



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA
CAMPUS I
PRÓ - REITORIA DE PÓS - GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
MESTRADO EM QUÍMICA**



WELIDA TAMIRES ALVES DA SILVA

**ESPUMAS DE POLIESTIRENO IMPREGNADAS COM NANOPARTÍCULAS DE
PRATA PARA A REDUÇÃO CATALÍTICA DE P-NITROFENOL EM ÁGUA**

CAMPINA GRANDE- PB

2021

WELIDA TAMIRES ALVES DA SILVA

ESPUMAS DE POLIESTIRENO IMPREGNADAS COM NANOPARTÍCULAS DE PRATA PARA A REDUÇÃO CATALÍTICA DE P-NITROFENOL EM ÁGUA

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

Área de concentração: Nanociência e Nanomateriais

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo José de Oliveira

CAMPINA GRANDE- PB

2021

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.

S586e Silva, Welida Tamires Alves da.
Espumas de poliestireno impregnadas com nanopartículas de prata para a redução catalítica de P-nitrofenol em água [manuscrito] / Welida Tamires Alves da Silva. - 2021.
97 p. : il. colorido.

Digitado.
Dissertação (Mestrado em Química - Mestrado) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 2021.
"Orientação : Prof. Dr. Rodrigo José de Oliveira, Departamento de Química - CCT."
1. Catálise. 2. Nanopartículas de prata. 3. Polímeros. 4. Cinética química. I. Título

21. ed. CDD 541.395

WELIDA TAMIRES ALVES DA SILVA

ESPUMAS DE POLIESTIRENO IMPREGNADAS COM NANOPARTÍCULAS DE PRATA PARA A REDUÇÃO CATALÍTICA DE P-NITROFENOL EM ÁGUA

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

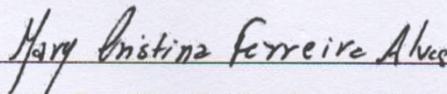
Área de concentração: Nanociência e Nanomateriais

APROVADA EM 26/08/2021.

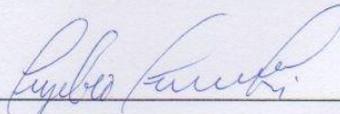
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Rodrigo José de Oliveira (Orientador)
Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)



Profa. Dra. Mary Cristina Ferreira Alves
Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)



Dr. Euzébio Skovroinski
Instituto de Tecnologia Edson Mororó Moura

AGRADECIMENTOS

A Deus, em primeiro lugar, pelo dom da vida e por sempre me conduzir da melhor maneira. Aos meus pais, Maria José e Jozimar José pelo apoio, confiança e por nunca me deixarem desistir.

Minha gratidão ao Prof. Dr. Rodrigo José de Oliveira por todo o apoio e dedicação, que o fez, por muitas vezes, deixar de lado seus momentos de descanso para me ajudar e orientar.

A todos os professores que fazem parte do Programa de Pós-Graduação em Química pelo auxílio durante esses meses no mestrado.

Ao meu noivo por sempre me apoiar e me ajudar todas as vezes que precisei.

A todos os amigos de laboratório pelo apoio. Em especial a João Baptista pela grandiosa ajuda durante todo o tempo que precisei e a todos os técnicos do almoxarifado da UEPB que de alguma forma prestaram sua ajuda.

A todos os colegas de turma, Jéssica, Lucilane que sempre me ajudaram quando necessário.

Aos seguintes Departamentos, laboratórios e colaboradores pela realização de caracterizações:

- A Yolice Moreno e ao laboratório de compostos híbridos, interfaces e coloides (CHICO) no departamento de Química Fundamental (DQF) da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE).

- Ao Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV) na Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

- A Roberta Anjos de Jesus; Geovânia Cordeiro e ao Instituto de Tecnologia e Pesquisa de Aracaju/SE

A Fapesq e a Capes pelo apoio financeiro

Obrigada a todos!

RESUMO

Pesquisas relacionadas ao tratamento de águas residuais vêm crescendo nos últimos anos devido a quantidade de substâncias nocivas presentes na água, comprometendo não somente a sobrevivência da fauna e da flora aquática, bem como, da saúde humana e quando ingerida em concentrações maiores que o recomendado pela organização Mundial de Saúde (OMS) causa graves lesões, sendo mais ocorrentes no fígado podendo gerar um câncer hepático. Neste sentido, a redução em compostos menos poluentes tem se tornado uma questão muito urgente. Atualmente, alguns métodos de tratamento para a remoção e/ou redução de P-nitrofenol (PNF) são utilizados como por exemplo, degradação fotocatalítica, biodegradação, reação Fenton, métodos eletroquímicos e redução Catalítica. O catalisador desenvolvido neste trabalho apresenta bons resultados uma vez que, foi utilizado um metal nobre bastante ativo em reações de redução catalítica de poluentes e de alguma forma pode contribuir para a minimização dos efeitos agressivos ao ambiente causados por compostos fenólicos. As nanopartículas de prata (AgNP) devido ao efeito de ressonância plasmônica de superfície que apresentam, são capazes fornece sítios ativos quando em contato com um agente redutor forte se tornando capaz de atrair compostos causando a sua redução através de processos de reações químicas. E por esse motivo tem grandes possibilidades de atuar como catalisador em processo de redução já que a utilização dos sítios ativos formados apresenta uma certa eficiência na remoção de compostos fenólicos com o PNF, a qual vem sendo comprovada através de trabalhos reportados até o momento na literatura. Nesse contexto, este trabalho teve como objetivo desenvolver um catalisador a base de nanopartículas de prata impregnadas em espumas de poliestireno um rejeito industrial descartado em grande quantidade no meio ambiente, fazendo a utilização do método de obtenção de separação de fases induzida termicamente (TIPS). As nanopartículas de prata foram sintetizadas utilizando o método de microemulsão e as amostras foram caracterizadas através da espectrofotometria na região do visível (UV-Vis) e espalhamento de luz dinâmico (DLS), já para as espumas impregnadas foi utilizada a técnica de caracterização Espectroscopia no infravermelho visível com transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Difractometria de Raio-X (DRX) e Análise Termogravimétrica (TGA) e DTG. As AgNP foram sintetizadas no tamanho de 31,1 nm de diâmetro, as espumas de poliestireno impregnadas com AgNP foram obtidas com sucesso através do método de separação de fases induzida termicamente e a presença das nanopartículas no suporte foi comprovada através do FTIR e DRX, foi verificado ainda que vários parâmetros como a concentração do agente redutor (NaBH_4), concentração do sal de prata, concentração do surfactante(CTAB) e o tempo de purificação das nanopartículas tem grande importância no processo de síntese das AgNP uma vez que, a obtenção de menor tamanho de partícula resultou da utilização de uma maior concentração de agente redutor, maior concentração de CTAB e Sal de prata e um maior tempo de purificação. As espumas de poliestirenos impregnadas com as AgNP sintetizadas apresentaram resultados significativos em uma proporção PNF: NaBH_4 de 1:1320, o sistema apresentou resultados com 98% de redução para PS 5 / AgNP em 20 min na presença de uma redução fotocatalítica com Lâmpada de potência 50 W com comprimento de emissão de luz 400-500 nm e 96,6% para PS 7 / AgNP. Além disso, apresentou bons resultados em redução catalítica, resultando em maior eficiência com o aumento da % de catalisador que para PS 7 / AgNP 0,4 foi de 97% de redução.

Palavras-chave: Catálise; Nanopartículas de prata; Polímeros; Cinética química.

ABSTRACT

Research related to the treatment of wastewater has been growing in recent years due to the amount of harmful substances present in the water, compromising not only the survival of aquatic fauna and flora, as well as human health and when ingested in higher concentrations than recommended by World Health Organization (WHO) causes serious injuries, being more frequent in the liver and can lead to liver cancer. In this sense, the reduction in less polluting compounds has become a very urgent issue. Currently, some treatment methods for the removal and/or reduction of P-nitrophenol (PNF) are used, such as photocatalytic degradation, biodegradation, Fenton reaction, electrochemical methods and catalytic reduction. The catalyst developed in this work presents good results since, it was used a very active noble metal in catalytic reduction reactions of pollutants and somehow can contribute to the minimization of the aggressive effects to the environment caused by phenolic compounds. Silver nanoparticles (AgNP) due to the surface plasmonic resonance effect they have, are able to provide active sites when in contact with a strong reducing agent becoming able to attract compounds causing their reduction through chemical reaction processes. And for this reason, it has great possibilities of acting as a catalyst in a reduction process, since the use of the active sites formed has a certain efficiency in removing phenolic compounds with PNF, which has been proven through works reported so far in the literature. In this context, this work aimed to develop a catalyst based on silver nanoparticles impregnated in polystyrene foams, an industrial waste discarded in large quantities into the environment, using the method of obtaining thermally induced phase separation (TIPS). The silver nanoparticles were synthesized using the microemulsion method and the samples were characterized using spectrophotometry in the visible region (UV-Vis) and dynamic light scattering (DLS). Fourier transform visible infrared (FTIR), Scanning Electron Microscopy (SEM), X-Ray Diffractometry (DRX) and Thermogravimetric Analysis (TGA) and DTG. AgNP were synthesized in the size of 31.1 nm in diameter, polystyrene foams impregnated with AgNP were successfully obtained through the thermally induced phase separation method and the presence of nanoparticles on the support was proven through FTIR and XRD, it was also verified that several parameters such as the concentration of the reducing agent (NaBH_4), concentration of the silver salt, concentration of the surfactant (CTAB) and the purification time of the nanoparticles are of great importance in the process of synthesis of AgNP since the achievement of smaller particle size resulted from the use of a higher concentration of reducing agent, higher concentration of CTAB and silver salt and a longer purification time. The polystyrene foams impregnated with the synthesized AgNP showed significant results at a PNF: NaBH_4 ratio of 1:1320, the system showed results with 98% reduction for PS 5 / AgNP in 20 min in the presence of a photocatalytic reduction with Power Lamp 50 W with light emission length 400-500 nm and 96.6% for PS 7 / AgNP. Furthermore, it presented good results in catalytic reduction, resulting in greater efficiency with the increase of the % of catalyst than for PS 7 / AgNP 0.4 it was 97% reduction.

Keywords: Catalysis; Silver nanoparticles; Polymers; Chemical kinetics.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Fórmula estrutural do PNF	16
Figura 2 -	Mecanismo para redução de PNF na superfície de AgNP por NaBH ₄	18
Figura 3 -	Ilustração do plasmon de superfície localizada sobre uma superfície de nanopartículas.....	20
Figura 4 -	Procedimento experimental para a síntese de AgNP.....	33
Figura 5 -	Espuma de PS puro, PS 5 (A) e PS 7 (B).....	35
Figura 6 -	Sistema para o mecanismo de separação de fases induzida termicamente (A) combinado à liofilização (A e B)	36
Figura 7-	Esquema geral da redução do PNF por NaBH ₄ catalisado por nanopartículas.....	41
Figura 8 -	Espectros na região do Visível das AgNP variando-se NaBH ₄ (A); Dispersão AgNP / 0,382 (B); AgNP / 3,82 (C).....	43
Figura 9 -	Espectros na região do Visível das AgNP variando-se a concentração de CTAB (A e B)	45
Figura 10 -	Espectros na região do Visível das AgNP variando-se o tempo de purificação, AgNP / 30 (A) e AgNP/1440 (B)	48
Figura 11-	Relação da largura à meia altura com a dispersão das nanopartículas.....	50
Figura 12-	Curva modelo de AgNP /CH/3,82-1440.....	52
Figura 13-	Espalhamento de Luz dinâmico (DLS) de AgNP/ 3,82 -1440.....	53
Figura 14-	Micrografias das PS 5 (A), PS 7 (B).....	56
Figura 15-	Espectro FTIR para o poliestireno (PS).....	55
Figura 16-	Espectro FTIR PS/AgNP 0,04 (A) PS/AgNP 0,2 (B).....	56

Figura 17-	Micrografias das PS 5 / AgNP 3,82-1440 (A), PS 7 / AgNP 3,82-1440 (B).....	59
Figura 18-	Difratograma de raios-X de PS 5 / AgNP (A) e PS 7 / AgNP.....	60
Figura 19-	TGA (A) e DTG (B) para PS 5/ AgNP e PS 7 / AgNP.....	61
Figura 20-	Espectros UV-Vis para o PNF, p- nitrofenolato e PAF e suas soluções.....	63
Figura 21-	Teste de adsorção do PNF pelas espumas PS 5 / AgNP/ 3,82 -1440.....	64
Figura 22-	Redução de PNF a PAF, $[NABH_4] = 0,50 \text{ mol L}^{-1}$ (A); $0,66 \text{ mol L}^{-1}$ (B) $3,3 \text{ mol L}^{-1}$ (C).....	65
Figura 23-	Abs/Abs ₀ versus o tempo para a redução do PNF com concentrações de NaBH ₄ : $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ (A); $0,66 \text{ mol L}^{-1}$ (B) e $3,3 \text{ mol L}^{-1}$ (C) respectivamente.....	67
Figura 24-	Redução do PNF utilizando uma espuma PS 5/AgNP 0,2 (A); PS 7/AgNP 0,2 (B) gráficos cinéticos (C).....	71
Figura 25-	Redução termocatalítica de PNF e sua cinética de reação (A) e Redução fotocatalítica do PNF e sua cinética de reação (B) utilizando espumas PS 5 / AgNP 0,2.....	73
Figura 26-	Redução termocatalítica de PNF e sua cinética de reação (A), e redução fotocatalítica do PNF e sua cinética de reação (B) utilizando espumas PS 7 / AgNP 0,2.....	74
Figura 27-	Influência da massa de catalisador na velocidade da reação: (A) 0,2%(Ag) e sua cinética de reação; (B) 0,4%(Ag) e sua cinética de reação.....	77

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Reagentes utilizados no processo de síntese das AgNP.....	32
Tabela 2 -	Amostras de espumas impregnadas com AgNP.....	36
Tabela 3-	$\lambda_{\text{Máx}}$ e tamanho de partícula de acordo com a concentração de CTAB	46
Tabela 4 -	Comprimentos de onda máximo em função da variação do tempo de purificação.....	49
Tabela 5 -	Valores de FWHM para amostras com tempo de purificação de 30 e 1440 min.....	50
Tabela 6 -	Tamanho de partícula e características espectrais de AgNP meio aquoso.....	51
Tabela 7 -	Parâmetros escolhidos e usados na síntese das AgNP.....	53
Tabela 8 -	Números de ondas específicos característicos do FTIR de poliestireno puro (PS) e das PS/AgNP e seus respectivos estiramentos ou vibrações.....	57
Tabela 9 -	Perda de massa (%) das amostras.....	62
Tabela 10-	Concentrações de [PNF] e [NaBH ₄] e Proporções [PNF]: [NABH ₄] utilizadas nos testes catalíticos.....	65
Tabela 11-	Constantes cinéticas para a redução do PNF e R ² por espumas impregnadas com AgNP em diferentes concentrações de NABH ₄	68
Tabela 12-	Redução de PNF utilizando diferentes sistemas catalíticos.....	69
Tabela 13-	% de remoção de amostras em diferentes concentrações de PS.....	72

LISTA DE ABREVIATURAS

Ag	Prata
AgNP -	Nanopartículas de prata
AuNP -	Nanopartículas de ouro
AgNP / 0,382	Nanopartículas de prata sintetizadas com 0,382 mol L ⁻¹ de agente redutor
AgNP / 3,82	Nanopartículas de prata sintetizadas com 3,82 mol L ⁻¹ de agente redutor
AgNP / 30	Nanopartículas de prata com um tempo de purificação de 30 min
AgNP / 1440	Nanopartículas de prata com tempo um de purificação de 1440 min
AgNP/CH/ 3,82-1440	Nanopartículas de prata em ciclohexano com 3,82 mol L ⁻¹ de agente redutor e tempo de purificação de 1440 min
AgNP/3,82- 1440	Nanopartículas de prata com 3,82 mol L ⁻¹ de agente redutor e tempo de purificação de 1440 min
DRX-	Difratometria de Raio-X
DLS -	Espalhamento de Luz dinâmico
DQF -	Departamento de Química Fundamental
FTIR -	Espectroscopia no infravermelho visível com transformada de Fourier
FWHM –	Largura à meia altura, do inglês full width at half maximum
M-NPs	Nanopartículas metálicas
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MOFs -	Estruturas Metal-Orgânicas
NPs -	Nanopartículas
OMS -	Organização Mundial da Saúde
PNF	P -nitrofenol
PAF	P - aminofenol

PS -	Poliestireno
PS/AgNP	Espumas de poliestireno impregnadas com nanopartículas de prata
PS 5	Espumas de Poliestireno 5%
PS 7	Espumas de Poliestireno 7%
PS/AgNP 0,04	Espumas de poliestireno impregnadas com nanopartículas de prata com 0,04 % de Ag
PS/AgNP 0,2	Espumas de poliestireno impregnadas com nanopartículas de prata com 0,2 % de Ag
PS 5 / AgNP	Espumas com 5% de poliestireno impregnadas com nanopartículas de prata
PS 7 / AgNP	Espumas com 7% de poliestireno impregnadas com nanopartículas de prata
PS 5 / AgNP 0,2	Espumas com 5% de poliestireno impregnadas com 0,2% de nanopartículas de prata
PS 7 / AgNP 0,2	Espumas com 7% de poliestireno impregnadas com 0,2% de nanopartículas de prata
PS 5 / AgNP 0,4	Espumas com 5% de poliestireno impregnadas com 0,4% de nanopartículas de prata
PS 5 AgNP 3,82 -1440	Espumas com 5% de poliestireno impregnadas com nanopartículas de prata sintetizadas com 3,82 mol L ⁻¹ de NaBH ₄ e 1440 minutos
RPS -	Ressonância plasmônica de superfície
TGA	Análise Termogravimétrica
TIPS -	Separação de Fases Induzida Termicamente
UV-Vis -	Espectroscopia de absorção no visível

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	OBJETIVOS.....	15
2.1	Objetivo geral	15
2.2	Objetivos específicos	15
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	16
3.1	P-nitrofenol (PNF)	16
3.2	Métodos aplicados na remediação de PNF	17
3.3	Nanocatálise	19
3.3.1	Tipos de materiais aplicados em nanocatálise.....	21
3.3.2	Nanometais.....	23
3.4	Importância do suporte para nanocatálise	25
3.4.1	Suportes poliméricos.....	26
3.5	Remediações utilizando nanopartículas metálicas (M-NPs)	28
3.5.1	Nanopartículas de prata (AgNP) suportada.....	30
4	METODOLOGIA.....	32
4.1	Síntese das nanopartículas de prata (AgNP)	32
4.1.1	Estudo da síntese das AgNP variando-se a concentração do agente redutor (NaBH ₄), concentração do surfactante (CTAB), concentração de sal precursor e o tempo de purificação.....	34
4.1.2	Síntese de espumas de poliestireno puras.....	35
4.1.3	Síntese de espumas de poliestireno impregnadas com AgNP (PS/AgNP)	35
4.2	Caracterização das NPs de prata e das espumas puras e impregnadas	37
4.2.1	Espectroscopia na região do visível (UV-VIS)	37
4.2.2	Espalhamento de luz dinâmico (DLS).....	38
4.2.3	Espectroscopia no infravermelho visível com transformada de Fourier (FTIR). 38	
4.2.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	39
4.2.5	Difratometria de Raio-X (DRX).....	39
4.2.6	Análise Termogravimétrica (TGA) e DTG.....	40
4.3	Teste de atividade catalítica	40
4.3.1	Testes de avaliação da concentração de NaBH ₄ no processo catalítico.....	41
4.3.2	Testes de avaliação da Influência da massa de Catalisador de AgNP, influência da Luz azul e influência da concentração do suporte na Velocidade da Reação....	42

4.3.3	Cálculo da porcentagem (%) de remoção de cor.....	42
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	43
5.1	Nanopartículas de prata (AgNP)	43
5.1.1	Espectroscopia (UV- visível)	43
5.1.2	Influência da concentração do agente redutor, Borohidreto de Sódio (NaBH ₄)....	43
5.1.3	Influência da concentração do surfactante, Brometo de Cetiltrimetilamônio (CTAB).....	45
5.1.4	Influência da concentração do sal de prata.....	47
5.1.5	Influência do tempo de purificação das AgNP.....	48
5.2	Espalhamento de luz dinâmico (DLS)	53
5.3	Espumas de poliestireno puras (Sem a presença de AgNP)	54
5.3.1	Microscopia Eletrônica De Varredura (MEV)	54
5.4	Espumas de poliestireno impregnadas com AgNP (PS/AgNP)	55
5.4.1	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	55
5.4.2	Microscopia Eletrônica De Varredura (MEV).....	58
5.4.3	Difratometria de Raio-X (DRX).....	60
5.4.4	Análise Termogravimétrica (TGA) e DTG.....	61
6	AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO CATALÍTICO ESPUMAS IMPREGNADAS COM NANOPARTICULAS DE PRATA (AgNP).....	63
6.1	Testes de avaliação da influência da quantidade de NaBH₄ na cinética de redução do PNF à PAF.	64
6.1.1	Cinética da Reação.....	67
6.2	Influência da concentração do suporte na velocidade da reação	71
6.3	Influência do efeito fotocatalítico na velocidade da reação	73
6.4	Influência da % de catalisador de AgNP na velocidade da reação	77
7	CONCLUSÕES	80
	REFERÊNCIAS.....	81
	APÊNDICE A – CURVAS TEÓRICAS DE AgNP COM TAMANHOS DE PARTÍCULA EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE CTAB SIMULADAS NO SOFTWARE MIE PLOT.....	94
	APÊNDICE B – CURVA PADRÃO DE AgNP COM TAMANHO DE 34nm SIMULADAS NO SOFTWARE MIE PLOT.....	97

1 INTRODUÇÃO

Dentre os maiores bens atualmente indispensáveis, os recursos hídricos são utilizados em todo o mundo e com finalidades diversas entre as quais se destacam o abastecimento de água, a geração de energia, irrigação, agricultura entre outros fins. A água é representante de um dos maiores constituintes de todos os organismos vivos.

No entanto, nos últimos tempos, esse recurso vem sendo ameaçado, o que acaba resultando em prejuízo para a humanidade. A demanda por água potável dentro dos padrões de potabilidade aumentou bastante, e isto é resultante do aumento populacional e econômico. Apesar disso, a água que devia ser sempre abundante para todos vem diminuindo bastante devido à sua poluição e contaminação, a qual é persistente sobre elaboração dos aquíferos, e muitas vezes causa alterações adversas (CONTARDO-JARA, KUEHN & PFLUGMACHER, 2015).

Os grandes problemas ocasionados nestas águas vão além da poluição gerada por parte do ser humano e grande parte se dá a partir de indústrias e despejos inadequados nestes meios. O p-nitrofenol (PNF), é um composto químico comumente usado nas manufaturas industriais que incluem por exemplo, papel, tinturas, produtos farmacêuticos, e outros (MA *et al.*, 2016; ZHAO *et al.*, 2015). Esse composto químico é considerado um dos contaminantes tóxicos prioritários e resíduos perigosos que podem danificar os rins, fígado e sistema nervoso central de criaturas vivas (NASROLLAHZADEH *et al.*, 2015).

É devido aos danos que esse composto pode ocasionar que muitos estudos visam à eliminação e ou / redução do PNF de águas residuais, estudos esses que envolvem a catálise, fotocatálise e oxidação de Fenton (LIN *et al.*, 2019; WU *et al.*, 2020).

Além dessas técnicas, uma bastante atual e estudada visa a redução de PNF a p-aminofenol (PAF) o qual é considerado um composto inofensivo, e para isso é empregado o NaBH_4 como agente redutor, esse procedimento tem recebido atenção considerável devido a sua fácil operação, alta eficiência de conversão e grande relevância industrial (BAI *et al.*, 2019; YANG *et al.*, 2015). Porém, é válido salientar para que a reação ocorra deve se utilizar um catalisador apropriado, pois a mesma não ocorre espontaneamente.

Dentro desse contexto, os nanomateriais metálicos, incluindo metais nobres, por exemplo, Au (FEDORCZYK *et al.*, 2015), Ag (KHODADADI *et al.*, 2017; MARYAMI *et al.*, 2016), Pt (ZHANG *et al.*, 2018) e outros são comumente utilizados nesse tipo de processo com eficiência.

A utilização de nanopartículas de prata (AgNP) como catalisadores tem sido aplicada em diversos processos catalíticos. A prata, assim como o ouro, substituiu catalisadores que, apesar de serem eficientes na remoção de poluentes, apresentavam a desvantagem de solubilizar facilmente em meio a reação (RODRIGUES et al, 2019).

As AgNP, apresentam o efeito de ressonância plasmônica, o que possibilita a geração de radicais que são eficientes e capazes de promover diversos tipos de reações como as de oxidação por exemplo e, o aumento desses radicais no meio reacional pode ser realizado utilizando compostos como peróxido de hidrogênio (H_2O_2) aumentando assim a velocidade da reação (JAVAID & QAZI, 2019). Além disso, AgNP podem ser responsáveis pelo aumento da transferência de elétrons em processos de redução, o que também aumenta a taxa de reação (ISMAIL *et al.*, 2018).

Os métodos de preparação de AgNP podem afetar o tamanho e forma das partículas e, geralmente quando elas são utilizadas em sua forma coloidal, por exemplo, em aplicações catalíticas, torna-se difícil sua separação do produto final e por isso, colocadas na superfície de um suporte pode influenciar a atividade catalítica (DOLATKHAH; JANI, & WILSON, 2018; ALALAIWE, 2018).

Alguns polímeros, especificamente os que possuem estruturas porosas, vêm sendo utilizados no aprisionamento de micro e nanomateriais metálicos para aplicação em reações catalíticas (TAN & TAN, 2020). A exemplo disso, se encontra o poliestireno, um rejeito comumente descartado no ambiente (ASSIS *et al.*, 2018).

Nesse sentido, como forma de ampliar os processos que envolvem a redução e/ou degradação de poluentes de água e diminuir o impacto que estes causam no ambiente, como também reduzir o acúmulo de resíduo de poliestireno, este trabalho objetiva um estudo voltado para obtenção de um catalisador a base de AgNP suportado em poliestireno, o qual foi obtido pelo método de Separação de Fases Termicamente Induzidas (TIPS). Após a síntese este material foi testado na redução de um poluente bastante conhecido e prejudicial um composto nitro fenólico, o PNF.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Sintetizar espumas de poliestireno impregnadas com nanopartículas de prata através da separação de fases induzida termicamente - TIPS para utilização na redução do PNF à PAF

2.2 Objetivos específicos

1. Preparar dispersões coloidais de nanopartículas de prata em ciclohexano;
2. Caracterizar as dispersões coloidais através das técnicas instrumentais: espectroscopia de absorção no UV-Vis; Espalhamento de Luz Dinâmico – DLS;
3. Preparar espumas de PS/AgNP por TIPS;
4. Caracterizar a morfologia das espumas de PS/AgNP utilizando microscopia eletrônica de varredura (MEV);
5. Caracterizar as espumas PS/AgNP por análise Espectroscopia no infravermelho visível com transformada de Fourier (FTIR); Análise Termogravimétrica (TGA) e Difractometria de Raio-X (DRX);
6. Avaliar a redução do poluente PNF através de redução catalítica e fotocatalítica com as espumas de PS/AgNP.

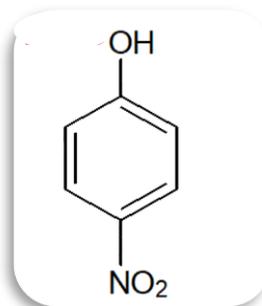
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 P-nitrofenol (PNF)

Diversos setores, principalmente os industriais liberam constantemente toneladas de produtos químicos perigosos na atmosfera, rios e mares causando imensa devastação ambiental. O PNF é um composto pertencente ao grupo dos nitrofenóis no qual se enquadra também *o*-nitrofenol e *m*-nitrofenol. Ele é considerado um composto químico intermediário na fabricação de produtos farmacêuticos, pesticidas e corantes para tingimento de couros (HUONG *et al.* 2016).

Seu amplo uso industrial torna o PNF um poluente comum em solos e águas superficiais e subterrâneas. Tem um impacto ambiental severo e riscos à saúde devido à sua toxicidade e potencial mutagênico em humanos e outros organismos vivos (SERRA *et al.*, 2020). É apresentado estruturalmente conforme a figura 1.

Figura 1 – Fórmula estrutural do PNF



Fonte: Adaptado de Santos, 2017.

Apesar de ser um composto fenólico usado em diversos tipos de produtos e processos ele tem restrições que podem limitar o seu uso devido ao seu potencial perigoso.

No Brasil ainda não se tem uma legislação específica relativa aos níveis do PNF em águas potáveis, mas, segundo a Agência de Proteção Ambiental do Estados Unidos, ele é considerado um dos poluentes altamente tóxicos e ambientalmente perigosos e por isso, restringe sua concentração máxima a 10 ppb em águas naturais (FENG *et al.*, 2009; ISMAIL *et al.*, 2018).

Na verdade, a taxa de degradação do PNF em águas residuais urbanas é lenta e isso faz com que ele se acumule no meio ambiente (FENG *et al.*, 2009). Devido ao dano que este composto pode trazer, o desenvolvimento de métodos eficazes e ecológico para removê-lo da água é de grande importância. E por isso, a discussão e utilização de métodos eficazes torna-se

necessário no tratamento de água e efluentes desta natureza ao ponto de remover ou ao menos minimizar as quantidades desses nitroaromáticos nas águas que chegam até as pessoas, podendo causar danos a elas no futuro.

3.2 Métodos aplicados na remediação de PNF

Vários métodos têm sido propostos para a remediação do PNF, incluindo degradação fotocatalítica (OSIN *et al.*, 2018; WANG *et al.*, 2019; SERRA *et al.*, 2020); biodegradação (SALEHI *et al.*, 2019; WEI *et al.*, 2020), reação Fenton (LIN, CONG E LIN, 2020) métodos eletroquímicos (XIE *et al.*, 2016), redução catalítica (MAZHANI, ALULA, MURAPE, 2021; LU *et al.*, 2021) e outros.

Todos os métodos citados anteriormente tem sido utilizados, mas, essas estratégias podem produzir diferentes espécies aromáticas que são tão ou mais tóxicas que o PNF, por exemplo, hidroquinona, 4-nitrocatecol (ARORA; SRIVASTAVA, SINGH, 2014).

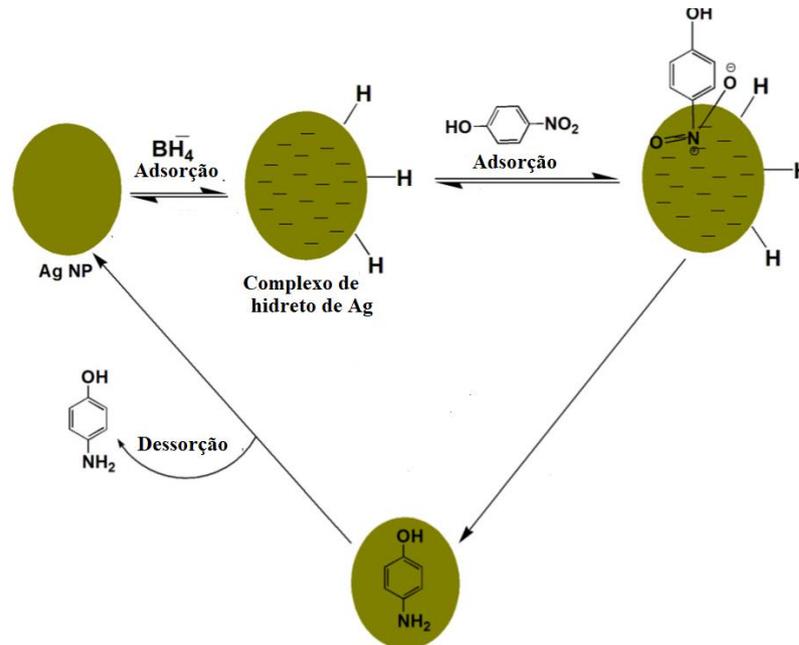
Dentre os métodos citados anteriormente a redução catalítica de PNF para p-aminofenol (PAF) é bastante sugerido. Atualmente, a redução é a metodologia mais comum, esse processo requer a combinação de agentes redutores fortes e a presença de um catalisador. E, dependendo da escolha das melhores condições pode ser considerado um método eficiente, não demorado e de baixo custo (LU *et al.*, 2021).

A redução catalítica de PNF gera um produto menos tóxico ao ambiente e a vida humana, e por isso, ela também tem sido bastante discutida por muitos pesquisadores para investigar a atividade catalítica de nanopartículas (MARIMUTHU *et al.*, 2021; ROCHA *et al.*, 2021).

