 340 \times 8,1 \times 10^{-5} = 7,4358 \times 10^{-4} \text{ g}$$

- Cálculo da massa de HAuCl_4 na solução para obtenção das AuNPs para produzir espumas a 7% e 10% em poliestireno:

$$[\text{HAuCl}_4] = 0,1 \text{ M}$$

$$V_{\text{solução de HAuCl}_4} = 162 \mu\text{L} = 0,162 \text{ mL} = 1,62 \times 10^{-4} \text{ L}$$

$$\text{MM}_{(\text{HAuCl}_4)} = 340 \text{ g/mol}$$

$$m_{1(\text{HAuCl}_4)} = ?$$

$$M = m_1 / \text{MM} \times V_{(L)}$$

$$m_1 = M \times \text{MM} \times V_{(L)} = 0,1 \times 340 \times 1,62 \times 10^{-4} = 55,08 \times 10^{-4} \text{ g}$$

- Porcentagem de ouro na molécula do HAuCl_4 (dados $\text{MA}_{\text{Au}} = 197 \text{ u}$)

$$\text{MM} \rightarrow 100\%$$

$$\text{MA} \rightarrow x$$

$$340 \rightarrow 100\%$$

$$197 \rightarrow x$$

$$X = 197 \times 100 / 340 = 57,94\% \text{ de Au}$$

- Massa de ouro nas soluções de $\text{HAuCl}_4 = 27 \text{ mM}$ e $\text{HAuCl}_4 = 0,1\text{M}$

$$\text{HAuCl}_4 = 27 \text{ mM}$$

$$7,4358 \times 10^{-4} \text{ g} \rightarrow 100\%$$

$$x \rightarrow 57,94\% \text{ de Au}$$

$$x = 7,4358 \times 10^{-4} \times 57,94\%/100\% = 4,3083 \times 10^{-4} \text{ g}$$

$$\text{HAuCl}_4 = 0,1\text{M}$$

$$55,08 \times 10^{-4} \text{ g} \rightarrow 100\%$$

$$x \rightarrow 57,94\% \text{ de Au}$$

$$x = 55,08 \times 10^{-4} \times 57,94\%/100\% = 31,9133 \times 10^{-4} \text{ g}$$

- O volume médio das soluções contendo as AuNPs foi calculado através de média aritmética de todos os volumes aferidos durante esse trabalho com valores aproximados de 4,187 mL e 8,375 mL.

Em 4,187 mL estão a massa de $4,3083 \times 10^{-4} \text{ g}$ de Au

Em 8,375 mL estão a massa de $31,9133 \times 10^{-4} \text{ g}$ de Au

- Para a síntese das espumas foi fixado um volume a ser usado de solução contendo AuNPs : 4,0 mL e 8,0 mL

$$4,0 \text{ mL} = 4,3083 \times 10^{-4} \text{ g de Au (aproximadamente)}$$

$$8,0 \text{ mL} = 30,4843 \times 10^{-4} \text{ g de Au (aproximadamente)}$$

- Concentração molar aproximada de ouro na solução contendo as nanopartículas:

Solução = 4,0 mL: 4×10^{-3} L

$$M = m_1/MM \times V_{(L)} = 4,3083 \times 10^{-4} / 197 \times 4 \times 10^{-3} = 5,46 \times 10^{-4} \text{ M}$$

Solução = 8,0 mL: 8×10^{-3} L

$$M = m_1/MM \times V_{(L)} = 31,9133 \times 10^{-4} / 197 \times 8 \times 10^{-3} = 2,02 \times 10^{-3} \text{ M}$$

- Volume médio de cada espuma (PS + Au) = 1,0 mL
- Média aritmética de todas as massas de PS pesadas para produção das espumas:

-Massa média de PS na solução para espuma a 3% = **0,1363 g**

$$(0,1158 + 0,1935 + 0,1429 + 0,1057 + 0,1306 + 0,1293) / 6 = 0,1363$$

-Massa média de PS na solução para espuma a 5% = **0,2285 g**

$$(0,2393 + 0,2286 + 0,2289 + 0,2210 + 0,2183 + 0,235) / 6 = 0,2285$$

-Massa média de PS na solução para espuma a 7% = **0,4578 g**

$$(0,457 + 0,4706 + 0,4571 + 0,4524 + 0,4578 + 0,4578 + 0,4525) / 7 = 0,4578$$

-Massa média de PS na solução para espuma a 10% = **0,6627 g**

$$(0,6833 + 0,642) / 2 = 0,6627$$

- Relação em massa entre Au e PS nas espumas:

-Relação em massa entre Au/PS na espuma a 3% : **0,0031 = 0,31%**

$$\text{Au/PS} = 4,3083 \times 10^{-4} \text{ g} / 0,1363 \text{ g} = 0,0031 = 0,31\%$$

-Relação em massa entre Au/PS na espuma a 5% : **0,0018 = 0,18%**

$$\text{Au/PS} = 4,3083 \times 10^{-4} \text{ g} / 0,2285 \text{ g} = 0,0018 = 0,18\%$$

