



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS DE MATERIAIS

MAX TAYLO ARAÚJO LIMA

**DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES BASEADOS EM NANOPARTÍCULAS  
METÁLICAS PARA QUÍMICA ORGÂNICA**

Recife

2022

MAX TAYLO ARAÚJO LIMA

**DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES BASEADOS EM NANOPARTÍCULAS  
METÁLICAS PARA QUÍMICA ORGÂNICA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para obtenção do título de mestre em Ciências de Materiais. Área de concentração: Materiais não Metálicos.

Orientador (a): Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria Goreti C. Pereira

Coorientador (a): Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Giovannia Araújo de L. Pereira

Recife

2022

Catálogo na fonte  
Bibliotecária Nataly Soares Leite Moro, CRB4-1722

L732d Lima, Max Taylo Araújo  
Desenvolvimento de catalisadores baseados em nanopartículas metálicas para química orgânica / Max Taylo Araújo Lima. – 2022.  
83 f.: il., fig., tab.

Orientador: Maria Goreti Carvalho Pereira.  
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN, Ciência de Materiais, Recife, 2022.  
Inclui referências e apêndices.

1. Materiais não metálicos. 2. 4-nitrofenol. 3. Redução química. 4. Catálise. 5. Fotocatálise. I. Pereira, Maria Goreti Carvalho (orientador). II. Título.

620.19                      CDD (23. ed.)                      UFPE- CCEN 2022 - 189

MAX TAYLO ARAÚJO LIMA

**DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES BASEADOS EM NANOPARTÍCULAS  
METÁLICAS PARA QUÍMICA ORGÂNICA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito para obtenção do título de mestre em Ciência de Materiais.

Aprovada em: 03/08/2022

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof<sup>a</sup>. Dra. Maria Goreti Carvalho Pereira (Orientadora)  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Prof. Dr. Eduardo Padrón Hernández (Examinador interno)  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Prof<sup>a</sup>. Dra. Ivani Malvestiti (Examinador externo)  
Universidade Federal de Pernambuco

Dedico essa dissertação ao meu pai, Gilvan Batista de Lima, que sempre foi o meu alicerce e maior incentivador na vida acadêmica e profissional.

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de agradecer a Deus pela dádiva da vida.

Agradeço ao meu pai, que durante essa trajetória deixou esse plano, mas me disse que estava feliz e realizado por ter me deixado a maior de todas as heranças, meus estudos. Eu agradeço, imensamente, por desde cedo ter me ensinado que a única coisa ilimitada nessa vida é a possibilidade de sonhar. Obrigado por ter sido meu maior incentivador na vida acadêmica e profissional, por sempre estar presente quando eu cogitava desistir para dizer “pode fazer, vai dar certo, Painha te ajuda”. Obrigado por tudo, você sempre estará comigo, todas as minhas conquistas sempre serão dedicadas a você!

Agradeço à minha mãe, Eliete de Souza Araújo Lima e à minha avó Ivanete Modesto de Souza, por sempre se manterem tão presentes mesmo distantes, obrigado pelas ligações diárias, pelo cuidado, pelo apoio e incentivo. Vocês são minha força motriz.

Agradeço ao meu amigo Mathias Regis, por ter sido a minha companhia diária nessa trajetória, pela escuta, pelos conselhos, pelas risadas, pelo incentivo e torcida, você faz mais parte disso do que imagina, obrigado por me oxigenar nessa caminhada.

Aos meus colegas de laboratório, em especial à Gabriela, Jailson, Izabel, Joalen, Danilo e Nayalle, obrigado pelo apoio, orientação e momentos divertidos.

Aos meus amigos Carol, Rhaisa, Rodrigo, Paulo, Thauany, Jaildo e Acássio, obrigado por sempre estarem comigo.

Agradeço imensamente às Professoras Goreti Pereira e Giovannia Pereira, vocês foram acolhedoras desde a primeira reunião, conduziram essa orientação de forma muito responsável, dedicada e acima de tudo, humana. Obrigado pelo tempo, pela disponibilidade, pelas discussões e pelo conhecimento compartilhado. Espero ser, pelo menos, uma pequena porcentagem das pessoas e profissionais que vocês são!

Meus agradecimentos, devida às tantas contribuições a este trabalho, à Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), ao Programa de Pós-Graduação em Ciências de Materiais (PGMTr/UFPE), ao Laboratório Integrado de Nanoestruturas e Compostos de Coordenação (LINCC/UFPE), ao Departamento de Ciências Farmacêuticas (DCFar), à Central Analítica (DQF/UFPE), ao CNPQ e a FACEPE.

## RESUMO

Dentre os compostos conhecidos como nitrofenólicos, cujas aplicações estão presentes no nosso cotidiano, o 4-nitrofenol (4-NF) se sobressai como um grave contaminante ambiental. O 4-NF pode ser reduzido ao composto de segurança 4-aminofenol, através da utilização de nanocatalisadores de prata. Assim, esse trabalho tem como objetivo principal desenvolver nanopartículas de prata (AgNPs) com diferentes estabilizantes e formatos para avaliar a atividade catalítica e fotocatalítica na reação de redução do 4-nitrofenol. As AgNPs foram preparadas no formato esférico e prismático, utilizando como estabilizante PVP, PVA e ácido ascórbico (AA), através do método de redução química. As AgNPs foram caracterizadas por espectroscopia UV-Vis, microscopia eletrônica de transmissão, espalhamento dinâmico de luz, potencial Zeta e ICP-OES. Os resultados obtidos indicam a formação de nanoestruturas de prata com morfologia bem definida, esférica e prismática, com estabilidade coloidal e boa distribuição de tamanho. A redução catalítica do 4-nitrofenol em 4-aminofenol na presença de nanocatalisadores de prata foi estudada por espectroscopia UV-Vis. Os resultados obtidos em catálise e fotocatálise, indicam um grande potencial catalítico das AgNPs na redução do 4-NF. As AgNPs esféricas estabilizadas com PVA apresentaram um percentual de 94% na redução com 2 lâmpadas de espectro solar total. Os nanomateriais estabilizados com AA exibiram uma atividade catalítica maior para as nanopartículas prismáticas em relação as esféricas, alcançando o percentual de redução máximo de 54 e 42%, respectivamente. As AgNPs preparadas com PVP demonstraram possuir o pior desempenho, quando comparado as demais nanopartículas estudadas, para a maioria dos sistemas utilizados. Portanto, a partir dos resultados obtidos, podemos concluir que os nanocatalisadores de prata desempenharam sua função de forma significativa na redução do 4-nitrofenol. Além disso, as AgNPs demonstraram potencial para serem aplicadas em outras reações químicas de forma a contribuir no desenvolvimento de nanocatalisadores sustentáveis para a química orgânica.

**Palavras-chave:** 4-nitrofenol; redução química; catálise; fotocatálise; nanopartícula de prata.

## ABSTRACT

Among the compounds known as nitrophenolics, whose applications are present in our daily lives, 4-nitrophenol (4-NP) stands out as a serious environmental contaminant. 4-NP can be reduced to the safer compound 4-aminophenol using silver nanocatalysts. Thus, the main objective of this work was the development of silver nanoparticles (AgNPs) with different stabilizers and shapes, to evaluate their catalytic and photocatalytic activity in the 4-NP reduction reaction. AgNPs were prepared in spherical and prismatic shape, using PVP, PVA and ascorbic acid (AA) as stabilizer, through the chemical reduction method. AgNPs were characterized by Uv-Vis spectroscopy, transmission electron microscopy, dynamic light scattering, Zeta potential, and ICP-OES. The results obtained indicate the formation of silver nanostructures with well-defined morphology, spherical and prismatic, with colloidal stability and good size distribution. The catalytic reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol in the presence of silver nanocatalysts was studied using UV-Vis spectroscopy. The results obtained in catalysis and photocatalysis indicate a great catalytic potential of AgNPs in the reduction of 4-NF. The spherical AgNPs stabilized with PVA showed a reduction of 94% of the 4-NF, using two lamps of total solar spectrum. Nanomaterials with AA exhibited a higher catalytic activity for prismatic than spherical nanoparticles, reaching the maximum reduction percentage of 54 and 42%, respectively. AgNPs prepared with PVP showed the worst performance when compared to the other studied nanoparticles, for most of the systems used. Therefore, from the results obtained, we can conclude that silver nanocatalysts played their role successfully in the reduction of 4-nitrophenol. Furthermore, AgNPs demonstrated potential to be applied in other chemical reactions, contributing to the development of sustainable nanocatalysts for organic chemistry.

**Keywords:** 4-nitrophenol; chemical reduction; catalysis; photocatalysis; silver nanoparticle.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Comparação do tamanho de objetos, nanomateriais e biomoléculas.	15
Figura 2 – Aumentos exponenciais na área de superfície.	15
Figura 3 – Classificação de nanomateriais em função da miniaturização nas suas respectivas orientações espaciais.	17
Figura 4 – Esquema do efeito de RPSL para uma esfera.	18
Figura 5 – Cálice de Licurgo observado a partir da (a) reflexão e da (b) transmissão da luz.	19
Figura 6 – Principais Métodos Sintéticos de AgNPs.	21
Figura 7 – Esquema com a correlação entre a morfologia das AgNP com o intervalo das bandas de extinção.	23
Figura 8 – Espectros de absorção UV-Vis característicos para cada morfologia.	23
Figura 9 – Espectros de absorção UV-Vis (a) para nanopartículas de prata em diferentes situações e (b) demonstrando o deslocamento da banda de absorção em tempo real para formação de nanoprismas a partir da adição de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .	25
Figura 10 – Mecanismo de reação para redução do 4-NF por nanopartículas de prata.	27
Figura 11 – (a) Espectros de absorção UV-Vis característicos para redução do 4-NF e (b) a curva cinética de redução do 4-NF.	28
Figura 12 – Ilustração da dimensão das medidas retiradas do MET para o cálculo da área superficial e do volume.	34
Figura 13 – Sistemas para a Redução Catalítica do 4-Nitrofenol.	38
Figura 14 – (a) Imagem e (b) espectro de absorção no UV-Vis da amostra A-AgNP-TA-TSC-P.	40
Figura 15 – (a) imagem MET e (b) distribuição de tamanho da amostra A-AgNP-TA-TSC-P.	40
Figura 16 – (a) Imagem e (b) espectros de absorção no UV-Vis da amostra B-AgNP-TA-PVP.	41
Figura 17 – (a) imagem MET e (b) distribuição de tamanho da amostra B-AgNP-TA-PVP-P.	42
Figura 18 – (a) Imagem das amostras sintetizadas pela metodologia C.	43
Figura 19 – Espectros de absorção no UV-Vis das amostras sintetizadas de acordo com a Metodologia C (a) à temperatura ambiente e (b) com aquecimento.	44
Figura 20 – Imagens MET (a) C-AgNP-TA-PVP-E, (b) C-AgNP-TA-PVA-E, (c) C-AgNP-A-PVP-E, (d) C-AgNP-A-PVA-E, (e) C-AgNP-TA-PVP-P, (f) C-AgNP-TA-PVA-P, (g) C-AgNP-A-PVP-P e (h) C-AgNP-A-PVA-P.	46
Figura 21 – Espectros de Absorção UV-Vis da redução do 4-NF com a amostra C-AgNP-A-PVP-E a) sem luz, b) com luz ambiente (0,25 µL de AgNPs), c) com luz ambiente (0,50 µL de AgNPs) e d) com 1 Lâmpada (0,25 µL de AgNPs).	51
Figura 22 – Espectros de Absorção UV-Vis da redução do 4-NF com a amostra C-AgNP-A-PVP-P a) sem luz, b) com luz ambiente (0,25 µL de AgNPs), c) com luz ambiente (0,50 µL de AgNPs), d) com 1 lâmpada, e) com 2 lâmpadas e f) com LED Vermelho.	52
Figura 23 – Espectros de Absorção UV-Vis da redução do 4-NF com a amostra C-AgNP-A-PVA-E a) sem luz, b) com luz ambiente (0,25 µL de AgNPs), c) com 1 lâmpada e d) com LED Azul.	53

- Figura 24 – Espectros de Absorção UV-Vis da redução do 4-NF com a amostra C-AgNP-A-PVA-P a) sem luz, b) com luz ambiente, c) com 1 lâmpadas, d) com 2 lâmpadas e e) com LED Vermelho. 54
- Figura 25 – Espectros de Absorção UV-Vis da redução do 4-NF com a amostra C-AgNP-A-AA-E a) sem luz, b) com luz ambiente, c) com 1 lâmpada e d) com 2 lâmpadas. 55
- Figura 26 – Espectros de Absorção UV-Vis da redução do 4-NF com a amostra C-AgNP-A-AA-P a) sem luz, b) com luz ambiente, c) 1 lâmpada e d) 2 lâmpadas. 56
- Figura 27 – Espectros de Absorção UV-Vis da redução do 4-NF à temperatura ambiente com as amostras a) C-AgNP-A-PVP-E (0,25  $\mu$ L AgNP), b) C-AgNP-A-PVA-E (0,25  $\mu$ L AgNP), c) C-AgNP-A-PVA-P (0,25  $\mu$ L AgNP), d) C-AgNP-A-AA-E (0,25  $\mu$ L AgNP), e) C-AgNP-A-AA-P (0,25  $\mu$ L AgNP), f) C-AgNP-A-PVP-E (0,50  $\mu$ L AgNP) e g) C-AgNP-A-PVA-E (0,125  $\mu$ L AgNP) para diferentes quantidades de AgNP. 60
- Figura 28 – Equação da reta para a redução do 4-NF para as amostras a) C-AgNP-A-PVA-E e b) C-AgNP-A-AA-E. 61

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Resumo dos parâmetros da metodologia C.	32
Tabela 2 – Volume dos componentes utilizados para redução do 4-NF.	37
Tabela 3 – Volume dos componentes utilizados para redução do 4-NF.	38
Tabela 4 – Dados sobre o tamanho, espessura, área superficial, potencial zeta e pH das amostras de AgNPs obtidas pela Metodologia C.	47
Tabela 5 – Concentração de Ag presente na síntese e das AgNPs determinada por MET e ICP-OES, e rendimento da síntese das AgNPs.	49
Tabela 6 – Resumo dos dados obtidos na caracterização das AgNPs para cada amostra.	54
Tabela 7 – Porcentagem de redução do 4-NF calculado a partir dos valores da intensidade dos espectros de absorção UV-Vis em 0 e 15 minutos para o volume de 0,25 µL de AgNPs.	55
Tabela 8 – Relação entre as constantes de velocidade obtidas para as AgNPs neste trabalho e na literatura na redução do 4-NF.	60

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AA	Ácido Ascórbico
AgNP	Nanopartícula de Prata
Comp.	Comprimento
DLS	Espalhamento Dinâmico de Luz
E	Formato Esférico
GSH	Glutathiona
ICP-OES	Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado
LED	Diodo Emissor de Luz
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
Min	Minuto
4-NF	4-Nitrofenol
NPs	Nanopartículas
P	Formato Prismático
PAA	Poli(ácido acrílico)
pH	Potencial Hidrogeniônico
PVP	Polivinilpirrolidona
PVA	Álcool Polivinílico
PZ	Potencial Zeta
Rend.	Rendimento
RPM	Rotação por Minuto
RPSL	Ressonância Plasmônica de Superfície Localizada
TA	Temperatura Ambiente
TSC	Citrato de Sódio ou citrato trissódico
UV-Vis	Ultravioleta-visível

## LISTA DE SÍMBOLOS

A	Absorbância
$A_0$	Absorbância Inicial
Ag	Prata
$\text{AgNO}_3$	Nitrato de Prata
$A_s/V$	Área Superficial por Volume
C	Concentração
$C_{\text{Ag}}$	Concentração de Prata
$C_{\text{ICP}}$	Concentração de Prata obtida pelo ICP
$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$	Ácido Ascórbico
$^{\circ}\text{C}$	Graus Celsius
$D_{\text{Ag}}$	Densidade da Prata
$\text{H}_2\text{O}_2$	Peróxido de Hidrogênio
$I_{\text{Abs}}$	Intensidade de Absorção
k	Constante de Velocidade
Ln	Logaritmo Natural
$m_{\text{Ag}}$	Massa da Prata
mg/L	Miligramas por Litro
mL	Mililitros
$m_{\text{NP}}$	Massa de uma Nanopartícula
mol/L	Mols por Litro
mV	Milivolts
$\mu\text{L}$	Microlitros
$\text{NaBH}_4$	Borohidreto de Sódio
$n_{\text{Ag}}$	Número de Mols de Prata
$n^{\circ}_{\text{NP}}$	Número de Nanopartículas
nm	Nanômetro
$\text{PM}_{\text{Ag}}$	Peso Molar da Prata
t	Tempo
$V_a$	Volume da Amostra
$V_{\text{NP}}$	Volume da Nanopartícula
$V_{\text{sa}}$	Volume da Síntese utilizado para preparar a Amostra
$V_{\text{T}}$	Volume Total da Síntese