O produto gerado através da redução, o PAF, é um composto útil para muitas indústrias químicas, utilizado para a produção de borracha, antioxidantes, produtos farmacêuticos, corantes e agroquímicos, além de ser considerada menos poluente (ROCHA *et al.*, 2021).

O mecanismo de redução do PNF, envolve a transferência de elétrons e hidrogênio de Borohidreto de sódio (NaBH_4) para superfície de nanopartículas de prata (AgNP), devido a um processo de hidrólise que ocorre entre H_2O e NaBH_4 produzindo o íon tetrahidroxiborato $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$ que transfere essas espécies para PNF absorvendo-o na superfície inicialmente. O mecanismo proposto para o processo de redução pode ser observado na figura 2.

Figura 2 - Mecanismo para redução de PNF na superfície de AgNP por NaBH₄



Fonte: Adaptado de SHAH, 2019.

Conforme mostrado na figura 2 a formação do complexo de hidreto de Ag ocorre primeiro pela adsorção de íons BH₄⁻ na superfície de AgNP e cria uma superfície rica em carga. Essa superfície fornece sítios ativos e atrai o PNF, que então passa por um processo de redução ao obter hidrogênios de superfícies de metal que passam por etapas intermediárias. Um produto reduzido PAF é fracamente ligado à superfície do metal e, portanto, é dessorvido rapidamente e produz a superfície para o processo de adsorção novamente (SHAH,2019).

A redução de PNF a PAF requer a presença de um catalisador de metal acompanhado por um agente redutor o que mostra que a redução do grupo nitro não é possível na ausência de um catalisador (MARIMUTHU *et al.*, 2021). Esta redução geralmente é utilizada para avaliar as propriedades catalíticas de metais nobres, incluindo quando eles estão suportados e/ou encontram-se na forma de nanocompósito. Vários estudos investigaram a eficácia de nanocompósitos de metais nobres como catalisadores para a redução de PNF, tais como platina (BOGIREDDY *et al.*, 2020), paládio (YU, *et al.*, 2020), ouro (OUESLATI; TAHAR; HARRATH, 2020; CYGANOWSKI, 2021) prata (MARIMUTHU *et al.*, 2021; LU *et al.*, 2021; MAZHANI, ALULA, MURAPE, 2021) e outros.

Diante disso, como já mostrado anteriormente vários estudos fazem o uso de metais nobres nesse tipo de processo e acredita-se que esses metais nobres especificamente a prata, quando em forma de AgNP suportado em material poroso de polímero possa ser eficiente no

processo de redução de PNF uma vez que, esses nanometais possuem o efeito de ressonância plasmônica de superfície que em suporte polímero possa favorecer o processo de redução catalítico.

3.3 Nanocatálise

No âmbito de estudos químicos a catálise desempenha um papel fundamental uma vez que possibilita a ocorrência de reações, tendo grande aplicação em produção de energia, indústria química e remediação ambiental.

Com um grande ramo de aplicações, a catálise se torna significativa devido às capacidades únicas que os catalisadores possuem quando são utilizados em reações químicas, provocando uma redução da barreira de energia de ativação dos seus estados de transição como também no controle de vias de reação para a síntese seletiva dos produtos desejados (FIERASCU, *et al.*, 2019).

O papel do catalisador no processo de desenvolvimento de uma reação consiste não só em acelerar a reação química, mas, pode fazer também com que a reação ocorra de forma mais lenta, dependendo da funcionalidade desejada (FIERASCU, *et al.*, 2019). Ele pode ser considerado o coração da catálise, sendo responsável pela conversão do substrato e pela seletividade em relação aos produtos desejados, o que pode reduzir o consumo de energia, a formação de produtos indesejáveis, e o aumento da produção (RODRIGUES; SILVA & CAMARGO, 2019).

Nesse âmbito de estudo catalítico de reações químicas, existem dois tipos de catalisadores, os catalisadores homogêneos e os heterogêneos.

Os catalisadores homogêneos são facilmente solúveis, bastante acessíveis quando se trata dos substratos envolvidos na reação. Além disso, possuem uma elevada atividade catalítica e são bastante seletivos em certas condições e, apesar de possuírem estruturas bem definidas a nível molecular não são frequentemente utilizados quando comparado aos catalisadores heterogêneos devido por exemplo, a não possuir a facilidade de recuperação do catalisador da reação o que impede a sua reutilização (CAO, 2017).

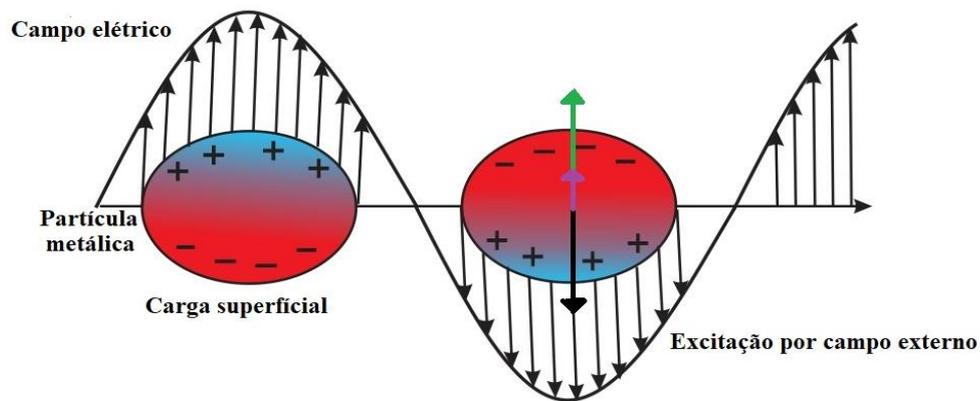
Já os catalisadores heterogêneos além da facilidade de recuperação do catalisador dando-lhe a possibilidade de reutilização, possuem um baixo custo e boa estabilidade térmica o que faz eles serem mais utilizados, mesmo que venham apresentar uma menor atividade catalítica em função de ter a participação apenas dos átomos de superfície no processo (CAO, 2017).

Estes dois tipos de catalisadores são muito aplicados, e quando se faz a utilização de materiais em escala nanométrica para composição destes catalisadores é originado os chamados nanocatalisadores os quais são descritos através da nanocatálise (FIERASCU *et al.*, 2019).

O campo de estudo da nanocatálise tem ganhado bastante destaque nas últimas décadas e isso é comprovado uma vez que, estudos trazem importantes desenvolvimentos no que diz respeito às vantagens dos nanocatalisadores utilizados para diversos fins, os quais podem ser concebidos e sintetizados, controlando o seu tamanho, forma e composição (RODRIGUES; SILVA & CAMARGO, 2019).

As nanopartículas metálicas por exemplo, se encontram entre os materiais utilizados para originar nanocatalisadores, mais especificamente as nanopartículas de metais nobres que além de apresentar tamanhos pequenos que favorecem as aplicações catalíticas apresentam também a ressonância plasmônica de superfície (RPS) como propriedade específica destes materiais, o que também possibilita um aumento nesta atividade catalítica. Esse fenômeno de ressonância pode ser representado na figura 3.

Figura 3: Ilustração do plasmon de superfície localizada sobre uma superfície de nanopartículas.



Fonte: Adaptado de Gellé *et al.*, 2019.

O diagrama da figura 3 mostra como ocorre a excitação de uma nanopartícula a uma determinada frequência de ressonância onde, as cargas seguem as mudanças de acordo com a orientação do campo elétrico. Uma fração da energia da luz é incidida em um ângulo definido o qual pode interagir com os elétrons deslocalizados na partícula do metal (plasmon), reduzindo a intensidade da luz refletida. A RPS é baseada no fato que, em certas condições, plasmons de superfície em uma partícula metálica podem ser excitados por fótons, transformando assim um fóton em um plasmão de superfície os quais dependem do índice de refração do adsorbato (IQBAL *et al.*, 2016).

Segundo Iqbal *et al.*, (2016) a geração desses picos possibilita a determinação do diâmetro médio (d) das nanopartículas, isso ocorre fazendo uso da teoria eletromagnética descrita do Mie, onde é feita a utilização da meia largura do pico de absorção óptica de ressonância e comprimento de onda característico provindo da ressonância de plasmon representado por (" λ_p "). Matematicamente isso pode ser representado através da seguinte equação:

$$d = \frac{v_f \lambda_p^2}{\pi c \Delta \lambda} \quad \text{Equação 1}$$

Onde v_f é considerado a velocidade dos elétrons que corresponde à energia de Fermi, λ_p equivale ao comprimento de onda característico da ressonância de plasmon, c é a velocidade de propagação da luz e $\Delta \lambda$ é a largura à meia altura da banda de absorção máxima (IQBAL *et al.*, 2016). A RPS é importante, pois ela é umas das propriedades que possibilita a aplicação dos nanomateriais em atividades catalíticas com eficiência, especificamente os metálicos e tal propriedade os torna diferente em relação a outros tipos de materiais existentes e utilizados na nanocatálise.

3.3.1 Tipos de materiais aplicados em nanocatálise

Uma gama de materiais é geralmente utilizada em aplicações catalíticas. Na nanocatálise, os óxidos, especialmente os óxidos metálicos, Estruturas Metal - Orgânicas (MOFs) e metais especificamente metais nobres são os mais comumente utilizados nesse tipo de processo (SARNO, *et al.*, 2019; DHAKSHINAMOORTHY, 2018; RODRIGUES, SILVA & CAMARGO, 2019).

Os óxidos metálicos constituem uma notável e diversificada classe de materiais, cujas propriedades variam de metais a semicondutores e isolantes. O dióxido de titânio (TiO_2) e dióxido de estanho (SnO_2) por exemplo, são muito utilizados na nanocatálise com aplicações em processos de degradação fotocatalítica e também em processos de redução catalítica.

Thinh *et al.*, (2020) utilizou o TiO_2 dopado em MgFe_2O_4 / óxido de grafeno na redução fotocatalítica de PNF, eles obtiveram porcentagem de fotodegradação igual 99,53% em 50 min, após utilizarem uma proporção PNF:catalisador de 1:100. Os estudos cinéticos mostraram que a reação seguiu a pseudo-primeira ordem com uma constante de taxa de $0,1011 \text{ min}^{-1}$.

Um outro estudo bastante interessante esse envolvendo dióxido de estanho (SnO_2) foi relatado por Assis *et al.*, (2018), em seu trabalho os autores fazem a utilização de nanopartículas de estanho impregnadas em um polímero, o poliestireno, para dar origem a espumas fotocatalíticas as quais foram aplicadas na degradação do corante rodamina B. As

nanopartículas de SnO₂ foram sintetizadas por um método precursor polimérico e analisadas por difração de raio x (DRX) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM) resultando em nanopartículas de 20 nm de diâmetro e foram incorporadas em espumas de poliestireno que sob irradiação UV, alcançando até 98,2% de remoção do corante.

Garcia e Ferrer (2013) discutem o comportamento de um MOF como fotocatalisador denominado por eles de MOF-5 o qual é resultante da interação de tereftalato com clusters de Zn₄O, os autores relatam que a partir de um estudo de fotólise com flash a laser deste sólido permitiu-se a detecção de um espectro transitório que foi atribuído à carga resultante da transferência de elétrons da unidade de tereftalato para o cluster Zn₄O. O estado de separação de carga, com elétrons na banda de condução e orifícios na banda de valência, conforme os autores faz com que o MOF-5 se comporte como um semicondutor que exibe atividade fotocatalítica para a degradação do fenol em solução aquosa comparáveis em eficiência às de um padrão de dióxido de titânio.

Dentre todos estes materiais, os nanocatalisadores de metais também tem um grande destaque no âmbito de estudo da nanocatálise. A utilização de NPs metálicas como nanocatalisadores é alto, devido às suas áreas superficiais favorecerem a interação entre os reagentes e a superfície dos catalisadores, promovendo aumento das taxas reacionais (RODRIGUES, SILVA & CAMARGO, 2019).

Al-Marhaby & Seoudi (2016) sintetizaram nanopartículas de prata fazendo a utilização de nitrato de prata como sal precursor, várias proporções molares de citrato de sódio como estabilizador e boro-hidreto como agente redutor. Caracterizaram as amostras usando a microscopia eletrônica de transmissão (TEM) as quais apresentaram tamanhos de partícula de 9, 11 e 14 nm. Os autores utilizaram as amostras preparadas na fotocatalise de PNF, e através da equação da cinética da reação determinaram a constante de taxa e concluíram que os tamanhos menores de partículas foram mais ativos na aplicação fotocatalítica.

Recio-Sánchez *et al.*, (2019) sintetizaram biologicamente nanopartículas de prata (AgNP), utilizando o extrato de folhas de *Cryptocarya alba* (Peumo), e obtiveram diâmetro médio em torno de 3,5 nm. As amostras foram utilizadas para avaliar a degradação do corante azul de metileno (MB) onde verificaram a eficiência do catalisador.

Entretanto, ressaltaram que ao realizar os estudos com o uso do NaBH₄ como agente redutor, o corante foi completamente degradado em menos de 1 minuto, quando apenas 3 mg de AgNP foram adicionados. Mas, destacam que o catalisador biosintetizado é uma boa opção pois pode ser reciclado várias vezes.

As aplicações não envolvem apenas AgNP, mas também, AuNP. Jishma *et al.*, (2018) utilizaram nanopartículas de ouro (AuNP) para a degradação fotocatalítica de corantes de trifenilmetano o Victoria blue B (VBB) e R (VBR). O processo resultou em uma degradação aproximada de 65 e 52%, respectivamente, para VBB e VBR dentro de um período de 8 h.

Utilizaram um modelo o *Vigna unguiculata* sistema pelo qual conseguiram demonstrar que os produtos de degradação não tinham efeito tóxico e devido a isso concluíram que a degradação fotocatalítica dos corantes baseado em AuNP, é econômica, rápida e ecológica e pode ser utilizada em grande escala.

AuNP e AgNP estão entre as nanopartículas de metal mais estáveis. Elas e todos os materiais aqui apresentados voltam-se para determinadas e significativas aplicações. É importante salientar que materiais utilizados em escala nanométrica possuem atividade catalítica mais significativa. Isso se dá em função do seu tamanho e da possibilidade de modificação superficial. Em geral os metais são os mais utilizados em escala nanométrica para tais fins o que dá a possibilidade de discutir sobre os mesmos, nos quais podem se englobar os metais nobres aqui já abordados.

3.3.2 Nanometais

A nanotecnologia tem avançado significativamente, sendo considerado um estudo interdisciplinar que permite materiais com novas propriedades, interessantes e úteis. Esses novos materiais são chamados de nanomateriais, a exemplo, tem-se os nanometais que podem ser formados por nanopartículas.

Uma das principais e fundamentais propriedades dos nanometais está relacionada à facilidade de modificar sua superfície. A modificação de superfícies de nanopartículas metálicas (M-NPs) pode ser feita com cadeias poliméricas utilizando por exemplo poli (cloridrato de alilamina) para melhorar as propriedades como hidrofiliabilidade, biocompatibilidade, carga superficial para aplicações biomédicas e/ou fazendo uso de outros tipos de polímeros para outras finalidades (PARAMASIVAM *et al.*, 2016).

Geralmente essa é umas das propriedades importantes, pois a modificação de superfície é feita para possibilitar a funcionalidade e melhorar suas propriedades intrínsecas, como a absorção, estabilidade e capacidade de direcionamento (PARAMASIVAM *et al.*, 2016).

Além disso, quando se trata de nanometais nobres como ouro (Au), platina (Pt) e prata (Ag), o tamanho pode influenciar os parâmetros ópticos, eletromagnéticos, e propriedades catalíticas, o que afeta diretamente a atividade catalítica que esses materiais possuem. Em função da quantidade de partícula formadas no meio, nanopartículas com diâmetros muito

pequenos por exemplo, possibilitam melhores atividades catalíticas, uma vez que, pode propiciar a maior geração de sítios ativos (ALALAIWE, 2019).

As aplicações desses nanometais são diversas, a um grande destaque na biomedicina devido às propriedades físico-químicas únicas. Atualmente o uso de nanopartículas metálicas conjugadas é voltado fortemente para a administração de medicamentos, atuando com portadores de entrega de medicamentos, DNA, plasmídeos, proteínas, peptídeos, diagnóstico, sondas para microscopia eletrônica com função de melhorar a visualização de componentes celulares e também na terapia direcionada e não direcionada (ALALAIWE, 2019).

Os nanometais prata e ouro são amplamente utilizadas em aplicações industriais, (NAKAMURA et al., 2019) biomédicas (ALALAIWE, 2019) degradação de poluentes (RECIO-SÁNCHEZ *et al.*, 2019) além de muitas outras aplicações decorrentes de suas características as quais são consideradas únicas.

As nanopartículas de prata (AgNP) por exemplo, devido ao apresentar propriedades como o efeito de ressonância plasmônica e tamanhos pequenos (BEZZA; TICHAPONDWA & CHIRWA, 2020) permitem que estas sejam utilizadas no campo médico devido ao seu efeito antimicrobiano (NAKAMURA et al., 2019), no tratamento de água através da degradação de poluentes orgânicos e cianotoxinas como a microcistina (TORRES et al., 2018; PUNNOOSE, 2018).

Além disso, elas têm sido extensivamente investigadas e comprovadas como um catalisador eficiente para a redução de corantes orgânicos (GUO *et al.*, 2017) como por exemplo, a redução do azul de metileno (BHAKYA *et al.*, 2015; SAGITHA & MURALEEDHARAN, 2017; RECIO-SÁNCHEZ *et al.*, 2019) e do PNF (KASTNER & THUNEMANN, 2016) além de outras aplicações.

Geralmente nanopartículas esféricas de Ag como também de Au por serem sintetizadas com maior facilidade têm recebido mais atenção. Elas costumam ter aplicações importantes e devido às suas propriedades físico-químicas únicas, incluindo seu pequeno tamanho, alta estabilidade química e biocompatibilidade, método de síntese utilizado para obtenção e modificação de superfície e propriedades ópticas são excelentes catalisadores (JEONG *et al.*, 2019).

Assim como as AgNP, AuNP podem ser sintetizadas por diversos métodos. Dependendo do método de síntese utilizado, as nanopartículas de ouro assim como as de prata podem ser classificadas conforme suas dimensões em unidimensionais sendo assim representadas por nanofios, nanotubos, esféricas e outros ou dimensionais com representações

nanoplacas, estrelas, retângulos, quadrados etc. o que pode ocorrer também com nanopartículas de prata (ELAHI; KAMALI & BAGHERSAD, 2018).

As AuNP apresentam destaque em aplicações biomédicas, em terapia fototérmica, como um agente de contraste de raios-x, detecção química e biológica (AHI; KAMALI & BAGHERSAD, 2018), além de ser altamente utilizadas como catalisadores, na redução de corantes orgânicos (GARG *et al.*, 2020) entre tantas.

Os catalisadores de prata e também de ouro são exemplos que marcam e representam o efeito de tamanho da partícula sobre o desempenho catalítico. Antes de muitas discussões o ouro era considerado um material inerte, até que estudos desenvolvidos por Haruta (2003) mostraram que partículas desse metal com tamanhos muito pequenos eram ativas em reações de oxidação do monóxido de carbono, em temperaturas tão baixas como 0 °C. Além disso, ele demonstrou que catalisadores de ouro suportados, quando nanodispersos, são altamente ativos e seletivos para um grande número de reações a baixas temperaturas, superando aquelas alcançadas por catalisadores tradicionais como os de platina.

E a partir disso, Hutchings *et al.*, (2008) apresentou algumas aplicações do material. E, dentre exemplos bastante notáveis para catálise do nano ouro destacou a hidrogenação seletiva do N-O, Oxidação do álcool em ácidos e aldeídos e formação direta de peróxido de hidrogênio.

Depois desses estudos, o nano ouro assim como a nano prata e outros nanometais que possuem propriedades iguais ou semelhantes a do nano ouro começaram a ser mais fortemente estudados pela comunidade científica. E, devido ao tamanho pequeno que esses nanometais apresentam, podendo ocasionar provável interação em meio a reação e gerar interferentes dificultando o processo de separá-los da solução, as pesquisas tem focado em colocar esses nanometais e/ou nanopartículas sobre um suporte sólido (NDOLOMINGO; BINGWA & MEIJBOOM, 2020) a fim de evitar problemas e também para estudar o aumento ou não da eficiência que a utilização destes suportes pode ocasionar.

3.4 Importância do suporte para nanocatálise

A utilização de um suporte geralmente é feita para melhorar a capacidade catalítica e a utilização deste suporte, dopagem ou agentes apropriados possibilitam o aumento da cinética do transporte dos elétrons aumentando ainda mais a atividade catalítica (DOLATKHAH; JANI, & WILSON, 2018).

Além disso, é necessário levar em consideração que utilização de um suporte apropriado tem como função manter o nível catalítico, ou seja, a fase ativa (nanopartículas) em

um estado altamente disperso, mas o papel do suporte não é apenas esse, ele pode contribuir com a atividade catalítica e pode reagir até certo ponto com outros ingredientes catalisadores durante o processo de fabricação (DVORAK *et al.*, 2016).

Nesse contexto, espalhar a fase ativa em um suporte significa dispersá-lo por todo o sistema de poros, possibilitando a obtenção de uma grande superfície ativa e isso facilita o material a ter maior e mais eficiente atividade catalítica. Os suportes podem ser inertes ou ativos em reações e, em alguns casos, eles podem agir como estabilizador para impedir a aglomeração de M-NPs (NDOLOMINGO; BINGWA & MEIJBOOM, 2020).

Apesar disso, é verídico afirmar que a interação entre a fase ativa e a fase de suporte podem também afetar a atividade catalítica isso dependendo do suporte a ser utilizado (DVORAK *et al.*, 2016). Por isso, é de extrema importância a escolha de um suporte correto.

Em meio a estas considerações, para o suporte desempenhar seu papel de forma eficaz a sua seleção deve ser realizada com base em uma série de critérios voltados a suas características incluindo: inércia, estabilidade sob condições de reação e regeneração, propriedades mecânicas adequadas, alta área de superfície, porosidade e natureza química (DVORAK *et al.*, 2016).

Vários trabalhos reportados na literatura demonstram a importância e eficácia da utilização do suporte. Arora *et al.*, (2018) apresentam a utilização de um suporte argiloso utilizado para suportar nanopartículas bimetálicas e retrata que sua utilização diminui o tamanho das partículas e evita aglomeração. Outros suportes vêm sendo utilizados como é o caso de materiais de carbono (JI *et al.*, 2016), materiais de sílica (KHRIZANFOROV *et al.*, 2018), óxidos metálicos (XIÃO *et al.*, 2018; SEDGHI *et al.*, 2017) e materiais poliméricos (CAO *et al.*, 2017; XU *et al.*, 2017).

Em virtude destas e muitas outras aplicações à utilização do suporte para nanomateriais especificamente nanopartículas metálicas tem trazido resultados significativos um dos motivos pelos quais é tão estudado e, nessa ampla diversidade de suportes utilizados, os suportes poliméricos ganham destaque uma vez que, possuem poros e morfologia ajustável e na maioria das vezes não reagem indesejavelmente quando, por exemplo, nanometais são suportados nos mesmos (TAN & TAN, 2020).

3.4.1 Suportes poliméricos

Os polímeros são uma das classes de suporte mais estudada e têm sido amplamente utilizados para a imobilização de vários tipos de catalisadores (AMARI *et al.*, 2017; BARTACEK *et al.*, 2019). Neste sentido, o uso de redes poliméricas é de grande importância,

pois, ao imobilizar nanopartículas, por exemplo, pode possibilitar uma boa dispersão do catalisador facilitando processos (SAJAD & MOGHBELI, 2020).

A utilização desses polímeros ganha destaque uma vez que possuem alta robustez, possibilidade de reciclagem, uma grande acessibilidade além de uma atividade catalítica eficiente quando são utilizados como suporte de catalisador (TAN & TAN,2020).

Quando estes polímeros são utilizados como suporte, os poros da matriz polimérica quando em contato com materiais suportados em si possibilita uma certa eficácia capaz de ocasionar um aumento notável na atividade catalítica. A evolução que os materiais porosos e/ou microporosos tem apresentado é devido sua resistente estabilidade físico-química, poros, morfologia ajustável, funcionalização fácil e processabilidade que justificam a seu papel preferido em catálise como suporte (TAN & TAN,2020).

Apesar disso, é viável ressaltar que, nanopartículas metálicas incorporadas em polímeros podem ser consideradas como catalisador e a sua atividade catalítica pode ser alterada dentro de amplos limites, devido às propriedades físico-químicas da estrutura do polímero. Assim, pode ser obtido um controle seletivo da mobilidade reagente e concentração perto do local de reação (HERBERG; YU & KUCKLING, 2019).

É por isso, que estratégias que fazem a utilização de nanopartículas incorporadas a polímeros até o momento são consideradas soluções eficazes para processos catalíticos as quais levam em consideração a escolha do polímero como ponto crucial (AMARI *et al.*, 2017), é o que demonstra Li *et al.*, (2020) quando aborda em seu trabalho a utilização de nanopartículas de óxidos metálicos de zinco e titânio em suporte poli (ácido láctico) (PLA) para degradação de poluentes orgânicos, além de outras abordagens como a utilização destes materiais em processos de hidrogenação de nitro aromáticos (SADJADI & KOOHESTANI, 2019), redução catalítica (NOSCHESE *et al.*, 2016), processos oxidativos (SRIKANTH, *et al.*,2017) e outros.

Existem muitos polímeros utilizados como suporte, dentre esses o poliestireno, poliestireno expandido, polianilina, polietileno de baixa densidade (SRIKANTH, *et al* 2017) e diversos outros.

E diante da grande quantidade desses polímeros existem uns mais vantajosos que outros. A vantagem considerável ao se utilizar catalisadores suportados por poliestireno (PS), por exemplo; reside em sua simples separação e reutilização, seu baixo preço e também na possibilidade de uso em procedimentos de fluxo contínuos não perigosos (BARTACEK *et al.*, 2019).

3.5 Remediações utilizando nanopartículas metálicas (M-NPs)

Além de apresentar a ressonância plasmônica como uma das propriedades específicas uma outra propriedade distintiva de materiais a esta escala é a elevada área de superfície para volume que proporciona um substrato de grande interesse na química (CECCHIN *et al.*, 2017) e que podem ser utilizados para promover novas e avançadas técnicas ou melhorar o desempenho dos métodos existentes (SAPNA & KUMAR, 2018).

As nanopartículas metálicas possuem grande atividade catalítica com funcionalidade em hidrogenação, separação de água, produção de hidrogênio, redução de CO₂, remediação da poluição global e outros (MALLIKARJUNA *et al.*, 2018).

Nesse âmbito, a literatura apresenta grande discussão sobre aplicabilidade dos diversos tipos de nanopartículas de metais como ferro (Fe), ouro (Au), prata (Ag), estes últimos são metais nobres aplicados para diversos fins com o intuito de remediar muitas situações com aplicações em redução de corantes orgânicos (GUO *et al.*, 2017) dentre os quais se discute a redução do azul de metileno (SAGITHA & MURALEEDHARAN, 2017; RECIO-SÁNCHEZ *et al.*, 2019) e do PNF (KASTNER & THUNEMANN, 2016). Tem aplicações também na degradação de cianotoxinas como a microcistina (TORRES *et al.*, 2018; PUNNOOSE, 2018) e aplicações no campo médico agindo como agente antimicrobiano (NAKAMURA *et al.*, 2019) e outros.

Nesse âmbito as nanopartículas metálicas vêm sendo amplamente utilizadas no tratamento de águas residuais e desinfecção. Essas nanopartículas suportadas em materiais poliméricos podem ter efeitos amplamente significativos no processo de redução catalítica de produtos tóxicos como o PNF, isso porque a transferência de elétrons e hidrogênio do redutor, NaBH₄ para AgNP tem facilidade de ocorrer e isso cria uma superfície que é rica em cargas que dão origem a sítios ativos capazes de receber os hidrogênios e provocar a redução do composto (SHAH, 2019).

Processos de redução catalítica como já discutido anteriormente tem sido bastante eficiente. Em análise dessas aplicações e em decorrência das propriedades que as nanopartículas de metais nobres possuem elas podem se tornar eficiente em processos de tratamento físico-químico desta natureza.

As nanopartículas de prata sintetizadas biologicamente por extrato de plantas têm um efeito extremamente positivo quando utilizadas como fungicidas, (KUPPUSAMY, NATANAMURUGARAJ & GOVINDAN, 2014) e tanto as sintetizadas biologicamente como

por outros métodos como o de redução química são eficientes na redução do PNF assim, como as nanopartículas de ouro (LU *et al.*, 2021; MAZHANI, ALULA, MURAPE, 2021).

Amari *et al.*, (2017) faz a utilização do compósito poliestireno / ouro na redução do p-nitrofenol, o compósito é modificado com triazina funcionalizada com 2-aminotiazol (PS-AT / AuNP). No experimento catalítico o autor utiliza uma solução de PNF à $4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, juntamente com 15 mg de PS-AT / AuNP com tamanhos de 14 nm e 500 μL de NaBH_4 à $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ e obtém conversão estável acima de 95% em menos de 600s.

A utilização de metais nobres em processos catalíticos desta natureza se torna importante devido a estes metais apresentarem propriedades que outros materiais não possuem, apesar de serem de alto custo, como é o caso do ouro. Esses materiais apresentam um plasmon superficial que quando excitados promovem reações diferentes (HONG *et al.*, 2020).

A interação da luz com os plasmons superficiais ocorre de uma forma específica. Os elétrons quando excitados entram em ressonância a partir da absorção de fótons com determinado comprimento de onda, e este processo de ressonância está associada a melhores seletividades. (HONG *et al.*, 2020).

Geralmente, o efeito plasmonico ocorre de forma localizada isso é interessante porque significa que a energia do sistema está concentrada e isso é importante na superfície dos catalisadores. Além disso, focalizando espacialmente a energia da luz e criando locais de maior densidade de energia, eles permitem processos fotocatalíticos sob menor intensidade de radiação os que os tornam também muito eficientes (HONG *et al.*, 2020).

Levando isso em consideração, a utilização de nanopartículas metálicas está revelando um novo mundo, que de certa forma têm conseguido resolver inúmeras questões quando suportados em diversos tipos de suporte especificamente em polímeros através da formação de compósitos. Apesar de metais nobres como a prata, ouro, platina e outros serem considerados de alto custo a eficácia do seu uso está focado em propriedades que outros materiais não possuem e também em função da quantidade necessária para se obter bons resultados, as quais são bem pequenas e em escala nanométrica o que pode reduzir o custo por não ser necessário a utilização de grandes quantidades diferentemente de outros materiais. Até então nenhum trabalho fazendo a utilização de AgNP suportadas em espumas de poliestireno foi utilizado na redução do PNF e por isso, se torna interessante o estudo de um material desta natureza.

3.5.1 Nanopartículas de prata (AgNP) suportada

As AgNP assim como outros nanocatalisadores de metais nobres normalmente são preparados por redução de um precursor de cátion metálico na superfície da resina ou redutores mais fortes, como por exemplo hidrazina, boro hidreto, formaldeído e outros (FERNANDES, *et al.*, 2020) mas, é viável salientar que outros métodos podem ser utilizados para obtenção desse tipo de nanocatalisador. A atividade catalítica de AgNP é considerada elevada devido as propriedades que possui como seu pequeno tamanho capaz de gerar um efeito de ressonância plasmônica de superfície.

A literatura apresenta diversos tipos de suportes utilizados por AgNP para diversos fins, como é o caso da utilização de óxidos metálicos. Sedghi *et al.*, (2017) & Xiao *et al.*, (2018) abordam a utilização de nanopartículas de prata suportada em dióxido de titânio para redução de poluentes orgânicos como o PNF. Além disso, outras abordagens reportam, por exemplo, a utilização da sílica em processos de alquilação utilizados em indústrias Químicas (KHRIZANFOROV *et al.*, 2018), a utilização de suportes mais específicos como rejeitos de ossos bovinos sendo extremamente eficiente em ações bactericidas (GAMA LARA *et al.*, 2020), além da utilização de matérias poliméricas com aplicabilidade em tratamentos de água (PUNNOOSE, 2018), na redução catalítica de corantes e compostos fenolicos, (SAGITHA & MURALEEDHARAN, 2017; DOLATKHAH; JANI, & WILSON, 2018), atividade antimicrobianas (SEGALA *et al.*, 2015) e outras .

AgNP suportadas em polímeros principalmente os orgânicos proporcionam uma área de superfície elevada. As propriedades únicas como alta razão entre superfície e volume, baixo número de coordenação e fácil acesso a um grande número de sítios ativos faz com as nanopartículas suportadas em polímeros sejam catalisadores melhores do que as nanopartículas sozinhas (SAGITHA & MURALEEDHARAN, 2017).