-Relação em massa entre Au/PS na espuma a 7% : **0,0066 = 0,66%**

$$\text{Au/PS} = 30,484334 \times 10^{-4} \text{ g} / 0,4578 \text{ g} = 0,0066 = 0,66\%$$

-Relação em massa entre Au/PS na espuma a 10% : **0,0046 = 0,46%**

$$\text{Au/PS} = 30,484334 \times 10^{-4} \text{ g} / 0,6627 \text{ g} = 0,0046 = 0,46\%$$

- Estimativa da massa aproximada por espuma produzida em cada síntese, sem considerar o processo de sulfonação que pode acrescentar massa a mesma:

- Espumas 3% em PS

Solução com AuNPs = 4,0 mL (AuNPs + solvente) = 3,0339 g

Massa de Au = $4,3083 \times 10^{-4}$ g

Na espuma a 3% em PS = (AuNPs + PS – solvente liofilizado) =

(AuNPs + massa média de PS = massa total /3 = massa da espuma)

$$4,3083 \times 10^{-4} \text{ g} + 0,1363 \text{ g} = 0,1367 \text{ g} / 3 = 0,0455 \text{ g}$$

- Espumas 5% em PS

Solução com AuNPs = 4,0 mL (AuNPs + solvente) = 3,0339 g

Massa de Au = $4,3083 \times 10^{-4}$ g

Na espuma a 5% em PS = (AuNPs + PS – solvente liofilizado) =

$$\text{(AuNPs + massa média de PS = massa total /3 = massa da espuma)}$$
$$4,3083 \times 10^{-4} \text{ g} + 0,2285 \text{ g} = 0,2289 \text{ g} /3 = 0,0763 \text{ g}$$

- Espumas 7% em PS

Solução com AuNPs = 8,0 mL (AuNPs + solvente) = 6,0679 g

Massa de Au = $30,484334 \times 10^{-4}$ g

Na espuma a 7% em PS = (AuNPs + PS – solvente liofilizado) =

$$\text{(AuNPs + massa média de PS = massa total /6 = massa da espuma)}$$
$$30,484334 \times 10^{-4} \text{ g} + 0,4578 \text{ g} = 0,4607 \text{ g} /6 = 0,0767 \text{ g}$$

- Espumas 10% em PS

Solução com AuNPs = 8,0 mL (AuNPs + solvente) = 6,0679 g

Massa de Au = $30,484334 \times 10^{-4}$ g

Na espuma a 10% em PS = (AuNPs + PS – solvente liofilizado) =

$$\text{(AuNPs + massa média de PS = massa total /6 = massa da espuma)}$$
$$30,484334 \times 10^{-4} \text{ g} + 0,6627 \text{ g} = 0,6657 \text{ g} /6 = 0,11095 \text{ g}$$

Quadro 22: Esse quadro apresenta valores de vários parâmetros com relação as soluções de AuNPs e suas respectivas espumas.

Vol. médio e massa média da solução com AuNPs para as espumas de 3% e 5% de PS	4,1875 mL /3,04134g
Vol. médio e massa média da solução com AuNPs para as espumas de 7% em PS	8,375 mL/6,08268g
Densidade das soluções com AuNPs	0,7262 g/ml
Massa de H _{AuCl} ₄ em 81μL a 27 mM no volume de 4,1875 mL	7,4358 x 10 ⁻⁴ g
Massa de H _{AuCl} ₄ em 162μL a 0,1M no volume de 8,375 mL	55,08 x 10 ⁻⁴ g
Porcentagem de Au na molécula de H _{AuCl} ₄	57,94%
Massa só de Au no volume médio de 4,1875 mL	4,3083 x 10 ⁻⁴ g
Massa só de Au no volume médio de 8,375 mL	31,9133 x 10 ⁻⁴ g
Vol. fixo de solução contendo AuNPs para preparar espumas de PS a 3% e 5%	4,0 mL
Vol. fixo de solução contendo AuNPs para preparar espumas de PS a 7% e 10%	8,0 mL
Massa de Au no volume fixo de 4,0 mL	4,3083 x 10 ⁻⁴ g
Massa de Au no volume fixo de 8,0 mL	30,48434 x 10 ⁻⁴ g
Concentração Molar de Au na solução c/ AuNPs de vol. 4,0 mL	5,46 x 10 ⁻⁴ M
Concentração Molar de Au na solução c/ AuNPs de vol. 8,0 mL	2,02 x 10 ⁻³ M
Volume médio de cada espuma (PS + Au)	1,0 mL
Massa média de PS na solução para espuma a 3%	0,1363 g
Massa média de PS na solução para espuma a 5%	0,2285 g
Massa média de PS na solução para espuma a 7%	0,4578 g
Massa média de PS na solução para espuma a 10%	0,6627 g
Relação em massa entre Au/PS na espuma a 3%	0,0031 = 0,31%
Relação em massa entre Au/PS na espuma a 5%	0,0018 = 0,18%
Relação em massa entre Au/PS na espuma a 7%	0,0066 = 0,66%
Relação em massa entre Au/PS na espuma a 10%	0,0046 = 0,46%
Nº de espumas produzidas, em média com a solução de 4,0mL	3 espumas
Nº de espumas produzidas, em média com a solução de 8,0mL	6 espumas