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....</b>	<b>15</b>
1.1	<b>Nanotecnologia e Nanomateriais .....</b>	<b>15</b>
1.2	<b>Nanopartículas Metálicas .....</b>	<b>18</b>
1.2.1	<i>Ressonância Plasmônica de Superfície Localizada (RPSL) .....</i>	<i>19</i>
1.3	<b>Nanopartículas de Prata.....</b>	<b>20</b>
1.3.1	<i>Síntese .....</i>	<i>21</i>
1.3.2	<i>Carga e Estabilidade da Superfície .....</i>	<i>23</i>
1.3.3	<i>Espectroscopia UV-Vis.....</i>	<i>23</i>
1.4	<b>Controle da Forma e Tamanho das Nanopartículas .....</b>	<b>25</b>
1.5	<b>Atividade Catalítica.....</b>	<b>26</b>
1.5.1	<i>Redução do 4-Nitrofenol.....</i>	<i>27</i>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS .....</b>	<b>30</b>
2.1	<b>Objetivo Geral .....</b>	<b>30</b>
2.2	<b>Objetivos Específicos.....</b>	<b>30</b>
<b>3</b>	<b>METODOLOGIA.....</b>	<b>31</b>
3.1	<b>Materiais .....</b>	<b>31</b>
3.2	<b>Síntese das Nanopartículas de Prata.....</b>	<b>31</b>
3.2.1	<i>Metodologia Sintética A.....</i>	<i>31</i>
3.2.2	<i>Metodologia Sintética B.....</i>	<i>31</i>
3.2.3	<i>Metodologia Sintética C.....</i>	<i>32</i>
3.3	<b>Codificação das Amostras.....</b>	<b>33</b>
3.4	<b>Caracterização das Nanopartículas de Prata .....</b>	<b>34</b>
3.4.1	<i>Espectroscopia UV-Visível (UV-Vis).....</i>	<i>34</i>
3.4.2	<i>Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....</i>	<i>34</i>
3.4.3	<i>Potencial Zeta e Espalhamento Dinâmico de Luz .....</i>	<i>35</i>
3.4.4	<i>Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP - OES) .....</i>	<i>35</i>
3.5	<b>Redução Catalítica do 4-Nitrofenol .....</b>	<b>37</b>
3.5.1	<i>Estudo Preliminar da Redução Catalítica do 4-Nitrofenol.....</i>	<i>38</i>
3.5.2	<i>Estudo Detalhado da Redução Catalítica do 4-Nitrofenol .....</i>	<i>39</i>
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>40</b>
4.1	<b>Preparação e Caracterização das Nanopartículas.....</b>	<b>40</b>
4.1.1	<i>Metodologia A .....</i>	<i>40</i>

4.1.2 Metodologia B .....	42
4.1.3 Metodologia C .....	43
<b>4.2 Estudo Catalítico Preliminar .....</b>	<b>51</b>
4.2.1 C-AgNP-A-PVP .....	51
4.2.2 C-AgNP-A-PVA .....	54
4.2.3 C-AgNP-A-AA.....	56
4.2.4 Comparação entre a atividade catalítica das AgNPs estudadas.....	57
<b>4.3 Estudo Catalítico Detalhado .....</b>	<b>60</b>
4.3.1 Determinação da Constante de Velocidade .....	62
<b>5 CONCLUSÃO.....</b>	<b>64</b>
5.1 Perspectivas.....	65
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>66</b>
<b>APÊNDICE A – HISTOGRAMAS COM A DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO, ÁREA SUPERFICIAL E ESPESSURA DAS NANOPARTÍCULAS .....</b>	<b>71</b>
<b>APÊNDICE B – POTENCIAL ZETA.....</b>	<b>74</b>
<b>APÊNDICE C – ESPECTROS DE ABSORÇÃO UV-VIS DA REDUÇÃO DO 4-NF - ESTUDO PRELIMINAR.....</b>	<b>76</b>
<b>APÊNDICE D – ESPECTROS DE ABSORÇÃO UV-VIS DA REDUÇÃO DO 4-NF - ESTUDO DETALHADO .....</b>	<b>82</b>
<b>APÊNDICE E – GRÁFICOS COM A EQUAÇÃO DA RETA PARA A REDUÇÃO DO 4-NF .....</b>	<b>83</b>

# 1 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

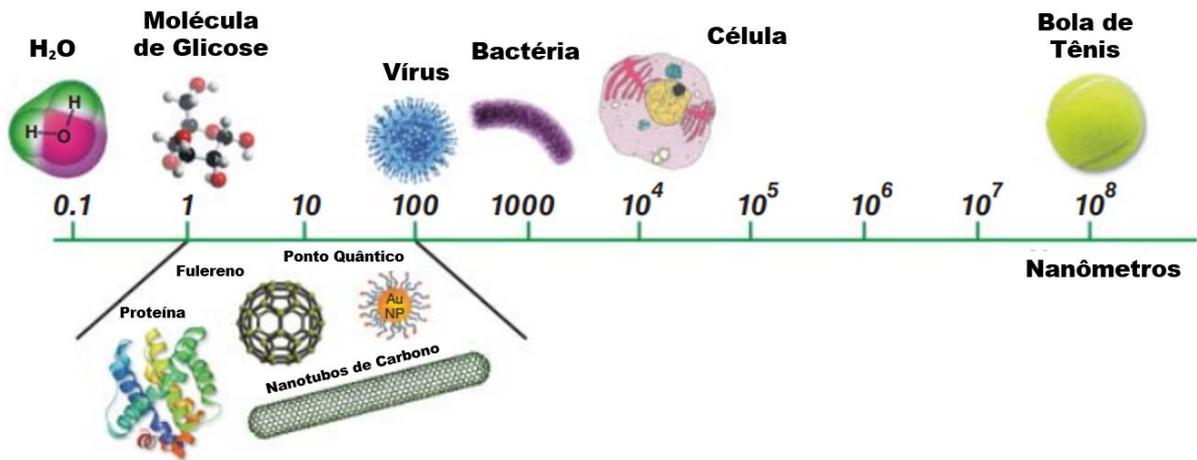
## 1.1 Nanotecnologia e Nanomateriais

A nanotecnologia é um campo da ciência que tem avançado notavelmente nas últimas décadas, despertando cada vez mais o interesse de pesquisadores na área. Essa ciência, envolve o desenvolvimento e aplicação de nanomateriais com propriedades específicas relacionadas a sua dimensão (ROGERS; ADAMS; PENNATHUR, 2014).

Nanotecnologia é a fusão perfeita entre o prefixo “Nano” e a palavra “Tecnologia”, representando o desenvolvimento de tecnologias na escala nanométrica através da engenharia de átomos e moléculas individuais. Essa ideia começou a ser discutida pela comunidade científica em 1959, a partir de uma palestra de Richard Feynman considerada revolucionária, intitulada “Há muito espaço no fundo”. Na qual, introduziu-se o processo de pensamento e discussões sobre a miniaturização da tecnologia. Atualmente, devido ao aprofundamento de conhecimentos na área e as possibilidades de aplicação em medicamentos, energia, meio ambiente, tecnologia, ciência aeroespacial, entre outros, esse campo da ciência se apresenta como promissor e como um grande desafio, combinação que costuma atrair cada vez mais pesquisadores de diversas áreas (LEE; MAHENDRA; ALVAREZ, 2010; NIE et al., 2007; FEYNMAN, 1960).

Os nanomateriais são definidos como “materiais que possuem pelo menos uma dimensão na escala nanométrica, entre 1–100 nm, apresentando pelo menos uma propriedade distinta da sua contraparte macroscópica resultante das dimensões em nanoescala” (DONEGÁ, 2014). Na escala apresentada na Figura 1, é possível observar a dimensão nanométrica e comparar com o tamanho de alguns objetos e biomoléculas.

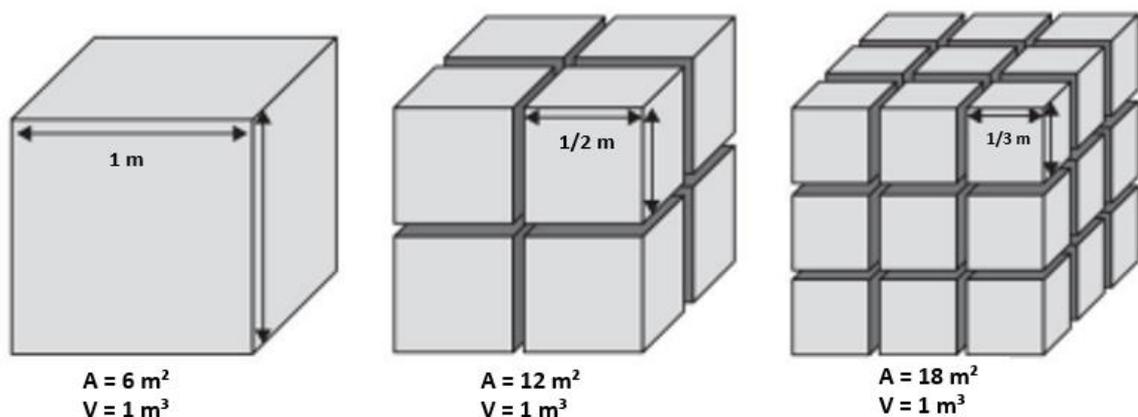
Figura 1 – Comparação do tamanho de objetos, nanomateriais e biomoléculas.



Fonte: Adaptado de (KUMAR; KUMBHAT, 2016)

As propriedades apresentadas pelos nanomateriais devido a sua dimensão nanométrica, possibilitam a melhoria e/ou surgimento de propriedades físicas, químicas, biológicas, ópticas e eletrônicas, potencializando o desenvolvimento tecnológico e científico deste campo. Um dos principais fatores que contribuem, significativamente, para diversas propriedades dos nanomateriais, é o aumento da razão entre a superfície e o volume dessas estruturas (Figura 2), visto que, os átomos da superfície apresentam comportamento distinto, em relação aos átomos do interior da partícula. Devido ao fato de possuírem um número menor de vizinhos, os átomos da superfície apresentam ligações químicas incompletas, conseqüentemente, são mais reativos, possuem maior mobilidade e energia livre (KUMAR; KUMBHAT, 2016).

Figura 2 – Aumentos exponenciais na área de superfície.

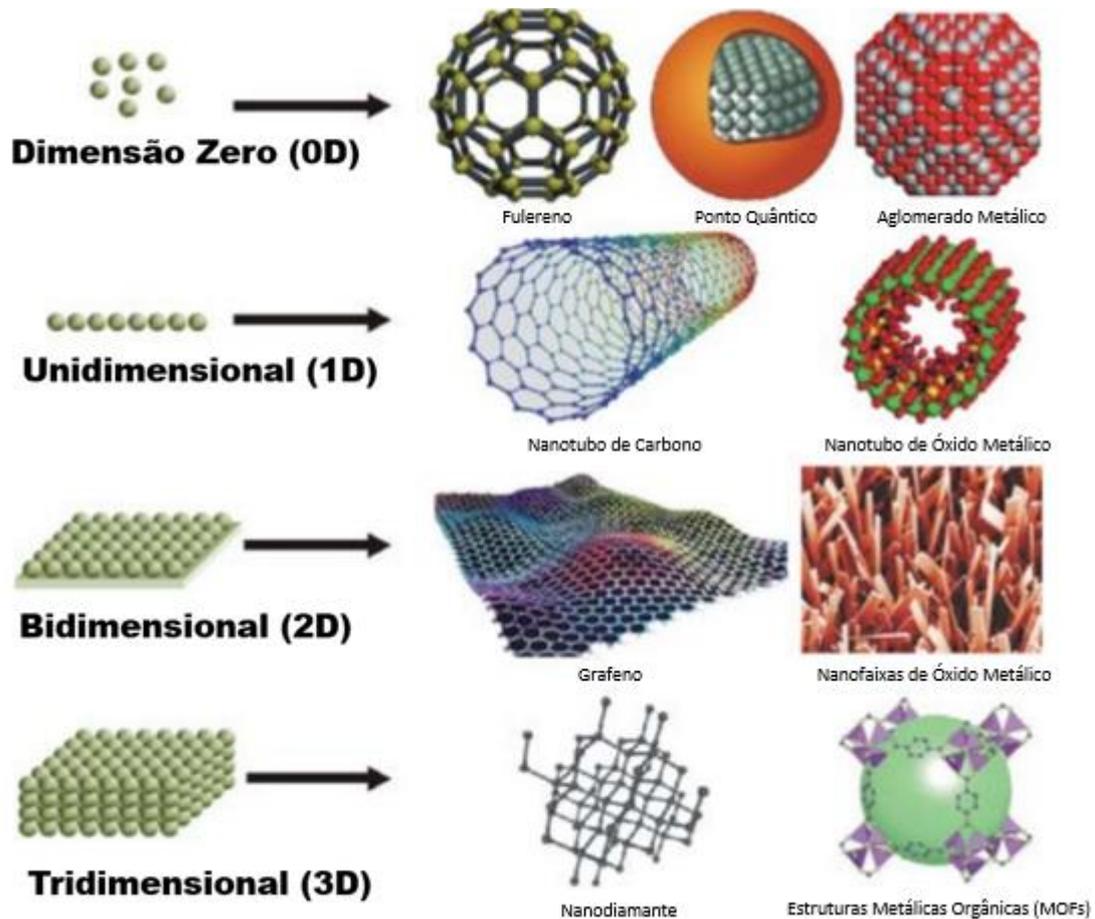


Fonte: Adaptado de (KUMAR; KUMBHAT, 2016)

Conforme o tamanho dos nanomateriais diminui, as propriedades das nanoestruturas relacionadas aos átomos de superfície, se modificam. Esse comportamento aumenta a capacidade dos nanomateriais de formar dispersões coloidais estáveis, seja através de carga ou estabilização estérica, viabilizando a síntese e processamento desses materiais em solução (DONEGÁ, 2014). Além disso, o tamanho é utilizado para classificar os nanomateriais em quatro categorias, conforme Figura 3 (DONEGÁ, 2014):

- a) Dimensão Zero (0D) – Todas as dimensões (x,y,z) do material estão na escala nanométrica (1-100 nm), como por exemplo, as nanopartículas e os nanoporos;
- b) Unidimensional (1D) – Apenas duas dimensões (x,y,z) do material estão na escala nanométrica (1-100 nm), como por exemplo, nanofios e nanotubos;
- c) Bidimensionais (2D) – Apenas uma dimensão do material (x,y,z) está na escala nanométrica (1-100 nm), como por exemplo, filmes finos e nanoplacas.
- d) Tridimensionais (3D) – Nenhuma das dimensões (x,y,z) está na escala nanométrica, entretanto possuem estrutura nanocristalina ou a presença de resíduos em nanoescala (1-100 nm).

Figura 3 – Classificação de nanomateriais em função da miniaturização nas suas respectivas orientações espaciais.



Fonte: Adaptado de (KUMAR; KUMBHAT, 2016)

Entre os nanomateriais, uma classe que se tem destacado são as nanoestruturas metálicas, devido à facilidade de preparação e propriedades com potencial aplicação em diversas áreas.

## 1.2 Nanopartículas Metálicas

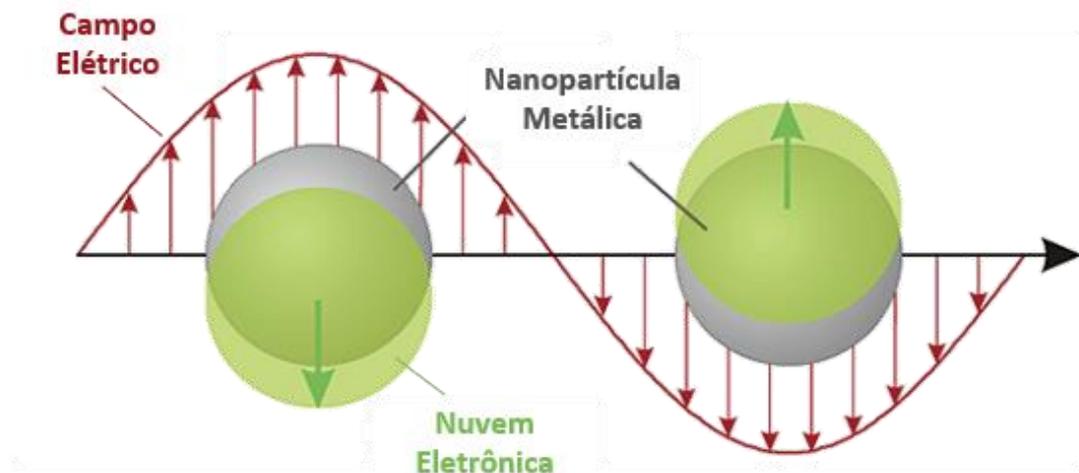
As nanopartículas (NPs) metálicas estão entre os nanomateriais mais utilizados pela nanotecnologia. As dispersões coloidais metálicas são mais estáveis, apresentando nanopartículas com propriedades óticas interessantes, que dependem do formato e do tamanho das partículas. Além disso, sua dimensão reduzida permite uma maior interação com o substrato, proporcionando uma reatividade elevada (FRANZOI et al., 2011).