He *et al.*, (2019) aborda a utilização de AgNP suportadas em compósito polidopamina-caulim (PDA-caulino-Ag) na redução de corantes orgânicos, estudam a redução catalítica com processos que seguiram cinética de pseudo - primeira ordem e o material mostrou excelente estabilidade e reciclabilidade para descoloração do corante rodamina B assim como também exibiu bom desempenho catalítico em azul de metileno, laranja de metila e vermelho de Congo. Além desta existem muitas outras aplicações consideradas também importantes.

É diante disso, que a combinação de propriedades estruturais, componentes de materiais funcionais diferentes e M-NPs tem a intenção de modificar as suas propriedades de forma sinérgica e isso torna uma estratégia atrativa para produzir materiais com diversas e integradas

aplicações como as já citadas (DOLATKHAH; JANI, & WILSON, 2018).

Diante do foi apresentado, a síntese de um novo material está sendo proposta neste trabalho, o material trata-se de espumas PS incorporadas com AgNP. A obtenção do material catalítico, visa a resolução de dois grandes problemas: O tratamento de águas residuais, uma vez que, o material será aplicado na redução catalítica e fotocatalítica do PNF à PAF e o reuso do PS, o qual é descartado no ambiente e será reutilizado como suporte.

4 METODOLOGIA

4.1 Síntese das nanopartículas de prata (AgNP)

No processo de síntese das AgNP foram utilizados alguns reagentes, os quais estão descritos na tabela 1:

Tabela 1- Reagentes utilizados no processo de síntese das AgNP

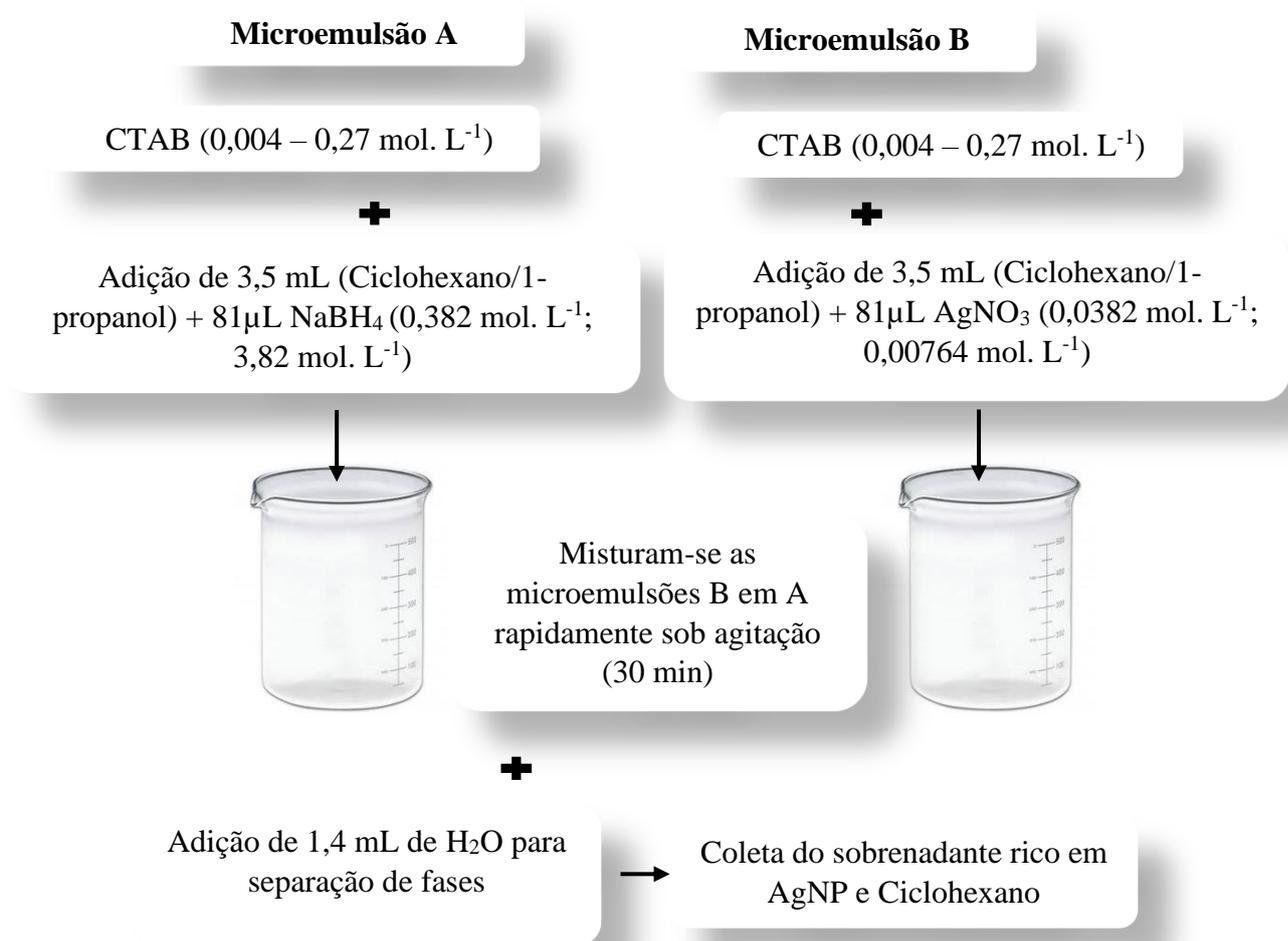
Reagentes	Fórmula Química	Pureza	Fabricante
Nitrato de Prata	AgNO ₃	99,8%	Germa
Brometo de Cetiltrimetilamônio - CTAB	C ₁₉ H ₄₂ NBr	98,0%	Neon
Borohidreto de Sódio	NaBH ₄	99,0%	Neon
Ciclohexano	C ₆ H ₁₂	98%	Neon
1 – Propanol	C ₃ H ₈ O	95%	Vetec

Fonte: Elaborada pelo autor, 2020.

As AgNP foram sintetizadas através da redução do sal de prata (AgNO₃) fazendo a utilização do método geral proposto no estudo desenvolvido por Hollamby *et al.*, (2010) com adaptação onde foi feita a substituição de 1-butanol e octano por 1-propanol e ciclohexano e utilização de 0,35g de CTAB em uma concentração igual a 0,27 mol L⁻¹ quantidade suficiente para que haja estabilização das nanopartículas segundo metodologia do autor e segundo estudos realizados nesta pesquisa, a massa de CTAB foi calculada para um volume total de 3,5 mL de solução contido em cada microemulsão.

No presente estudo, a síntese ocorreu através do processo de microemulsões, as mesmas fazendo o uso de CTAB como surfactante, 1-propanol como cosurfactante e a adição de excesso de água ao fim do processo para purificação das AgNP. As etapas de síntese podem ser verificadas através do fluxograma mostrado na figura 4.

Figura 4- Procedimento experimental para a síntese de AgNP



Fonte: Elaborada pelo autor, 2021.

A síntese das AgNP foi realizada em parâmetros determinados através de variações realizados e descritos na sessão posterior. Concentrações distintas do agente redutor (NaBH₄) iguais à 0,382 mol L⁻¹ e 3,82 mol L⁻¹ e de AgNO₃ iguais à 0,0382 mol L⁻¹ e 0,00764 mol L⁻¹ foram utilizadas a fim de obter melhores parâmetros.

Inicialmente preparou-se 50 mL de uma solução aquosa de AgNO₃ nas concentrações descritas anteriormente como solução estoque, utilizada durante o procedimento experimental. Além disso, preparou-se também 100mL de uma solução estoque de Ciclohexano e 1 propanol na proporção 4:1 em volume.

Referente às soluções do agente redutor Borohidreto de sódio, as mesmas são preparadas no momento de cada síntese na concentração 3,82 mol L⁻¹ e 0,382 mol L⁻¹.

Durante todo o preparo das amostras, seguiu-se o roteiro experimental apresentado na figura anterior onde, de início pesou-se 0,35 g de CTAB para cada microemulsão posteriormente esta quantidade é adicionada aos respectivos volumes de solução de ciclohexano:1-propanol na proporção 4:1 e agitou-se até a total dissolução.

O procedimento experimental realizado e aqui descrito foi repetido com o intuito de avaliar alguns parâmetros dentre os quais incluem a concentração do sal de prata (AgNO_3), concentração do agente redutor, concentração de CTAB, e o tempo de purificação no tamanho das AgNP geradas.

As amostras finais e sintetizadas nos melhores parâmetros fizeram a utilização de $0,0382 \text{ mol L}^{-1}$ de AgNO_3 , $3,82 \text{ mol L}^{-1}$ de concentração de agente redutor (NaBH_4), $0,27 \text{ mol L}^{-1}$ de CTAB e um tempo de 1440 min de purificação, o qual corresponde a etapa final e necessária para que as nanopartículas estejam bem puras no meio. O estudo para a determinação dos parâmetros foi realizado conforme descrito na próxima a seguir.

4.1.1 Estudo da síntese das AgNP variando-se a concentração do agente redutor (NaBH_4), concentração do surfactante (CTAB), concentração de sal precursor e o tempo de purificação

As amostras de AgNP foram sintetizadas variando-se a concentração de NaBH_4 concentração do surfactante (CTAB), concentração de sal precursor e o tempo de purificação. Primeiro, a concentração do sal precursor (AgNO_3) ficou fixa sendo igual à $0,0382 \text{ mol L}^{-1}$ e variou-se a concentração de agente redutor (NaBH_4) em duas concentrações distintas correspondentes à $3,82 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,382 \text{ mol L}^{-1}$. A solução de AgNO_3 foi preparada em estoque como descrito na sessão anterior e as soluções de NaBH_4 foram preparadas no momento da síntese das nanopartículas uma vez que, a solução reage gerando gás hidrogênio altamente inflamável.

Após a determinação da melhor concentração de agente redutor, a qual foi analisada através da geração do menor tamanho de partícula no processo de síntese, observado pelo comprimento de onda máximo gerado pela utilização da análise realizada no UV – Visível, foi variado a concentração de CTAB em uma faixa de concentração de $0,004$ à $0,27 \text{ mol L}^{-1}$, estas foram estudadas através da análise de comprimentos de onda e seus tamanhos de partícula, os quais foram simulados no Mie plot. Após definido a concentração de redutor e de CTAB, essas foram mantidas fixas variando nesse momento apenas a concentração de AgNO_3 a qual foi trabalhada em duas concentrações distintas $0,0382 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,00764 \text{ mol L}^{-1}$.

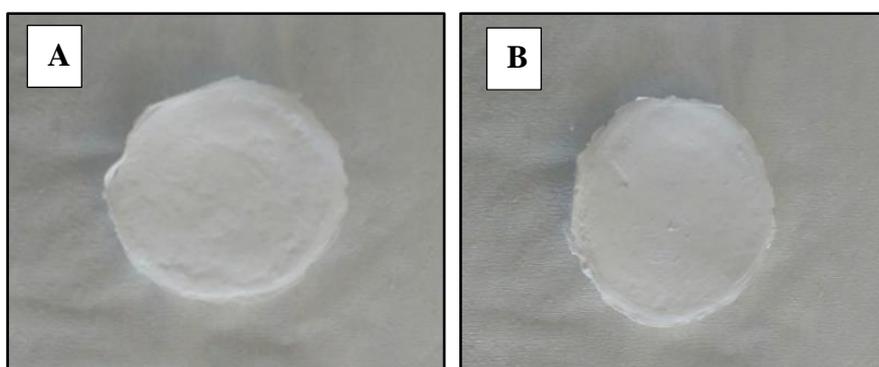
O roteiro experimental foi seguido conforme descrito na figura 4 também para a variação do tempo de purificação. O sistema foi permitido descansar por diferentes tempos, 30 min e 1440 min com o objetivo de se otimizar o processo de purificação, obtendo-se uma dispersão coloidal de AgNP na fase sobrenadante de ciclohexano.

4.1.2 Síntese de espumas de poliestireno puras

As espumas foram obtidas através do método Separação de Fases Induzida Termicamente (TIPS). Primeiramente o polímero é dissolvido em um solvente adequado, se este polímero for o poliestireno o mesmo pode ser dissolvido em ciclohexano, depois a solução é resfriada rapidamente até o solvente estar congelado. Em seguida, o solvente é removido por liofilização, deixando para trás o polímero como espuma (AUBERT *et al.*, 1985). Foram sintetizadas espumas de poliestireno puras em duas concentrações de polímero distintas mostradas na figura 5.

As concentrações finais das soluções precursoras do poliestireno foram de 5 e 7%. O ciclohexano foi utilizado como solvente uma vez que, consegue solubilizar o poliestireno em temperaturas em torno de 36 à 40°C.

Figura 5 - Espuma de PS puro, PS 5 (A) e PS 7 (B)



Fonte: Elaborado pelo autor, 2020.

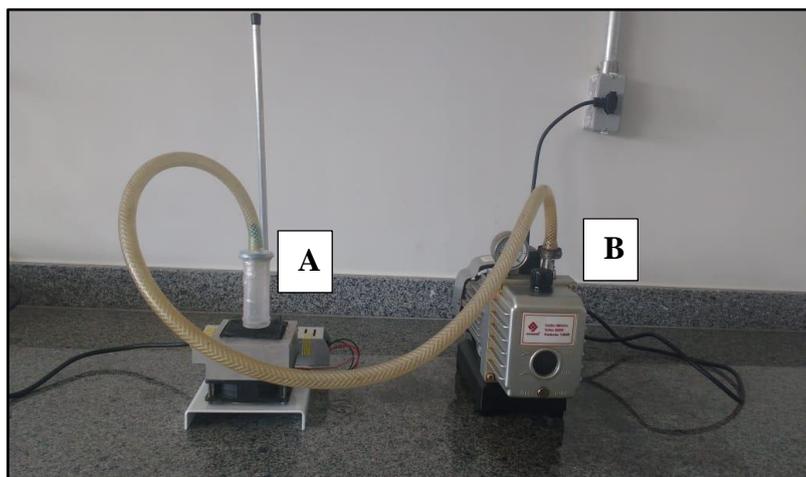
4.1.3 Síntese de espumas de poliestireno impregnadas com AgNP (PS/AgNP)

As PS/AgNP foram sintetizadas também através do processo de Separação de Fases Induzida Termicamente (TIPS) juntamente com liofilização. Os reagentes utilizados para o processo de síntese dessas espumas foram: Poliestireno, ciclohexano e AgNP.

Na produção das espumas, as AgNP foram sintetizadas conforme o procedimento experimental apresentado na figura 1 e levou-se em consideração a utilização dos melhores parâmetros determinados como descritos na sessão 4.1.1, em seguida, tendo-se as mesmas

prontas calculou-se a quantidade de PS a qual foi adicionada a solução coloidal obtida e foi colocada sob agitação e controle de temperatura entre 36 e 40°C, temperatura suficiente para que o poliestireno dissolva completamente. O sistema utilizado para produção das espumas pode ser verificado na figura 6:

Figura 6- Sistema para o mecanismo de separação de fases induzida termicamente (A) combinado à liofilização (A e B)



Fonte: Elaborada pelo autor, 2020.

Ao ter a dissolução completa do PS na dispersão coloidal, a solução foi colocada a banho maria nas mesmas condições de temperatura a fim de deixá-la sempre homogênea.

Prosseguindo, 1mL foi adicionado a uma chapa com temperatura de aproximadamente -10°C (A) momento em que a separação de fases ocorre, após 5 minutos de resfriamento, uma bomba de vácuo é acoplada ao sistema para remover o solvente CH por liofilização a uma pressão baixa de aproximadamente 698,5 mmHg correspondente à 0,92 atm processo que ocorre em 30 minutos e a formação do material é totalmente concluído. A composição das PS/AgNP é mostrada na tabela 2.

Tabela 2- Amostras de espumas impregnadas com AgNP

Amostra	% PS	[AgNO ₃] (mol L ⁻¹)	[NaBH ₄] (mol L ⁻¹)	% Ag por espuma
1	5	0,0382	3,82	0,2
2	7			

Fonte: Elaborada pelo autor, 2020.

4.2 Caracterização das AgNP e das Espumas puras e impregnadas

4.2.1 Espectroscopia na região do visível (UV-VIS)

A espectroscopia na região do visível, foi a primeira técnica instrumental utilizada neste trabalho para caracterizar as AgNP em solução e foi através da mesma que se pode ter uma ideia em relação à forma, tamanho e dispersão das nanopartículas.

Após a realização da síntese das AgNP, para se obter informações sobre a formação das partículas, morfologia e dispersão o material foi caracterizado por espectroscopia na região do Visível (UV-VIS) fazendo a utilização de um espectrofotômetro UV-Vis (SHIMADZU), modelo UV-1800, localizado no complexo de laboratórios prof. Edvaldo de Oliveira Alves na Universidade Estadual da Paraíba.

A espectrofotometria UV-vis é uma técnica analítica amplamente usada para caracterizar a extinção óptica do efeito plasmônico de nanopartículas metálicas devido à sua estreita dependência do tamanho das partículas e distribuição de tamanho (PINHO & MURCIANO, 2019).

Através das curvas do UV-VIS com o intuito de avaliar o grau de dispersão das partículas foi obtido o valor da largura à meia altura (FWHM) da banda para ambas as amostras. Para cada curva de amostra de AgNP levou-se em consideração o valor do comprimento de onda máximo e absorção corresponde a esse valor. E, através da diferença entre o valor extremo máximo e mínimo, valores estes correspondentes a metade da absorbância do comprimento de onda máximo calculou-se os respectivos valores de FWHM.

Além disso, para obtenção do tamanho da partícula do presente trabalho foi utilizado o software Mieplot, originalmente projetado para fornecer uma interface seguindo o espalhamento de mie, que busca solução para a dispersão de radiação eletromagnética por partículas esféricas e através dele pode-se levar em consideração parâmetros específicos da amostra experimental trabalhada como por exemplo, o índice de refração de solvente utilizado tendo resultados do diâmetro da partícula dentro dos parâmetros estudados e para isso, fez-se o uso das curvas experimentais geradas no UV-VIS.

Através desta é possível fazer o monitoramento das bandas de ressonância plasmônica de superfície que é característica de cada tipo de nanopartícula metálica o que possibilita um controle quase instantâneo da síntese do material.

4.2.2 Espalhamento de luz dinâmico (DLS)

A técnica de espalhamento de luz dinâmico, DLS também conhecido como espalhamento de luz quase elástico é uma técnica indireta eficaz amplamente utilizada para obter o tamanho médio da Nanopartículas (NPs) a uma dada temperatura e solvente.

Para que seja realizada a determinação deste tamanho médio, é feito primeiramente a determinação de seus coeficientes de difusão para obter os diâmetros médios por aplicação da Função de Stokes-Einstein. Os dados brutos do experimento DLS são a forma de dados de auto correlação com média de tempo, que contém informações sobre todos os prazos de difusão presentes no sistema (AMINI *et al.*, 2016).

Nesse sentido são realizados ajustes e quando o diâmetro hidrodinâmico aumenta, indica que os agrupamentos estão se reorganizando após a aglomeração. O coeficiente de difusão, D ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$) usando a relação Stokes-Einstein (Eq. 2) fornece seu diâmetro hidrodinâmico (AMINI *et al.*, 2016).

$$d = \frac{KT}{3\pi\eta D} \quad \text{Equação 2}$$

Na equação 2, d é o diâmetro hidrodinâmico em metros (m), k é o constante de Boltzmann em JK^{-1} onde J é joules e K unidade de temperatura Kelvin, η é a viscosidade do solvente em $\text{kg s}^{-1} \text{m}^{-1}$ e T é a temperatura absoluta em Kelvin (K).

As análises de DLS das amostras do presente trabalho foram realizadas no laboratório de compostos híbridos, interfaces e coloides (CHICO) no departamento de Química Fundamental (DQF) da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE).

4.2.3 Espectroscopia no infravermelho visível com transformada de Fourier (FTIR)

A Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica instrumental que mede a quantidade de radiação refletida ou transmitida através de uma amostra. Está técnica é baseada na absorção de ondas eletromagnéticas devido a vibrações de ligações e grupamentos químicos que ocorrem em frequências específicas do comprimento de onda da luz.

Quando a irradiação infravermelha é direcionada a amostra parte da radiação infravermelha é absorvida pela mesma, enquanto parte dela é transmitida. Como resultado, a adsorção e transmissão molecular são representadas por um meio de espectro, que cria uma impressão digital molecular da amostra. (AL-KADHEMY *et al.*, 2016).

As análises de FTIR das amostras de espumas incorporadas com AgNP do presente trabalho foram realizadas no laboratório de compostos híbridos, interfaces e coloides (CHICO) da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE).

4.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A técnica instrumental de microscopia eletrônica de varredura (MEV), consiste em analisar a superfície de um material sólido isso é realizado através de um feixe de elétrons de pequeno diâmetro. Quando ocorre a interação desses elétrons com a superfície do material gera um sinal que é recolhido pelo detector e utilizado para modular o brilho no monitor permitindo a observação da imagem produzida.

A morfologia das espumas puras e das amostras incorporadas ao catalisador com AgNP foram observadas por meio de micrografias obtidas em Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) JEOL JSM-IT200LA no Instituto de Tecnologia e Pesquisa de Aracaju/SE.

4.2.5 Difractometria de Raio-X (DRX)

A difração de raio-x é uma técnica de caracterização utilizada para caracterizar materiais com estrutura cristalina. Consiste no espalhamento da radiação eletromagnética por um arranjo periódico de centros de espalhamento com espaçamento na mesma ordem de magnitude do comprimento de onda radiação incidente (TEIXEIRA, 2014).

Esta técnica foi utilizada para estimar o tamanho médio dos cristalitos através dos valores da largura à meia altura (FWHM) além de determinar a fase cristalina das amostras.

Os estudos foram feitos obtendo-se os planos referentes as bandas representantes da amostra trabalhada os quais foram indexados de acordo com as fichas cristalográficas JCPDS 04-0783.

Os cálculos da FWHM foram efetuados a partir da deconvolução das bandas principais e os valores do tamanho de cristalitos podem ser obtidos a partir da equação de Scherrer.

A equação de Scherrer pode ser apresentada como sendo:

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

Onde:

D = tamanho médio do cristalito;

λ = comprimento de onda da radiação eletromagnética aplicada ($\text{CuK}\alpha$);

θ = ângulo de difração;

β = relação da largura à meia altura da banda, a qual é corrigida pela Equação abaixo:

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

Na equação 4 **B** é a largura à meia altura da banda difratado da amostra com intensidade 100% e **b** é a largura à meia altura de um padrão. Devido à não idealidade do equipamento, se faz necessário essa correção, sendo que neste caso utilizou-se um padrão externo de quartzo.

As amostras foram analisadas em um Difratorômetro Shimadzu XRD-6000 com radiação $\text{CuK}\alpha$, tensão de 40KV, corrente de 30mA tamanho de passo de 0,020 (2θ) e tempo de passo de 1 s, com velocidade de varredura de 2° (2θ)/min, com ângulo 2θ percorrido de 10 a 60° , com um passo de $0,02^\circ$. Essas análises foram realizadas no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV) na Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

4.2.6 Análise Termogravimétrica (TGA) e DTG

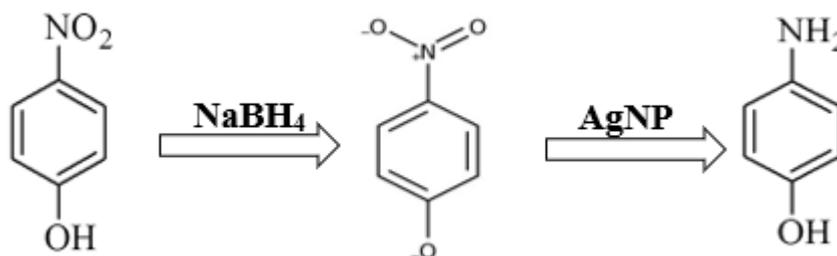
A Análise Termogravimétrica (TGA), é uma técnica analítica instrumental que mede a variação da massa da amostra em função da temperatura e/ou tempo. Essa técnica permite acompanhar o desenvolvimento das reações de desidratação, decomposição, oxidação e etc. As análises termogravimétricas para as amostras foram realizadas no laboratório de compostos híbridos, interfaces e coloides (CHICO) da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE).

4.3 Teste de atividade catalítica

Com o intuito de avaliar a atividade catalítica das espumas impregnadas com AgNP como catalisador, realizou-se testes que envolveram a redução do PNF à p - aminofenol (PAF) na presença do agente redutor borohidreto de sódio (NaBH_4).

O processo foi monitorado fazendo a utilização da espectrofotometria no UV-Vis, através da medição da absorção máxima do íon p-nitrofenolato (íon formado em meio básico após a adição do agente redutor em comprimento de onda igual a 400 nm) a cada 2 min para os testes fotocatalíticos e a cada 5 min para os demais testes até a total redução, com o intuito de se estudar a redução do PNF e a formação do PAF que se apresenta incolor e apresenta uma banda de absorção de baixa intensidade entre 280 e 300 nm, o crescimento dessa banda também foi monitorado via espectrofotometria. Na Figura7 pode ser verificado o esquema geral da redução do PNF por NaBH_4 .

Figura 7- Esquema geral da redução do PNF por NaBH₄ catalisado por nanopartículas de Ag



Fonte: Elaborado pelo autor, 2021.

Utilizando PS/AgNP como catalisador foi testado a redução do composto fenólico, PNF na presença do redutor borohidreto de sódio (NaBH₄). Na realização dos testes utilizou-se um béquer de 25 mL no qual foi adicionado 25 mL de uma solução de PNF à $5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e espumas PS 5 /AgNP e PS 7 /AgNP. Ao sistema foi adicionado 500 μL de uma solução aquosa de NaBH₄, a qual foi estudada três concentrações distintas, $0,50 \text{ mol L}^{-1}$, $0,66 \text{ mol L}^{-1}$ e $3,3 \text{ mol L}^{-1}$ a qual foi preparada no momento para ser utilizada. Essa adição do redutor foi realizada 10 minutos após a solução está em contato com a espuma, tempo necessário para adsorção da mesma no meio. Todo o processo foi realizado sob agitação constante (magnética), o teste de adsorção foi realizado fazendo a utilização de uma espuma PS 5 AgNP / 3,82 -1440.

Todas as reações foram monitoradas até que a absorbância fosse igual à 0,1 e para isso foram realizadas leituras de valor de absorbância no aparelho de espectrofotometria (SHIMADZU), modelo UV-2550 operando entre de 280-500 nm, a cada 2 min para testes fotocatalíticos e a cada 5 min para os demais testes, esse equipamento fica localizado no complexo de Laboratórios do CCT localizado na UEPB.

4.3.1 Testes de avaliação da concentração de NaBH₄ no processo catalítico

Foram realizados testes em três concentrações distintas de NaBH₄, para avaliar a melhor quantidade do redutor em relação a concentração do composto fenólico a ser trabalhada no decorrer de todos os testes a serem realizados. Para isso, utilizou-se uma espuma com 45 mg. As concentrações molares de NaBH₄ utilizadas foram de $0,50 \text{ mol. L}^{-1}$, $0,66 \text{ mol. L}^{-1}$ e $3,3 \text{ mol. L}^{-1}$ correspondendo a proporções molares de PNF: NaBH₄ iguais a 1:1000, 1:1320 e 1:6600 respectivamente.

4.3.2 Testes de avaliação da concentração do suporte na Velocidade da Reação, influência do efeito fotocatalítico e Influência da % de Catalisador de AgNP.

Sabendo-se a melhor concentração de NaBH₄ a ser utilizada no processo, com o intuito de avaliar a concentração do suporte, utilizou espumas PS 5/AgNP e PS 7/AgNP e ambas foram testadas na redução do PNF, o acompanhamento da reação de redução foi realizado até que a mesma atingisse 0,1 de absorbância.

Para avaliar a influência do efeito fotocatalítico utilizou-se a luz azul no processo de redução, para isso, foi utilizado uma lâmpada com potência 50 W com comprimento de emissão de luz 400-500 nm e espuma PS 5/AgNP-0,2, com o intuito de verificar se ela é capaz de acelerar o processo de reação. A escolha da luz azul foi realizada uma vez que, sistemas que fazem a utilização de nanopartículas de metais nobres como a prata tem absorção de energia em comprimento de onda máximo na faixa de emissão promovida na região espectral do azul (CHOWDHURYA *et al.*, 2016) E, para o teste de avaliação da % de Catalisador de AgNP, foi utilizado uma espuma PS 5/AgNP-0,2 e PS 5/AgNP-0,4, o qual também foi monitorado até que a absorbância atingisse 0,1.

4.3.3 Cálculo da porcentagem (%) de redução.

A % de redução do PNF à PAF foi calculada para todos os experimentos fazendo a utilização dos dados espectrais do UV-Vis, através da seguinte equação 5.

$$\% \text{ redução} = \frac{(Abs_0 - Abs)}{Abs_0} \times 100 \quad \text{Equação 5}$$

Onde, Abs₀ igual ao valor da absorbância da solução inicial e Abs igual ao valor da absorbância após um determinado tempo (INAGAKI *et al.*, 2015).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Nanopartículas de prata (AgNP)

5.1.1 Espectroscopia (UV - VISÍVEL)

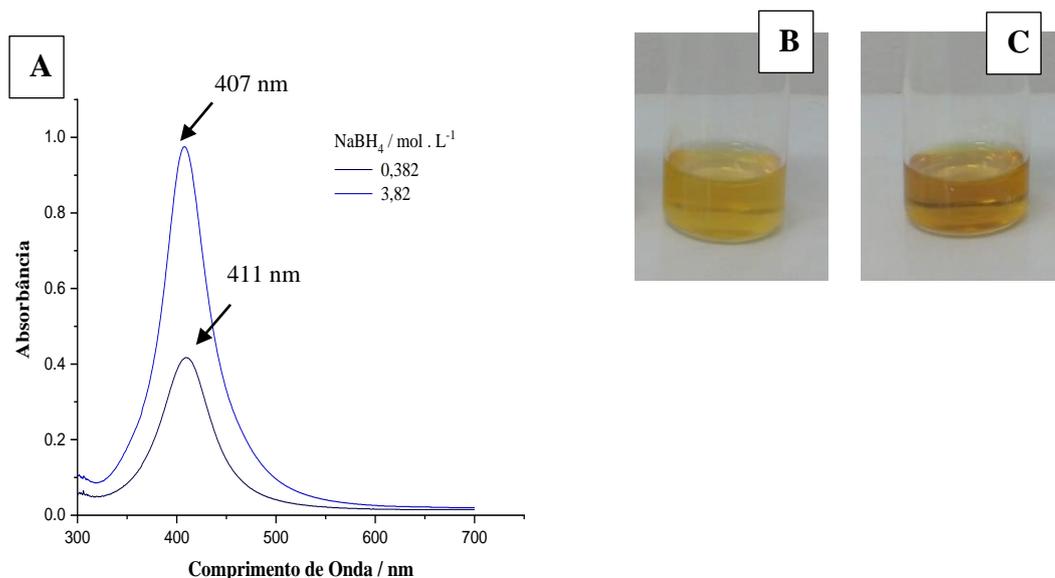
A espectroscopia UV - visível é uma das técnicas utilizadas para caracterização estrutural de nanopartículas, incluindo AgNP. A formação das AgNP é evidenciada pelo aparecimento de uma banda com comprimento de onda máximo torno de 400 nm o qual é indicativo de AgNP esféricas (HOLLAMBY, *et al.*, 2010).

Nesse sentido, visando avaliar a formação das AgNP foi avaliado a influência da concentração do agente redutor, da concentração do surfactante (CTAB), concentração de prata e influência no processo e o tempo de purificação das nanopartículas.

5.1.2 Influência da concentração do agente redutor, Borohidreto de Sódio (NaBH_4)

O primeiro experimento realizado foi feito variando-se apenas a concentração do agente redutor borohidreto de Sódio (NaBH_4) e mantendo fixo a concentração do sal precursor nitrato de prata (AgNO_3) assim como os demais reagentes da reação. Na figura 8 pode ser verificado as curvas UV-vis corresponde a cada uma das soluções e suas respectivas colorações.

Figura 8. Espectros na região do Visível das AgNP variando-se NaBH_4 (A); Dispersão (B); AgNP / 3,82 AgNP/ 0,382(C)



Fonte: Elaborado pelo autor, 2021.

A mudança de coloração ficou evidente resultando uma coloração natural característica das formações de AgNP coloidal em função do tipo de agente redutor e da concentração do mesmo utilizado no processo conforme apresentado anteriormente.