Devido as suas propriedades óticas, esses nanomateriais podem ser utilizados em diversas aplicações, como em dispositivos de sensoriamento de espécies químicas, fotônica, entrega de fármacos (*drug delivery*), aplicações biomédicas e dispositivos fotovoltaicos (BROLO, 2012; PEIXOTO; SANTOS; ANDRADE, 2019; SANTOS et al., 2016). O comportamento dessas propriedades, assim como as possibilidades de aplicações, está associado aos efeitos plasmônicos. Esse termo, trata das propriedades óticas únicas de nanopartículas metálicas, nos quais, elas atuam como antenas na conversão de luz em campos elétricos localizados ou como guias para direcionar a luz para locais específicos, possibilitando manipular ativamente a luz em escala nanométrica, a partir do controle da forma e tamanho das partículas (RYCENGA et al., 2011a).

### 1.2.1 Ressonância Plasmônica de Superfície Localizada (RPSL)

As nanopartículas metálicas podem ser excitadas através da interação com a radiação eletromagnética na região do ultravioleta-visível (UV-Vis), no qual os elétrons da superfície oscilam, coletivamente e de forma harmonica, com o campo elétrico incidido, gerando uma densidade de carga na superfície da nanopartícula (Figura 4). Este efeito tem sido designado como ressonância plasmônica de superfície localizada - RPSL (PEREIRA, 2009; RYCENGA et al., 2011b).

Figura 4 – Esquema do efeito de RPSL para uma esfera.



Fonte: Adaptado de (KELLY et al., 2003)

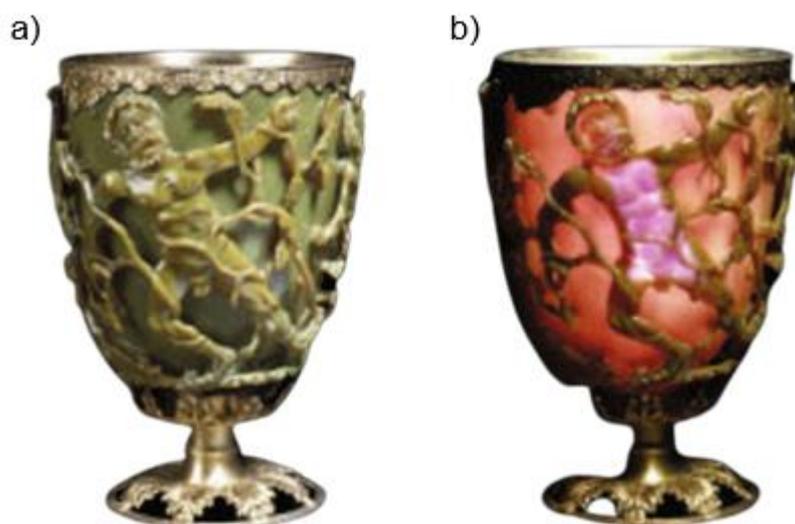
Essa densidade de carga gera um campo elétrico, em direção oposta ao campo elétrico incidente, dentro e fora da nanopartícula metálica (Figura 4). Além disso, essa ressonância depende de fatores como, tipo de material, meio químico, distribuição de tamanho e forma das nanopartículas (EUSTIS; EL-SAYED, 2006).

Entre as nanoestruturas metálicas temos as nanopartículas de prata, que foram o objeto de estudo desta dissertação.

### 1.3 Nanopartículas de Prata

As nanopartículas de prata (AgNPs) estão entre os sistemas nanométricos mais estudados e que despertam bastante interesse na comunidade científica, devido a fatores como: propriedades, custo, possíveis aplicações e facilidade de preparação. Existem relatos da aplicação de nanopartículas de prata combinadas com ouro datados do século IV D.C., no qual essas nanopartículas metálicas eram usadas para conferir efeitos coloridos a vidros, como no famoso Cálice de Licurgo que apresenta uma cor esverdeada quando visualizado por reflexão (Figura 5a) e avermelhada quando observado por transmissão (Figura 5b) da luz (DANIEL; ASTRUC, 2004; FELDHEIM; FOSS, 2011).

Figura 5 – Cálice de Licurgo observado a partir da (a) reflexão e da (b) transmissão da luz.



Fonte: Adaptado de (FREESTONE et al., 2007)

As nanopartículas de prata possuem propriedades ópticas e elétricas únicas, o que permite a esse material apresentar excelente desempenho em diversos campos, como fotoeletricidade, catálise, atividade antibacteriana e biossensores (EVANOFF; CHUMANOV, 2004; MALLICK; WITCOMB; SCURRELL, 2006; AHMED et al., 2016; SONDI; SALOPEK-SONDI, 2004; REN et al., 2005).

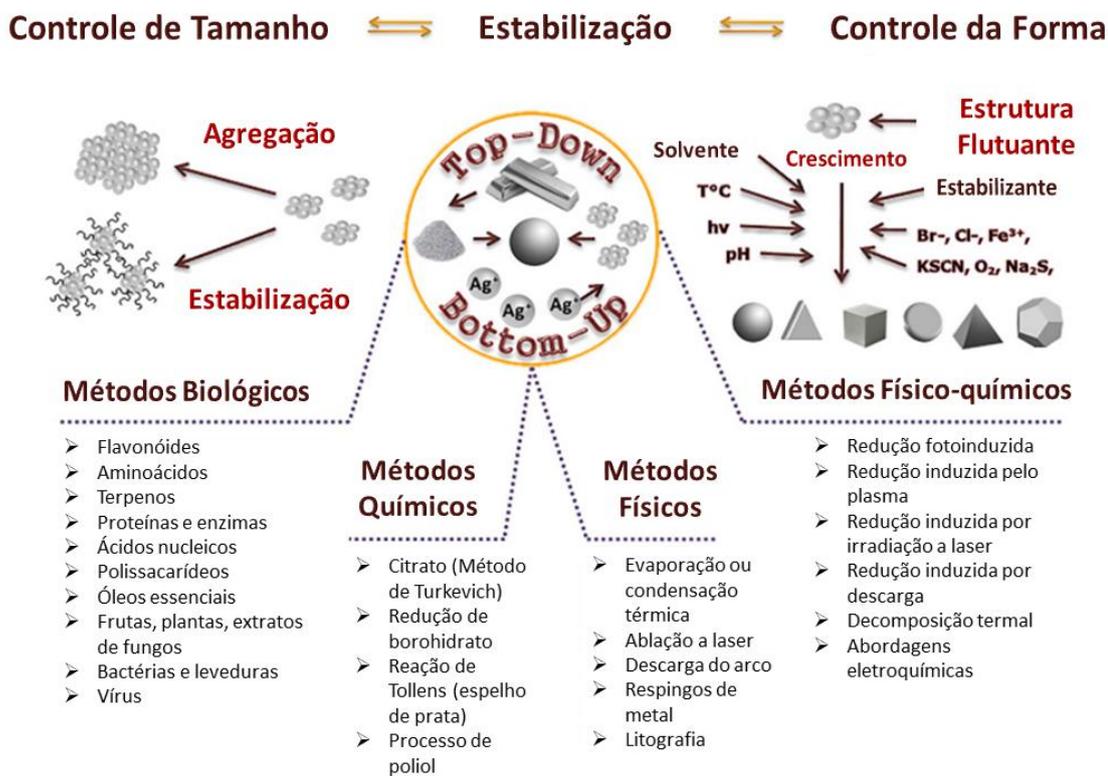
As propriedades físico-químicas das AgNPs são bastante atrativas, além de terem um custo associado relativamente menor. A solução de prata apresenta uma coloração distinta da cor apresentada pela dispersão coloidal da mesma, essa diferença observada está relacionada as oscilações dos elétrons devido à interação com a componente elétrica da radiação eletromagnética (PRYSHCHEPA; POMASTOWSKI; BUSZEWSKI, 2020a).

### 1.3.1 Síntese

A rota sintética selecionada para obtenção das nanopartículas pode ser crucial para o controle efetivo dos parâmetros de síntese e para a obtenção de nanopartículas com forma e tamanho controlados, com estreita distribuição de tamanho e baixo grau de aglomeração. Além disso, a depender do método sintético escolhido e da manipulação de parâmetros como temperatura, reagentes, ordem de adição dos reagentes, pH, concentração, estabilizante e solvente, pode-se obter nanopartículas com diferentes formatos (esferas, prismas, bastões, cubos e etc.) e diferentes tamanhos (CARREÑO et al., 2002; PEREIRA, 2009).

Os métodos de síntese de nanomateriais podem ser divididos, de forma geral, a partir de duas abordagens, de cima para baixo (*top-down*) e de baixo para cima (*bottom-up*). Na abordagem *top-down*, as nanoestruturas são formadas a partir da redução do seu material macroscópico até a escala nanométrica, podendo induzir tensões internas, imperfeições superficiais e defeitos. A abordagem *bottom-up*, utiliza átomos ou moléculas para formar as nanoestruturas, a partir de ligações químicas. Além disso, os diversos métodos sintéticos existentes (Figura 6), podem ser classificados conforme os processos utilizados, sejam eles físicos, químicos ou biológicos (BISWAS et al., 2012).

Figura 6 – Principais Métodos Sintéticos de AgNPs



Fonte: Adaptado de (PRYSHCHEPA; POMASTOWSKI; BUSZEWSKI, 2020a)

O processo de formação de AgNPs pode ser dividido em três etapas, inicialmente ocorre a formação de núcleos, seguidas do crescimento dos cristais e da agregação. Objetivando maior controle dessas etapas, e conseqüentemente, das características como o tamanho, forma e estabilidade, os métodos químicos são mais adequados e costumam ser mais utilizados. (SANGAR et al., 2019; THANH; MACLEAN; MAHIDDINE, 2014)

Na síntese química, a produção de nanopartículas ocorre a partir de materiais de partida, no qual é utilizado um precursor metálico, um agente redutor e agentes estabilizantes ou de revestimento. Geralmente, os agentes redutores mais usados são o borohidreto de sódio, o citrato de sódio, o hidrato de hidrazina, o ácido ascórbico e o hidrogênio (ZHANG et al., 2016; ZHANG et al., 2018).

Dentre os agentes redutores citados, o borohidreto de sódio parece se destacar na literatura como o mais popular devido sua elevada capacidade redutora, em relação aos demais, o que possibilita melhor controle sobre a síntese e seus parâmetros (PRYSHCHEPA; POMASTOWSKI; BUSZEWSKI, 2020b).

Os agentes estabilizantes permitem a formação de dispersões coloidais em solventes orgânicos ou em água. Estas moléculas caracterizam-se por ter uma extremidade que tem afinidade com o núcleo metálico (como por exemplo, os grupos tiol ou hidroxila), e na outra extremidade um resíduo que tem afinidade com o meio dispersante. No caso de dispersões aquosas é importante a presença de um grupo funcional que confira carga à AgNP, como os grupos carboxilatos ou aminas.

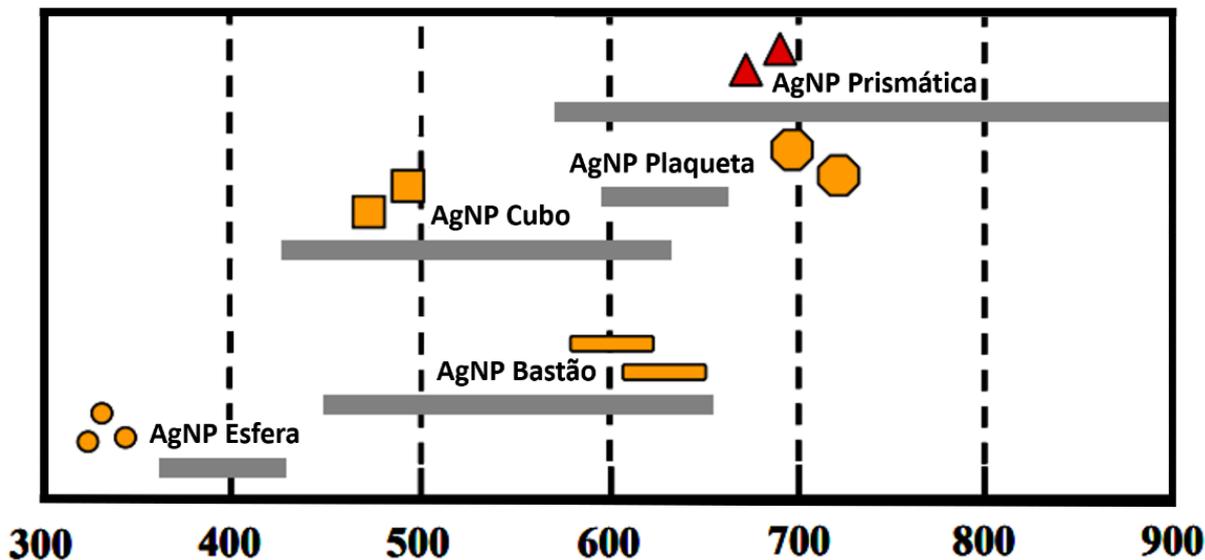
### *1.3.2 Carga e Estabilidade da Superfície*

A estabilidade das NPs em água é um fator importante para o comportamento de suas propriedades e funcionalidades, ela é definida pelo tipo e magnitude da carga superficial, influenciando o grau de agregação e a afinidade do nanomaterial com o meio (BARISIK et al., 2014). Geralmente, o potencial zeta (PZ) é utilizado para medir a carga superficial das partículas em dispersão indicando o grau de repulsão eletrostática. Portanto, quanto maior for a magnitude do potencial zeta, maior será a estabilidade coloidal e menor será o grau de agregação. Valores maiores que +30 mV ou menores que -30 mV indicam que a carga superficial impede a agregação das partículas, demonstrando a estabilidade da dispersão coloidal. Além disso, o tamanho da nanopartícula, a composição e o pH do meio podem influenciar nesse valor do potencial zeta (COUVREUR et al., 2002).

### *1.3.3 Espectroscopia UV-Vis*

Dentre as caracterizações mais empregadas, a espectroscopia UV-Vis costuma ser bastante utilizada como caracterização inicial de AgNPs, devido ao fato de emitir dados qualitativos e quantitativos sobre o material (OĆWIEJA et al., 2015). A banda de absorção de luz possibilita inferir a formação de diferentes formatos, visto que já é estabelecido na literatura que as nanopartículas esféricas apresentam uma absorção próxima a 400 nm, enquanto que as nanopartículas prismáticas possuem uma absorção no intervalo de 500 – 1000 nm, conforme Figura 7 (HEGDE; SANTHOSH; SINHA, 2019; WIJAYA et al., 2017).

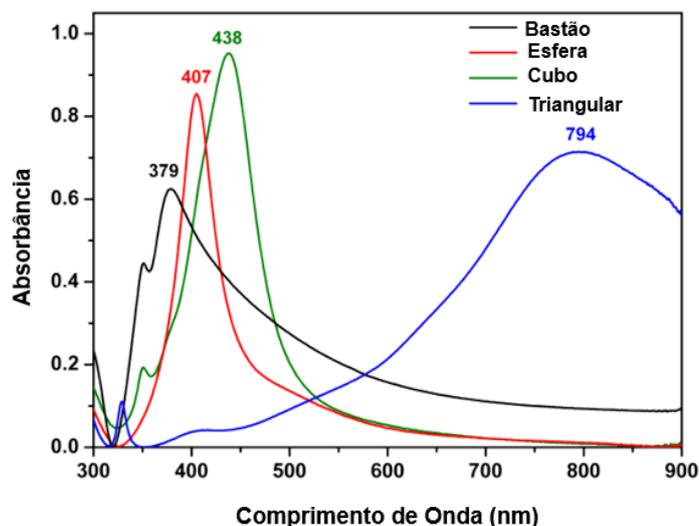
Figura 7 – Esquema com a correlação entre a morfologia das AgNP com o intervalo das bandas de extinção.



Fonte: Adaptado de (KALELE et al., 2007)

Os espectros UV-Vis podem fornecer informações sobre a formação de NPs, através da intensidade de absorção da banda (Figura 8), permitindo inferir sobre a sua concentração relativa. Além disso, a largura da banda de absorção possibilita inferir sobre a distribuição de tamanho e/ou das partículas, sendo que quanto mais larga for a banda, maior será a dispersão de tamanho ou forma (RAILEAN-PLUGARU et al., 2016; RÖMER et al., 2016).

Figura 8 – Espectros de absorção UV-Vis característicos para cada morfologia.



Fonte: Adaptado de (DA SILVA et al., 2015).

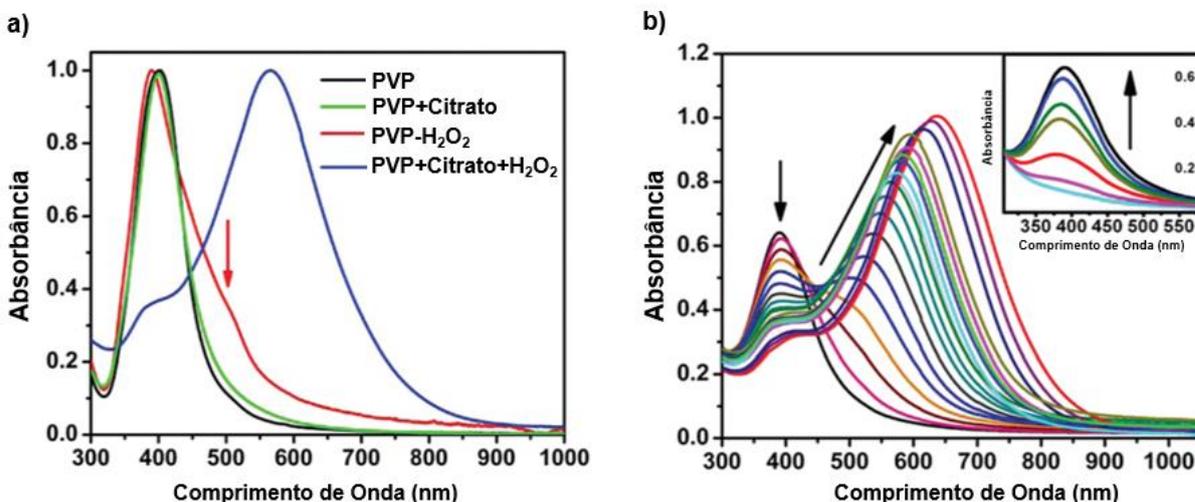
## 1.4 Controle da Forma e Tamanho das Nanopartículas

As propriedades plasmônicas únicas das nanopartículas de prata estão fortemente ligadas à sua forma e tamanho (RYCENGA et al., 2011a). O controle efetivo sobre o tamanho e a distribuição de tamanhos das nanopartículas é essencial para uma síntese bem sucedida, pode-se inferir que ambos os parâmetros são influenciados pela quantidade do precursor e da taxa de reação da redução da prata. Visto que o excesso de precursor, no geral, permite formar NPs maiores, enquanto que, a alta taxa de reação inicial tende a formar mais NPs com tamanho menor, comprovando que a velocidade da reação é um dos principais fatores que interferem no tamanho das NPs (BEN MOSHE; MARKOVICH, 2011; SANGAR et al., 2019; XING et al., 2019). A fim de obter AgNPs de tamanho e formas uniformes, o borohidreto de sódio pode ser utilizado como agente redutor juntamente com o citrato de sódio para sintetizar nanopartículas menores, no qual o borohidreto de sódio atua na redução da nucleação rápida e o citrato de sódio tenta manter o crescimento constante (AGNIHOTRI; MUKHERJI; MUKHERJI, 2014).

Durante a síntese das AgNPs, outra característica muito importante a ser controlada é a forma, visto que ela afeta intrinsecamente as propriedades óticas das NPs. Fatores como temperatura, concentração e o tipo de reagentes podem influenciar na forma final da partícula, além disso, o formato das nanopartículas pode ser alterado a partir de processos pós-síntese (STAMPLECOSKIE; SCAIANO, 2010; POLTE et al., 2012; CHEN et al., 2019).

Um dos métodos utilizados para controlar a morfologia das AgNP é a utilização de  $H_2O_2$  e de citrato de sódio, conforme foi confirmado pelos relatos realizados por Zhang et al., 2011. Em seu estudo, ele observou que ao adicionar uma pequena quantidade de  $H_2O_2$  junto com o PVP, há a formação de algumas nanoestruturas anisotrópicas, evidenciado pelo ombro em torno de 500 nm (Figura 9a). Ao adicionar na reação o PVP, o  $H_2O_2$  e o citrato houve a formação de nanoprismas, com bom rendimento e uniformidade, evidenciado pelo deslocamento da banda de absorção (Figura 9a). É possível visualizar o deslocamento da banda de absorção UV-Vis na Figura 9b, no qual a intensidade do pico característico das nanoesferas, em 400 nm, diminui e surge um pico em aproximadamente 600 nm, que aumenta gradualmente conforme a formação e crescimento dos nanoprismas.

Figura 9 – Espectros de absorção UV-Vis (a) para nanopartículas de prata em diferentes situações e (b) demonstrando o deslocamento da banda de absorção para formação de nanoprismas a partir da adição de  $H_2O_2$ .



Fonte: Adaptado de (ZHANG ET AL., 2011).

Portanto, a morfologia pode ser controlada utilizando o  $H_2O_2$  associado a um ligante, que pode ser o citrato de sódio ou outros compostos di ou tricarboxilato, cujos grupos carboxilato mais próximos são separados por dois ou três átomos de carbono, estando o efeito direcionador de forma relacionado, intrinsecamente, a presença do  $H_2O_2$  (Zhang et al., 2011).

### 1.5 Atividade Catalítica

As nanopartículas de prata têm-se destacado como catalisadores, sendo um alvo de interesse para pesquisas no campo da catálise (WEISS, 1935; ZHANG et al., 2018). Esse interesse está relacionado a propriedades das nanopartículas de prata, como alta reatividade, seletividade, estabilidade, assim como, possibilidade de reciclar esses nanocatalisadores (BENN; WESTERHOFF, 2008).

Nas reações catalisadas, é diminuída a energia necessária para ativar a reação e a velocidade da reação é aumentada, podendo melhorar o rendimento da mesma. A catálise utilizando nanopartículas de prata é classificada como catálise heterogênea, onde o catalisador e os reagentes estão em fases distintas. (VALDEN; LAI; GOODMAN, 1998; CHEN; GOODMAN, 2004; NARAYANAN; EL-SAYED, 2005)

Na literatura tem sido descrito que, as taxas catalíticas podem ser afetadas pelo tamanho, forma e estrutura cristalina das NPs (VALDEN; LAI; GOODMAN, 1998; CHEN; GOODMAN, 2004; NARAYANAN; EL-SAYED, 2005). Para a redução do 4-nitrofenol, Al-Marhaby e Seoudi (2016) utilizaram nanopartículas de prata esféricas com o diâmetro igual a 9 nm, 11 nm e 14 nm. Ao aplicar a catálise e calcular a constante de velocidade da redução para as respectivas AgNPs, eles observaram uma maior atividade catalítica para as nanopartículas menores, devido, segundo eles, as partículas maiores terem uma menor interação com o 4-NF.

Recentemente, as NPs plasmônicas têm sido estudadas em processos de fotocatalise. Neste processo uma radiação incide fótons com uma energia superior ao *band gap* da NP, excitando os elétrons da banda de valência e transferindo-os para a banda de condução (ZIOILLI; JARDIM, 1998). Quando as NPs metálicas são utilizadas como catalisadores, durante a relaxação do elétron para a banda de valência, a energia é libertada para o meio, podendo ser transferida para os reagentes. Desta forma, as AgNPs permitem associar o seu potencial catalítico associado à nanoescala (elevada razão área superficial/volume), com a capacidade de geração de plasmons, e a possibilidade de recuperação do catalisador. Desta forma, as AgNPs têm potencial para serem utilizadas como catalisadores em reações orgânicas assistidas por plasmon, possibilitando a realização de reações em temperaturas baixas e em água, originando nanocatalisadores verdes e sustentáveis para química orgânica.

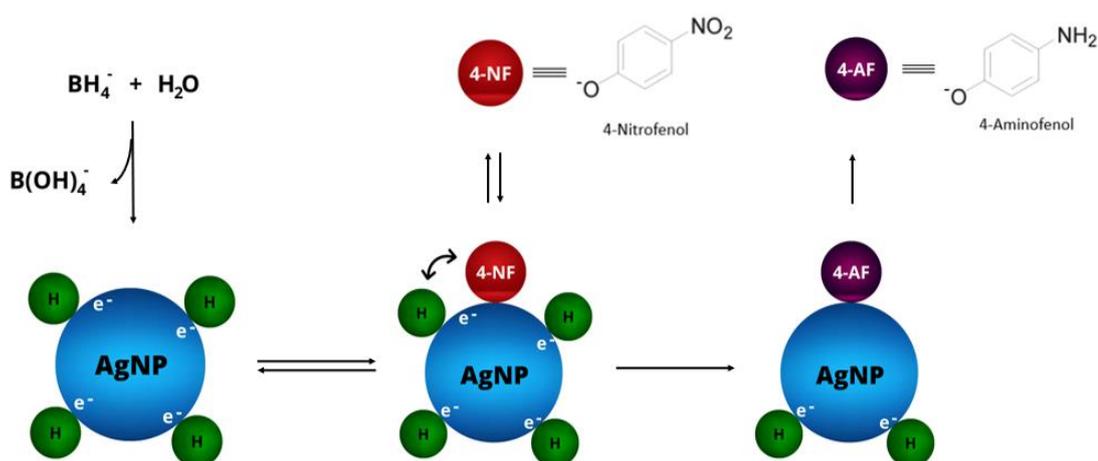
### 1.5.1 Redução do 4-Nitrofenol

Os compostos conhecidos como nitrofenólicos possuem diversas aplicações cotidianas, sendo utilizados na produção de medicamentos, em processos industriais, em pesticidas, entre outros. Eles também podem ser formados na atmosfera, através de reações fotoquímicas com os gases emitidos pela indústria e por veículos. Dentre esses compostos, o 4-nitrofenol (4-NF) se destaca como um grave contaminante ambiental, podendo causar danos à saúde humana (ALIZADEH et al., 2009). Apesar dos danos e efeitos nocivos causados pelo 4-nitrofenol, ele pode ser transformado no composto de segurança 4-aminofenol (4-AF), usando as propriedades catalíticas das AgNPs (LAI et al., 2011; LI et al., 2012).

A reação de redução do 4-nitrofenol em meio aquoso é considerada uma reação modelo para avaliar a atividade catalítica das AgNPs. Esse método de redução

é eficiente, não demorado, possui um baixo custo e é considerado relativamente simples, visto que, são necessários apenas um agente redutor forte e um catalisador (WEBER; BRADLEY; LONERGAN, 2014). No mecanismo proposto para essa reação, as AgNPs atuam como carreadores de hidrogênio. Na primeira etapa, o  $\text{NaBH}_4$  é decomposto por hidrólise, gerando os íons borato ( $\text{B(OH)}_4^-$ ) e o hidrogênio ativo. Então, o hidrogênio ativo é transferido para a nanopartícula de prata e é adsorvido na superfície; as moléculas do 4-NF também são adsorvidas na superfície da AgNP. Finalmente, o hidrogênio ativo na superfície da AgNP reage com 4-NF para produzir o produto 4-AF (Zhao et al., 2015).

Figura 10 – Mecanismo de reação para redução do 4-NF por nanopartículas de prata.

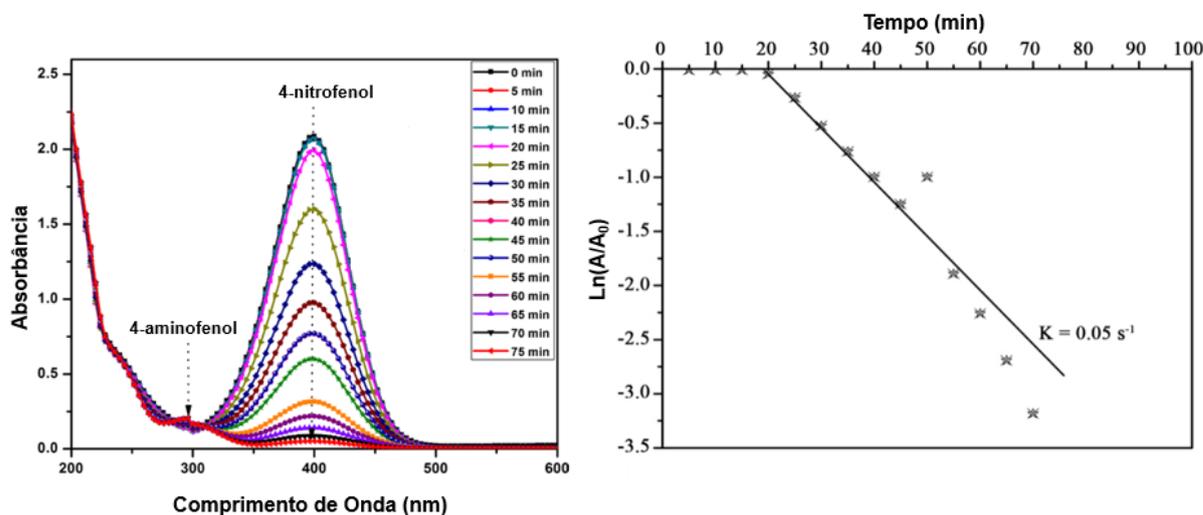


Fonte: Adaptado de (ZHAO et al., 2015)

O 4-nitrofenol possui uma banda de absorção com pico característico em torno de 317 nm, após a adição da solução de  $\text{NaBH}_4$  o pico de absorção é deslocado para 400 nm, devido a formação de íons 4-nitrofenolato em condições alcalinas. Conforme a redução vai ocorrendo e o 4-NF vai sendo consumido, a intensidade desse pico diminui com o tempo e a formação do 4-aminofenol é evidenciada pela formação de uma banda de absorção no UV-Vis com máximo característico em torno de 300 nm, conforme Figura 11a. Na ausência do catalisador, a intensidade de absorção permanece quase inalterada, corroborando que a redução não é viável na presença apenas do  $\text{NaBH}_4$  (AI; YUE; JIANG, 2012).

A constante de velocidade da reação de redução do 4-nitrofenol é calculada a partir da redução da intensidade da banda de absorção ao longo do tempo. Como a concentração do  $\text{NaBH}_4$  pode ser considerada constante, a relação da concentração do 4-NP ( $A$ ) com o tempo corresponde a uma cinética de pseudo-primeira ordem. Consequentemente, a cinética da reação pode ser ilustrada como gráficos de relação linear entre o  $\ln(A/A_0)$  versus tempo ( $t$ ), no qual a inclinação da reta corresponde a constante de velocidade ( $k$ ), conforme exemplo na Figura 11b (AL-MARHABY & SEOUDI, 2016).

Figura 11 - (a) Espectros de absorção UV-Vis característicos para redução do 4-NF e (b) curva da cinética de redução do 4-NF.



Fonte: Adaptado de (AL-MARHABY; SEOUDI, 2016).

Diversos trabalhos na literatura relatam a aplicação de nanopartículas de prata como catalisadores eficientes na redução do 4-nitrofenol. Al-Marhaby e Seoudi (2016) estudaram a redução catalítica do 4-NF, aplicando nanopartículas de prata, esféricas e com tamanho médio de 9 nm, no intervalo de 75 minutos. Outro estudo, utilizou 0,60 mol/L de AgNPs esféricas com aproximadamente 8 nm na redução do 4-nitrofenol durante 40 minutos (RAJAMANIKANDAN; SHANMUGARAJ; ILANCHELIAN, 2017).

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo Geral

Desenvolver nanopartículas de prata (AgNPs) sintetizadas com diferentes estabilizantes e com formas distintas para avaliação da atividade catalítica e fotocatalítica na reação de redução do 4-nitrofenol.

### 2.2 Objetivos Específicos

- a) Sintetizar AgNPs esféricas em meio aquoso com os estabilizantes ácido ascórbico (AA), álcool polivinílico (PVA) e polivinilpirrolidona (PVP);
- b) Sintetizar AgNPs prismáticas em meio aquoso com os estabilizantes ácido ascórbico (AA), álcool polivinílico (PVA) e polivinilpirrolidona (PVP);
- c) Caracterizar as AgNPs por meio de espectroscopia eletrônica UV-Vis, microscopia eletrônica de transmissão, potencial zeta, espalhamento dinâmico de luz e espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado;
- d) Avaliar atividade catalítica das AgNPs na reação de redução do 4-nitrofenol na presença de AgNPs esféricas e prismáticas e com diferentes estabilizantes;
- e) Verificar a influência da fotocatalise na reação de redução do 4-nitrofenol para AgNPs esféricas e prismáticas e com diferentes estabilizantes;
- f) Comparar os resultados obtidos na redução do 4-nitrofenol para os sistemas de catálise e fotocatalise em função da quantidade de AgNPs utilizadas, do estabilizante e do formato.