A coloração amarela característica, a qual é observada na prata coloidal na figura 8 (B) e (C) é resultado da radiação eletromagnética no visível em ressonância com os plasmons de superfície. Essa coloração é originada quando íons Ag^+ são reduzidos a Ag^0 durante o processo de síntese (SOLOMON, 2007; MELO JR *et al.*, 2012).

Quando a coloração da solução passa para tonalidades mais fortes, como o laranja por exemplo, significa que as partículas de prata formadas são maiores, resultado de um processo de nucleação menos favorecido (MELO JR *et al.*, 2012).

De acordo com a figura 8 (A) pode-se verificar as bandas de absorção máximo, e essas se apresentam com maior ou menor intensidade conforme a concentração de NaBH_4 é variada. Foi verificado que conforme o aumento da concentração de NaBH_4 a intensidade da banda de absorção aumenta originando bandas mais estreitas (WANG; CAO, 2020).

A origem da banda mais estreita e com maior intensidade corresponde a um comprimento de onda igual à 407 nm, o qual é resultante de uma maior concentração de NaBH_4 . Quando a concentração do redutor é diminuída o comprimento de onda máximo correspondeu à 411 nm.

A variação do comprimento de onda, para valor menor está relacionada ao favorecimento da nucleação no processo, que possibilita a formação de um número maior de pequenas partículas de Ag.

Segundo Liu *et al.*, (2007) quando a concentração do NaBH_4 é pequena, os íons boratos formados durante a síntese são adsorvidos com maior facilidade na partícula de prata para reduzir a densidade eletrônica de superfície e isso gera o aumento no diâmetro da partícula. Por outro lado, quando NaBH_4 está em concentrações maiores os íons boratos são impedidos de adsorverem na superfície de prata o que resulta em partículas um pouco dispersas e menores.

Devido a isso, a nanopartícula sintetizada com uma concentração de agente redutor maior ($3,82 \text{ mol L}^{-1}$) foi a escolhida para ser trabalhada. Levando isso em consideração a concentração de surfactante (CTAB) foi variada e estudada a fim de obter melhores resultados.

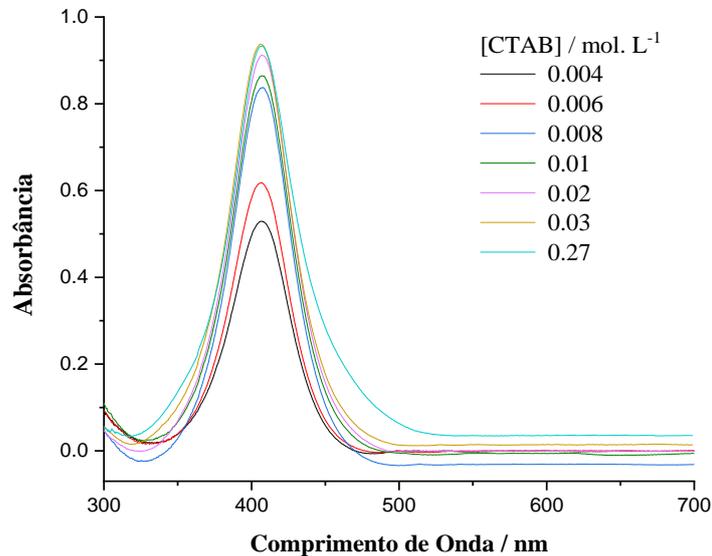
5.1.3 Influência da concentração do surfactante, Brometo de Cetiltrimetilamônio (CTAB)

O CTAB, é um dos estabilizadores que desempenham um papel importante na redução de íons metálicos por agente redutor na síntese de materiais como nanopartículas, ele geralmente é utilizado para estabilizar a formação de partículas. A morfologia geralmente depende da ação de cobertura do estabilizador, que pode ser por exemplo, surfactantes, categoria na qual o CTAB está incluso (ALBELADI; AL-THABAITI; KHAN, 2020).

Os surfactantes são anfifílicos e em sua estrutura possui grupos hidrofóbicos que estão diretamente relacionados a uma cadeia longa e grupos hidrofílicos (JIN, *et al*, 2019).

Levando isso em consideração, ao se determinar a melhor concentração de NaBH_4 , a concentração do CTAB foi variada em uma faixa que se encontram no intervalo de 0,004 à 0,27 mol L^{-1} . A concentração dos demais reagentes mantiveram-se fixa. A faixa de concentração foi escolhida baseada em estudos já desenvolvidas pelo grupo. Os gráficos de UV-vis podem ser verificados na figura 9 e os valores de comprimento de onda máximo na tabela 3.

Figura 9. Espectros na região do Visível das AgNP variando-se a concentração de CTAB



Fonte: Elaborado pelo autor, 2021.

Tabela 3 – $\lambda_{\text{Máx}}$ e tamanho de partícula de acordo com a concentração de CTAB

[CTAB] (mol L ⁻¹)	$\lambda_{\text{Máx}}$ (nm)	Tamanho de partícula (nm) (Mie plot)
0,004	404,0	29
0,006	404,5	30
0,008	405,5	31
0,01	406,0	32
0,02	407	34
0,03		
0,27		

Fonte: Elaborado pelo autor, 2021.

Na figura 9 é possível verificar as curvas UV - VIs para as diversas concentrações de CTAB que geralmente é usado para estabilizar a formação das AgNP sendo considerado um dos parâmetros de controle do tamanho da partícula (IQBAL, *et al*, 2021).

A tendência observada nas curvas do gráfico 9 e tabela 3 nos passa a informação de que o tamanho das nanopartículas observadas e simuladas no Mie plot (Ver Apêndice A) através da mudança de comprimento de onda vai aumentando à medida que a concentração de CTAB aumentou.

O aumento da concentração de CTAB quando os demais reagentes estão fixos, resulta no aumento do número de micelas reversas, esse aumento causa uma redução no número de íons Ag por micela, dificultando a formação de núcleos e isto ocorre porque existe uma concentração de nucleação crítica mínima. Neste contexto, quando a Ag é reduzida dentro da micela não há quantidade suficiente para formação de novos núcleos naquele local, logo, a nucleação torna-se dependente da troca intermicelar, a qual é resultado do contato entre micelas, possibilitando a geração de novos núcleos de Ag no sistema, já que esses diminuíram em resposta ao aumento do número de micelas (HUSEIN, RODIL, VERA, 2007).

Além disso, a nucleação depende também, da rigidez interfacial do filme das micelas. O co-surfactante (1-propanol) utilizado geralmente enfraquece a interface e como a quantidade utilizado no processo permanece fixa, o aumento de CTAB gera uma interface mais rígida dificultando a troca de conteúdo intermicelar, a qual deve ocorrer para que os números de núcleos de Ag aumentem, prejudicando a nucleação e favorecendo o crescimento das partículas (HUSEIN, RODIL, VERA 2003, 2004).

Dentro desse contexto, ao se observar as curvas dos gráficos da figura 9, as intensidades mais baixas atribuídas a comprimentos de onda menores resultam em quantidades

de partículas menores o que não é interessante uma vez que ao serem incorporadas em um suporte para aplicações resultará em poucas partículas no meio. Devido a isso, um pequeno aumento no tamanho desta partícula resultando em 34 nm é originado em resposta a um comprimento de onda máximo de 407 nm, o qual é observado para as curvas com concentrações de 0,02 mol. L⁻¹, 0,03 mol. L⁻¹ e 0,27 mol. L⁻¹. Esse aumento pode ser compensado pela quantidade maior de partículas existentes e por isso, a escolha da concentração 0,27 mol L⁻¹ foi realizada, de forma a manter a configuração do sistema para comparação com outros resultados do grupo.

É viável salientar que, devido ao mesmo comprimento de onda para uma concentração de 0,02 mol. L⁻¹ ela seria mais indicada em função da economia de reagentes como também de uma mesma obtenção de tamanho de partícula. Porém, a escolha da maior concentração foi realizada também a fim de comparações uma vez que, já vem sendo utilizada no grupo de pesquisa.

5.1.4 Influência da concentração do sal de prata

O Tamanho de NPs metálicas tem um papel importante em aplicações catalíticas e esse tamanho pode ser afetado por alguns fatores, incluindo a concentração do agente redutor, concentração de estabilizante, pH da solução, concentração de sal entre outros fatores (VEERASAMY, 2011; BARABADI *et al.*, 2019; SINGH *et al.*, 2020).

A variação da concentração do sal (AgNO₃) foi realizada usando 0,0382 mol L⁻¹ e 0,00764 mol L⁻¹ de AgNO₃, variação baseada em trabalhos já desenvolvidos no grupo de pesquisa. Para uma concentração de 0,0382 mol L⁻¹ de AgNO₃ no sistema final foi obtido à 0,2% de Ag o que corresponde à $8,8 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹ quantidade que pode ser suficiente para se obter resultados em aplicações catalíticas. Esse valor se aproxima do que foi determinado por Santos (2017), o qual trabalhou com nanopartículas metálicas (Ouro) em condições de síntese iguais e obteve um total de 0,4% do metal tendo um resultado de aplicações eficientes. Por isso, é esperado que uma quantidade duas vezes menor a que proposta pelo autor possa apresentar índice de resultados em determinadas aplicações.

Quando se trabalhou com a concentração AgNO₃ igual a 0,00764 mol L⁻¹ a % de prata na solução de AgNP diminuiu consideravelmente sendo igual à 0,04%, o que corresponde a uma concentração de $1,76 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹ na solução obtida.

A influência do aumento da concentração do sal de prata é discutida pela literatura. Solanki e Murthy (2011) discutem que o diâmetro médio da partícula diminuiu significativamente com o aumento da concentração de AgNO₃. Em concentrações mais altas, a

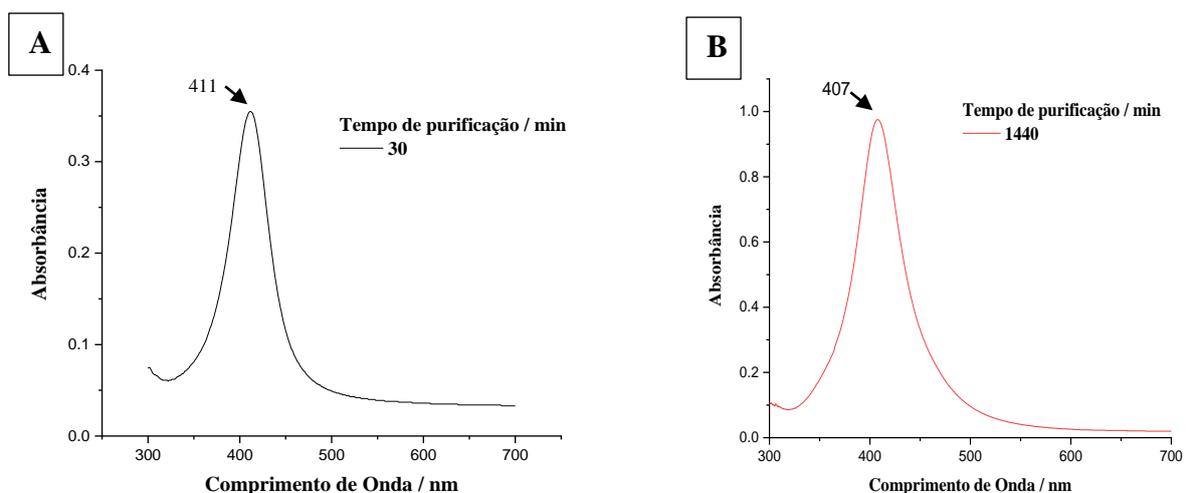
troca intermicelar, taxa de colisão entre as gotas de água da microemulsão, é rápida (ZHANG, QIAO, CHEN, 2007).

Além disso, a velocidade de troca está diretamente relacionada com o número de micelas, quanto maior o número de micelas mais rápido será a troca e isso pode resultar em partículas menores por causa do pequeno número de átomos de Ag restantes para crescimento. Por outro lado, em concentrações baixas de CTAB, a troca intermicelar é lenta, o que leva a um grande número de Átomos de Ag que ficam disponíveis para o crescimento das partículas levando à formação de nanopartículas maiores (ZHANG, QIAO, CHEN, 2007) o que não favorece boas atividades catalíticas, uma vez que, a concentração do sal determina além do tamanho da partícula uma maior ou menor quantidade de fase ativa do material. E, por isso a concentração de $0,0382 \text{ mol L}^{-1}$ se mostrou mais favorável para as aplicações.

5.1.5 Influência do tempo de purificação das AgNP

Para avaliar o tamanho das partículas mantendo-se os parâmetros concentração de CTAB igual à $0,27 \text{ mol L}^{-1}$, concentração de NaBH_4 $3,82 \text{ mol L}^{-1}$ e concentração de prata de $0,0382 \text{ mol L}^{-1}$ já justificados anteriormente, variou-se um último parâmetro importante o tempo de purificação das nanopartículas que foram de 30 min e 1440 min. Os gráficos UV-Vis para as soluções coloidais de AgNP com tempos de purificação 30 min e 1440 min mantendo os demais parâmetros fixos podem ser vistos na figura 10.

Figura 10. Espectros na região do Visível das AgNP variando-se o tempo de purificação, AgNP /30 (A) e AgNP/1440 (B)



Fonte: Elaborado pelo autor, 2021.

De acordo com as curvas apresentadas no gráfico 10 é possível obter informações de comprimento de onda máximo que pode trazer informações sobre o melhor tamanho de partícula. Os respectivos comprimentos podem ser verificados na tabela 4.

Tabela 4- Comprimentos de onda máximo ($\lambda_{\text{Máx}}$) em função da variação do tempo de purificação

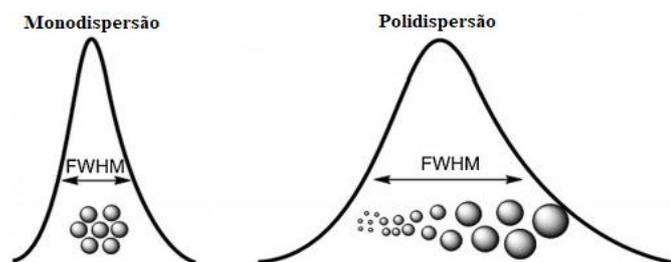
Concentração de AgNO_3 (mol L^{-1})	Concentração de CTAB (mol L^{-1})	Concentração de NaBH_4 (mol L^{-1})	Tempo de purificação (min)	$\lambda_{\text{Máx}}$ (nm)
0,0382	0,27	3,820	30	411
			1440	407

Fonte: Elaborado pelo autor, 2021.

A tabela 4 mostra que ao aumentar o tempo de purificação o comprimento de onda diminui, essa diminuição pode indicar que o tamanho é menor, além disso, um tempo menor não garante total separação de fases, facilitando agregação entre as partículas de prata, o que resulta um maior comprimento de onda máximo. Essas curvas podem também trazer outras informações importantes. A largura da banda da curva de absorção também chamado de largura à meia altura da banda (FWHM) do UV-vis pode fornecer informações sobre o grau de dispersão em relação ao tamanho médio das AgNP. Quanto mais estreito a banda de absorção, melhor o grau dispersão de nanopartículas (SONG *et al.*, 2009).

Os valores de FWHM obtidos através de análise de espectroscopia de absorção no visível (UV-Vis) pode ser utilizado como comparativo entre condições em termos de polidispersidade do sistema (OLIVEIRA, 2017). Pode se observar na figura 11, quanto maior o valor da largura à meia altura, maior a polidispersão das nanopartículas.

Figura 11 – Relação da largura à meia altura com a dispersão das nanopartículas



Fonte: Adaptado de Oliveira *et al.*, 2017.

A partir dessas considerações, as curvas representantes das amostras sintetizadas mostradas na figura 10 apresentam valores de FWHM mostrados na tabela 5.

Tabela 5 – Valores de FWHM para amostras com tempo de purificação de 30 e 1440 min

[NaBH₄] (mol L⁻¹)	Tempo de Purificação (t) (min)	FWHM (nm)
3,820	30	55,9
	1440	49,0

Fonte: Elaborado pelo autor, 2021.

Ao analisar esses valores, é possível afirmar que um aumento no valor da Largura à meia altura indica maior polidispersidade, ou seja, há partículas com um grau de dispersão maior e conseqüentemente bandas mais alargadas, que está associado a um maior número de partículas com tamanho diferente do tamanho médio.

Nesse sentido, em função do valor de FWHM a curva com comprimento de onda máximo 411 nm pode se apresentar com um grau de dispersão das partículas um pouco maior em relação a curva que originou comprimento de onda máximo igual a 407 nm.

É perceptível uma variação considerável do valor de FWHM que se apresentam com valores menores para um maior tempo de purificação e devido a isso e por apresentar menor tamanho de partícula que se torna mais apropriada para o estudo.

Segundo estudo desenvolvido por Solomon et al., (2007) as AgNP sintetizadas pelo método de redução química fazendo a utilização de borohidreto de sódio (NaBH₄) como agente redutor apresentam tamanhos de partículas que podem ser estimados de acordo com o plasmon superficial resultante.

As amostras deste estudo fazem a utilização de condições semelhantes as apresentadas por Solomon, uma pequena diferença é que no trabalho do autor as NPs de prata sintetizadas encontram-se em meio aquoso e na presente pesquisa foi utilizado o ciclohexano como dispersante em vez de água.

Levando isso em consideração, a princípio podemos determinar o tamanho da partícula em estudo de acordo com o que foi proposto por Solomon em seu trabalho e apresentado na tabela 6.

Tabela 6 - Tamanho de partícula e características espectrais de AgNP meio aquoso.

Tamanho de Partícula (nm)	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)
10–14	395–405
15-34	407-419
35–50	420
60–80	438

Fonte: Adaptado de Solomon (2007)

Analisando a tabela 6, é possível verificar que o tamanho de partícula deste trabalho pode estar entre 15 e 34 nm considerando que o melhor e menor comprimento de onda obtido foi de 407 nm. É importante destacar que o sistema apresentado por Solomon (2007) é em um meio reacional aquoso, já o do respectivo trabalho o meio é reacional é o ciclohexano então, devido a diferença de solventes utilizado os valores de comprimento de onda máximo podem variar e alterar esse tamanho.

De acordo com essas considerações, para se obter o tamanho das AgNP exato levando-se em consideração o solvente utilizado, fez-se o uso do Mieplot um software de domínio público disponibilizado gratuitamente em www.philiplaven.com/mieplot.htm para realizar uma simulação levando-se em consideração o solvente ciclohexano. Esse software faz a utilização da teoria do espalhamento de luz de Mie.

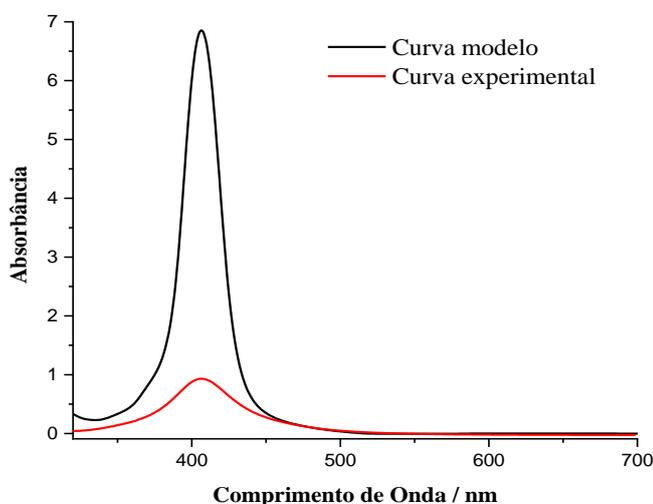
Essa teoria foi desenvolvida por Gustav Mie ao escrever um trabalho sobre a extinção da luz (absorção e espalhamento) por partículas esféricas em solução. Mie estava interessado em explicar as diferentes colorações relacionadas a soluções coloidais de ouro. Resolvendo as equações de Maxwell, Mie obteve alguns parâmetros importantes do sistema como o coeficiente de extinção, os coeficientes de absorção e o coeficiente de espalhamento, o qual depende do tamanho da partícula (MENEGOTTO, 2011). Ele concluiu que a coloração da solução em função da ressonância plasmônica está diretamente relacionada às dimensões das próprias partículas.

Este estudo ficou conhecido como a teoria eletromagnética de Mie e através dele é possível estimar o diâmetro médio de partículas de metais nobres, tendo como base os espectros de absorção (UV-vis) desses sistemas coloidais para partículas esféricas ou quase esféricas sendo isto realizado através do software que utiliza sistemas equacionais (IQBAL *et al.* 2016).

Com isso, ajustou-se a curva no menor comprimento de onda máximo encontrado nas análises UV-VIS e ao mesmo tempo considerou-se o ciclohexano como solvente e isto possibilitou a origem de curvas modelo disponibilizando informações mais exatas sobre o

tamanho das nanopartículas, nesta simulação não se levou em consideração a polidispersão, assumindo-se um sistema monodisperso. A amostra sintetizada com tempo de purificação de 1440 min e os demais reagentes em concentrações fixas já justificadas mostrada na figura 8(B) foi comparada com a curva padrão plotada no mieplot (Ver Apêndice B). Na figura 12 pode ser visualizada a curva modelo.

Figura 12. Curva modelo e curva experimental de AgNP /CH/3,82-1440



Fonte: Elaborado pelo autor, 2021.

De acordo com a curva apresentada na figura 12 que mostra o resultado da análise Espectroscopia ultravioleta visível (UV–VIS) realizada, as AgNP sintetizadas e mais adequadas para o estudo apresentam comprimentos de onda máximos igual à 407. Nesse sentido, de acordo com as análises realizadas a partir do gráfico teórico plotado no software mieplot, as AgNP do presente trabalho têm um tamanho de aproximadamente 34 nm de acordo com os comprimentos de onda máximo. Esse valor de tamanho de partícula está dentro do que foi analisado de acordo com os estudos feitos por Solomon (2007). Assim, a amostra escolhida para o estudo apresenta os parâmetros mostrados na tabela 7.

Tabela 7 - Parâmetros escolhidos e usados na síntese das AgNP

[NaBH₄] (mol L⁻¹)	[CTAB] (mol L⁻¹)	[AgNO₃] (mol L⁻¹)	t (min)	λ_{máx} (nm)
3,820	0,27	0,0382	1440	407

Fonte: Elaborado pelo autor, 2021.

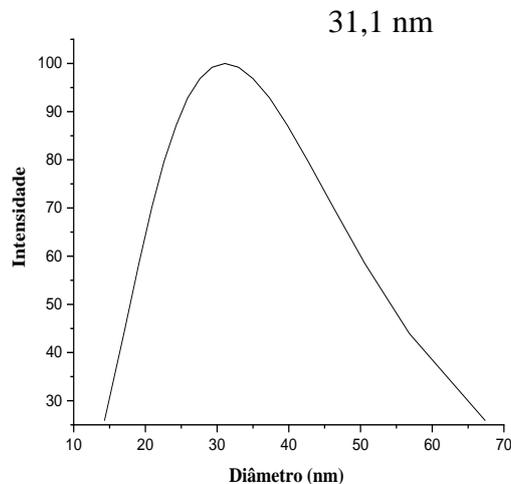
A amostra com os parâmetros apresentados na tabela 7 foram escolhidos uma vez, possibilitaram o menor tamanho de partícula o que é favorável para a obtenção de bons resultados catalíticos quando aplicados. Essa amostra foi analisada por Espalhamento de luz dinâmico (DLS).

5.2 Espalhamento de luz dinâmico (DLS)

A amostra de AgNP coloidal com parâmetros já determinados e estudada através do UV-VIS mostrados na tabela 6 foram analisadas por espalhamento de luz dinâmico. Essa amostra, na etapa de síntese passaram por um tempo de 1440 min no processo de purificação. O gráfico para a amostra em estudo pode ser observado na figura 13.

Segundo a curva do gráfico da figura 13 o tamanho da partícula se assemelha com o tamanho estimado teoricamente pelo Mieplot e com o valor estimado e analisado por estudo comparativo apresentado por Solomon (2007) resultados do UV-VIS.

Figura 13. Espalhamento de Luz dinâmico (DLS) de AgNP / 3,82 -1440



Fonte: Elaborado pelo autor, 2020.

Na curva pode-se verificar que as AgNP sintetizadas com 3,82 M de agente redutor obtiveram um diâmetro médio de 31,1 nm, essa se apresenta com um tamanho de partícula menor e mais apropriado para aplicações para o que se espera para AgNP como mostrado nos resultados UV-VIS e também na literatura.

É viável salientar que a pequena diferença de tamanho de partícula entre as análises através de curva modelo plotado no Mie plot e DLS ocorreu devido a não se levar em consideração a polidispersão do sistema para o sistema modelo.

E possível afirmar através dos resultados do UV-VIS mostrados na figura 10 (B) e nos gráficos da figura 12 que um tempo de purificação igual à 1440 min para uma concentração de agente redutor maior pode ser mais eficiente para que as AgNP estejam totalmente puras no meio quando comparadas com as sintetizadas com utilização um tempo de purificação menor de 30 minutos no processo de purificação e mostrado na espectroscopia UV – VIS.

Por isso, a amostra AgNP/ 3,82 – 1440 apresentando tamanho de partícula igual à 31,1 nm foi escolhida para estudos posteriores.

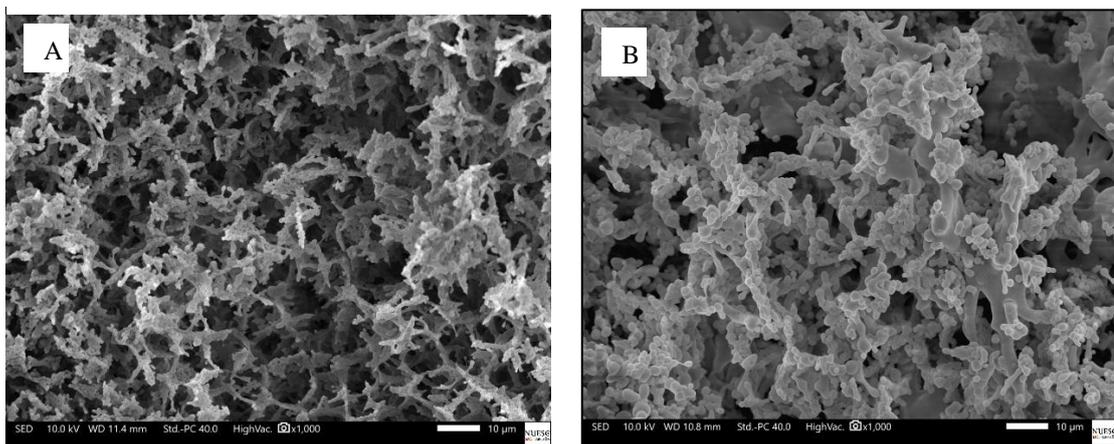
5.3 Espumas de poliestireno puras (sem a presença de AgNP)

5.3.1 Microscopia Eletrônica De Varredura (MEV)

As micrografias das concentrações de solução precursora iguais à PS 5 e PS 7 são apresentadas na Figura 14. A espuma contendo PS 5 apresentou uma menor resistência quando comparada com a espuma de PS 7.

Foi observado que após incorporação de AgNP testes de hidrofobicidade foram realizados através da adição de 1mL da solução aquosa na espuma e por isso uma espuma de poliestireno 5% tem maiores chances de obter melhores resultados em aplicações quando se incorporar AgNP uma vez que os testes são realizados em meio aquoso.

Figura 14: Micrografias de espumas PS 5 (A), PS 7 (B)



O material tanto com PS 5 e PS 7 apresentou até o momento uma boa estabilidade, porém, como dito anteriormente até então foi verificado que a espuma com PS 5 quando testada a incorporação de AgNP se apresenta com um índice de hidrofobicidade maior isso foi observado através da adição de 1mL da solução aquosa na espuma a qual penetrou entre os poros mais rápido e isso facilitará o estudo uma vez que, o trabalho é desenvolvido em solução aquosa.

Esse comportamento de maior afinidade por água pode estar atribuído ao maior

tamanho de poros presente nesse material em razão da menor concentração de polímero empregada na síntese da mesma. Por essa razão, a concentração que pode se apresentar mais viável para impregnação de NP é a concentração de poliestireno de 5%. Espera-se que por ter maior índice de hidrofiliicidade também apresente poros maiores quando comparada a amostra a 7%.

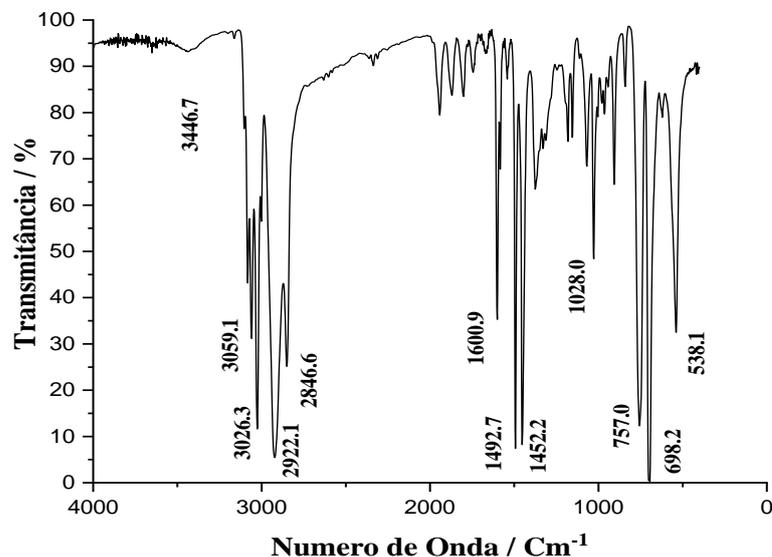
5.4 Espumas de poliestireno impregnadas com AgNP (PS/AgNP)

5.4.1 Espectroscopia no infravermelho com transformada de fourier (FTIR)

As análises espectroscópicas no infravermelho com transformada de Fourier foram realizadas para amostras com variação da concentração de Ag para avaliar a interação entre AgNP e PS.

Conforme Fang *et al.*, (2009) e Olmos *et al.*, (2013) o FTIR do poliestireno puro formado por monômeros de estireno apresenta bandas características das vibrações de estiramento. O gráfico pode ser verificado na figura 15.

Figura 15 – Espectro FTIR para o poliestireno (PS)

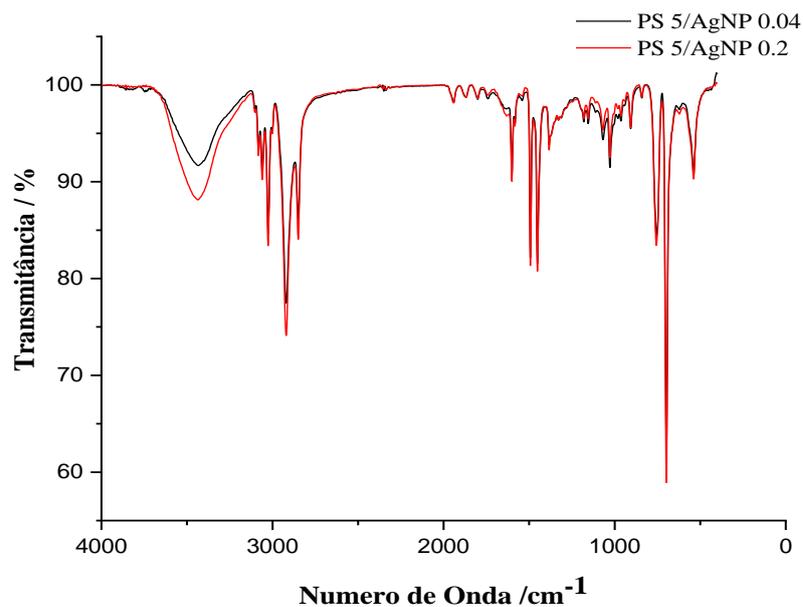


Fonte: Elaborado pelo autor, 2021

A figura 15 mostra um espectro de FTIR de matriz polimérica de PS 5 com representações vibracionais correspondentes a características do polímero e essas foram utilizadas para os estudos de comparação com as amostras dopadas com AgNP apresentadas neste trabalho.

As amostras analisadas no FTIR com variação apenas da concentração de Ag mantendo concentração de PS fixa de 5% mostraram uma pequena variação na intensidade no estiramento de vibração 3446.7 cm^{-1} e em outros discutidos posteriormente em relação a amostra de poliestireno puro e quando comparado as duas amostras entre si contendo prata. Conforme mostrado na figura 16.

Figura 16- Espectro FTIR PS 5/AgNP 0,04 (A) PS 5/AgNP 0,2 (B)



Fonte: Elaborado pelo autor, 2020.