## 3 METODOLOGIA

### 3.1 Materiais

Para a síntese das AgNPs foram utilizados nitrato de prata ( $\text{AgNO}_3$ , 99%), borohidreto de sódio ( $\text{NaBH}_4$ , 99,99%), álcool polivinílico (PVA, 99%) e polivinilpirrolidona (PVP, 95%,  $M_w \approx 29\text{K}$ ) adquiridos da Sigma-Aldrich. Citrato de sódio (TSC, 99%) obtido da Dinâmica. Peróxido de hidrogênio P.A. ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , 30% em peso%) obtido na Moderna e ácido L-(+)-Ascórbico P.A. ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ , 99%) fornecido pela Vetec. A água utilizada foi ultrapura e todos reagentes foram usados sem purificação adicional.

### 3.2 Síntese das Nanopartículas de Prata

#### 3.2.1 Metodologia Sintética A

Soluções com TSC (12,5 mM, 2,0 mL), nitrato de prata (0,375 mM, 5,0 mL) e peróxido de hidrogênio (100  $\mu\text{L}$ ) foram preparadas. Em seguida, para etapa de redução da prata, foi adicionado o borohidreto de sódio (5,0 mM, 2,5 mL) recém-preparado. Após todos os reagentes serem misturados, quase que imediatamente, ocorreram mudanças na coloração da dispersão coloidal. Em menos de 3 minutos após o início dessa mudança na coloração, a síntese foi finalizada. As amostras foram armazenadas em frascos flaconetes à temperatura ambiente e apresentaram um bom “tempo de prateleira”, permanecendo estáveis pelo menos 07 meses.

#### 3.2.2 Metodologia Sintética B

Inicialmente foi preparada uma solução aquosa de nitrato de prata (0,1 mM, 25 mL) e TSC (30 mM, 1,5 mL) sob agitação, à 500 rpm, em condições ambiente. Ao decorrer de 5 minutos, o PVP (0,7 mM, 1,5 mL) e o  $\text{H}_2\text{O}_2$  (60  $\mu\text{L}$ ) foram adicionados ao sistema sob agitação. Por fim, o borohidreto de sódio (100 mM, 150  $\mu\text{L}$ ), recém-preparado e mantido em água gelada, foi adicionado ao sistema. Em até 30 minutos, a cor do sistema estabilizou e a dispersão foi armazenada à temperatura ambiente.

As amostras foram armazenadas em frascos flaconetes à temperatura ambiente e apresentaram um bom “tempo de prateleira”, permanecendo estáveis após 04 meses.

### *3.2.3 Metodologia Sintética C*

Conforme detalhado na Tabela 1, foram sintetizadas AgNPs com os seguintes estabilizantes: ácido ascórbico (AA), álcool polivinílico (PVA) e polivinilpirrolidona (PVP). A quantidade de peróxido de hidrogênio utilizada variou, de 0  $\mu$ L para formar nanopartículas esféricas até 60  $\mu$ L para formar as prismáticas. Também houve variações nas condições de temperatura, podendo a reação ocorrer à temperatura ambiente ou à 70 °C, implicando diretamente na duração da reação.

Inicialmente, foi preparada uma solução aquosa de 24,75 mL combinando nitrato de prata (50 mM, 50  $\mu$ L) e citrato trissódico (75 mM, 0,5 mL). Em seguida, foi adicionado o estabilizante, PVP (17,5 mM, 0,1 mL), PVA (17,5 mM, 0,1 mL) ou o AA (27,7 mM, 0,1 mL). Depois foi adicionado o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na solução (0  $\mu$ L para formar esferas e 60  $\mu$ L para formar prismas). E por fim, foi adicionado o borohidreto de sódio (100 mM, 250  $\mu$ L) para iniciar a redução. Todo esse processo ocorreu em agitação à 500 rpm e a temperatura ambiente ou a 70 °C, e em até 30 minutos, a cor do sistema estabilizou. As amostras foram armazenadas em frascos flaconetes à temperatura ambiente e apresentaram um bom “tempo de prateleira”, permanecendo estáveis após 04 meses.

Tabela 1 – Resumo dos parâmetros da metodologia C.

<b>Metodologia C</b>					
<b>Temperatura</b>	<b>Duração da Síntese (min)</b>	<b>Forma</b>	<b>Quantidade de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (µL)</b>	<b>Cor</b>	<b>Estabilizante</b>
Ambiente (TA)	30	Esférico	0	Amarelo	PVP
					PVA
					AA
		Prismático	60	Azul	PVP
					PVA
					AA
Aquecimento 70°C (A)	3	Esférico	0	Amarelo	PVP
					PVA
					AA
		Prismático	60	Azul	PVP
					PVA
					AA

Fonte: O autor (2022).

### 3.3 Codificação das Amostras

As nanopartículas de prata foram codificadas objetivando facilitar sua localização e permitir a identificação dos sistemas e seus parâmetros principais. Os códigos são formados pela seguinte estrutura: Metodologia - AgNP - Temperatura da Síntese – Estabilizante - Forma. Por exemplo, tem-se que o código A-AgNP-TA-PVP-E se trata de uma amostra sintetizada utilizando a metodologia A de nanopartícula de prata a temperatura ambiente, utilizando o estabilizando PVP e no formato esférico (E). Já o

código B-AgNP-A-PVA-P trata-se de uma amostra sintetizada utilizando a metodologia B de nanopartícula de prata com aquecimento usando o estabilizante PVA e no formato prismático (P).

### **3.4 Caracterização das Nanopartículas de Prata**

#### *3.4.1 Espectroscopia UV-Visível (UV-Vis)*

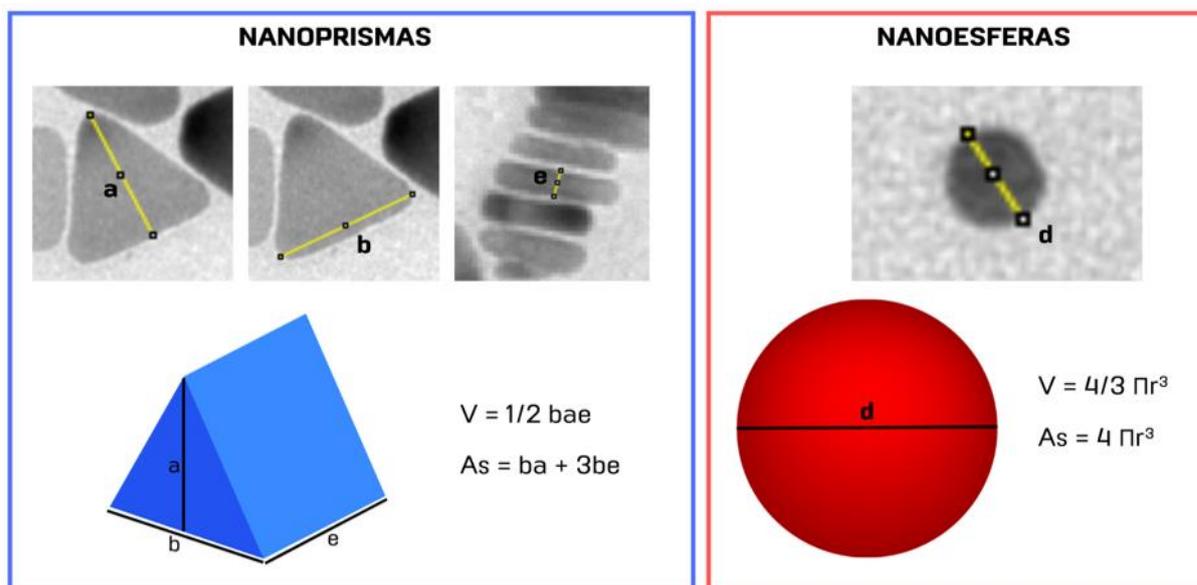
As nanopartículas de prata foram caracterizadas utilizando espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível, compreendendo uma faixa entre 250-800 nm, através do espectrofotômetro modelo Evolution 600s (Thermo Scientific®).

#### *3.4.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)*

A morfologia das AgNPs foi determinada a partir da microscopia eletrônica de transmissão (MET). Para obter as micrografias foi operado o microscópio eletrônico de transmissão FEI Tecnai G2 Spirit Biotwin com resolução de 0,34 nm e sob tensão de 20kV a 120kV. O microscópio foi equipado com câmeras CCD MegaView Olympus 2K e Eagle 4K, bem como software para captura de imagens Tecnai Imaging & Analysis (TIA) da FEI. Habilitado para análise da ultra-estrutura de amostras em 2D. A amostra foi preparada gotejando a suspensão coloidal de prata uma grade de cobre Mesh com filme de carbono.

Para determinar o tamanho das nanopartículas, foi utilizado o software de processamento de imagem conhecido como ImageJ, de domínio público e gratuito. Por meio desse programa, foram obtidas as dimensões dos nanoprismas e o diâmetro das nanoesferas, conforme Figura 12. Esses dados, retirados a partir de 494 nanoesferas e 58 nanoprismas, em média, para cada amostra, foram utilizados para calcular o volume e a área superficial das nanopartículas. Não foi possível caracterizar as AgNPs com AA por MET, por esse motivo, suas dimensões foram determinadas a partir da média das respectivas dimensões das outras nanopartículas.

Figura 12 – Ilustração da dimensão das medidas retiradas do MET para o cálculo da área superficial e do volume.



Fonte: O autor (2022).

### 3.4.3 Potencial Zeta e Espalhamento Dinâmico de Luz

As AgNPs foram caracterizadas através do potencial zeta da superfície e por espalhamento dinâmico de luz (DLS, do inglês: dynamic light scattering) por meio do equipamento Zetasizer Nano ZS90 (Malvern Analítica). A preparação das amostras para realizar as análises, consistiu na centrifugação à 3000 rpm durante 3 min numa microcentrífuga (MiniSpin®, fabricante: Eppendorf) para separar e concentrar as nanopartículas do meio. Logo em seguida, as nanopartículas foram redispersas em água ultra pura na proporção de 1:5 e levadas para análise do potencial zeta e DLS.

### 3.4.4 Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP - OES)

A quantidade de prata presente nas nanopartículas foi medida por espectrometria de emissão óptica de plasma acoplado indutivamente, ICP-OES (Icap 6300, Thermo Scientific). Para isso, inicialmente as AgNPs foram purificadas por centrifugação a 3000 rpm por 3 minutos usando um tubo de ultracentrifugação com membrana de 10 kDa MWCO (Vivaspin®, GE Healthcare). Posteriormente, digeriu-se as alíquotas dos sistemas em ácido nítrico (65%, FMaia), de modo que a solução

final apresentasse uma concentração inferior a 5% do ácido. O volume restante foi completado com água ultrapura, totalizando 10 mL.

A concentração das NPs foi calculada em 7 etapas (RAJAMANIKANDAN; SHANMUGARAJ; ILANCHELIAN, 2017). Na primeira etapa, foi calculada a concentração de prata ( $C_{Ag}$ ) presente nas AgNPs, a partir dos dados do ICP, conforme equação 1 abaixo:

$$C_{Ag} = \frac{V_a * C_{ICP}}{V_{sa}} \quad (1)$$

Onde  $V_a$  é o volume da amostra utilizada para fazer o ICP,  $C_{ICP}$  é a concentração de prata obtida pelo ICP e  $V_{sa}$  é o volume de síntese utilizado para preparar a amostra para o ICP. Na segunda etapa, é calculada a massa de prata ( $m_{Ag}$ ) da síntese usando a equação 2:

$$m_{Ag} = C_{Ag} * V_T \quad (2)$$

Onde  $C_{Ag}$  é a concentração de prata na síntese e  $V_T$  é o volume total da síntese. Na terceira etapa, é calculado o número de mols de prata ( $n_{Ag}$ ), a partir da equação 3:

$$n_{Ag} = \frac{m_{Ag}}{PM_{Ag}} \quad (3)$$

Onde  $m_{Ag}$  é massa de prata na síntese e  $PM_{Ag}$  é o peso molar da prata. Na etapa quatro, é calculado o volume das nanopartículas ( $V_{NP}$ ), utilizando as fórmulas descritas na Figura 11, para as nanoesferas e nanoprismas. Na etapa cinco, é calculada a massa de uma nanopartícula ( $m_{NP}$ ) a partir da densidade, conforme equação 4:

$$m_{NP} = D_{Ag} * V_{NP} \quad (4)$$

Onde  $D_{Ag}$  é a densidade da prata e  $V_{NP}$  é o volume da NP. Na sexta etapa, é calculado o número de nanopartículas ( $n^{\circ}_{NP}$ ), conforme equação 5:

$$n^{\circ}_{NP} = \frac{m_{Ag}}{m_{NP}} \quad (5)$$

Onde  $m_{Ag}$  é a massa de prata e  $m_{NP}$  é a massa de uma nanopartícula. Na sétima e última etapa, a concentração ( $C$ ) é calculada de acordo com equação 6:

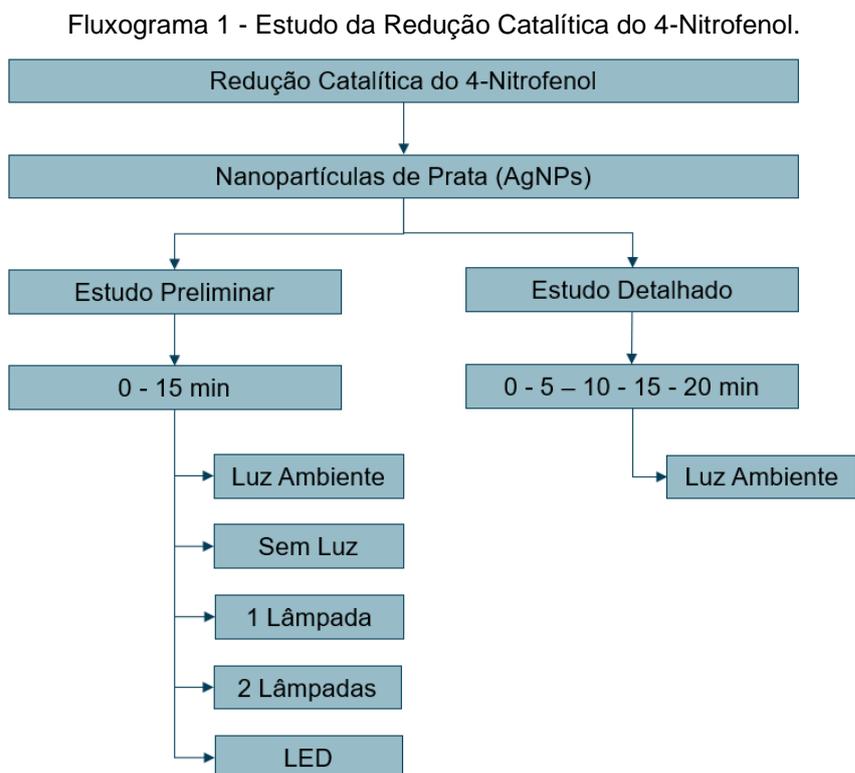
$$C = \frac{n^{\circ}_{NP}}{V_T} \quad (6)$$

Onde  $C$  é a concentração das AgNPs em NP/L e  $V_T$  é o volume total da síntese. Para obter a concentração em mol/L basta dividir o valor encontrado na etapa anterior por  $6,023 \times 10^{23}$ .

### 3.5 Redução Catalítica do 4-Nitrofenol

Para realizar o estudo da redução catalítica do 4-nitrofenol através de nanocatalisadores de prata e excesso de  $\text{NaBH}_4$ , foram planejados dois tipos de estudos, nomeados como estudo preliminar e estudo detalhado. Definiu-se como estudo preliminar, o monitoramento do processo de redução catalítica através dos espectros de absorção nos instantes de 0 e 15 minutos. O estudo detalhado foi estabelecido como o monitoramento do processo de redução catalítica através dos espectros de absorção a cada 5 minutos, iniciando no instante 0 e terminando após 20 minutos.

O fluxograma 1 descreve os sistemas considerados neste trabalho para a redução do 4-nitrofenol em 4-aminofenol, tanto no estudo preliminar quanto no estudo detalhado.



Fonte: O autor (2022).

### 3.5.1 Estudo Preliminar da Redução Catalítica do 4-Nitrofenol

Para realizar o estudo preliminar da redução catalítica do 4-nitrofenol em 4-aminofenol, através de nanocatalisadores de prata e excesso de  $\text{NaBH}_4$ , foram cumpridas algumas etapas. Na primeira, foi adicionado em uma cubeta de quartzo 2 mL de água ultra pura, 0,1 mL de 4-nitrofenol (5 mM) e 1,0 mL de  $\text{NaBH}_4$  (200 mM) e medido a absorção UV-Vis, para definir a linha de base e comprovar que apenas o  $\text{NaBH}_4$  não é capaz de reduzir o 4-nitrofenol.

Na segunda etapa, foi adicionado em um frasco flaconete, sob agitação, uma solução com água ultra pura,  $\text{NaBH}_4$ , 4-nitrofenol e AgNPs, conforme volumes descritos na Tabela 2:

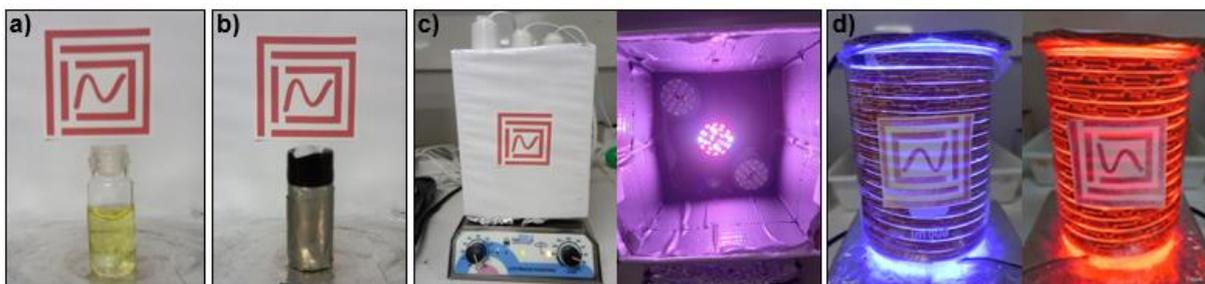
Tabela 2 – Volume dos componentes utilizados para redução do 4-NF.

<b>AgNPs (<math>\mu\text{L}</math>)</b>	<b><math>\text{H}_2\text{O}</math> (mL)</b>	<b>4-Nitrofenol (mL) (5 mM)</b>	<b><math>\text{NaBH}_4</math> (mL) (200 mM)</b>
0,125	1,875	0,1	1,0
0,250	1,750	0,1	1,0
0,500	1,500	0,1	1,0

Fonte: O autor (2022).

A solução foi colocada, imediatamente após a adição das AgNPs, nas condições de catálise previamente definidas a) luz ambiente (Figura 13a), b) sem luz (Figura 13b), c) 1 e 2 lâmpadas de espectro solar total (28 w, com LEDs: 15 vermelho + 7 azul + 2 branco + 2 quente + 1 IV + 1 UV, Figura 13c) e d) LEDs azul e vermelho (Figura 13d). O sistema de fotocatalise utilizando o LED azul foi aplicado às nanoesferas, devido seu comprimento de onda estar na região próxima ao da absorção da nanopartícula, entre 380 e 500 nm. Já o LED vermelho foi aplicado para avaliar a atividade fotocatalítica dos nanoprismas, já que os mesmos exibem comprimentos de onda de absorção na região próxima a 750 nm. Os espectros de absorção foram monitorados após 15 minutos, na faixa de 250-600 nm à temperatura ambiente.

Figura 13 – Sistemas para a Redução Catalítica do 4-Nitrofenol.



Fonte: O autor (2022).

### 3.5.2 Estudo Detalhado da Redução Catalítica do 4-Nitrofenol

Para o estudo detalhado da redução catalítica do 4-nitrofenol em 4-aminofenol, através de nanocatalisadores de prata e excesso de  $\text{NaBH}_4$ , foi selecionado apenas o sistema de catálise a luz ambiente, por limitação de tempo.

Na primeira, foi preparado uma solução com 10 mL de água ultra pura, 0,5 mL de 4-nitrofenol (5 mM) e 5,0 mL de  $\text{NaBH}_4$  (200 mM) e medido a absorção UV-Vis, para definir a linha de base e comprovar que apenas o  $\text{NaBH}_4$  não é capaz de reduzir o 4-nitrofenol.

Na segunda etapa, foi adicionado em um frasco flaconete, sob agitação, uma solução com água ultra pura,  $\text{NaBH}_4$  (200 mM), 4-nitrofenol (5 mM) e AgNPs na mesma proporção do estudo preliminar, entretanto com um volume superior (tabela 3), para que a cada 5 minutos uma alíquota possa ser retirada para monitorar a absorção com a menor interferência possível no sistema que está em processo de redução.

Tabela 3 – Volume dos componentes utilizados para redução do 4-NF.

<b>AgNPs (<math>\mu\text{L}</math>)</b>	<b><math>\text{H}_2\text{O}</math> (mL)</b>	<b>4-Nitrofenol (mL) (5 mM)</b>	<b><math>\text{NaBH}_4</math> (mL) (200 mM)</b>
0,625	9,375	0,5	5,0
1,250	8,750	0,5	5,0
2,500	7,500	0,5	5,0

Fonte: O autor (2022).

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Preparação e Caracterização das Nanopartículas

A síntese das AgNPs foi realizada a partir da metodologia de redução química. Nesse método, é utilizado um precursor de prata ( $\text{AgNO}_3$ ) e um agente redutor ( $\text{NaBH}_4$ ) para reduzir os íons de  $\text{Ag}^+$  em  $\text{Ag}^0$ . Após a nucleação das AgNPs, é aplicado um surfactante para estabilizar a carga superficial, evitando a agregação das AgNPs.

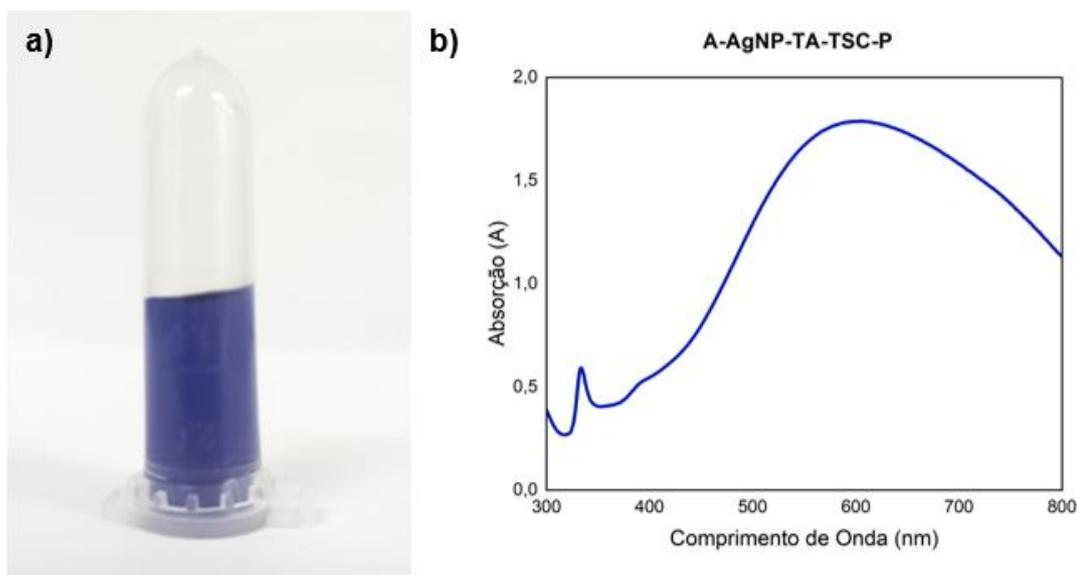
As nanoestruturas de prata podem exibir diferentes morfologias, a depender das condições de síntese ou reagentes utilizados. O formato dessas AgNPs pode ser previsto ou inferido, inicialmente, através do comprimento de onda associado ao máximo da banda de absorção apresentada pelo material, visto que já é estabelecido na literatura uma banda de absorção característica no UV-Vis em regiões próximas a 400 nm, para nanopartículas esféricas, e no intervalo de 500 - 1000 nm, para nanopartículas prismáticas (HEGDE; SANTHOSH; SINHA, 2019; WIJAYA et al., 2017).

Neste trabalho, foram utilizadas três metodologias sintéticas de AgNPs visando avaliar o método mais adequado em termos de reprodutibilidade da síntese, controle do formato e tamanho, estabilidade coloidal e distribuição de tamanho das nanopartículas.

#### 4.1.1 Metodologia A

Nessa metodologia de síntese, baseada em Frank et al. (2010), objetivando obter o formato prismático, foram sintetizadas nanopartículas com a coloração azul escuro (Figura 14a). O espectro de absorção eletrônica das AgNPs (Figura 14b) apresenta uma banda de absorção em regiões entre 500 - 800 nm, sugerindo uma possível mudança na morfologia das nanopartículas de prata, o que é reforçado pelo aparecimento de um ombro em torno de 300 nm, sugerindo a formação de algumas nanopartículas anisotrópicas (ZHANG et al., 2011). A análise visual sugere estabilidade coloidal das nanopartículas, devido a não ser observado aglomeração das mesmas, o que é reiterado pelo valor de potencial zeta (- 38 mV), descrito na Tabela A1 no apêndice B.

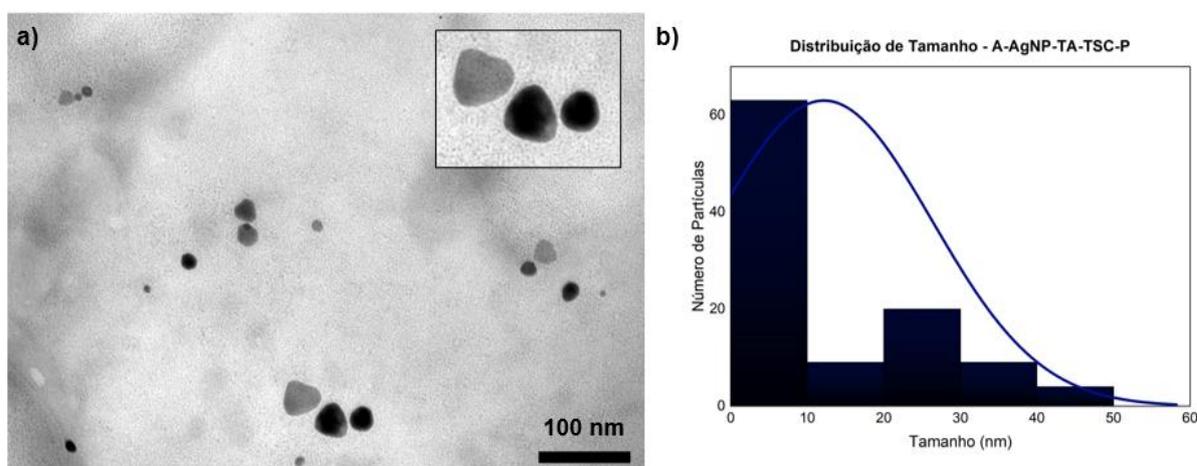
Figura 14 – (a) Imagem e (b) espectro de absorção no UV-Vis da amostra A-AgNP-TA-TSC-P



Fonte: O autor (2022)

Conforme evidenciado pelas imagens do MET (Figura 15a), o resultado obtido da metodologia A foi composto, majoritariamente, por nanopartículas esféricas e por algumas poucas nanopartículas com formato indefinido, com uma estrutura semelhante a um triângulo, mas com bordas arredondados e pontas pouco definidas conforme inserção na Figura 15a. Informações sobre o tamanho das nanopartículas também foram obtidas pelo MET, segundo a distribuição de tamanhos apresentada na Figura 15b, o diâmetro médio das nanopartículas é 12,2 nm.

Figura 15 – (a) Imagem MET e (b) distribuição de tamanho da amostra A-AgNP-TA-TSC-P



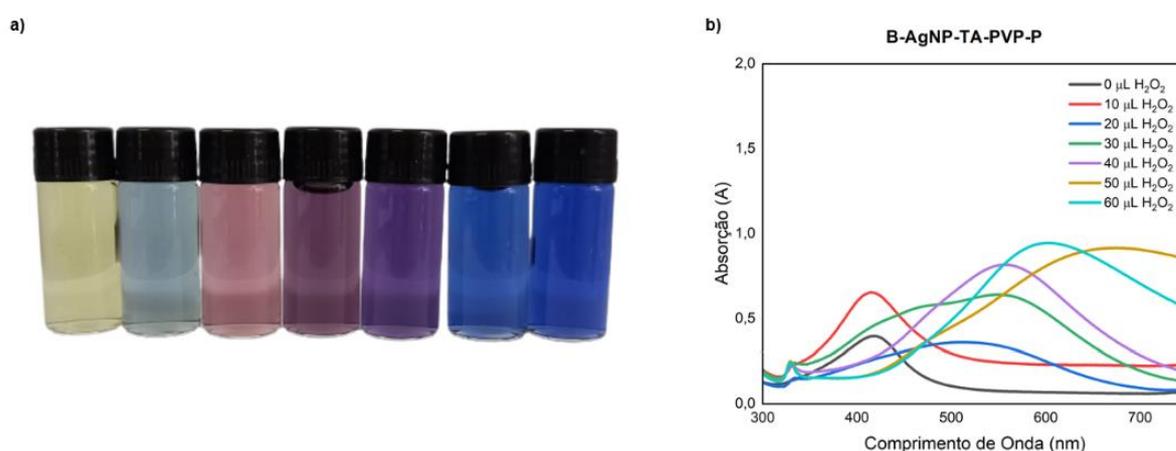
Fonte: O autor (2022)

#### 4.1.2 Metodologia B

Nessa rota sintética, baseada no trabalho de Amirjani, Koochak e Haghshenas (2019), foram preparadas nanopartículas de prata objetivando modificar o formato das NPs de acordo com a adição de  $H_2O_2$ . Inicialmente, foram sintetizadas nanopartículas sem adição do  $H_2O_2$ , resultando na formação de nanoesferas com a cor amarela, como evidenciado pela Figura 16a e pela banda de absorção característica na região de 400 nm visualizada no espectro de absorção das AgNP. Em seguida, ao adicionar o  $H_2O_2$  variando as quantidades em 10  $\mu$ L, 20  $\mu$ L, 30  $\mu$ L, 40  $\mu$ L, 50  $\mu$ L e 60  $\mu$ L, foram obtidas dispersões coloidais com coloração variando desde o amarelo (10  $\mu$ L de  $H_2O_2$ ), passando pelo roxo (20  $\mu$ L de  $H_2O_2$ ) e pelo lilás (40  $\mu$ L de  $H_2O_2$ ) até chegar na coloração azul (50  $\mu$ L e 60  $\mu$ L de  $H_2O_2$ ). Essa mudança na coloração, é acompanhada pelo deslocamento da banda de absorção UV-Vis, conforme Figura 16, o que sugere a formação de nanoestruturas com mais de uma dimensão em nanoescala.

Os espectros de absorção UV-Vis representando as nanopartículas com a adição de 50  $\mu$ L e 60  $\mu$ L de  $H_2O_2$ , apresentaram uma banda de absorção mais deslocadas para a direita, sugerindo a formação de nanoprismas.

Figura 16 – (a) Imagem e (b) espectros de absorção no UV-Vis da amostra B-AgNP-TA-PVP

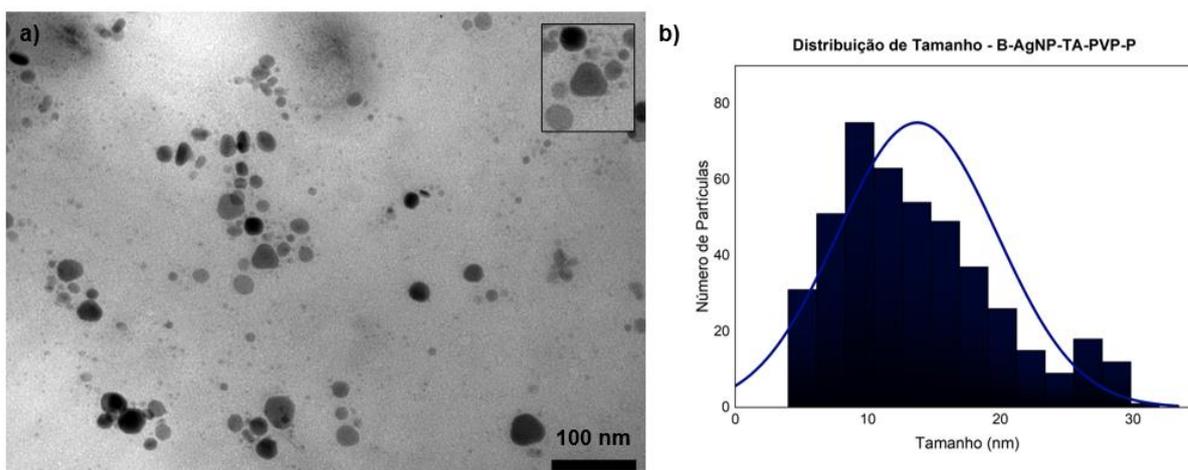


Fonte: O autor (2022)

As imagens de MET (Figura 17a) demonstram que apesar do indicativo de formação de nanoprismas de acordo com os perfis de absorção observados, não houve formação significativa e bem definida dessas nanoestruturas. Também foi avaliado a distribuição de tamanhos das partículas, a partir das imagens obtidas na

microscopia eletrônica de transmissão, segundo as quais, o tamanho médio das AgNPs foi de 13,7 nm. Além disso, as AgNPs apresentam boa estabilidade coloidal, conforme observado nos resultados do potencial zeta (- 30 mV), detalhados na Tabela A1 no apêndice B.