A figura 16 mostra duas amostras com variação da concentração de Ag em espuma de 5% de PS como suporte, espumas de poliestireno 5% impregnadas com 0,2% de nanopartículas (PS 5/AgNP 0,2) e espumas de poliestireno 5% impregnadas com 0,04% de nanopartículas PS (5/AgNP 0,04), os respectivos números de onda e estiramentos para estas amostras podem ser verificados na tabela 8.

Tabela 8- Números de ondas específicos característicos do FTIR de poliestireno puro (PS) e das PS/AgNP e seus respectivos estiramentos ou vibrações.

Números de onda (cm ⁻¹): PS puro (WANG, 2008; FANG <i>et al.</i> , 2009; ISMAIL, 2017, Este trabalho)	Números de onda (cm ⁻¹): (PS/AgNP) (Este trabalho)	Vibrações ou Estiramentos
3082,0 3060,8 3026,3	3081,7 3060,5 3025,8	Vibrações aromáticas de alongamento CH
2922,1 2846,6	2921,7 2846,5	Estiramento assimétrico e simétrico do CH ₂
1028,0 1069,0	1027,0 1068,3	Curvatura C-H no plano do anel fenil
1600,9 1583,0 1492,7 1452,2	1600,6 1583,3 1492,7 1452,2	Vibrações de alongamento C-C no anel aromático
757,0 698,2	755,9 698,1	Deformação C-H dos aromáticos para fora do ângulo do plano

Fonte: Elaborado pelo autor, 2021.

De acordo com a tabela 8 as principais bandas de vibração de estiramento características do poliestireno onde dentre essas se encontram as vibrações de alongamento CH aromático, vibrações de alongamento C-C no anel aromático, deformação C-H dos aromáticos para fora do ângulo do plano e vibrações de estiramento assimétrico e simétrico do CH₂. (WANG, *et al.*, 2008; FANG *et al.*, 2009; ISMAIL, 2017). O número de onda 3446,5 cm⁻¹ é atribuído a vibração de alongamento O-H que indica a existência de hidroxil e pode vir de água ou hidrólise quando se leva em consideração o processo de polimerização do polímero, não é comum. (FANG *et al.*, 2009).

Segundo o gráfico mostrado na figura 16, as curvas geradas apresentam uma variação na intensidade. Para curva com PS 5/AgNP 0,2 a transmitância é igual à 92% e para PS 5/AgNP

0,04 a transmitância foi de 88% respectivamente, ocasionado no estiramento em $3446,5\text{cm}^{-1}$ e nos demais estiramentos quando comparados com o espectro da amostra de poliestireno apresentada da figura 15. É importante salientar que o aumento da concentração de Ag no sistema ocasiona um aumento na intensidade dos picos indicando sua maior presença no meio.

Além disso, quando comparado com o FTIR do PS puro, as amostras que possuem a presença de AgNP apresentam um pequeno deslocamento para valores menores no número de onda referente a estiramentos e vibrações do anel aromático, dentre esses estão as vibrações aromáticas de alongamento CH, curvatura C-H no plano do anel fenil e deformação C-H dos aromáticos para fora do ângulo do plano. Segundo Chouhan, Ameta e Meena (2007) deslocamentos para valores menores no número de onda significa que há nanopartículas no sistema.

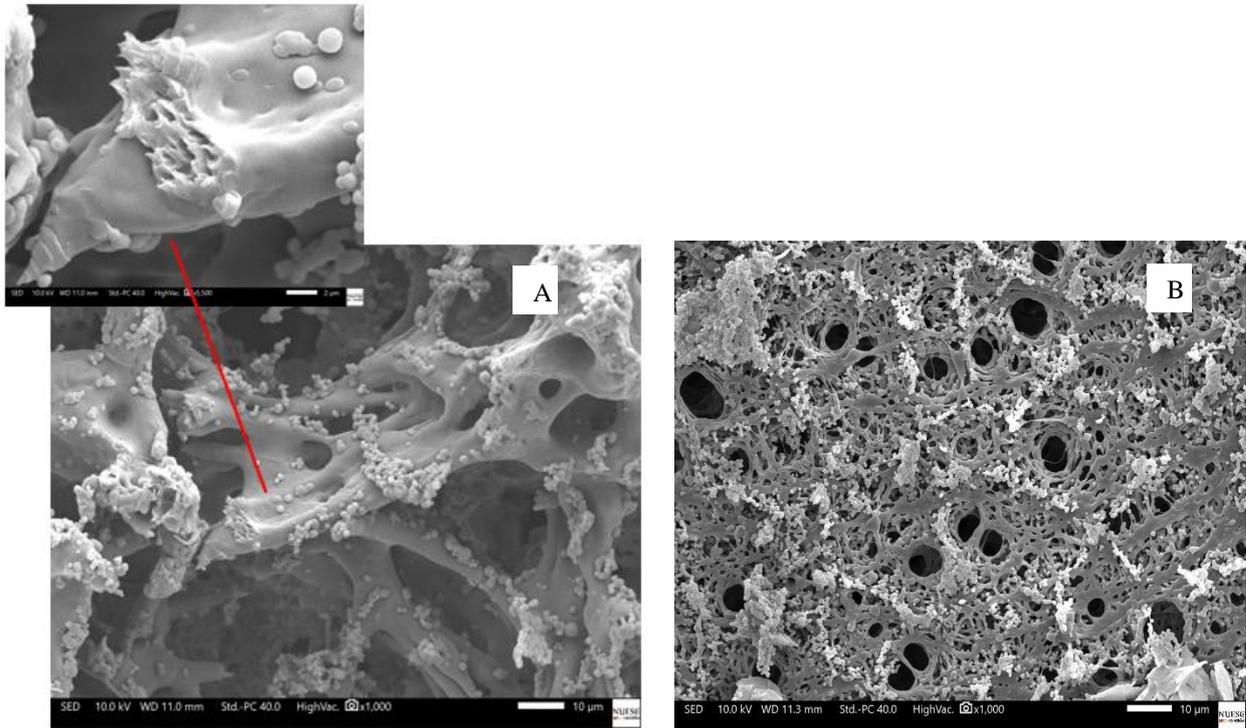
Os deslocamentos nos números de onda das vibrações aromáticas de alongamento CH ocorrem de 3082,0 para 3081,7 e de 3026,0 para 3205,8, já na curvatura C-H o maior deslocamento foi de 1028 para 1027 e na deformação C-H dos aromáticos foi de 757,0 para 755,9 todos os deslocamentos ocorreram para valores menores quando comparados com a literatura. É perceptível que as mudanças ocorrentes no sistema estão diretamente relacionadas a deslocamentos em estiramentos do anel aromático, para números de onda menores quando comparado com amostras apenas de PS.

De acordo com Ismail, Almashhadani e Sadik (2017) essas ligeiras mudanças no número de onda estão relacionados a presença de nanopartículas no meio, levando isso em consideração pode ser evidenciado que em função das interações ocorrentes, a prata se encontra presente na matriz polimérica no material em estudo.

5.4.2 Microscopia Eletrônica De Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura permite analisar a porosidade de um material e essa porosidade está relacionada a sua capacidade de apresentar poros ou vazios e se dá de acordo com a fração do volume total de uma amostra porosa. As micrografias das espumas PS 5 /AgNP 3,82-1440 e PS 7 /AgNP 3,82-1440. Podem ser verificadas na figura 17

Figura 17: Micrografias das PS 5/AgNP3,82-1440 (A), PS 7/AgNP3,82-1440 (B)



Fonte: Elaborado pelo autor, 2021.

E possível verificar nas micrografias apresentadas na figura 14 que a PS 5 (A) apresenta visualmente poros mais abertos quando comparado com os 7 (B) como já mostrado nas micrografias das espumas pura. As espumas PS 5 /AgNP3,82-1440 se mostraram um pouco mais frágeis quando comparadas com as espumas PS 7 /AgNP3,82-1440, isso corrobora com o que foi apresentado por Assis *et al.*, (2018) que ao trabalharem com espumas de PS impregnadas com SnO₂ observaram que as espumas de PS em uma concentração inicial pequena de 1 % , não mostraram estrutura ou resistência, e resultou em materiais quebradiços não adequados para aplicações em meio aquoso já que o material foi utilizado na degradação do corante Rodamina B.

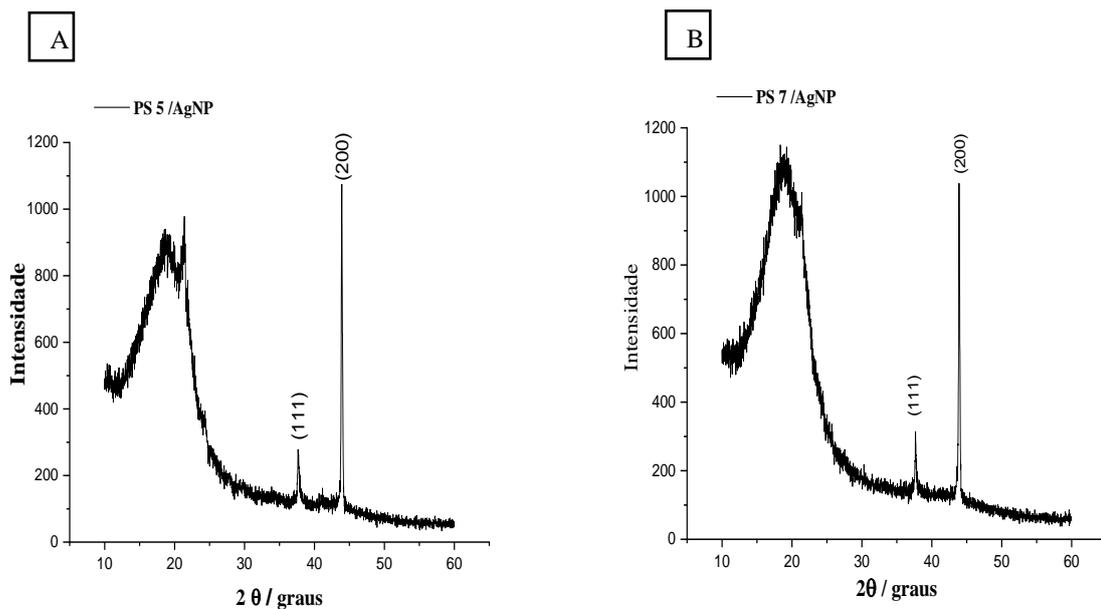
Além disso, ambas as espumas se mostraram hidrofílicas, mas, a espuma impregnada com 5% de PS por apresentar uma distribuição de poros (vazios) maior se torna mais apropriada, devido a finalidade de sua aplicação ser em meio aquoso. Poros maiores na amostra torna-se algo importante uma vez que pode facilitar sua interação com o meio aquoso. Na sessão 6.2 é mostrado a aplicação de PS 5 / AgNP 0,2 e PS 7 / AgNP 0,2 na redução catalítica do PNF comprovado a eficiência da amostra PS 5 / AgNP de acordo com o que foi apresentado.

5.4.3 Difractometria de Raio-X (DRX)

A técnica de difração de raio-x foi utilizada para comprovar a existência de AgNP na espuma (PS/AgNP). Conforme observado por Khan *et al.*, (2011) no DRX, os materiais se apresentaram com estrutura cúbica cristalinamente e morfologia elas são de formato esférico isto está de acordo com o que é determinado para a prata segundo a ficha catalográfica (JCPDS - 04-0783) que determina a prata com fase cristalina cúbica de face centrada (cfc).

A partir deste resultado pode-se afirmar que tais tratamentos não resultaram em formação de fases secundárias no material. Os gráficos da figura 18 mostram os difratogramas de raio-X para as espumas impregnadas com NPs obtidas a partir de duas concentrações de PS diferentes com demais parâmetros fixos conforme já discutido anteriormente.

Figura 18- Difractograma de raios-X de PS 5 / AgNP (A) e PS 7 / AgNP (B).



Fonte: Elaborado pelo autor, 2021.

Uma banda ampla e forte foi observada localizado entre 12 e 25 graus, este indica a natureza amorfa de PS no material com nanopartículas de Ag incorporadas na matriz PS (CONTE, *et al*, 2007; KORA E RASTOGI, 2013). Como mostrado nos gráficos da figura 18, dois picos são observados em valores 2θ de aproximadamente 38 e 44 graus esses, correspondem aos planos cristalográficos (111) e (200) característicos da prata metálica que se encontram coerente em comparação com o cartão de difração padrão do Joint Committee on Powder Padrões de difração (JCPDS), arquivo prata nº 04 – 0783. Além disso, um pequeno

pico em aproximadamente 22 graus pode está associado a fluorescência do material. O tamanho do cristalito calculado através da equação de Scherrer para a face exposta (200) foi de 42,4 para PS 5 / AgNP e 38,6 para PS 7 / AgNP. Já para (111) foi de 20,8 e 31,3 respectivamente.

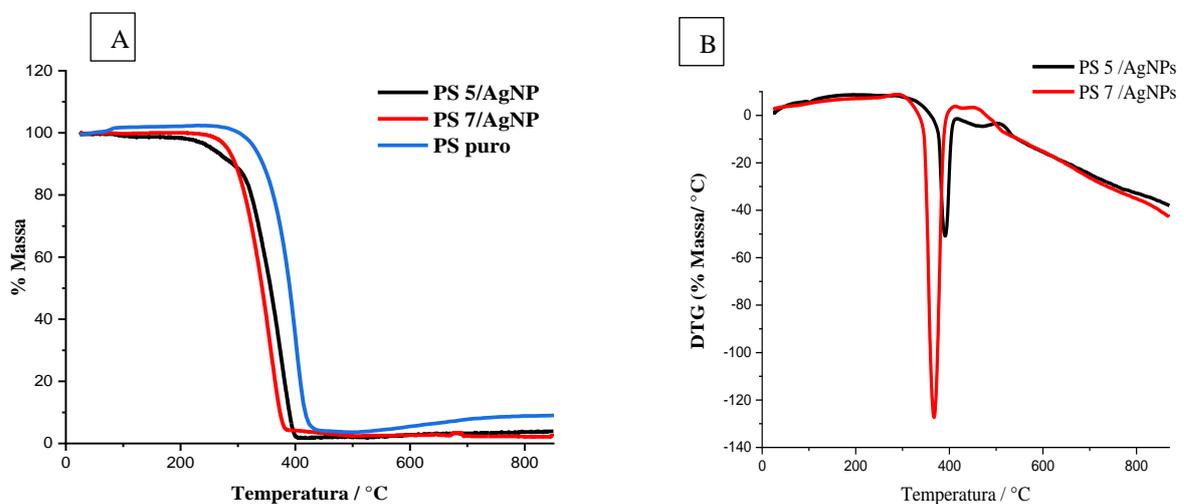
5.4.4 Análise Termogravimétrica (TGA) e DTG

A análise TGA e DTG foi utilizada para analisar as espumas impregnadas com AgNP. Essas foram realizadas para verificar a possível variação da estabilidade térmica do material, como também analisar quantitativamente o percentual de prata nas amostras de espuma, que corresponderia a praticamente a totalidade dos resíduos após o tratamento térmico até 800 °C realizados em ar como atmosfera.

Uma vez que a análise foi realizada em condições de temperatura acima descrita e utilizando como atmosfera o ar, toda a matéria orgânica do material será consumida e restará apenas a parte inorgânica, ou seja, o metal.

As curvas de TG e DTG para as quatro amostras estão sendo mostradas na Figura 19 (A e B) respectivamente.

Figura 19- TGA (A) e DTG (B) para PS 5 / AgNP e PS 7 / AgNP



Fonte: Elaborado pelo autor, 2021.

A Figura 19 (A e B) mostra a análise termogravimétrica (TGA) e resultados de análise DTG das PS/AgNP o que fornece uma indicação em relação a massa do material perdida durante o processo de decomposição das amostras. As curvas TGA / DTG são divididas principalmente em três partes principais; estágio I, estágio II e estágio III (VODNIK *et al.*, 2012; ANSARI E AKHTARAB, 2016).

A primeira parte da curva TGA / DTG correspondente ao estágio I varia de 30- 200°C para as amostras, e pode ser atribuída à vaporização da umidade adsorvida na superfície das moléculas de poliestireno. A perda de massa ocorrente nesse estágio pode está diretamente relacionada a evaporação de compostos que tenham maior facilidade de se volatilizar ou seja, as substâncias que evaporam com maior facilidade e que estão presentes na amostra como por exemplo, a água e o ciclohexano, que se não tiverem sido totalmente removidos no processo de síntese das espumas podem ter ficado aprisionados nos poros das espumas. Nesta parte, a perda de peso é muito menor para as amostras. (ANSARI E AKHTARAB, 2016).

Uma parte principal é o estágio II na curva TGA / DTA e está relacionado a decomposição térmica das amostras na temperatura em uma faixa de 200–400 °C, onde ocorre a perda máxima de massa. A perda máxima de peso nesta decomposição térmica pode ser atribuída a matéria orgânica, para as duas amostras apresentadas corresponde à decomposição do polímero usado como suporte, o poliestireno (CAO *et al.* 2016).

A terceira parte (estágio III) na curva TGA / DTA mostra o que sobrou das amostras no final do processo, que corresponde ao resíduo, o teor de prata metálica o qual corresponde à 3,69 % para PS 5/AgNPs e 4,25 % para PS 7/AgNPs. Na tabela 9 pode- se verificar a porcentagem da perda de massa ocasionado para os estágios. Já para o PS puro, segundo o gráfico da figura 19 (A), o mesmo começa a degradar em aproximadamente 300°C, com diminuição de peso em torno de 434°C, fase associada à sua decomposição presente no segundo estágio.

Tabela 9 – Perda de massa (%) das amostras

Amostras	Estágio	Temperatura (°C)	Perda de massa (%)
PS 5 / AgNP	I	30 - 200	1,96
			96,30
PS 7 / AgNP	II	200 - 400	-
	III	408 - 800	0,14
			95,74
			-

Fonte: Elaborado pelo autor, 2021

Levando-se em consideração a estabilidade térmica do material pode-se concluir que todas as amostras apresentaram comportamento térmico similar, tendo perdas de massas semelhantes nos mesmos intervalos de temperatura.

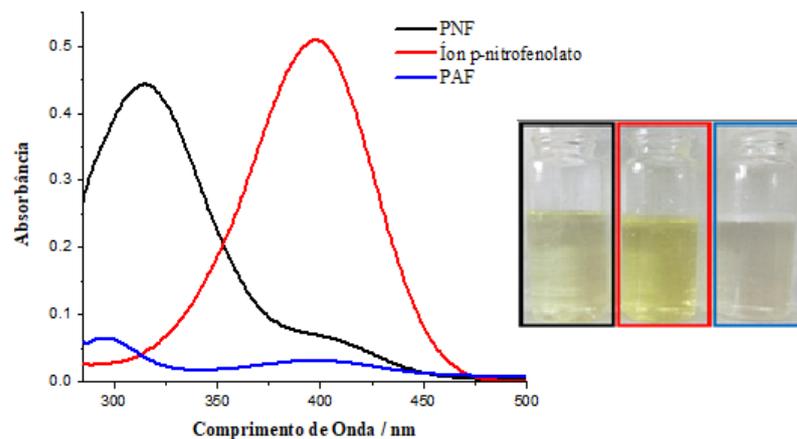
Khan *et al.*, (2011) e Krzywicka; Megiel (2020) consideram em seus estudos, que sistemas envolvendo materiais suportados com o metal, consideram o teor de prata em análises termogravimétricas como sendo o resíduo gerado. Mas, geralmente esta quantidade gerada não é utilizado para justificar o quanto do metal realmente se tem na amostra. As medidas desta análise devem ser repetidas para confirmação de dados.

6 AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO CATALÍTICO ESPUMAS IMPREGNADAS COM NANOPARTÍCULAS DE PRATA (AgNP)

Com o intuito de analisar a atividade catalítica das espumas impregnadas com AgNP como catalisador, foi realizado testes focados na redução do composto PNF na presença do agente redutor NaBH_4 . O procedimento foi realizado em meio alcalino, pois possibilita a desprotonação do PNF que inicialmente tem uma coloração amarelo claro dando origem ao p-nitrofenolato que com adição do NaBH_4 se caracteriza visualmente através de uma coloração amarelo escura.

A redução do PNF foi monitorada fazendo a utilização da espectrofotometria na região do visível (UV-VIS) através da redução da altura da banda característica do íon p-nitrofenolato que se encontra em 400 nm. Essa redução da altura da banda é característica da redução do PNF que se apresenta com um pico em 318 nm ocasiona a formação do PAF que se apresenta com uma intensidade da banda característica em 300 nm (SHAH, 2019). A seguir pode ser verificado os espectros UV-Vis característicos do íon p-nitrofenolato, o qual é reduzido durante o processo.

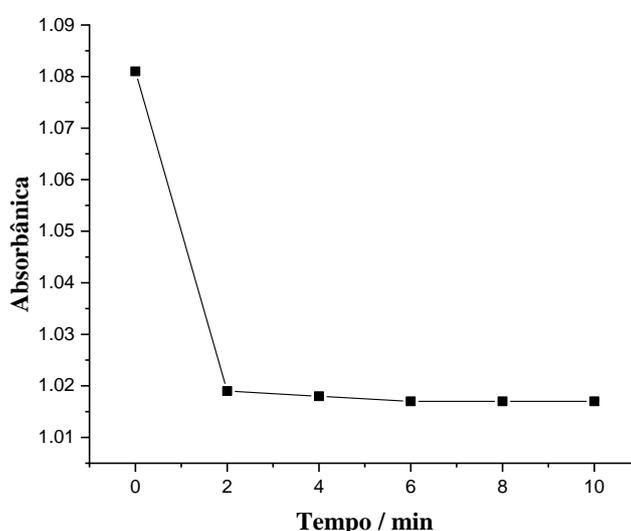
Figura 20– Espectros UV-Vis para o PNF, p- nitrofenolato e PAF e suas soluções



Antes de iniciar os testes catalíticos, um teste de adsorção foi realizado para determinar o tempo necessário em que a espuma deixa de adsorver para que não houvesse nenhuma interferência no processo de redução catalítica.

Este teste foi realizado fazendo a utilização de uma espuma PS 5 / AgNP. A espuma foi imersa na solução de PNF sem a presença de NaBH_4 e a reação foi monitorada por 10 min utilizando um espectrofotômetro na região do visível (UV-Vis). O gráfico que representa o teste de adsorção pode ser visto na figura 21.

Figura 21 – Teste de adsorção do PNF pelas espumas PS 5 / AgNP/ 3,82 -1440



Fonte: Elaborado pelo autor, 2021.

O teste foi utilizado com uma espuma impregnada PS 5 / AgNP e a solução de PNF foi utilizada sem a presença de agente redutor e nela a espuma foi imersa, a solução foi analisada por UV-vis a cada 2 minutos. É possível verificar através do gráfico da figura 21 que, a partir de 10 minutos de reação não houve mais variação de absorbância no sistema o que indica que esse tempo é o ideal a ser esperado antes que a reação catalítica inicie.

6.1 Testes de avaliação da influência da quantidade de NaBH_4 na cinética de redução do PNF à PAF.

Em um estudo desenvolvido por Fenger *et al.* (2012) é discutido que a redução do PNF ocorre de forma eficiente utilizando-se uma quantidade em excesso de NaBH_4 cerca de 1000 vezes em concentração molar em relação a concentração do composto fenólico. Por isso, é

importante avaliar a concentração do agente redutor em relação a do PNF para que se possa obter um comportamento adequado no processo de conversão.

Foram realizados testes catalíticos para avaliar a influência que a concentração de NaBH_4 em relação ao PNF tem no processo catalítico. As concentrações dos reagentes principais e proporções utilizadas podem ser vistas na tabela 10.

Tabela 10 – Concentrações de [PNF] e $[\text{NaBH}_4]$ e Proporções [PNF]: $[\text{NaBH}_4]$ utilizadas nos testes catalíticos

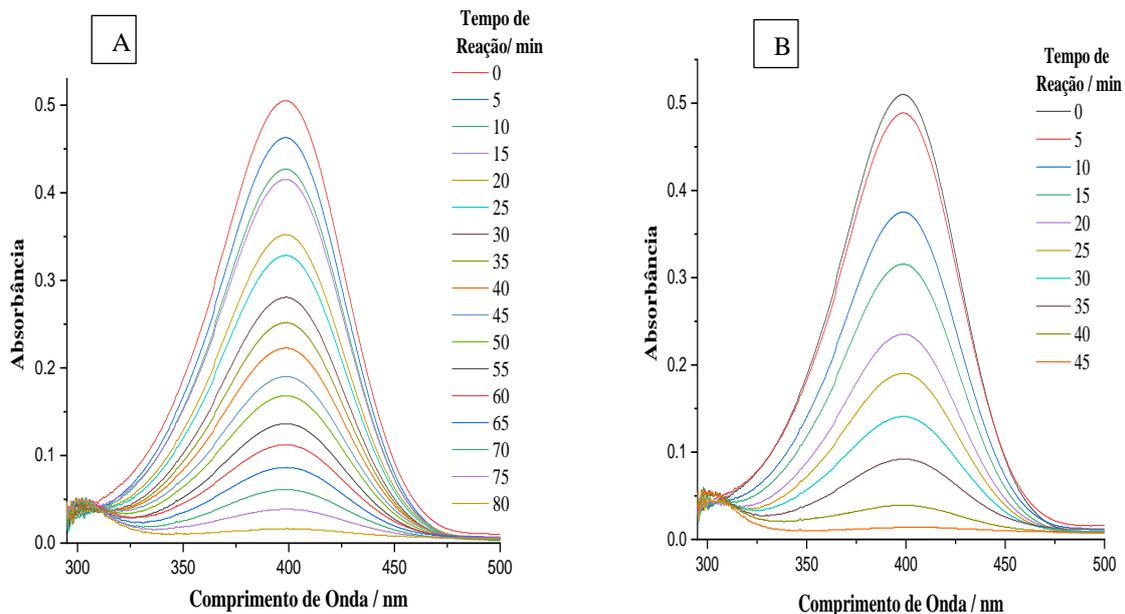
Testes	Reagentes	Concentração dos reagentes (mol L^{-1})	[PNF]: $[\text{NaBH}_4]$
A	[PNF]	5×10^{-4}	1:1000
	$[\text{NaBH}_4]$	0,50	
B	[PNF]	5×10^{-4}	1:1320
	$[\text{NaBH}_4]$	0,66	
C	[PNF]	5×10^{-4}	1:6600
	$[\text{NaBH}_4]$	3,3	

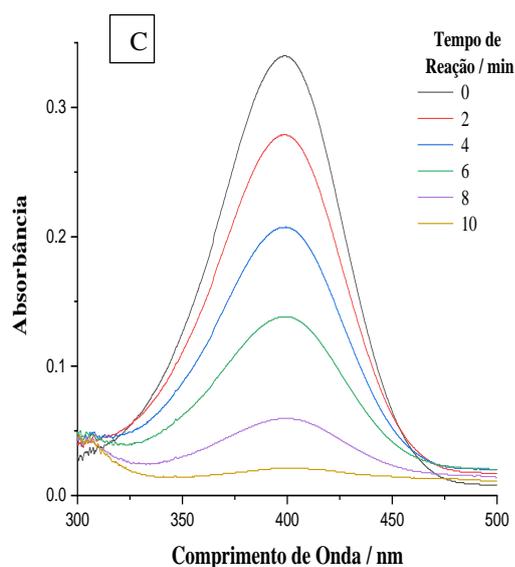
Fonte: Elaborado pelo autor, 2021.

Para realização dos testes, foi utilizado uma espuma PS 5 AgNP / 3,82 -1440 a fim de testar a possível influência da concentração de NaBH_4 em relação a concentração do PNF no processo. Os resultados destes testes são detalhados na figura 22.

Figura 22: Redução de PNF à PAF, $[\text{NaBH}_4] = 0,50 \text{ mol L}^{-1}$ (A); $0,66 \text{ mol L}^{-1}$ (B) $3,3 \text{ mol L}^{-1}$

(C)





Fonte: Elaborado pelo autor, 2021.

Em alguns casos a conversão do PNF à PAF pode não atingir a conclusão, uma vez que uma parte considerável do hidrogênio formado a partir da decomposição do NaBH_4 não é convertido diretamente para a redução PNF e escapa da mistura de reação para a fase gasosa (GOEPEL *et al.* 2014).

Porém ao se observar os gráficos da figura 22 a banda referente a redução do PNF através do ion p-nitrofenolato (400nm) se constata uma diminuição na intensidade em todos os três casos, podendo ocorrer com maior ou menor velocidade. Foi realizado testes apenas com a presença de NaBH_4 sem o catalisador e os mesmos não apresentaram nenhuma eficiência catalítica.

Quando se aumenta muito a quantidade de redutor em relação ao composto fenólico no meio a redução ocorre de forma mais rápida. É possível verificar isso claramente no gráfico da figura 22 C onde a redução ocorre com um tempo menor quando a quantidade de redutor é maior.

Ao se utilizar uma concentração de NaBH_4 igual à $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ o que corresponde a uma quantidade 1000 vezes maior que a concentração do PNF, a redução ocorreu em 80 minutos, já quando utilizou-se $0,66 \text{ mol L}^{-1}$ de NaBH_4 se apresentando 1320 vezes maior em relação a do PNF a redução ocorreu em 45 minutos (Figura 22 gráficos A e B). Esta última se encontra dentro do que foi estudado por Saha, *et al.*, 2010 e Fenger *et al.* (2012). Como pode-se verificar a variação de concentração de NaBH_4 não é muito grande nos dois primeiros casos e mesmo assim quando se utilizou $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ de NaBH_4 a redução demorou quase o dobro de tempo

para ocorrer quando comparado com o teste que fez a utilização de uma concentração de $0,66 \text{ mol L}^{-1}$. A cinética destas reações será discutida em seguida.

6.1.1 Cinética da reação

A cinética de redução mostra que em uma concentração de NaBH_4 muito alta o redutor está praticamente constante durante toda a reação e isso resulta em uma cinética de pseudo - primeira ordem (SHAH, 2019).

Porém, ao se avaliar o aumento dessa concentração nos sistemas aqui apresentados é possível verificar que o efeito da concentração de NaBH_4 causa uma mudança na ordem cinética da reação. A Figura 23 (A, B, C) mostra a correlação linear entre a concentração e o tempo de reação e as constantes de velocidade da reação para os sistemas com concentrações de NaBH_4 iguais à $0,50 \text{ mol L}^{-1}$, $0,66 \text{ mol L}^{-1}$ e $3,3 \text{ mol L}^{-1}$ são mostradas na figura 23 e tabela 10.

Figura 23 – Abs versus o tempo para a redução do PNF com concentrações de NaBH_4 : $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ (A); $0,66 \text{ mol L}^{-1}$ (B) e $3,3 \text{ mol L}^{-1}$ (C) respectivamente.

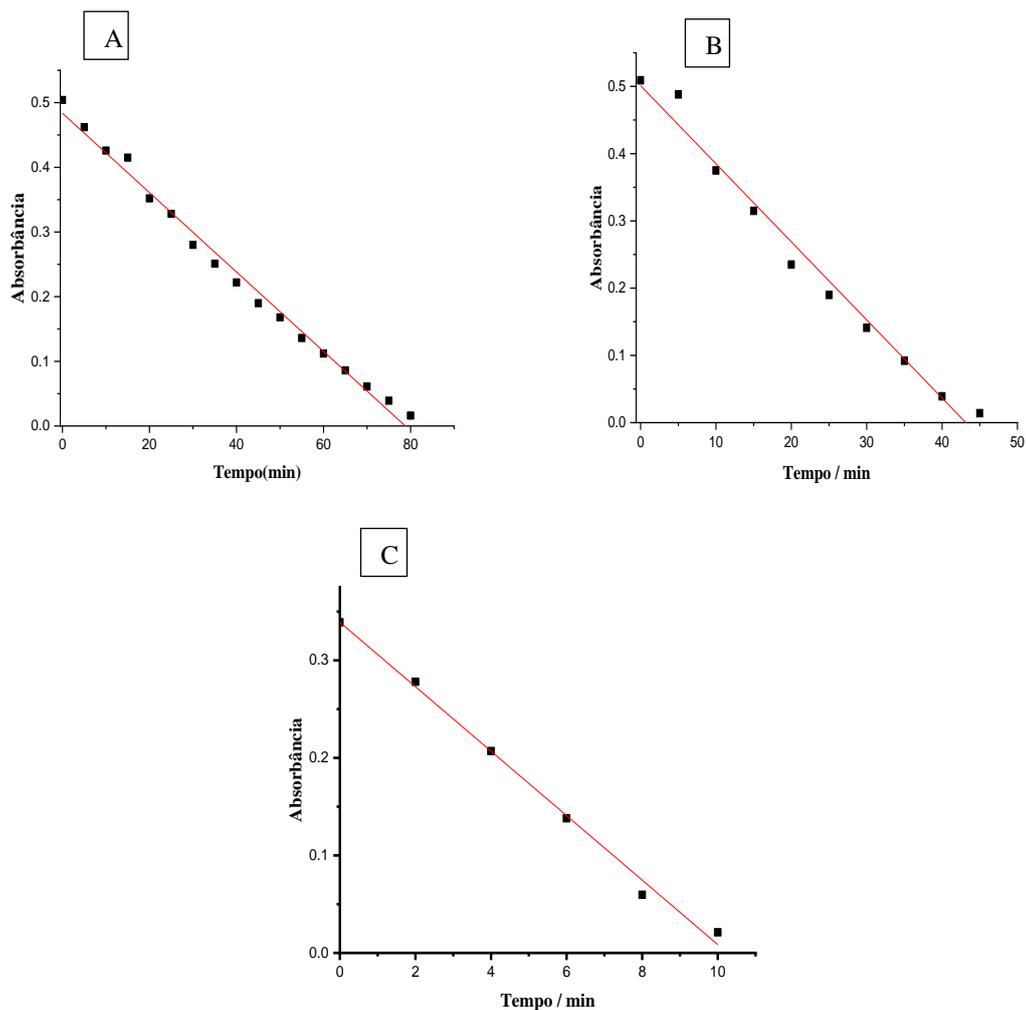


Tabela 11- Constantes cinéticas para a redução do PNF e R² por espumas impregnadas com AgNP em diferentes concentrações de NaBH₄.