Figura 17 – (a) Imagem MET e (b) distribuição de tamanho da amostra B-AgNP-TA-PVP-P



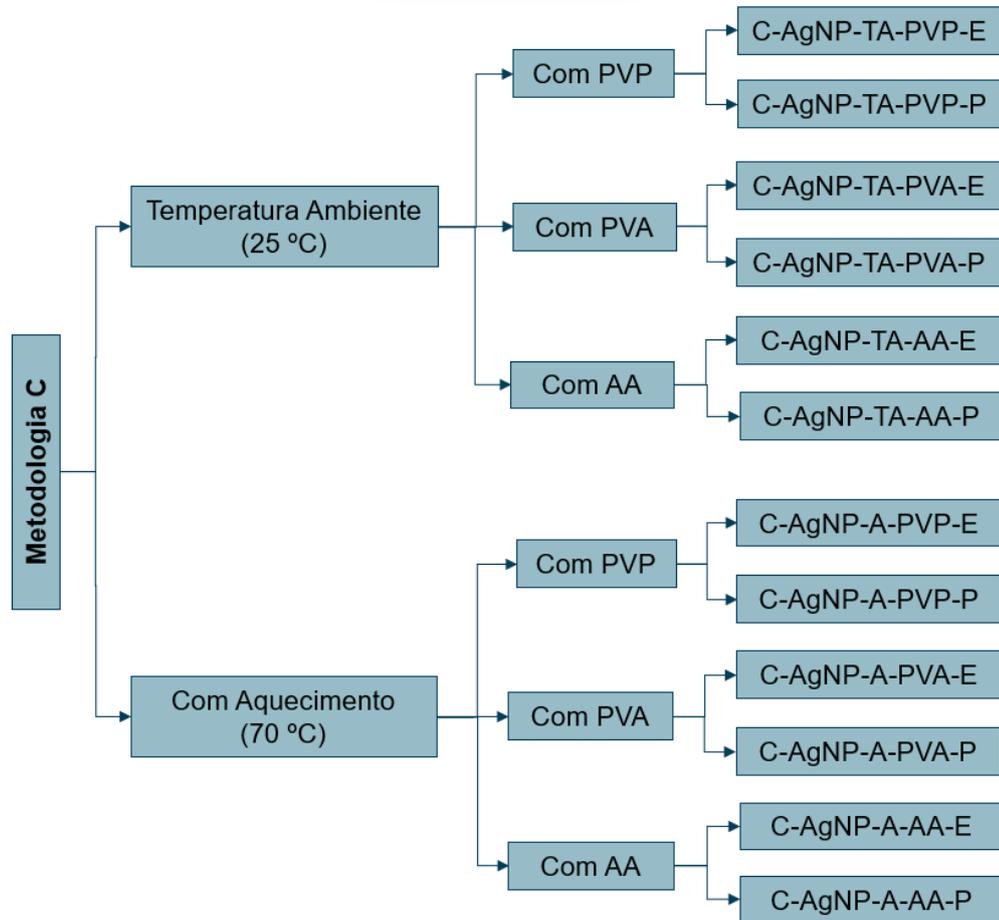
Fonte: O autor (2022)

#### 4.1.3 Metodologia C

A outra metodologia utilizada foi baseada na publicação de Zhang et al. (2011), na qual são preparadas AgNPs estabilizadas com PVP à temperatura ambiente, no formato esférico e prismático. Nesta dissertação, foram sintetizadas AgNPs com diferentes estabilizantes e formatos, alterando alguns parâmetros da síntese (fluxograma 2), a fim de alcançar o melhor desempenho sintético dessas estruturas e poder avaliar como essas variações afetam a síntese e as características desse material.

Inicialmente, foram definidas duas condições de síntese, temperatura ambiente (~25 °C) e com aquecimento (70 °C), em seguida, foram utilizados três estabilizantes diferentes, PVP, PVA e AA. Por fim, as AgNPs esféricas e prismáticas foram formadas em dispersões coloidais amarelas e azuis, respectivamente (Figura 18).

Fluxograma 2 - Resumo das sínteses da metodologia C.



Fonte: O autor (2022).

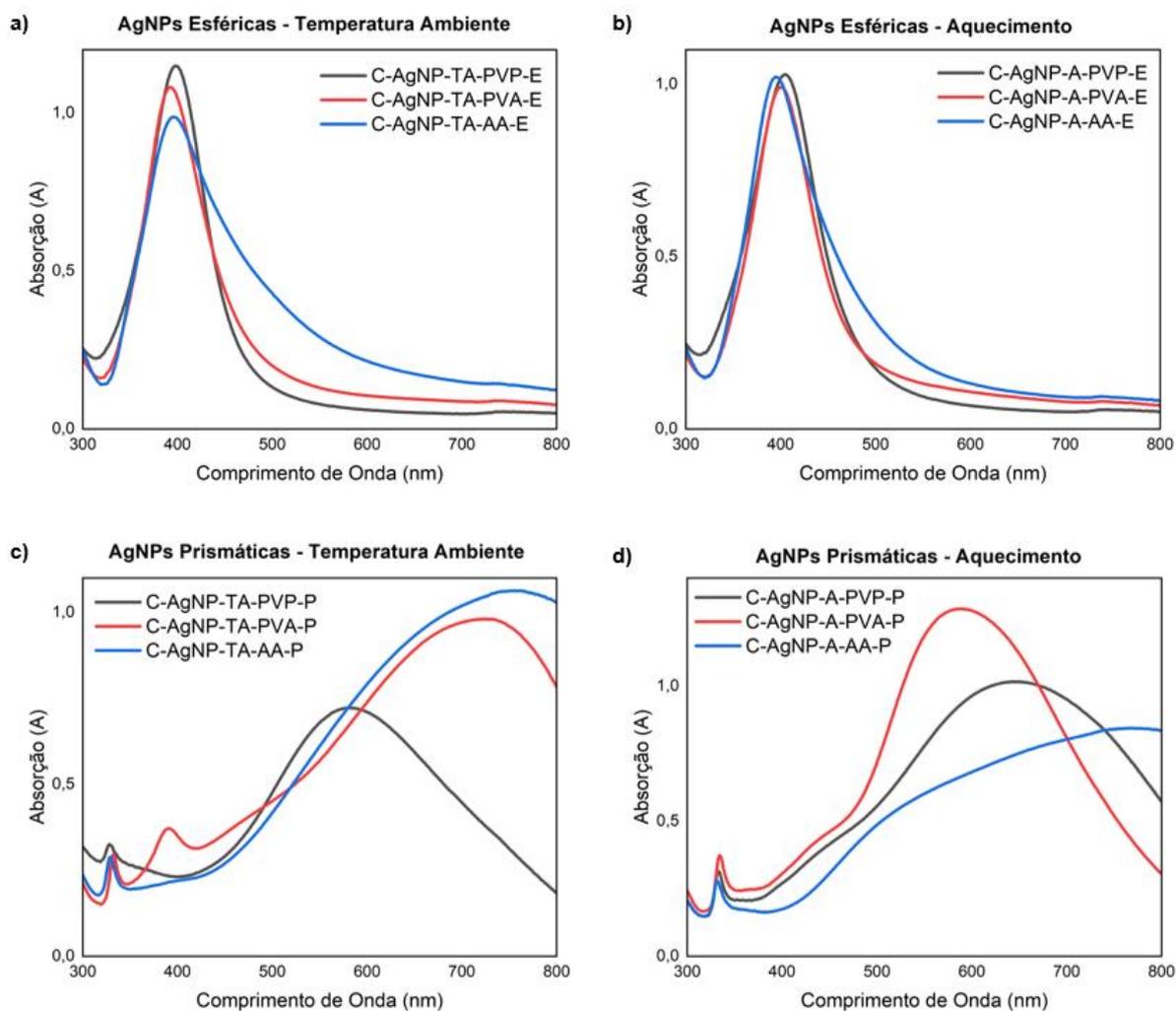
Figura 18 – (a) Imagem das amostras sintetizadas pela metodologia C.



Fonte: O autor (2022)

A síntese ocorreu, em ambas as condições citadas, através da redução de uma solução aquosa de  $\text{AgNO}_3$  com o agente redutor, o  $\text{NaBH}_4$ , na presença do citrato de sódio e dos estabilizantes (PVP, PVA e AA). Nessa etapa, as reações resultaram em dispersões coloidais de coloração amarela com uma banda de plasmon em cerca de 400 nm nos espectros de absorção (Figura 19), sugerindo a formação de nanopartículas esféricas, o que foi confirmado pelas imagens do MET (Figura 20a-d). Para a síntese das nanoesferas não houve diferenças significativas nos espectros de absorção UV-Vis com alteração da temperatura.

Figura 19 - Espectros de absorção no UV-Vis das amostras sintetizadas de acordo com a Metodologia C (a) à temperatura ambiente e (b) com aquecimento.



Fonte: O autor (2022)

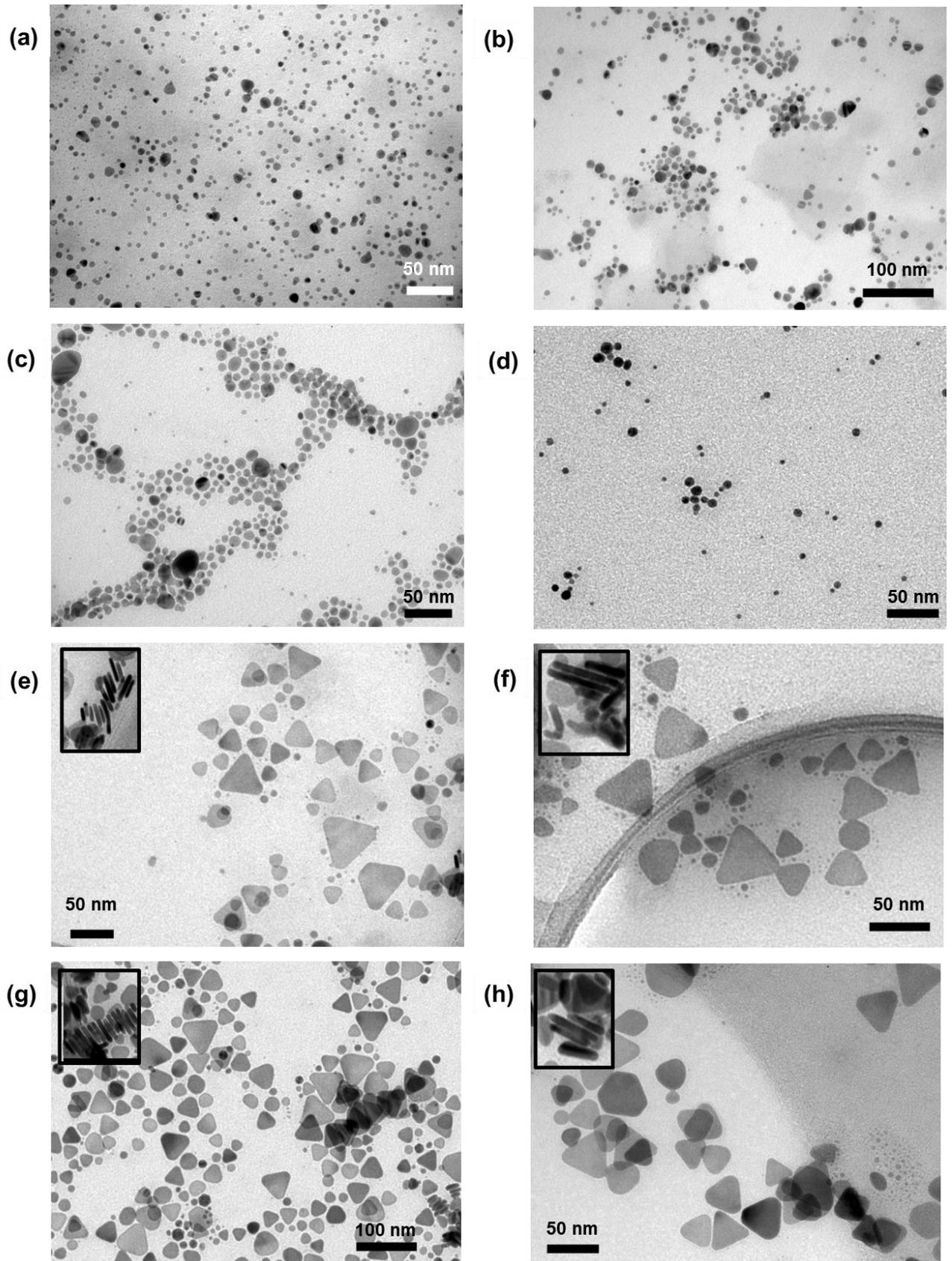
O controle da forma foi realizado utilizando o  $\text{H}_2\text{O}_2$  na solução, sendo que para preparação das nanoesferas não foi adicionado  $\text{H}_2\text{O}_2$ , conforme mencionado anteriormente. Para a formação dos nanoprismas, foi adicionado 60  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  na solução, o que comprovou a atuação do  $\text{H}_2\text{O}_2$  como direcionador de forma, conforme evidenciado pelas imagens do MET (Figura 20e-h).

Para estes sistemas houve diferença na largura das bandas e na posição do pico de absorção das nanopartículas prismáticas preparadas à temperatura ambiente e com aquecimento (Figura 19). As AgNPs com PVP apresentaram um deslocamento para a direita, ao serem preparadas com aquecimento, o que pode estar relacionado ao fato de seu tamanho ter aumentado (Tabela 4). O inverso aconteceu para as AgNPs com PVA, no qual, houve uma diminuição do tamanho desses nanomateriais e um deslocamento da curva de absorção para a esquerda. Não foram observadas mudanças representativas na banda de absorção para as AgNPs com AA. No entanto, é possível notar um leve estreitamento da banda próximo a 600 nm, o que pode estar relacionado à cinética de crescimento dessas nanopartículas.

A partir dos resultados é possível inferir que o  $\text{H}_2\text{O}_2$  pode promover a formação de estruturas anisotrópicas, mas esse comportamento não depende unicamente dele, pois é preciso ter uma atuação sinérgica com o citrato de sódio. É de conhecimento que o  $\text{H}_2\text{O}_2$  é um forte agente oxidante e que o citrato é um agente estabilizador que pode contribuir para o direcionamento da forma das nanopartículas de prata. Sua atuação como agente de cobertura, permite ao citrato se prender, de forma seletiva, às facetas  $\{111\}$  e, conseqüentemente, bloquear o crescimento ao longo dessa direção, o que permitirá um amplo crescimento na direção lateral (Hosoya, Y., Urabe, S., 1998).

Os resultados obtidos estão de acordo com o relatado na literatura e reforçam o mecanismo proposto por Zhang Q., Li N., Goebel J. et al. (2011), segundo o qual, a adição de  $\text{NaBH}_4$  reduz parcialmente os íons de prata, que são estabilizados pelos íons de citrato e borohidreto, temporariamente. Ao mesmo tempo, o crescimento extensivo das nanopartículas é inibido pelo ataque oxidativo do  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Há um equilíbrio dinâmico entre a redução pelo  $\text{NaBH}_4$  e a oxidação pelo  $\text{H}_2\text{O}_2$ , que ocasiona na permanência do material em pequenas nanopartículas. Conforme o  $\text{NaBH}_4$  é consumido ao longo do tempo, a proteção dos íons de borohidreto é enfraquecida, possibilitando a produção de núcleos de prata com várias estruturas, incluindo, com defeitos que favorecem o crescimento das nanopartículas de forma planar.

Figura 20 – Imagens MET (a) C-AgNP-TA-PVP-E, (b) C-AgNP-TA-PVA-E, (c) C-AgNP-A-PVP-E, (d) C-AgNP-A-PVA-E, (e) C-AgNP-TA-PVP-P, (f) C-AgNP-TA-PVA-P, (g) C-AgNP-A-PVP-P e (h) C-AgNP-A-PVA-P.