[NaBH ₄]	0,50 mol L ⁻¹ (A)	0,66 mol L ⁻¹ (B)	3,3 mol L ⁻¹ (C)
Constante k	6,10 x 10 ⁻³ mol min ⁻¹	1,16 x 10 ⁻² mol min ⁻¹	3,21 x 10 ⁻² mol min ⁻¹
R²	0,99	0,98	0,99

Fonte: Elaborado pelo autor, 2021.

De acordo com os gráficos da figura 23, as reduções apresentam uma cinética que podem variar de acordo com o aumento concentração molar de NaBH₄. Para uma concentração de 0,50 mol L⁻¹ equivalente a [PNF]:[NaBH₄] de 1:1000 (A) a reação é ajustada a uma cinética de ordem zero o que ocorre também quando NaBH₄ é 0,66 mol L⁻¹ com [PNF]:[NaBH₄] de 1:1320 (B) mas, quando essa concentração aumenta em uma quantidade cinco vezes maior em relação à última concentração citada resultando em [PNF]:[NaBH₄] = 1:6600(C) a reação se ajusta tanto a reação de ordem zero quando a reação de pseudo-primeira ordem, neste sentido, foi considerada uma reação de ordem zero, uma reação é de ordem zero em relação a um reagente se a variação da concentração do mesmo não produzir nenhum efeito. E por isso, pode ser desconsiderada seja pelo grande excesso de concentração ou concentrações muito pequenas.

O que de fato pode estar ocorrendo é que as reações de redução se ajustam à cinética de ordem zero quando as razões molares de PNF para NaBH₄ ([4-NP] / [NaBH₄]) são menores enquanto que, essas reduções se ajustam a uma cinética de pseudo-primeira ordem quando a concentração de redutor aumenta muito em relação a concentração do corante ou composto (GÃO *et al*, 2015).

Segundo Gupta *et al*, (2012) e Gão *et al*, (2015) essas diferenças podem ser atribuídas ao mecanismo de redução catalítica. Uma transferência de elétrons ocorre a partir de BH₄⁻ a PNF via adsorção de catalisador para as moléculas reagentes, que envolve quatro etapas principais: primeiramente ocorre a adsorção da molécula do reagente ao catalisador, em seguida a difusão da molécula para os sítios ativos, seguida da redução do PNF para render PAF e por fim ocorre a dessorção do PAF da superfície de AgNP.

Nesse sentido, conforme os valores de K mostrados na tabela 11, apesar do sistema C 3 apresentar a melhor eficiência no processo, ele resultou em taxa de reação aproximadamente três vezes maior em relação ao sistema B. Esse aumento não possibilitou uma cinética de reação proporcional como esperado já que, fez-se a utilização de uma concentração de NaBH₄ cinco vezes maior para o sistema C com k igual à 3,21 x 10⁻² mol min⁻¹ quando este é comparado ao sistema B com k 1,16 x 10⁻² mol min⁻¹. Levando isso em consideração, o sistema com 0,66 mol

L^{-1} de $NaBH_4$ o qual equivalente a $[PNF]:NaBH_4$ 1:1320 como mostrado na tabela 10 foi a escolhida para utilizada nos próximos testes, como já discutido anteriormente a utilização de $0,50 \text{ mol } L^{-1}$ de $NaBH_4$ possibilitou a ocorrência e uma cinética com menor taxa de reação o que não a torna tão eficiente.

Fedorczyk *et al.*, (2015) ao trabalhar com nanopartículas metálicas de ouro imobilizadas em matriz polimérica como catalisador na redução do PNF também observou uma cinética de ordem zero. Um outro estudo desenvolvido por Gão *et al.*, (2015) utiliza a prata como catalisador e mostra que em uma menor concentração de $NaBH_4$ em relação a do composto fenolico a reação se ajustou a cinética de ordem zero. Em reações incluindo a de redução do PNF geralmente a etapa mais lenta determina a ordem geral da reação. A transferência sequencial de elétrons reproduz o papel principal na etapa crítica de determinação da taxa sob baixa concentrações de $NaBH_4$ (FEDORCZYK *et al.*, 2015).

A tabela 11 mostra as constantes cinéticas para os testes e, ambos apresentam boas correlações lineares, mas, devido ao melhor desempenho catalítico em função da menor quantidade de redutor adicionado comparando com o tempo de redução como já discutido no tópico anterior amostra do teste B foi escolhido para os demais testes assumindo-se assim como padrão desse estudo, se apresentando com uma cinética de ordem zero e constante cinética igual à $1,16 \times 10^{-2} \text{ mol min}^{-1}$. Pesquisas científicas trabalham com a redução do PNF e estas envolvem catalisadores suportados e apresentam sua eficiência de acordo com os parâmetros utilizados. Alguns desses parâmetros para diferentes sistemas podem ser verificados na tabela 12

Tabela 12 – Redução de PNF utilizando diferentes sistemas catalíticos

Sistema Catalítico	PNF ($\text{mol } L^{-1}$)	$NaBH_4$ ($\text{mol } L^{-1}$)	AgNP (%)	Ordem da reação	K (m^{-1})* (mol min^{-1})**	R^2	Ref.
Ag/CA ¹	1×10^{-4}	0,1	0,6	Ordem zero	$1,04 \times 10^{-5}$ **	0,97	Saha <i>et al.</i> , 2010
Ag-SiO ₂	1×10^{-4}	0,2	5,0	Pseudo - primeira ordem	0,88*	0,95	Feng, <i>et al.</i> , 2017
Ag-Al ₂ O ₃	1×10^{-4}	0,2	2,0	Pseudo - primeira ordem	0,35*	0,98	Feng, <i>et al.</i> , 2017
AgNPs/ PS	5×10^{-4}	0,66	0,2	Ordem zero	$1,16 \times 10^{-2}$ **	0,98	Este trabalho

¹ Cálcio-Alginato

Fonte: Elaborado pelo autor, 2021.

Na tabela 12, são mostrados alguns sistemas catalíticos que fazem a utilização de Ag suportados em diferentes materiais. Saha *et al.*, (2010) para um sistema utilizando Ag/CA¹ como catalisador, faz a utilização de uma concentração de NaBH₄ 1000 vezes maior em relação ao PNF, esse sistema é semelhante ao apresentado neste trabalho. No entanto, apesar da concentração de PNF utilizada ser cinco vezes menor, fazem a utilização de uma quantidade de catalisador maior e isso deveria promover um melhor rendimento porém, se apresentou com uma taxa de reação menor, resultando em um valor de K pouco mais de 1000 vezes menor em relação a este trabalho (AgNPs/PS) o que nos leva a concluir que, o material aqui estudado apresentou boa atividade catalítica, uma vez que, mesmo utilizando maior concentração de PNF e menor quantidade de catalisador o sistema se mostrou com maior taxa de reação.

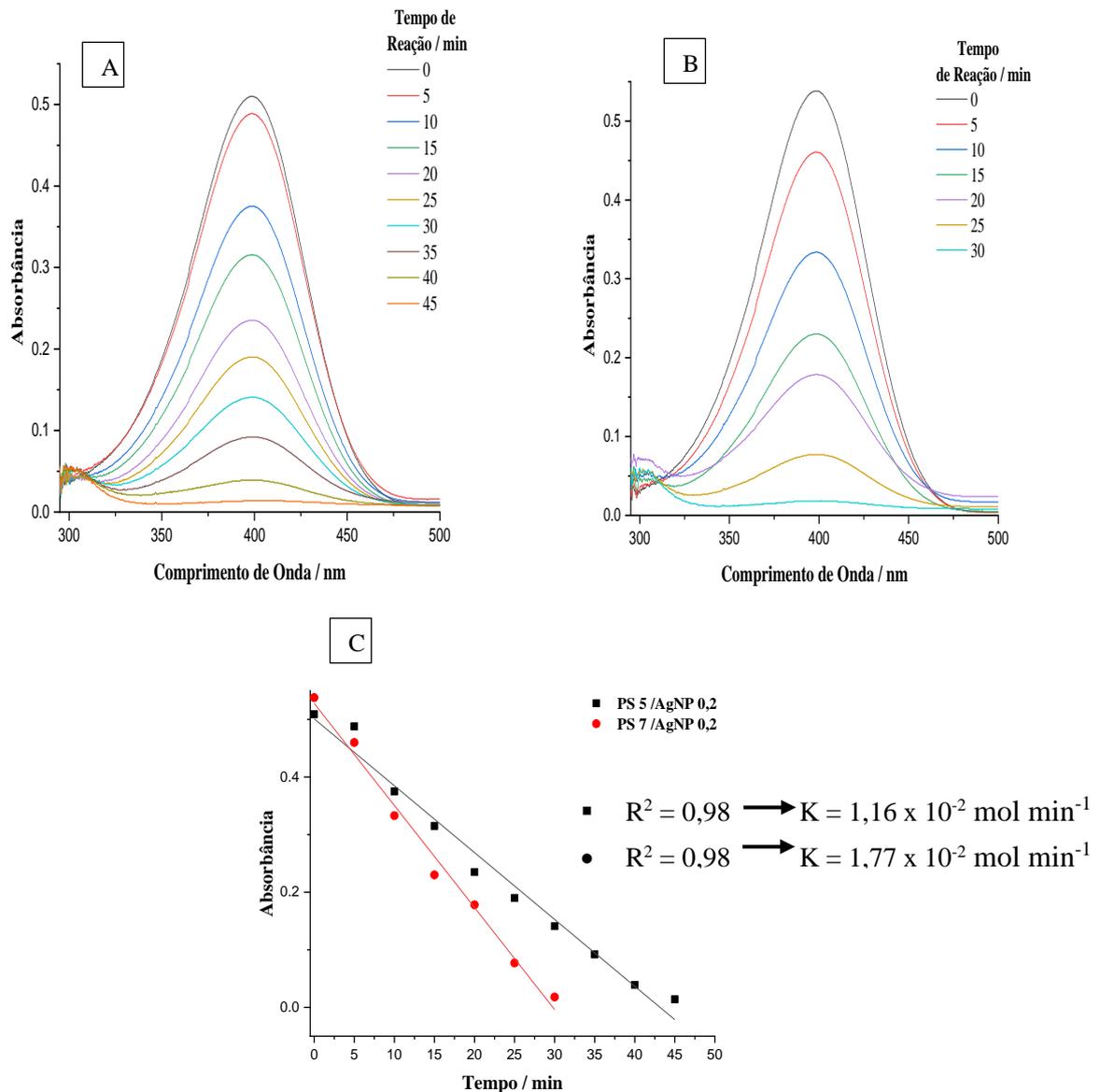
Para materiais suportados, a exemplo dos óxidos Feng, *et al* (2017) obtêm valores de constante de velocidade muito boas mas, fazem o uso de uma quantidade de NaBH₄ 2000 vezes maior em relação ao PNF, um pouco acima das utilizadas neste trabalho, o que pode não ser muito favorável uma vez que, a eficiência do catalisador pode ser influenciada diretamente pelo quantidade excessiva de NaBH₄, o excesso deve ser o mínimo possível pois isso, comprova uma melhor eficiência do catalisador (GOEPEL *et al.* 2014).

O que pode acontecer é que no processo de redução do PNF, o agente redutor ao ser inserido no sistema ele é convertido e esta conversão completa de íons BH₄⁻ é indicada pela liberação de H₂. A conversão química resultante de um excesso de redutor poderia influenciar a estabilidade das partículas pela adsorção específica de espécies iônicas na superfície da partícula (WUITHSCHICK *et al.*, 2013). Com a determinação a melhor proporção PNF:NaBH₄ foi avaliado a concentração do suporte no processo.

6.2 Influência da concentração do suporte na velocidade da reação

Com o propósito de confirmar a eficiência da amostra PS 5 / AgNP na velocidade de reação de redução do PNF, foi comparado testes realizados utilizando um sistema PS 5 / AgNP 0,2 e outro PS 7 / AgNP 0,2. Os gráficos UV-vis podem ser verificados juntamente com os gráficos cinéticos na figura 24.

Figura 24: Redução do PNF utilizando uma espuma PS 5 / AgNP 0,2 (A); PS 7 / AgNP 0,2 (B) gráficos cinéticos (C)



Fonte: Elaborado pelo autor, 2021.

No campo de aplicação da catálise, a estrutura porosa desempenha um papel importante na determinação da eficiência de área de contato entre os catalisadores e os reagentes, influenciando na atividade catalítica desses materiais. A morfologia das amostras pode variar de superfície lisa, porosa, colapso a totalmente coberto por AgNP (JI *et al.*, 2017).

A redução do PNF usando PS 5 / AgNP 0,2 mostrado na figura 24 (A) apresentou uma constante cinética menor quando comparado com a amostra B que se apresenta com uma concentração de poliestireno maior. O motivo pelo qual a amostra PS 7 / AgNP 0,2 se apresenta com maior eficiência está relacionado ao maior número de AgNP quando esta é comparada com

a amostra PS 5 / AgNP 0,2 já que, em ambas as amostras a proporção Ag/PS é a mesma. A porcentagem de redução para os dois testes levando-se em consideração um tempo máximo de 30 min, tempo mínimo necessário para que uma das amostras obtivesse redução total pode ser vista na tabela 13.

Tabela 13- % de redução de amostras em diferentes concentrações de os em 30 min de reação.

Amostra	% de redução
PS 5 / AgNP 0,2	73,0
PS 7 / AgNP 0,2	97,7

Fonte: Elaborado pelo autor, 2021.

Quando as amostras em um mesmo tempo de redução são comparadas, é possível verificar que devido a maior quantidade de prata, a amostra PS 7 / AgNP 0,2 apresenta uma % de redução maior quando comparadas com as amostras PS 5 / AgNP 0,2. Levou-se em consideração a quantidade de Ag nas amostras baseado em cálculos teóricos.

Levando isso em consideração as amostras PS 5 / AgNP 0,2; PS 7 / AgNP 0,2 foram estudadas a fim de verificar a influência da luz azul no processo e posteriormente o aumento da massa do catalisador.

6.3 Influência do efeito fotocatalítico na velocidade da reação

Os Fotocatalisadores plasmônicos tem demonstrado ser superior aos termocatalisadores tradicionais em termos de atividade, seletividade e estabilidade para uma série de fundamentos e reações industriais (ZHOUA *et al.*, 2021).

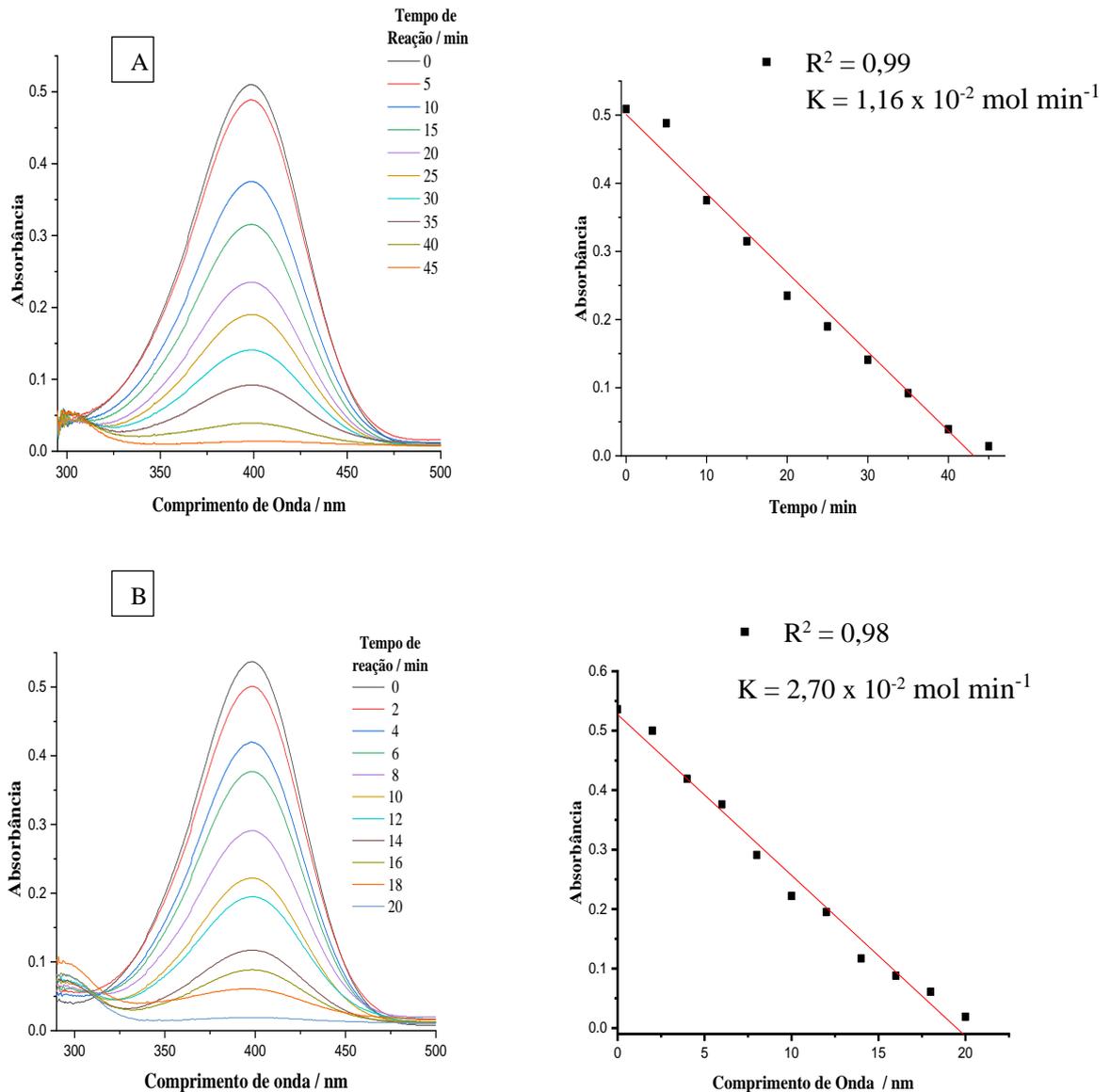
Nesses processos fotocatalíticos, a luz atua para excitar elétrons, seja dentro do catalisador de metal por meio de um efeito plasmônico e /ou dentro do suporte por meio da excitação da banda desde que o suporte seja um semicondutor, por exemplo. Esses fenômenos, por sua vez, abrem caminhos alternativos de reação que não são tão facilmente acessados apenas por meio da entrada de energia térmica. Como sabe-se a RPS dá origem a campos eletromagnéticos altamente localizados, mas além disso, pode propiciar à geração de elétrons quentes capazes de gerar pares elétron-buraco (HORLYCK *et al.*, 2021).

Esses elétrons quentes demonstraram reduzir a barreira de ativação e facilitar rearranjos moleculares. O decaimento de um plasmon de superfície provindo da não radiação resulta na geração de dois tipos de elétrons quentes, o primeiro refere-se aos elétrons quentes não térmicos iniciais gerado pela primeira vez pelo chamado amortecimento do tipo Landau, esse amortecimento é o responsável pela geração de elétrons energéticos e buracos que os

acompanham e o segundo refere-se aos elétrons quentes de baixa energia criados durante o relaxamento e o transportador de multiplicação através da interação elétron-elétron (ZHOUA *et al.*, 2021).

Com o propósito de avaliar o processo fotocatalítico, fazendo a utilização de luz azul na velocidade de reação de redução do PNF, foi comparado testes fotocatalíticos (na presença de Luz azul) e termocatalíticos (sem a presença de Luz azul) realizados com espuma PS 5 / AgNP 0,2 e espuma PS 7 / AgNP 0,2. Os gráficos UV-vis para espumas PS 5 / AgNP 0,2 podem ser verificados juntamente com os gráficos cinéticos na figura 25 (A) e (B).

Figura 25: Redução termocatalítica de PNF e sua cinética de reação (A) e Redução fotocatalítica do PNF e sua cinética de reação (B) utilizando espumas PS 5 / AgNP 0,2



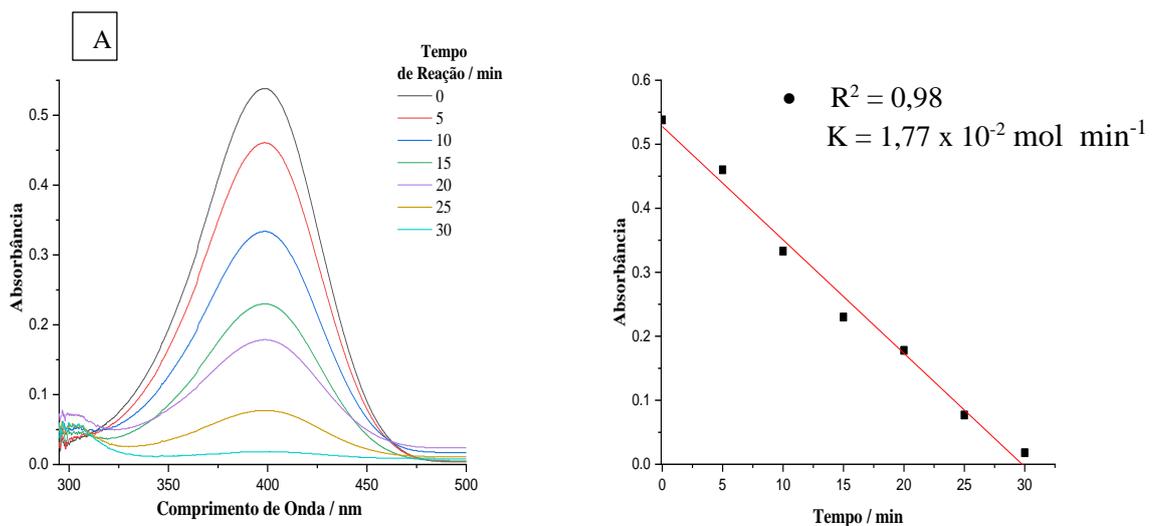
Fonte: Elaborado pelo autor, 2021.

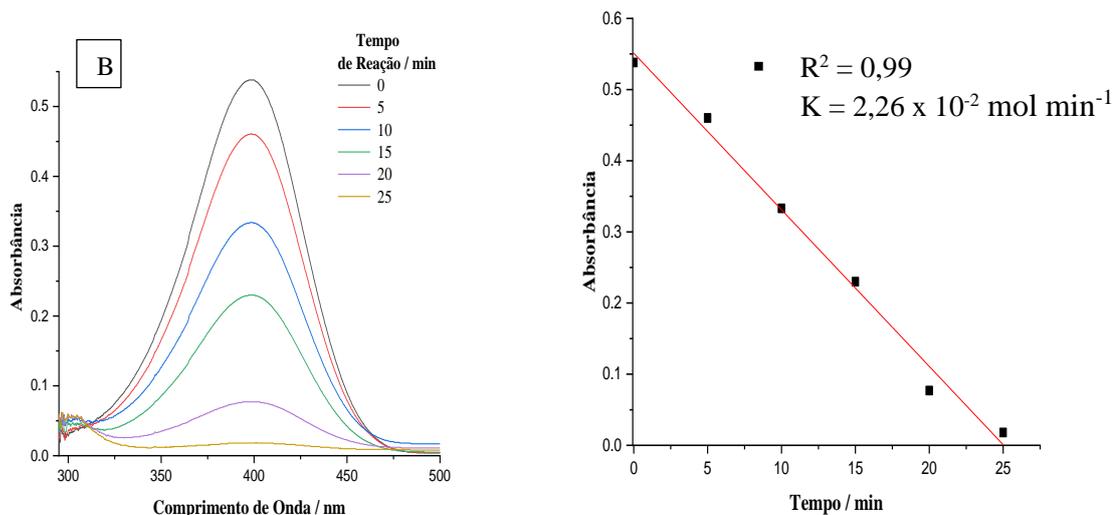
É possível verificar que a reação fotocatalítica fazendo a utilização de uma lâmpada com emissão de luz azul se ajustou a uma cinética de ordem zero, teve K igual à $1,16 \times 10^{-2} \text{ mol min}^{-1}$ para reação termocatalítica enquanto que a reação fotocatalítica apresentou K igual a $2,70 \times 10^{-2} \text{ mol min}^{-1}$. O processo fotocatalítico ocorreu duas vezes mais rápido reduzindo o PNF em apenas 20 minutos quando comparado com o processo termocatalítico que atingiu uma redução total em 45 minutos de reação conforme a apresentado na figura 25. A redução total foi considerada quando a concentração do composto fenólico atinge uma absorção igual à 0,1.

A cinética de ordem zero é observada quando a taxa de desaparecimento do reagente PNF é constante à medida que o tempo avança, indicando que o a taxa de fotoredução é independente da concentração do reagente PNF. A constante de taxa cinética de ordem zero é tipicamente obtido quando a densidade óptica da solução de reação é grande devido às concentrações relativamente altas de reagente e de fotocatalisador, levando à absorção completa da luz azul incidente (HERNANDEZ-GORDILLO *et al.*, 2018).

Levando isso em consideração, testes fotocatalíticos também foram realizados fazendo a utilização de espumas PS 7 / AgNP 0,2, dentre os testes até então discutidos todos foram utilizando amostra de espumas PS 5 / AgNP e apenas o teste fotocatalítico também mostrou uma certa eficiencia para amostras com uma concentração maior de PS. Os gráficos UV-vis podem ser verificados na figura 26 juntamente com os gráficos cinéticos.

Figura 26: Redução termocatalítica de PNF e sua cinética de reação (A) e redução fotocatalítica do PNF e sua cinética de reação (B) utilizando espumas PS 7 / AgNP 0,2





Fonte: Elaborado pelo autor, 2021.

Em análise dos gráficos da figura 26, fazendo o uso de PS 7 / AgNP 0,2, pode-se verificar uma situação semelhante ao que foi descrito anteriormente para a amostra PS 5 / AgNP 0,2 onde, a utilização da luz possibilitou a ocorrência da reação de forma mais rápida apresentando um K igual à $2,26 \times 10^{-2} \text{ mol min}^{-1}$ para o teste fotocatalítico se mostrando mais eficiente que reação catalítica resultando em K igual à $1,77 \times 10^{-2} \text{ mol min}^{-1}$. Esses resultados para reação fotocatalítica tanto para PS 5 / AgNP 0,2 quanto PS 7 / AgNP 0,2 corrobora com o que foi proposto por JAIN *et al* (2018) e HORLYCK *et al.*, (2021) onde eles discutem que a RPS pode ser responsável nesse processo por gerar efetivamente pares elétron-buraco (onde o buraco é a vacância do elétron) dentro dos pequenos depósitos de metal e tanto o elétron quanto o buraco podem participar do processo catalítico e podem potencialmente aumentar a heterogeneidade da carga superficial, aumentando assim a taxa da reação (MONYONCHO *et al.*, 2021).

No processo de redução do PNF, a interação do agente redutor aquoso (doador de elétrons) com AgNP gera gás hidrogênio rapidamente e adsorve na superfície das AgNP juntamente com PNF gerando íon p-nitrofenolato (receptor de elétrons) e neste momento quando ambos estão adsorvidos que a transferência de elétrons de íons boro-hidreto para íons p-nitrofenolato acontece, e esse processo é acelerado justamente pela presença do catalisador no meio (ISMAIL *et al.*, 2018).

Neste sentido, quando a luz é incidida no catalisador que está em contato com o composto fenólico, se esta não for suficiente para que o elétron saia da banda de valência e chegue à banda de condução permanecendo por um tempo necessário para que a reação de

redução ocorra, eles retornam e se recombina rapidamente. Por isso, se torna importante a utilização de energias que excitam o metal no comprimento de onda no qual ele absorve energia. Além disso, a adição de um sequestrador de buracos pode ser eficiente uma vez que, podem promover o sequestro dos buracos formados quando o elétron passa de uma banda para outra impedindo com que os elétrons voltem e se recombina ficando assim expostos na superfície do catalisador aumentando também a taxa de reação (HERNANDEZ-GORDILLO *et al.*, 2018).

A irradiação de luz azul no processo fotocatalítico, produz especificamente sobre a superfície de nanopartículas metálicas incluindo as AgNP, uma agitação maior dos elétrons e esses são capazes de induzir diretamente reações de moléculas reagentes adsorvidas aumentando assim a atividade catalítica (SARINA; WACLAWIK E ZHU, 2013; JAIN, KIM; SMITH; 2018).

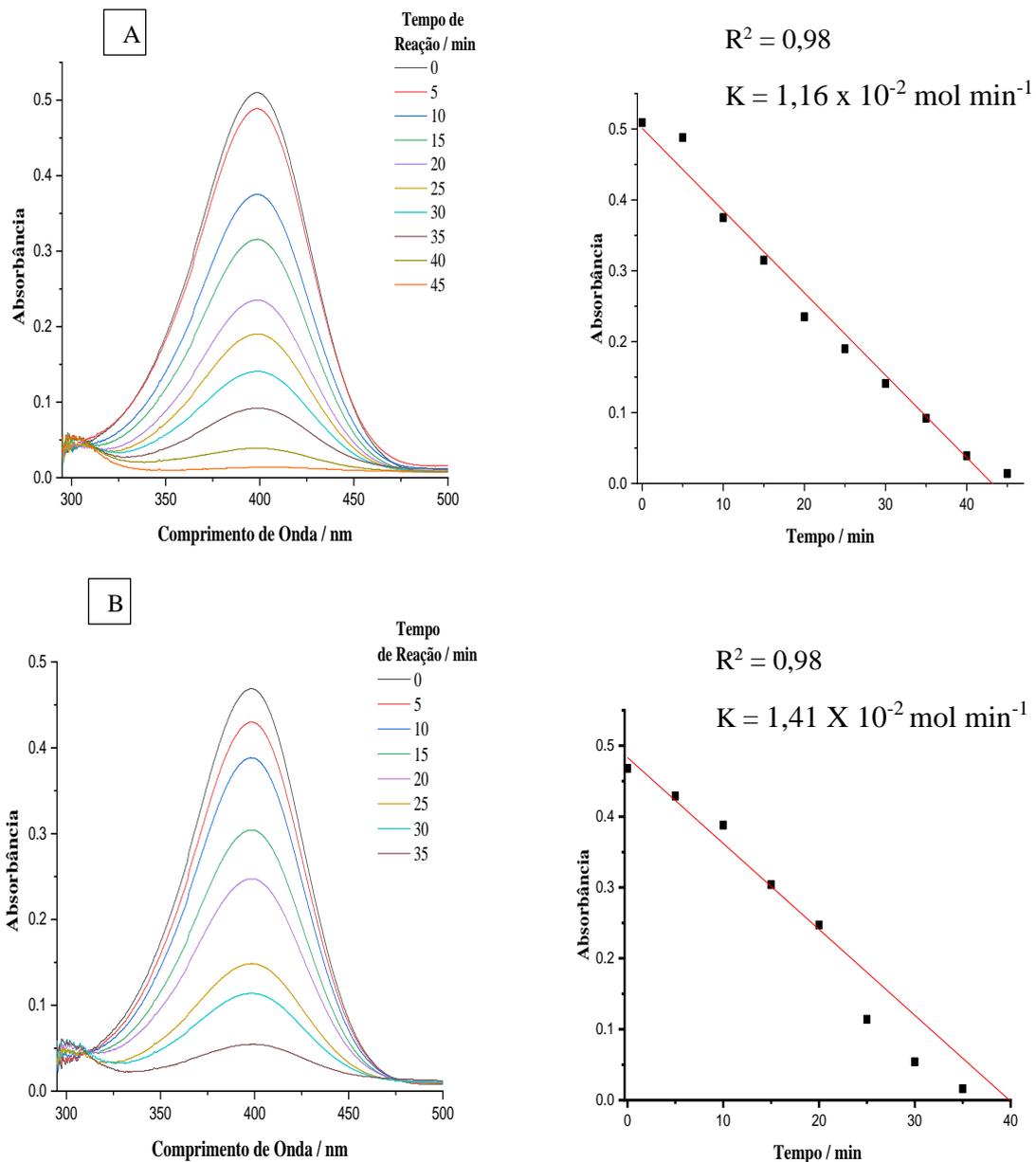
Levando em consideração um tempo de 20 minutos, a porcentagem de descoloração para a amostra PS 5 / AgNP 0,2 na reação fotocatalítica foi de 98,0% e para o teste termocatalítico que foi de 53,8%. Já para amostra PS 7 / AgNP 0,2 o teste termocatalítico apresentou 85,7% de redução e o fotocatalítico 96,6%.

Nestes casos, a utilização a reação fotocatalítica utilizando a luz azul no processo de redução do PNF favorece bastante e pode ser uma das boas opções a serem utilizadas para tais fins.

6.4 Influência da % de catalisador de AgNP na velocidade da reação

Com o intuito de avaliar a relação entre a % do catalisador com a velocidade na redução do PNF, uma amostra de espuma PS 5 /AgNP 0,4 foi comparada com o teste utilizando uma espuma PS 5 / AgNP 0,2. Os resultados do teste utilizando PS 5 / AgNP 0,2 e PS 5 / AgNP 0,4 podem ser vistos na Figura 27 (A), (B) e (C).

Figura 27: Influência da massa de catalisador na velocidade da reação: (A) PS 5 / AgNP 0,2 e sua cinética de reação; (B) PS 5 / AgNP 0,4 e sua cinética de reação



Fonte: Elaborado pelo autor, 2021

Ao se observar os gráficos mostrados na figura 27, é possível perceber que ao se utilizar uma massa de catalisador maior a reação ocorreu um pouco mais rápida. E, pode-se notar essa influência de forma quantitativa que nos permite ver que, ao dobrar-se a % do catalisador no meio, o tempo de reação cai 22%, o que nos permite concluir que para as condições do teste a velocidade da reação é diretamente afetada pela quantidade do catalisador presente (SARINA; WACLAWIK E ZHU, 2013) Isso corrobora com o que foi apresentado por Santos, 2017 que

ao utilizar maiores quantidades de catalisador na redução do PNF a reação teve um aumento de 66,67%.

Além disso, para o teste utilizando PS 5 / AgNP 0,2 obteve-se uma constante de velocidade(K) igual à $1,16 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ com um coeficiente de 0,98 como mostrado na tabela 6 B esse valor de K nos diz que a velocidade da reação é 17% menor quando comparado com a amostra que fez a utilização de PS 5 / AgNP 0,4 que apresentou um valor de $k=1,41 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ e coeficiente 0,98 sendo assim mais eficiente.

A porcentagem de redução para as amostras foi calculada para o tempo de 35 minutos tempo mínimo em que a redução ocorreu completamente para uma das amostras. A % de redução para PS 5 / AgNP 0,2 que ocorreu em 45 min com 81,9% enquanto que para PS 5 / AgNP 0,4 ocorreu em 35 min com 97%. Isso confirma que o aumento da quantidade de catalisador no sistema influencia diretamente no processo de redução.

7 CONCLUSÕES

De acordo com os objetivos propostos nesse trabalho, concluímos que as nanopartículas de prata com diâmetros de 31,1 nm foram sintetizadas com sucesso fazendo a utilização do método de microemulsões proposto por Hollamby *et al.*, (2010).

Foi possível ainda concluir que vários parâmetros incluindo $[\text{NaBH}_4]$, $[\text{AgNO}_3]$, $[\text{CTAB}]$ e o tempo de purificação das nanopartículas são parâmetros importantes uma vez que, nanopartículas sintetizadas utilizando parâmetros menores que: $[\text{NaBH}_4] = 3,82 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{AgNO}_3] = 0,382 \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{CTAB}] = 0,27 \text{ mol L}^{-1}$; tempo de purificação = 1440 min não se apresentaram com o menor tamanho de partícula.

Foi verificado através do UV-VIS que a intensidade do pico de absorção pode aumentar com o aumento da concentração de agente redutor resultando em picos mais estreitos e partículas menores esse é um dos motivos pelos quais a concentração do agente redutor é importante no processo, assim, como as concentrações do sal de prata de so surfactante.

Além disso, através do mecanismo de separação de fases induzida termicamente (TIPS) foram obtidas espumas de poliestireno impregnadas com NPs de prata com sucesso.

Fazendo a utilização da análise difratometria de Raio-X (DRX), foi possível verificar a presença das AgNP na superfície do suporte (PS) a qual mostrou picos característicos da Ag no suporte polimérico.

Atráves da Microscopia Eletrônica De Varredura (MEV) observou-se que a distribuição de poros das amostras com 5% de PS se mostrou visualmente com poros mais abertos facilitando o processo de catalítico e a análise Termogravimétrica (TGA) e DTG confirmou a quantidade de Ag no sistema final quando as amostras são submetidas a análises térmicas, quantidade favorável para que as reações catalíticas aconteçam.

As amostras testadas na redução do PNF se mostraram muito promissoras, revelando uma grande eficiência no processo de redução em uma proporção PNF: NaBH_4 de 1:1320.

O catalisador com uma quantidade pequena igual à 0,2% em massa, utilizando PS 5 / AgNP 0,2 e considerando um tempo de 20 minutos de redução, atingiu 98% de redução para testes fotocatalíticos e 53,8% para o teste termocatalítico.

A amostra PS 5 / AgNP 0,2 teve uma ótima eficiência principalmente quando se utilizou uma luz de emissão de cor no azul a qual se apresentou com K igual à $2,70 \times 10^{-2} \text{ mol min}^{-1}$ resultando em velocidade da reação maior quando comparado com $K = 1,16 \times 10^{-2} \text{ mol min}^{-1}$ para amostra sem a utilização da luz. A amostra PS 7 / AgNP 0,2 se apresentou com maior eficiência também para testes fotocatalíticos.

Foi concluído também que uma maior quantidade de catalisador aumenta a taxa de redução e que a concentração do suporte pode influenciar no processo catalítico.

REFERÊNCIAS

- AHI, Narges; KAMALI, Mehdi; BAGHERSAD, Mohammad Hadi. Recent biomedical applications of gold nanoparticles: A review. **Talanta**, 2018. 36p.
- ALALAIWE, Ahmed. The clinical pharmacokinetics impact of medical nanometals on drug delivery system. **Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine**, n.17, p. 47–61, 2019.
- ALBELADI, Alhanoof Bshara; AL-THABAITI, Shaeel Ahmed; KHAN Zaheer. Effect of CTAB on the surface resonance plasmon intensity of silver nanoparticles: Stability and oxidative dissolution. **Journal of Molecular Liquids**, n. 302, 2020, 11p.
- AL-KADHEMY, Mahasin F. Hadi; RASHEED, Zahraa S.; SALIM, Sanaa R. Fourier transform infrared spectroscopy for irradiation coumarin doped polystyrene polymer films by alpha ray. **Journal of Radiation Research and Applied Sciences**, 2016, p. 1-8.
- AL-MARHABY1, F. A.; SEOUDI, R. Preparation and Characterization of Silver Nanoparticles and Their Use in Catalytic Reduction of 4-Nitrophenol. **World Journal of Nano Science and Engineering**, n. 6, 2016, p.29-37.
- AMARI, Heni; GUERROUACHE, Mohamed; MAHOUCHE-CHERGUI, Samia; ABDERRAHIM, Raoudha; CARBONNIER, Benjamin. 2-Aminothiazole-functionalized triazinemodified polystyrene decorated with gold nanoparticles as composite catalyst for the reduction of 4-nitrophenol. **Reactive and Functional Polymers**, p. 1- 32, 2017.
- AMINI, Ramin; BRAR, Satinder Kaur; CLEDON, Maximiliano; SURAMPALLI, Rao Y. **Intertechnique Comparisons for Nanoparticle Size Measurements and Shape Distribution**. University of California, p.1-8, 2016.
- ANSARI, Azizurrahman; AKHTARAB, Mohammad Jaleel. Investigation on electromagnetic characteristics, microwave absorption, thermal and mechanical properties of ferromagnetic cobalt–polystyrene composites in the X-band (8.4–12.4 GHz). **RSC Adv.**, n. 6, p.13846–13857, 2016.
- ARORA, Nidhi; MEHTA, Akansha; MISHRA, Amit; BASU, Soumen. 4-Nitrophenol reduction catalysed by Au- Ag bimetallic nanoparticles supported on LDH: homogeneous vs. Heterogeneous catalysis. **Applied Clay Science**, n.151, p. 1–9, 2018.
- ARORA, Pankaj Kumar; SRIVASTAVA, Alok; SINGH, Vijay Pal. Bacterial degradation of nitrophenols and their derivatives. **Journal of Hazardous Materials**, n. 266 p. 42– 59, 2014.
- ASSIS, Geovânia Cordeiro de; SKOVROINSKI, Euzébio; LEITE, Valderi Duarte; RODRIGUES, Marcelo Oliveira; GALEMBECK, André; ALVES, Mary; EASTOE, Julian; OLIVEIRA, Rodrigo Jose de. Conversion of “waste plastic” into photocatalytic nanofoams for environmental remediation. **ACS Applied Materials & Interfaces**, 33p, 2018.
- AUBERT, J.H.; CLOUGH, R.L. Low-density, microcellular polystyrene foams. **Polymer**, v. 26, p.1-8, 1985.
- BAI, Xiao-Jue; CHENA, Dan; LIA, Yu-Nong; YANGA, Xi-Man; ZHANGA, Ming-Yu; WANGA, Tie-Qiang; ZHANGA, Xue-Min; ZHANGA, Li-Ying; FUA, Yu; QIA, Xuan; QIB, Wei. Two-dimensional MOF-derived nanoporous Cu/Cu₂O networks as catalytic membrane

reactor for the continuous reduction of p-nitrophenol. **Journal of Membrane Science**, n. 582, p. 30-36. 2019.

BARABADI, Hamed; HONARY, Soheila; EBRAHIMI, Pouneh; ALIZADEH, Ahad; NAGHIBI, Farzaneh, SARAVANAN, Muthupandian. Optimization of myco-synthesized silver nanoparticles by response surface methodology employing Box-Behnken design. **Inorganic and nano-metal chemistry**, vol. 49, n. 2, p.33–43, 2019.

BARTACEK, Jan; DRABINA, Pavel; VANA, Jiri; SEDLAK, Milos. Recoverable polystyrene-supported catalysts for Sharpless allylic alcohols epoxidations. **Reactive and Functional Polymers**, n.137, p. 123–132, 2019.

BARTACEK, Jan; DRABINA, Pavel; VANA, Jiri; SEDLAK, Milos. Recoverable polystyrene-supported catalysts for Sharpless allylic alcohols epoxidations. **Reactive and Functional Polymers**, n.137, p. 123–132, 2019.

BENKHENNOUCHE-BOUCHENE, Hayette; MAHY, Julien G.; WOLFS, Cédric; VERTRUYEN, Bénédicte; POELMAN, Dirk; ELOY, Pierre; HERMANS, Sophie; BOUHALI, Mekki; SOUICI, Abdelhafid; BOUROUINA-BACHA, Saliha; LAMBERT, Stéphanie D. Green Synthesis of N/Zr Co-Doped TiO₂ for Photocatalytic Degradation of p-Nitrophenol in Wastewater. **Catalysts**, n. 11, v. 235, 2021.

BEZZA, Fisseha A; TICHAPONDWA, Shepherd M.; CHIRWA, Evans MN. Synthesis of Biosurfactant Stabilized Silver Nanoparticles, Characterization and Their Potential Application for Bactericidal Purposes. **Journal of Hazardous Materials**, 2020, 53p.

BHAKYA S; MUTHUKRISHNAN S; SUKUMARAN M; MUTHUKUMAR M; SENTHIL KUMAR T; RAO MV. Catalytic degradation of organic dyes using synthesized silver nanoparticles: a green approach. **Journal of Bioremediation & Biodegradation**, v. 6, Issue 5, 2015, 9p.

BOGIREDDY, Naveen Kumar Reddy; SAHAREB, Padma; PALC, Umapada; MÉNDEZD, Sion Federico Olive; GOMEZE, Lorenzo Martinez; AGARWALA, Vivechana. Platinum nanoparticle-assembled porous biogenic silica 3D hybrid structures with outstanding 4-nitrophenol degradation performance. **Chemical Engineering Journal**, n. 388, 2020, 14p.

CAO, Hai-Lei; CHEN, Zhi; KARADENIZ; HUANG, Hai-Bo; Bahar; LU, Jian; CAO, Rong. Ultrafine silver nanoparticles supported on a conjugated microporous polymer as high-performance nanocatalysts for nitrophenol reduction. **ACS Appl. Materials**, Interfaces 9, p.5231–5236, 2017.

CAO. Bo.; GU, Xiaoyu; SONG, Xiaohui; JIN, Xiaodong; LIU, Xinyu; LIU, Xiaodong; SUN, Jun; ZHANG Sheng. The flammability of expandable polystyrene foams coated with melamine modified urea formaldehyde resin. **J. Appl. Polym. Sci.** 44423, p. 1- 8, 2016.

CECCHIN, Iziquiel; REDDY, Krishna R.; THOM Antonio; TESSARO, Eloisa Fernanda; SCHNAID, Fernando. Nanobioremediation: integration of nanoparticles and bioremediation for sustainable remediation of chlorinated organic contaminants in soils. **International Biodeterioration & Biodegradation**, p.419 - 428, 2017.

CHOUHAN, Neelu; AMETA, Rakshit; MEENA, Rajesh Kumar. Biogenic silver nanoparticles from *Trachyspermum ammi* (Ajwain) seeds extract for catalytic reduction of p-

nitrophenol to p-aminophenol in excess of NaBH₄. **Journal of Molecular Liquids**, n. 230, p. 74–84, 2017.

CHOWDHURYA, Silvia; YUSOFB, Faridah; FARUCKB, Mohammad Omer; SULAIMAN, Nadzril. Process Optimization of Silver Nanoparticle Synthesis using Response Surface Methodology. **Procedia Engineering**, n.148, p. 992 – 999, 2016.

CONTARDO-JARA, Valeska; KUEHN, Sandra; PFLUGMACHER, Stephan. Single and combined exposure to MC-LR and BMAA confirms suitability of *Aegagropila linnaei* for use in green liver systems –A case study with cyanobacterial toxins. **Aquatic Toxicology**, p.101–108, 2015.

CONTE, P.; CAROTENUTO, G.; PICCOLO, A.; PERLOD, P.; NICOLAIS, L.. NMR-investigation of the mechanism of silver mercaptide thermolysis in amorphous polystyrene. **J. Mater. Chem.**, n. 17, p. 201–205, 2007.

CYGANOWSKI, Piotr. Fully recyclable gold-based nanocomposite catalysts with enhanced reusability for catalytic hydrogenation of p-nitrophenol. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, n. 612, 2021, 10p.

DHAKSHINAMOORTHY, Amarajothi; LI, Zhaohui; GARCIA, Hermenegildo. Catalysis and photocatalysis by metal organic frameworks. **Chem. Soc. Rev. Royal Society of Chemistry**, p.1-39, 2018.

DOLATKHAH, Asghar, JANI, Purvil, WILSON, Lee D. Redox-responsive polymer template as an advanced multifunctional catalyst support for silver nanoparticles. **Langmuir**, p 1-13, 2018.

DVORAK, Filip; CAMELLONE, Matteo Farnesi; TOVT, Andrii; TRAN, Nguyen-Dung; NEGREIROS, Fabio R.; VOROKHTA, Mykhailo; SKALA, Tomas; MATOLINOVA, Iva; MYSLIVECEK, Josef; MATOLIN, Vladimir; FABRIS, Stefano. Creating single-atom Pt-ceria catalysts by surface step decoration. **Nat. Commun**, n.7, p 1-8, 2016

ELAHI, Narges; KAMALI, Mehdi; BAGHERSAD, Mohammad Hadi. Recent biomedical applications of gold nanoparticles: A review. **Talanta**, p. 1-36, 2018.

FANG, JunFei; XUAN, YiMin; LI, Qiang. Preparation of polystyrene spheres in different particle sizes and assembly of the PS colloidal crystals. **Science china- technological sciences**, p. 1-7, 2009.

FEDORCZYK, Agata; RATAJCZAK, Jacek; KUZMYCH, Oleksandr; SKOMPASKA, Magdalena. Kinetic studies of catalytic reduction of 4-nitrophenol with NaBH₄ by means of Au nanoparticles dispersed in a conducting polymer matrix. **J Solid State Electrochem**, 2015, 10p.

FENG, Jin; FAN, Dongliang; WANG, Qiang; MA, Lirong; WEI, Wei; XIE, Jimin; ZHU, Jianjun. Facile synthesis silver nanoparticles on different xerogel supports as highly efficient catalysts for the reduction of p-nitrophenol. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, n. 520, p. 743–756, 2017.

FENG, Z. Vivian; LYON, Jennifer L.; J. CROLEY, CROOKS, Sawyer Richard M.; BOUT, David A. Vanden; STEVENSON, Keith J. Synthesis and Catalytic Evaluation of Dendrimer-Encapsulated Cu Nanoparticles. **Journal of Chemical Education**, V. 86, n. 3, 2009, 5p.

FENGER, R.; FERTITTA, E.; KIRMSE, H.; THUNEMANN A. F.; RADEMANN, K. Size dependent catalysis with CTAB-stabilized gold nanoparticles. **Chem. Phys.**, n. 14, p. 9343–9349, 2012.

FERNANDES, Arthur; PAVLIUK, Mariia V.; PAUN, Cristina; CARVALHO, Alexandrina; SEIMI, Cassiana; Nomura; Lewin, Erik; LINDBLAD, Rebecka; CAMARGO, Pedro H. C.; AS, Jacinto; BASTOS, Erick Leite. Recoverable and reusable polymer microbead-supported metal nanocatalysts for redox chemical transformations. **Acs Applied nano materials**, p.1-42, 2020.

FIERASCU, Radu Claudiu; ORTAN, Alina; AVRAMESCU, Sorin Marius e FIERASCU Irina. Phyto-nanocatalysts: green synthesis, characterization, and applications. **Molecules** v.24, n. 3418. P. 1-35, 2019.

GAMA LARA, Sergio Arturo; MENDOZA, Martha Stephanie Pérez; VILCHISNESTOR Alfredo Rafael; NATIVIDAD Reyna. Bionanotechnology: silver nanoparticles supported on bovine bone powder used as bactericide. **Materials**, v. 13, n.462, p. 1-10, 2020.

GAO, Yongju; ZHAO, Songfang; ZHANG, Guoping; DENG, Libo; LI, Jinhui; SUN Rong; LI, Liyi; WONG Ching-Ping. In situ assembly of dispersed Ag nanoparticles on hierarchically porous organosilica microspheres for controllable reduction of 4-nitrophenol, *J Mater Sci*, n.50, p. 3399–3408, 2015.

GARCIA, Hermenegildo; FERRER, Belen. Photocatalysis by MOFs. XAMENA, Fransesc; GASCON, Jorge. **Metal Organic Frameworks as Heterogeneous Catalysts. Royal Society of Chemistry**, 2013, cap.12, p 365- 383.

GARG, Nidhi; BERA, Santanu; RASTOGI, Lori; BALLAL, Anand; BALARAMAKRISHNA, MV. Synthesis and characterization of L-asparagine stabilised gold nanoparticles: Catalyst for degradation of organic dyes. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, p. 1-40, 2020.

GELLÉ, Alexandra; JIN, Tony; GARZA, Luis de la; PRICE, Gareth D.; BESTEIRO, Lucas V., MOORES, Audrey. Applications of plasmon - enhanced nanocatalysis to organic transformations. **Chem. Rev**, p. 1-56, 2019.

GOEPEL, Michael; Al- NAJI, Majd; WITH, Patrick; WAGNER, Gerald; OECKLER, Oliver; ENKE, Dirk; GLÄSER, Roger. Hydrogenation of p-Nitrophenol to p-Aminophenol as a Test Reaction for the Catalytic Activity of Supported Pt Catalysts. **Chem. Eng. Technol.**, n. 3, p. 551–554, 2014.

GUO, Y., TANG, D., ZHANG, L., LI, B., IQBAL, A., LIU, W., QIN, W. Synthesis of ultrathin carbon dots-coated iron oxide nanocubes decorated with silver nanoparticles and their excellent catalytic properties. **Ceram. Int**, n. 43, p.7311–7320, 2017.

GUPTA, Vinod Kumar; ATAR, Necip; YOLA, Mehmet Lütfi; USTUNDAG, Zafer; UZUN Lokman. A novel magnetic Fe@Au core-shell nanoparticles anchored graphene oxide recyclable nanocatalyst for the reduction of nitrophenol compounds, **Water Research**, 2013, 34p.

HARUTA, Masatake. When gold is not noble: catalysis by nanoparticles. **The Chemical Record**, v. 3, p.75–87, 2003.

- HE, Kai; YAN, Ming; HUANG Zhenzhen; ZENG Guangming; CHEN, Anwei; HUANG, Tiantian; LI, Hui; REN, Xiaoya; CHEN, Guiqiu. Fabrication of ploydopamineekaolin supported Ag nanoparticles as effective catalyst for rapid dye decoloration. **Chemosphere**, p. 400-408, 2019.
- HERBERG, Artjom; YU, Xiaoqian; KUCKLING, Dirk. Responsive polymers as smart carriers in tunable catalytic processes. **Smart Polymer Catalysts and Tunable Catalysis**. Chapter 6, p. 115-147, 2019.
- HERNANDEZ-GORDILLO, Agileo; ACEVEDO-PENA, Próspero; BIZARRO, Monserrat; RODIL, Sandra E.; GÓMEZ, Ricardo. Photoreduction of *4-Nitrophenol* in the presence of carboxylic acid using CdS nanofibers. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, n. 29, p.7345–7355, 2018.
- HOLLAMBY, M. J.; EASTOE, J.; CHEMELLI, A.; GLATTER, O.; ROGERS, S.; HEENAN, R. K.; GRILLO, I. Separation and purification of nanoparticles in a single step. **Langmuir**, n. 26, p. 6989–6994, 2010.
- HORLYCK, Jonathan; LOVELL, Emma; SCOTT, Jason. Complexities of Capturing Light for Enhancing Thermal Catalysis. **Catalysis Letters**, 2021, 10p
- HONG, Jee Eun; JUNG, Yeonghun; PARK, Youmie; PARK, Yohan. Highly Selective Synthesis of Hydrazoarenes from Nitroarenes via Polystyrene-Supported Au-Nanoparticle-Catalyzed Reduction: Application to Azoarenes, Aminoarenes, and 4,4'-Diaminobiaryls. **ACS Omega**, n. 5, p.7576–7583, 2020.
- HUONG, P.-T., *et al.* Nitrophenols removal from aqueous medium using Fe-nanomesoporous zeolite, **Materials and Design**, 101, p.210–217, 2016.
- HUSEIN M.M., E. RODIL & J.H. VERA. Formation of silver chloride nanoparticles in microemulsions by direct precipitation with the surfactant counterion. **Langmuir**, n. 19, p.8467–8474, 2003.
- HUSEIN M.M., E. RODIL & J.H. VERA. Formation of silver bromide precipitate of nanoparticles in a single microemulsion utilizing the surfactant counterion. **J. Colloid Interface Sci.** n. 273, p. 426–434, 2004.
- HUSEIN, MAEN M.; RODIL, EVA. VERA, JUAN H.. Preparation of AgBr nanoparticles in microemulsions via reaction of AgNO₃ with CTAB counterion. **Journal of Nanoparticle Research**, n. 9, p. 787–796, 2007.
- HUTCHINGS, Graham J.; BRUST, Mathias; SCHMIDBAUR, Hubert. Gold—an introductory perspectivew. **Chem. Soc. Rev.**, v.37, p. 1759–1765, 2008.
- INAGAKI, Camila S. Use of SiO₂/TiO₂ nanostructured composites in textile dyes and their photodegradation in response to natural sunlight. **Química Nova**, p.1037-1043, 2015.
- IQBAL, Muhammad *et al.* Preparation of gold nanoparticles and determination of their particles size via different methods. **Materials Research Bulletin**, v. 79, p. 97-104, 2016.
- IQBAL, Nazia; IQUBAL S.M. Shakeel; KHAN, Aejaz Abdullatif; MOHAMMED, Tasneem; ALSHABI, Ali Mohamed; AAZAM, Elham S.; RAFIQUEE, M.Z.A. Effect of CTABr

(surfactant) on the kinetics of formation of silver nanoparticles by Amla extract. **Journal of Molecular Liquids**, n. 329, 2021, 8p.

ISMAIL, Raid A.; ALMASHHADANI, Nahida J.; SADIK Rand H. Preparation and properties of polystyrene incorporated with gold and silver nanoparticles for optoelectronic applications. **Appl Nanosci**, n. 7, p. 109–116, 2017.

ISMAIL, Muhammad; KHAN, M.I.; KHAN, Sher Bahadar; AKHTAR, Kalsoom; KHAN, Murad Ali; ASIRI Abdullah M. Catalytic reduction of picric acid, nitrophenols and organic azo dyes via green synthesized plant supported Ag nanoparticles. **Journal of Molecular Liquids**, n. 268, p. 87–101, 2018.

JAIN Prashant K.; KIM, Youngsoo; SMITH Jeremy G. Harvesting multiple electron–hole pairs generated through plasmonic excitation of Au nanoparticles. **Nature Chemistry**, v. 10, p. 763–769, 2018.

JAVAID, Rahat; QAZI, Umair Yaqub. Catalytic Oxidation Process for the Degradation of Synthetic Dyes: An Overview. **Int. J. Environ. Res. Public Health**, n.16, 2019, 27p.

JEONG, Hyeon-Ho; CHOI, Eunjin; ELLI, Elizabeth; LEE, Tung-Chun. Recent advances in gold nanoparticles for biomedical applications: from hybrid structures to multi-functionality. **J. Mater. Chem. B**, n. 7, p. 3480–3496, 2019.

JI, Tuo; CHEN, Long; MU, Liwen; YUAN, Ruixia; KNOBLAUCH, Michael; BAO, Forrest Sheng; ZHU, Jiahua. In-situ reduction of Ag nanoparticles on oxygenated mesoporous carbon fabric: exceptional catalyst for nitroaromatics reduction. **Applied Catalysis B: Environmental**, n. 182, p. 306–315, 2016.

JI, Xiaohuan; GRIESING, Franziska; YAN, Ruijia; SUN, Bin; PAUER, Werner; ZHU, Meifang; SUN, Yushan; MORITZ, Hans-Ulrich. One-pot preparation of poly(styrene-codivinylbenzene) / silver nanoparticles composite microspheres with tunable porosity and their catalytic degradation of methylene blue in aqueous solution. **RSC Adv.**, n. 7, p.50176–50187, 2017.

JIN, Wenxiu; LIANG, Guorun; ZHONG, Yuanzhi; YUAN, Yongcong; JIAN, Zhichao; WU, Zhixiong; ZHANG, Wanzhong. The Influence of CTAB-Capped Seeds and Their Aging Time on the Morphologies of Silver Nanoparticles. **Nanoscale Research Letters**, 2019, 11p.

JISHMA, P.; ROSHMI, Thomas; SNIGDHA, S.; RADHAKRISHNAN, E. K. Kinetic study of gold nanoparticle mediated photocatalytic degradation of Victoria blue. **Biotech**, 9p, 2018. KASTNER, Claudia; THUNEMANN Andreas F. Catalytic reduction of 4-nitrophenol using silver nanoparticles with adjustable activity. **Langmuir**, n. 32, p. 7383–7391, 2016.

KHAN, Mohd Abdul Majeed; KUMAR, Sushil; AHAMED, Maqsood; Alrokayan, Salman A; ALSALHI, Mohammad Saleh. Structural and thermal studies of silver nanoparticles and electrical transport study of their thin films. **Nanoscale Research Letters**, n. 6, 2011, 8p.

KHODADADI, Bahar; BORDBAR, Maryam; NASROLLAHZADEH, Mahmoud. Achillea millefolium L. extract mediated green synthesis of waste peach kernel shell supported silver nanoparticles: Application of the nanoparticles for catalytic reduction of a variety of dyes in water. **Journal of Colloid and Interface Science**, n. 493, p. 85–93. 2017.

KHRIZANFOROV, Mikhail N; FEDORENKO, Svetlana V.; MUSTAFINAA, Asiya R.; KHOLINA, Kirill V.; NIZAMEEVA, Irek R.; STREKALOVAA, Sofia O.; GRINENKOA, Valeriya V.; GRYAZNOVAA, Tatiana V.; ZAIROVA, Rustem R.; MAZZAROB, Raffaello; MORANDIC, Vittorio; VOMIEROB, Alberto; BUDNIKOVAA, Yulia H. **Silica supported silver nanoparticles as an efficient catalyst for aromatic C-H alkylation and fluoroalkylation**, 2018, 11p.

KORA, Aruna Jyothi; RASTOGI, Lori. Enhancement of Antibacterial Activity of Capped Silver Nanoparticles in Combination with Antibiotics, on Model Gram-Negative and Gram-Positive Bacteria. **Bioinorganic Chemistry and Applications**, 8p, 2013.

KRZYWICKA, Anna; MEGIEL, Elzbieta. Silver-Polystyrene (Ag/PS) Nanocomposites Doped with Polyvinyl Alcohol (PVA)—Fabrication and Bactericidal Activity. **Nanomaterials**, n.10, 2020,15p.

KUPPUSAMY, Palaniselvam; YUSOFF, Mashitah M.; GOVINDAN, Natanamurugaraj. Biosynthesis of metallic nanoparticles using plant derivatives and their new avenues in pharmacological applications - An updated report. **Saudi Pharmaceutical Journal**, 2014, 40p.

LAVEN, Philip. Mieplot: A computer program for scattering of light from a sphere using Mie theory & the Debye series. Available in: <<http://www.philiplaven.com/mieplot.htm>> Accessed on: April 11, 2021.

LI, Chunchun; XU, Yikai; LI, Xinyuan; YE, Ziwei; YAO, Chaoyi; CHEN, Qinglu; ZHANG, Yuanfeng; BELL, Steven E. J. Unexpected Dual Action of Cetyltrimethylammonium Bromide (CTAB) in the Self-Assembly of Colloidal Nanoparticles at Liquid–Liquid Interfaces. **Adv. Mater. Interfaces**, n. 7, 2020, 7p.

LI, Kun; MIMÉRAND, Yoann de Rancourt de; JIN, Xiaoyun; YI, Jungang; GUO Jia. Metal Oxide (ZnO and TiO₂) and Fe-Based metal - organic- framework nanoparticles on 3D - printed fractal polymer surfaces for photocatalytic degradation of organic pollutants. **ACS Applied. Nano Matererials**, p. 1-52, 2020.

LIN, Xiao Qing; KONG, Wei Min; LIN, Xiao. Degradation of high-concentration p-nitrophenol by Fenton oxidation. **Water Science & Technology**, p. 2260-2269, 2020.

LIN, Y., Wu, S.H., Yang, C.P., Chen, M., Li, X. Preparation of size-controlled silver phosphate catalysts and their enhanced photocatalysis performance via synergetic effect with MWCNTs and PANI. **Applied Catalysis B-Environmental**, n. 245, p. 71-86, 2019.

LIU, Jie; LEE, Jung-Baek; KIM, Dong-Hwan; KIM, Youhyuk. Preparation of high concentration of silver colloidal nanoparticles in layered laponite sol. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, n.302, p.276–279, 2007.

LU, Yizhuo; WAN, Xingyuan; LI, Long; SUN, Pengfei; LIU, Guoyan. Synthesis of a reusable composite of graphene and silver nanoparticles for catalytic reduction of 4-nitrophenol and performance as anti-colorectal carcinoma, **journal of materials research and technology**; n. 12, p.1832-1843, 2021.

MA, Hanyu; WANG, Haitao; WU, Tong; NA, Chongzheng. Highly active layered double hydroxide-derived cobalt nano-catalysts for p-nitrophenol reduction. **Applied Catalysis B-Environmental**, n.180, p.471-479, 2016.

MALLIKARJUNA, K.; BATHULA, Chinna; REDDY, G. Dinneswara; SHRESTHA, Nabeen K. Au-Pd bimetallic nanoparticles embedded highly porous Fenugreek polysaccharide based micro networks for catalytic applications. **International Journal of Biological Macromolecules**, 2018, 24p.

MARIMUTHU, Murugavelu; LI, Huanhuan; CHEN, Quangsheng. Facile ultrasonic synthesis of silver-based bimetal nanoparticles for efficient catalytic reduction of 4-nitrophenol. **Journal of Molecular Liquids**, n. 333, 2021, 7p.

MARYAMI, Mahboobe; NASROLLAHZADEH, Mahmoud; MEHDIPOUR, Ebrahim; SAJADI S. Mohammad. Preparation of the Ag/RGO nanocomposite by use of *Abutilon hirtum* leaf extract: A recoverable catalyst for the reduction of organic dyes in aqueous medium at room temperature. **International Journal of Hydrogen Energy**, n.41, p.21236-21245, 2016.

MAZHANI, Micode; ALULA, Melisew Tadele; MURAPE Davison. SERS assisted monitoring of catalytic reduction reaction using silver-magnetic nanocomposites. **Materials Chemistry and Physics**, n.265, 2021, 8p.

MELO JR. Maurício Alves; SANTOS, Lucas Samuel Soares; GONÇALVES, Maria do Carmo e NOGUEIRA, Ana Flávia. Preparação de nanopartículas de prata e ouro: um método simples para a introdução da nanociência em laboratório de ensino. **Quim. Nova**, Vol. 35, n. 9, p.1872-1878, 2012.

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

MONYONCHO, Evans A.; DASOG, Mita. Photocatalytic Plasmon-Enhanced Nitrogen Reduction to Ammonia. **Adv. Energy Sustainability Res.** n .2 2021, 12p.

NAKAMURA, Shingo; SATO, Masahiro; SATO, Yoko; ANDO, Naoko; TAKAYAMA, Tomohiro; FUJITA, Masanori; ISHIHARA, Masayuki. Synthesis and application of silver nanoparticles (AgNPs) for the prevention of infection in healthcare workers. **International journal of moléculas sciences**, n.20, 2019, 18p.

NASROLLAHZADEH, M.; SAJADI, S.M.; ROSTAMI-VARTOONI, A.; BAGHERZADEH, M. Green synthesis of Pd/CuO nanoparticles by *Theobroma cacao* L. seeds extract and their catalytic performance for the reduction of 4-nitrophenol and phosphine-free Heck coupling reaction under aerobic conditions. **Journal of Colloid and Interface Science**, n. 448, p.106-113, 2015.

NDOLOMINGO, Matumuene Joe; BINGWA, Ndzonelelo; MEIJBOOM, Reinout. Review of supported metal nanoparticles: synthesis methodologies, advantages and application as catalysts. **J Mater Sci.**, 2020. p. 1-47.

NOSCHESE, Annarita; BUONERBA, Antonio; CANTON, Patrizia; MILIONE, Stefano; CAPACCHIONE, Carmine; GRASSI, Alfonso. Highly efficient and selective reduction of nitroarenes into anilines catalyzed by gold nanoparticles incarcerated in a nanoporous

polymer matrix: Role of the polymeric support and insight into the reaction mechanism. **Journal of Catalysis**, n. 340, 2016, p. 30-40

OLIVEIRA, Jairo P.; PRADO, Adilson R.; KEIJOK, Wanderson Juvêncio; RIBEIRO, Moisés R.N.; PONTES, Maria; NOGUEIRA, Breno V.; GUIMARÃES Marco C.C. A helpful method for controlled synthesis of monodisperse gold nanoparticles through response surface modeling. **Arabian Journal of Chemistry**, 2017, 11p.

OLMOS D.; MARTÍN, E.V.; GONZÁLEZ-BENITO J. New Molecular-Scale Information of Polystyrene Dynamics in PS and PS-BaTiO₃ composites from FTIR spectroscopy. **Journal Name**, 2013, 11p.

OSIN, Oluwatomiwa A.; YU1, Tianyu; CAI, Xiaoming; JIANG, Yue; PENG, Guotao; CHENG, Xiaomei; LI, Ruibin; QIN, Yao; LIN, Sijie. Photocatalytic Degradation of 4-Nitrophenol by C, N-TiO₂: Degradation Efficiency vs. Embryonic Toxicity of the Resulting Compounds. **Embryonic Toxicity of the Resulting Compounds**. n. 6, v.6, 2018, 9p.

OUESLATI, Mohamed Habib; TAHAR, Lotfi Ben; HARRATH, Abdel Halim. Synthesis of ultra-small gold nanoparticles by polyphenol extracted from *Salvia officinalis* and efficiency for catalytic reduction of p-nitrophenol and methylene blue. **Green chemistry letters and reviews**, v.13, n. 1, p. 18–26, 2020.

PARAMASIVAM, Gokul; KAYAMBU, Namitharan; RABE, Arul Maximus; SUNDRAMOORTHY, Ashok K; SUNDARAMURTHY, Anandhakumar. Anisotropic noble metal nanoparticles: synthesis, surface functionalization and applications in biosensing, bioimaging, drug delivery and theranostics. **Acta Biomaterialia**, p. 1- 82, 2016.

PINHO, Bruno; TORRENTE MURCIANO, Laura. Continuous manufacturing of silver nanoparticles between 5 and 80 nm with rapid online optical size and shape evaluation. **React. Chem. Eng**, p.1-14, 2019.

PUNNOOSE, Mamatha Susan; MATHEW Beena. Treatment of Water Effluents Using Silver Nanoparticles. **Material Sci & Eng.**, n.2, p.159–166, 2018.

RECIO-SÁNCHEZ, Gonzalo; TIGHE-NEIRA, Ricardo; ALVARADO, Claudia; INOSTROZA-BLANCHETEAU, Claudio; BENITO. Noelia; GARCÍA-RODRÍGUEZ, Alba; MARCOS, Ricard; PESENTI, Héctor; CARMONA, Erico R.. Assessing the effectiveness of green synthesized silver nanoparticles with *Cryptocarya Alba* extracts for remotion of the organic pollutant methylene blue dye. **Environmental Science and Pollution Research**, p. 1-9, 2019.

ROCHA, Mariana; PEREIRA, Clara; FREIRE, Cristina. Au/Ag nanoparticles-decorated TiO₂ with enhanced catalytic activity for nitroarenes reduction. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, n. 621, 2021, 14p.

RODRIGUES, Thenner S; CHEM. J. Mater. A; SILVA, Anderson G. M. da, CAMARGO Pedro H.C. Nanocatalysis by noble metal nanoparticles: Controlled synthesis for the optimization and understanding of activities. **Journal of Materials Chemistry A**, n. 7, p. 5857-5874, 2019.

SADJADI, Samahe; KOOHESTANI, Fatemeh. Pd immobilized on polymeric network containing imidazolium salt, cyclodextrin and carbon nanotubes: efficient and recyclable

catalyst for the hydrogenation of nitroarenes in aqueous media. **Journal of Molecular Liquids**, 2019, 29p.

SAGITHA P.; MURALEEDHARAN K. Efficiency of PVA supported silver nanoparticles in catalytic reduction of methylene blue. **Devagiri Journal of Science**, n. 3, p. 36-43, 2017.

SAHA, Sandip; PAL, Anjali; KUNDU, Subrata; BASU, Soumen; PAL Tarasankar. Photochemical Green Synthesis of Calcium-Alginate-Stabilized Ag and Au Nanoparticles and Their Catalytic Application to 4-Nitrophenol Reduction. **Langmuir**, n. 26, p. 2885–2893, 2010.

SAJAD, S.; MOGHBELI, M.R. Allyl-3-methylimidazolium bromide (AmIB) functionalized PolyHIPE to surface immobilize H3PW12O40 catalyst: Chemical oxidation of dibenzothiophene. **Reactive and Functional Polymers**, n. 146, p. 1-11, 2020.

SALEHI, Zeinab; RASOULI, Ali; DOOSTHOSSEINI Hamid. P-nitrophenol Degradation Kinetics and Mass Transfer Study by *Ralstonia eutropha* as a Whole Cell Biocatalyst. **Polycyclic Aromatic Compounds**, 2019, 15p.

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

SAPNA; KUMAR, Dinesh. CarbonNanomaterials based Nanocomposites as Emerging Field for Pollution Control. **Nanotechnology in Environmental Science**, chapter 5, p. 127-151. 2018.

SARINA, Sarina; WACLAWIK, Eric R.; ZHU, Huaiyong. Photocatalysis on supported gold and silver nanoparticles under ultravioleta and visible light irradiation. **Green Chemistry**, 2013, 21p.

SARNO, Maria, SCARPA, Davide, CIRILLO, Claudia, SCUDIERI, Carmela. New nanocatalyst for VOCS removal from recycled plastics. **Chemical Engineering Transactions**, n. 73, p. 115-120, 2019.

SEDGHI, R., ASADI, S., HEIDARI, B., HERAVI, M.M. TiO₂/polymeric supported silver nanoparticles applied as superior nanocatalyst in reduction reactions. **Materials Research Bulletin**, n. 92, p. 65–73, 2017.

SEGALA, Karen; NISTA, Silvia Vaz Guerra; CORDI, Livia; BIZARRIA, Maria Trindade Marques; JÚNIOR, José de Ávila; KLEINUBING, Sirlene Adriana; CRUZ, Deborah Cristina; BROCCHI, Marcelo; LONA, Liliane Maria Ferrareso; CABALLERO, Nelson Eduardo Durán; MEI, Lucia Helena Innocentini. Silver nanoparticles incorporated into nanostructured biopolymer membranes produced by electrospinning: a study of antimicrobial activity. **Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 51, n. 4, p. 1-12, 2015.

SERRA, Albert; ARTAL, Raül; POZO, Maria; GARCIA-AMORÓS, Jaume; GOMEZ, Elvira. Simple Environmentally-Friendly Reduction of 4-Nitrophenol. **Catalysts**, v. 10, 458, 2020, 12p.

SHAH, Luqman Ali. Developing Ag-tercopolymer microgels for the catalytic reduction of p-nitrophenol and Eosin Y throughout the entire pH range. **Journal of Molecular Liquids**, n. 288, 2019, 7p.

SINGH, Amrita; GAUD, Brijesh; JAYBHAYE, Sandesh. Optimization of synthesis parameters of silver nanoparticles and its antimicrobial activity. **Materials Science for Energy Technologies**, n. 3, p. 232–236, 2020.

SOLANKI Jignasa N.; MURTHY, Zagabathuni Venkata Panchakshari. Controlled Size Silver Nanoparticles Synthesis with Water-in-Oil Microemulsion Method: **A Topical Review. Ind. Eng. Chem. Res**, n. 50, p. 12311–12323, 2011.

SOLOMON, Sally; BAHADORY, Mozghan; JEYARAJASINGAN, Aravindan; RUTKOWSKY, Susan; BORITZ, Charles. Synthesis and study of silver nanoparticles. **EUA: Journal of Chemical Education**, v. 84, n. 2, p. 322-325, 2007.

SONG, Ki Chang; LEE Sung Min; PARK, Tae Sun; LEE, Bum Suk. Preparation of colloidal silver nanoparticles by chemical reduction method. **Korean J. Chem. Eng.**, n.26, p.153-155, 2009.

SRIKANTH, B.; GOUTHAM, R.; NARAYAN, R. Badri; RAMPRASATH, A.; GOPINATH, K.P.; SANKARANARAYANAN, A.R. Recent advancements in supporting materials for immobilised photocatalytic applications in waste water treatment. **Journal of Environmental Management**, n. 200, p. 60- 78, 2017.

SUN, Weixiao; GAO, Tianqi; ZHU, Guanghui; CAO, Qiue; FANG, Wenhao. Influence of support properties and particle size on the gold-catalyzed base-free aerobic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural. **Chemistry Select**, n. 5, p. 1416 –1423, 2020.

TAN, Liangxiao; TAN, Bien. Functionalized hierarchical porous polymeric monoliths as versatile platforms to support uniform and ultrafine metal nanoparticles for heterogeneous catalysis. **Chemical Engineering Journal**, 2020, 40 p.

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

THINH, Doan Ba; TIEN, Nguyen Tan; DAT, Nguyen Minh; PHONG, Ha Huu Tan; GIANG, Nguyen Thi Huong; TAI, Le Tan; OANH, Doan Thi Yen; NAM, Hoang Minh; PHONG, Mai Thanh; HIEU, Nguyen Huu. Improved photodegradation of p-nitrophenol from water media using ternary MgFe₂O₄-doped TiO₂/reduced graphene oxide. **Synthetic Metals**, n. 270, 2020, 11p.

TORRES, José Gilberto Torres; QUE, Zenaida Guerra; VIDAL Hermicenda Pérez; ROCHA, María A. Lunagómez; PÉREZ, Juan C. Arévalo; LÓPEZ, Ignacio Cuauhtémoc; ROMERO, Durvel De La Cruz; REYNA, Alejandra E. Espinosa De Los Monteros; SOSA, José G. Pacheco; PAVÓN, Adib A. Silahua; HERNÁNDEZ, Jorge S. Ferráez. **Application of Silver Nanoparticles for Water Treatment**, p. 1-22. 2018.

VEERASAMY, Ravichandran; XIN, Tiah Zi; GUNASAGARAN, Subashini; XIANG, Terence Foo Wei; YANG, Eddy Fang Chou; JEYAKUMAR, Nelson; DHANARAJ, Sokkalingam Arumugam. Biosynthesis of silver nanoparticles using mangosteen leaf extract and evaluation of their antimicrobial activities. **Journal of Saudi Chemical Society**, n. 15, p.113–120, 2011.

VODNIK, Vesna; BOZANIC, Dusan K.; DZUNUZOVIC, Jasna V.; VUKOJE, Ivana; NEDELJKOVIC, Jovan. Silver/Polystyrene Nanocomposites: Optical and Thermal Properties, **Polymer Composites**, 2012, 7p.

WANG, Desong; AN, Jing; LUO, Qingzhi; LI, Xueyan; LI Minna. A Convenient Approach to Synthesize Stable Silver Nanoparticles and Silver/Polystyrene Nanocomposite Particles. **Journal of Applied Polymer Science**, v.110, p. 3038–3046, 2008.

WANG, Jinghui; HUANG, Renliang; QI, Wei; SU, Rongxin; BINK, Bernard P.; He, Zhimin. Construction of a bioinspired laccase-mimicking nanozyme for the degradation and detection of phenolic pollutants. **Applied Catalysis B: Environmental**, n. 254, p. 452–462, 2019.

WANG, Xiaojin; CAO, Yan. Characterizations of absorption, scattering, and transmission of typical nanoparticles and their suspensions. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, Vol. 82, n. 25, p. 324–332, 2020.

WEI, Dong; LI, Mingrun; YAN, Liangguo; YANG, Qingwei; LIU, Lulu; XU, Weiyang; DU, Bin; Wang, Qian; Hou, Hongxun. Aerobic biodegradation of p-nitrophenol in a nitrifying sludge bioreactor: System performance, sludge property and microbial community shift. **Journal of Environmental Management**, n. 265, 2020, 7p.

WU, Jun; ZHAO, Jian; HOU, Jun; XING, Baoshan. The Fate of p-Nitrophenol in Goethite-Rich and Sulfide-Containing Dynamic Anoxic/Oxic Environments. **Environmental Science & Technology**, n.15, p. 9427–9436, 2020.

WUITHSCHICK, Maria; PAUL, Benjamin; BIENERT, Ralf; SARFRAZ, Adnan; VAINIO, Ulla; SZTUCKI, Michael; KRAEHNERT, Ralph; STRASSER, Peter; RADEMANN, Klaus; EMMERLING, Franziska; POLTE, Jorg. Size-Controlled Synthesis of Colloidal Silver Nanoparticles Based on Mechanistic Understanding, **Chem. Mater.**, n. 25, p.4679–4689, 2013.

XIAO, Gang; ZHAO, Yilin; LI, Linghui; PRATT, Jonathan O.; SU, Haijia; TAN, Tianwei. Facile synthesis of dispersed Ag nanoparticles on chitosan-TiO₂ composites as recyclable nanocatalysts for 4-nitrophenol reduction. **Nanotechnology**, n. 29, p. 1–21, 2018.

XIE, Fengchun; XU, Yun; XIA, Kunyuan; JIA, Caixia; ZHANG, Pin. Alternate pulses of ultrasound and electricity enhanced electrochemical process for p-nitrophenol degradation. **Ultrasonics Sonochemistry**, n. 28, p. 199–206, 2016.

XU Peng; LIANG, Xuguang; CHEN, Nannan; TANG, Jingen; SHAO, Wei; GAO, Qinwei; TENG, Zhaogang. Magnetic separable chitosan microcapsules decorated with silver nanoparticles for catalytic reduction of 4 nitrophenol. **Journal. of Colloid Interface Science**, n. 507, 2017, p.353–359.

YANG, Jinglei; SHENA, Xiaoping; JIB, Zhenyuan; ZHOUC, Hu; ZHUA, Guoxing; CHEN, Kangmin. In-situ growth of Cu nanoparticles on reduced graphene oxide nanosheets and their excellent catalytic performance. **Ceramics International**, n. 41, p. 4056–4063. 2015.

YU, Yeonhwa; JUNG, Euiyoung; KIM, Hyun Jin; CHO, Ahyoung; KIM, Jinheung; YU, Taekyung; Lee, Jeewon. Protein Particles Decorated with Pd Nanoparticles for the Catalytic Reduction of p-Nitrophenol to p-Aminophenol. **ACS Applied Nano Materials**, 2020, 10p.

ZHANG, Xiao-Fang; ZHU, Xiao-Yan; Feng, Jiu-Ju; Wang, Ai-Jun. Solvothermal synthesis of N-doped graphene supported PtCo nanodendrites with highly catalytic activity for 4-nitrophenol reduction. **Applied Surface Science**, n.428, p. 798-808, 2018.

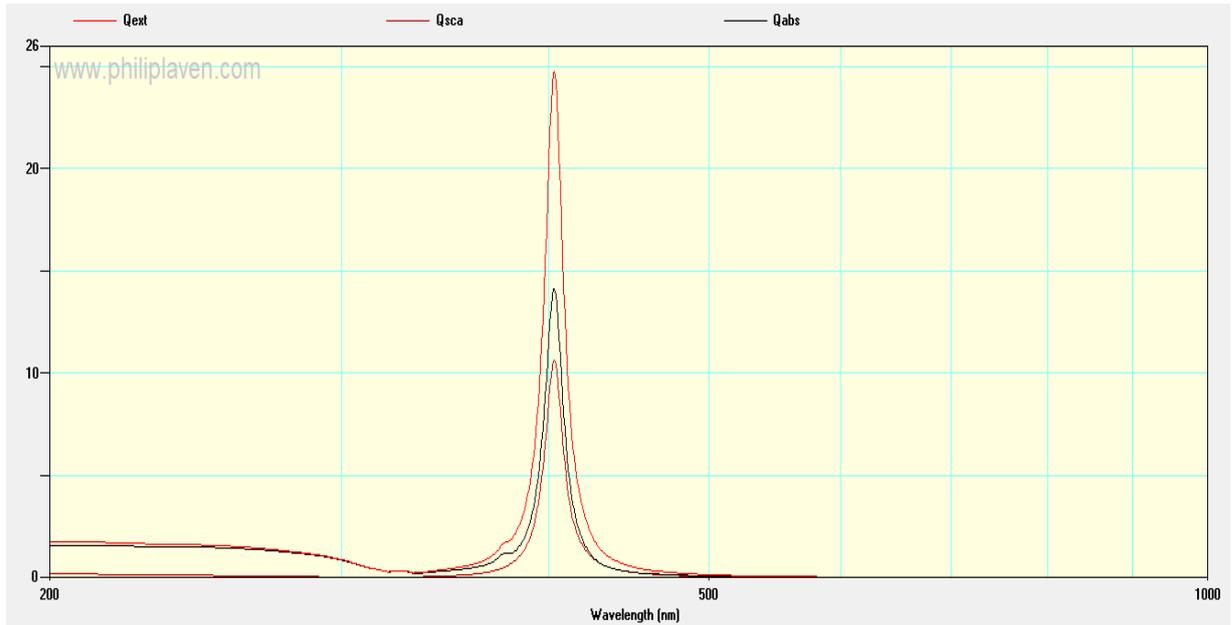
ZHANG, Wanzhong; QIAO, Xueliang; CHEN, Jianguo. Synthesis of nanosilver colloidal particles in water/oil microemulsion. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects** n. 299, p. 22–28, 2007.

ZHAO, Pengxiang; FENGA, Xingwen; HUANGA, Deshun; YANGA, Guiying; ASTRUC, Didier. Basic concepts and recent advances in nitrophenol reduction by gold-and other transition metal nanoparticles. **Coordination Chemistry Reviews**, n. 287, p.114-136, 2015.

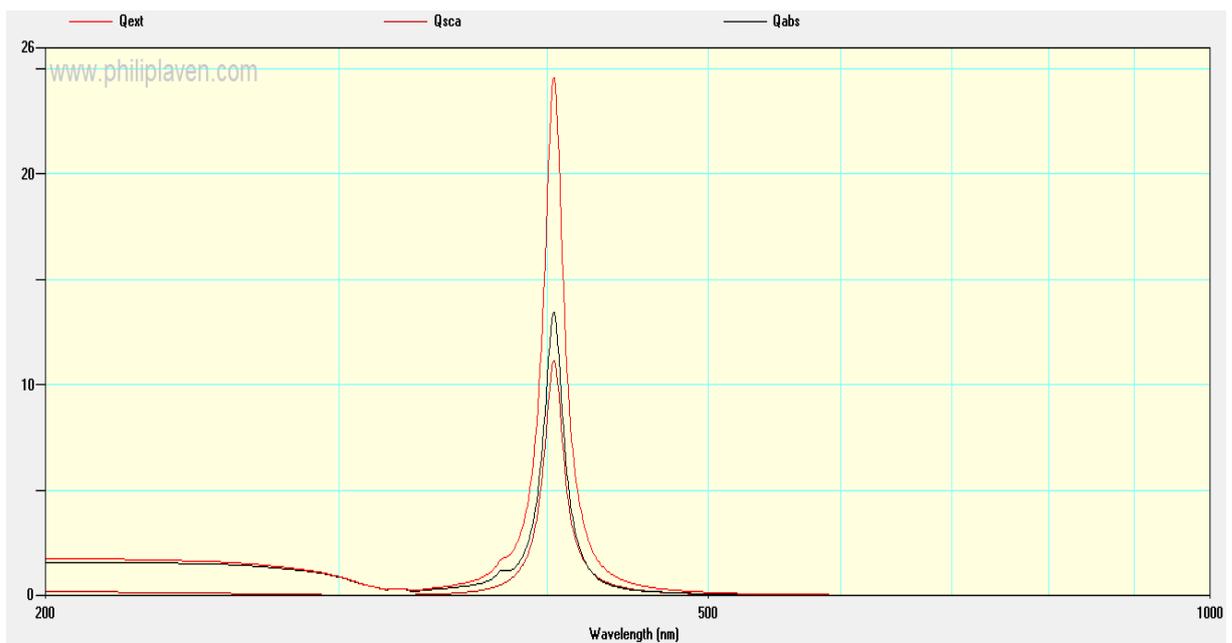
ZHOUA, Linan; LOUB, Minhan; BAOC, Junwei Lucas; ZHANG, Chao; LIUE, Jun G.; MARTIREZ, John Mark P.; TIANA, Shu YUANA; Lin; SWEARERA, Dayne F.; ROBATJAZIA, Hossein; CARTER, Emily A.; NORDLANDER, HALAS, Peter; Naomi J. Hot carrier multiplication in plasmonic photocatalysis. **PNAS**, v. 118, n. 20, 2021.

**APÊNDICE A – CURVAS TEÓRICAS DE AgNP COM TAMANHOS DE
PARTÍCULA EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE CTAB SIMULADAS NO
SOFTWARE MIE PLOT**

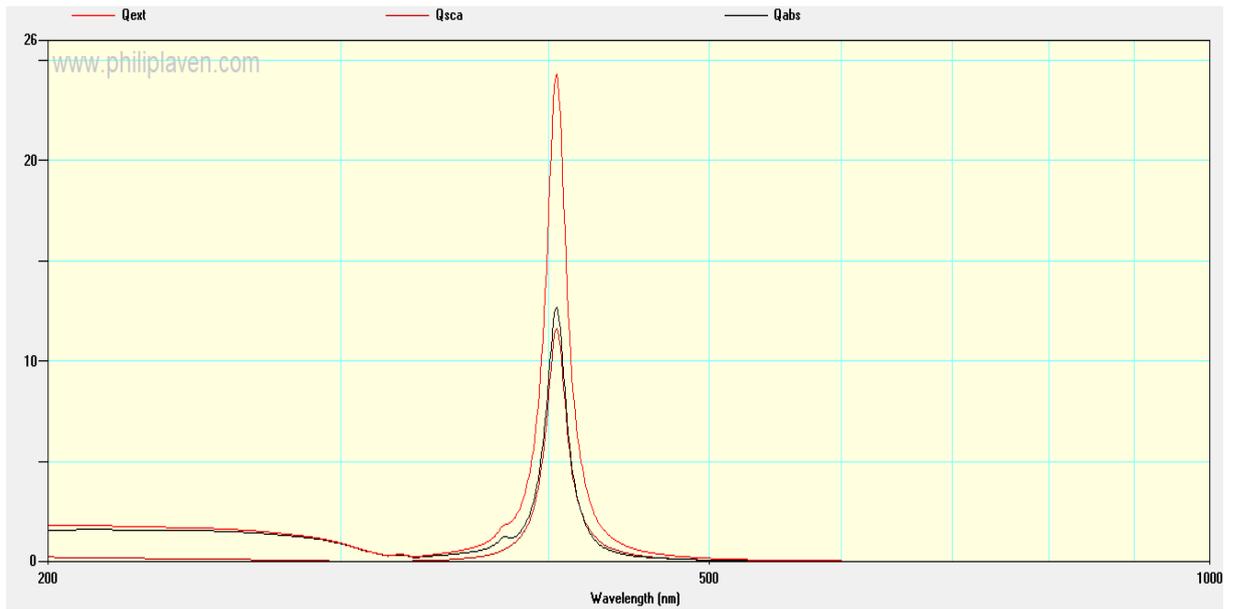
$$[\text{CTAB}] = 0,004 \text{ mol L}^{-1} / \lambda_{\text{Máx}} (\text{nm}) = 404,0 / \text{Tamanho de partícula (nm)} = 29$$



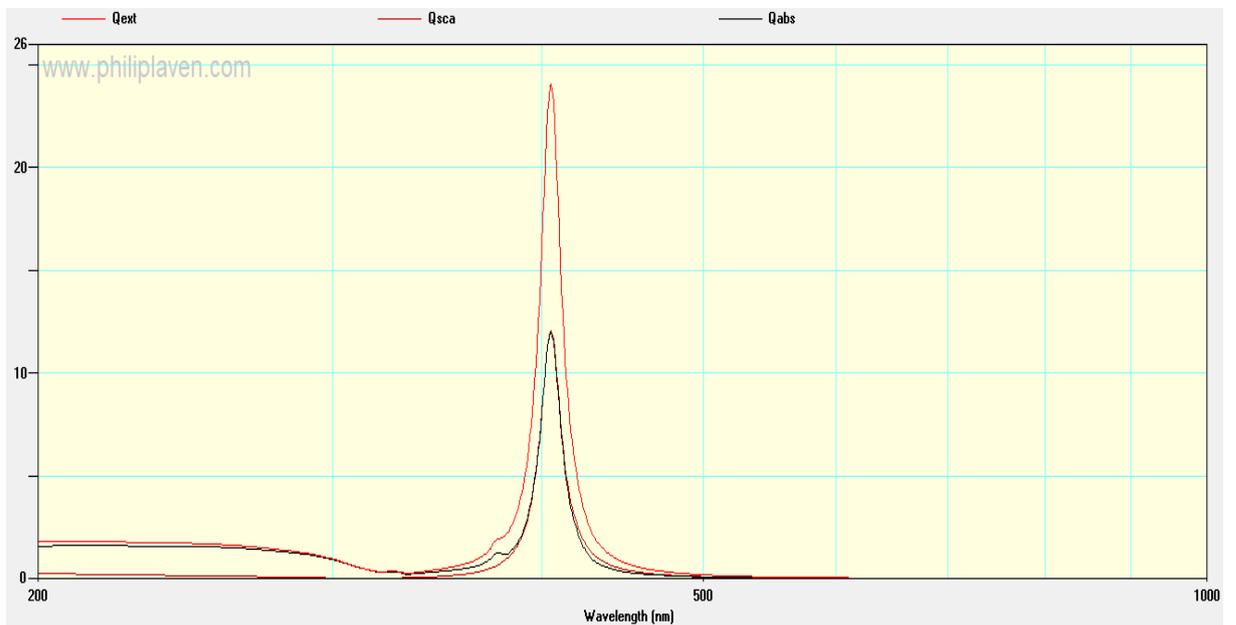
$$[\text{CTAB}] = 0,006 \text{ mol L}^{-1} / \lambda_{\text{Máx}} (\text{nm}) = 404,5 / \text{Tamanho de partícula (nm)} = 30$$



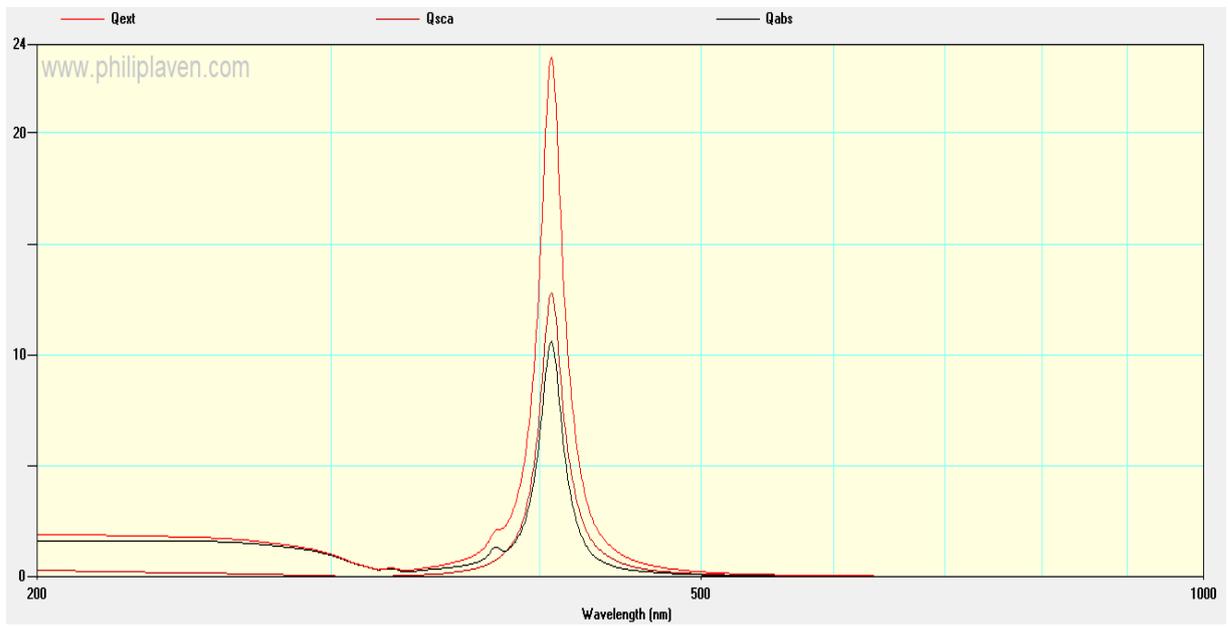
$$[\text{CTAB}] = 0,008 \text{ mol L}^{-1} / \lambda_{\text{Máx}} (\text{nm}) = 405,5 / \text{Tamanho de partícula (nm)} = 31$$



$$[\text{CTAB}] = 0,01 \text{ mol L}^{-1} / \lambda_{\text{Máx}} (\text{nm}) = 406,0 / \text{Tamanho de partícula (nm)} = 32$$



[CTAB] = 0,02 mol L⁻¹; 0,03 mol L⁻¹; 0,27 mol L⁻¹ / $\lambda_{\text{Máx}}$ (nm) = 407,0 / Tamanho de partícula (nm) = 34



**APÊNDICE B – CURVA PADRÃO DE AgNPs COM TAMANHO DE 34nm
SIMULADAS NO SOFTWARE MIE PLOT.**