As imagens de MET das AgNPs forneceram, além de evidências quanto ao formato das nanopartículas, informações relevantes sobre o tamanho e a distribuição de tamanho das partículas. As nanopartículas esféricas apresentaram uma estreita distribuição de tamanho, especialmente as que foram sintetizadas sob aquecimento. Já os nanoprismas, exibiram uma curva de distribuição de tamanhos mais larga, tanto para as sínteses à temperatura ambiente quanto para com aquecimento. Os histogramas com informações sobre distribuição de tamanho, de área superficial e de espessuras estão disponíveis no apêndice A.

Tabela 4 – Dados sobre o tamanho, espessura, área superficial, potencial zeta e pH das amostras de AgNPs obtidas pela Metodologia C.

<b>Amostras</b>	<b>Tamanho MET (nm)</b>	<b>Tamanho DLS (nm)</b>	<b>Espessura Média (nm)</b>	<b>Área Superficial (nm<sup>2</sup>)</b>	<b>PZ (mV)</b>	<b>pH</b>
C-AgNP-TA-PVP-E	13,5	100	-	602,9	-31,2	8,8
C-AgNP-TA-PVA-E	9,1	91,5	-	314,8	-29,9	8,8
C-AgNP-TA-AA-E	11,3	77,1	-	458,8	-33,7	6,2
C-AgNP-TA-PVP-P	24,1	-	4,0	949,8	-33,6	9,3
C-AgNP-TA-PVA-P	31,5	-	2,0	1756,7	-40,2	8,8
C-AgNP-TA-AA-P	27,8	-	3,0	1353,2	-40,1	6,3
C-AgNP-A-PVP-E	8,4	33,0	-	173,5	-34,8	8,7
C-AgNP-A-PVA-E	7,1	70,3	-	171,4	-45,2	9,6
C-AgNP-A-AA-E	7,7	83,7	-	172,5	-32,2	6,9
C-AgNP-A-PVP-P	33,7	-	9,2	2180,3	-42,6	8,4

<b>Amostras</b>	<b>Tamanho MET (nm)</b>	<b>Tamanho DLS (nm)</b>	<b>Espessura Média (nm)</b>	<b>Área Superficial (nm<sup>2</sup>)</b>	<b>PZ (mV)</b>	<b>pH</b>
C-AgNP-A-PVA-P	28,6	-	6,3	1618,5	-41,7	8,9
C-AgNP-A-AA-P	31,2	-	7,7	1899,4	-39,8	6,5

\*Não foi possível caracterizar as AgNPs com AA por MET, por esse motivo, o tamanho e a espessura dessas nanopartículas foram determinados com base na média dos tamanhos obtidos para as AgNPs com PVP e PVA, para cada condição de síntese.

Fonte: O autor (2022)

As AgNPs esféricas apresentaram um diâmetro médio menor em relação as AgNPs prismáticas, especialmente as preparadas com o aquecimento. A Tabela 4 apresenta também o diâmetro hidrodinâmico médio das nanoesferas, determinado pela técnica de espalhamento dinâmico de luz (DLS), segundo o qual, os resultados obtidos são significativamente maiores que os calculados pela microscopia, devido ao fato de o cálculo desse diâmetro hidrodinâmico considerar, além do diâmetro, os contra-íons e as camada de solvatação que estão juntos com a partícula.

As nanopartículas prismáticas exibem um tamanho maior que as esféricas, contudo, o maior valor médio identificado para o tamanho dos nanoprismas, é 36,7 nm, que é considerado relativamente baixo, quando comparado com os valores encontrados na literatura, que geralmente estão acima de 50 nm (DA SILVA et al., 2015; FRANK et al., 2010; TSUJI et al., 2012).

A espessura das AgNPs prismáticas também foi medida, e todas apresentaram valores inferiores a 10 nm. Todas as nanopartículas demonstraram possuir boa estabilidade coloidal, o que pode ser evidenciado pelos valores do potencial zeta, descritos na Tabela A1 no apêndice B, no qual todas as nanopartículas apresentaram valores médios menores que -30 mV.

A concentração das AgNPs foi estimada a partir do MET e do ICP-OES, conforme Tabela 5, essa informação permite avaliar o rendimento da síntese. Utilizando a técnica de ICP-OES, obteve-se valores para a concentração de prata na síntese, o que possibilitou calcular o rendimento da síntese (Tabela 5). De forma geral, as nanopartículas com maior rendimento foram as estabilizadas com AA, PVA e PVP, respectivamente. Não foi observada relação do rendimento da síntese com o formato

do nanomaterial ou a utilização ou não de temperatura. No entanto, devido à formação de AgNPs esféricas menores com o uso de temperatura, a concentração de NPs obtida foi maior quando a reação foi realizada com aquecimento.

Tabela 5 – Concentração de Ag presente na síntese e das AgNPs determinada por MET e ICP-OES, e rendimento da síntese das AgNPs.

<b>Amostra</b>	<b>Concentração de Ag na síntese (mg/L)</b>	<b>Concentração de NPs (<math>\times 10^{-06}</math> mol/L)</b>	<b>Rendimento (%)</b>
C-AgNP-TA-PVP-E	2,58	0,32	24%
C-AgNP-TA-PVA-E	3,60	1,44	34%
C-AgNP-TA-AA-E	7,10	1,49	66%
C-AgNP-TA-PVP-P	2,74	0,37	26%
C-AgNP-TA-PVA-P	2,26	0,10	21%
C-AgNP-TA-AA-P	6,34	0,48	59%
C-AgNP-A-PVP-E	2,47	1,26	23%
C-AgNP-A-PVA-E	3,71	2,36	35%
C-AgNP-A-AA-E	5,80	3,30	54%
C-AgNP-A-PVP-P	3,11	0,092	29%
C-AgNP-A-PVA-P	6,18	0,29	58%
C-AgNP-A-AA-P	5,70	0,21	53%

Fonte: O autor (2022)

## 4.2 Estudo Catalítico Preliminar

O estudo catalítico preliminar foi realizado objetivando avaliar a atividade catalítica das AgNPs na redução do 4-nitrofenol em 4-aminofenol nos diferentes sistemas: a luz ambiente, no escuro, utilizando 1 e 2 lâmpadas de espectro solar total, e usando LEDs, o azul para as nanoesferas e o vermelho para os nanoprismas.

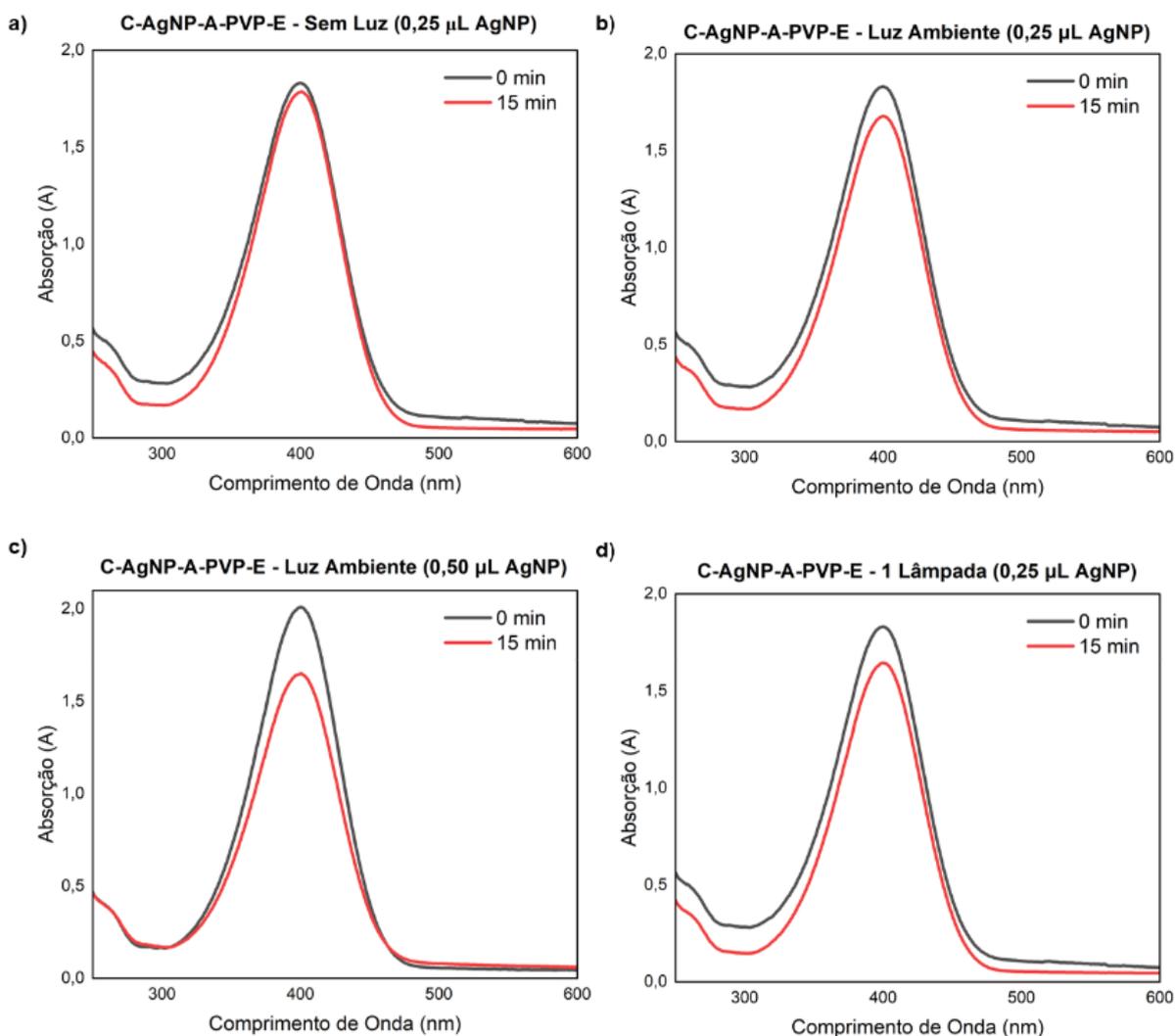
A escolha para realização de um estudo preliminar, analisando a redução catalítica nos sistemas no intervalo de 0 e 15 min, visou reduzir o tempo de análise e minimizar a influência do laser do espectrofotômetro UV-Vis na fotocatalise. Para esses testes, foram selecionadas as nanopartículas de prata preparadas com aquecimento, devido às mesmas terem apresentado melhores resultados, em termos de reprodutibilidade, distribuição de tamanho e forma.

### 4.2.1 C-AgNP-A-PVP

As AgNPs esféricas estabilizadas com PVP (C-AgNP-A-PVP-E) exibiram uma tímida redução do 4-NF, para todos os sistemas analisados no intervalo de 0 e 15 minutos e para o volume de 0,25  $\mu\text{L}$  de AgNPs. É evidente a influência da luz no processo catalítico, ao comparar a diminuição da intensidade do espectro de absorção do sistema sem luz (Figura 21a) e com luz, tanto para a luz ambiente (Figura 21b), quanto para as lâmpadas e o LED azul. O modesto desempenho dessas nanopartículas no processo redutivo do 4-NF pode estar relacionado à quantidade de prata presente na NP, visto que o rendimento dessa amostra foi de 23%, conforme mostrado na Tabela 6.

Ao aumentar o volume de nanopartículas para 0,50  $\mu\text{L}$  (Figura 21c) pôde-se perceber uma redução mais significativa do 4-NF, o que comprova a influência da quantidade de nanocatalisadores no processo.

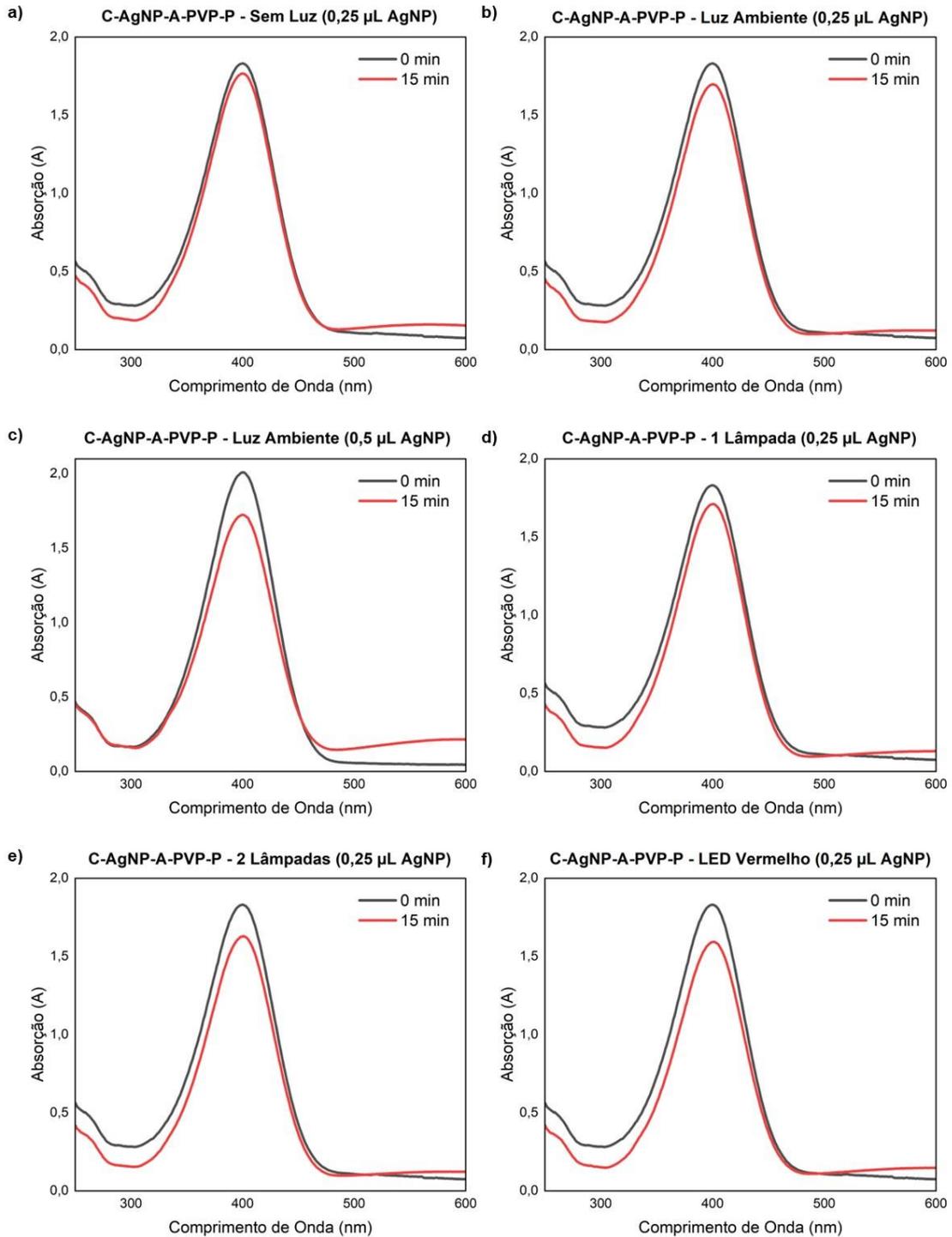
Figura 21 – Espectros de Absorção UV-Vis da redução do 4-NF com a amostra C-AgNP-A-PVP-E a) sem luz, b) com luz ambiente (0,25  $\mu\text{L}$  de AgNPs), c) com luz ambiente (0,50  $\mu\text{L}$  de AgNPs) e d) com 1 Lâmpada (0,25  $\mu\text{L}$  de AgNPs).



Fonte: O autor (2022)

Esse comportamento também foi identificado para as nanopartículas prismáticas estabilizadas com PVP (C-AgNP-A-PVP-P), no qual observou-se redução pequena para todos os sistemas no intervalo estudado. Ao utilizar 0,25  $\mu\text{L}$  de AgNPs, a redução do 4-NF sem luz foi quase imperceptível. Ao submeter o experimento a luz ambiente e a 1 lâmpada de espectro solar total, foi possível visualizar um pequeno aumento na redução fotocatalítica, que ficou mais evidente ao aplicar 2 lâmpadas de espectro solar total e o LED vermelho. Ao aumentar a quantidade de AgNPs para 0,5  $\mu\text{L}$ , houve uma mudança no espectro de absorção, indicando um aumento da redução do 4-NF. Os espectros de redução das amostras C-AgNP-A-PVP-P estão demonstrados na Figura 22.

Figura 22 – Espectros de Absorção UV-Vis da redução do 4-NF com a amostra C-AgNP-A-PVP-P a) sem luz, b) com luz ambiente (0,25  $\mu$ L de AgNPs), c) com luz ambiente (0,50  $\mu$ L de AgNPs), d) com 1 lâmpada, e) com 2 lâmpadas e f) com LED Vermelho.

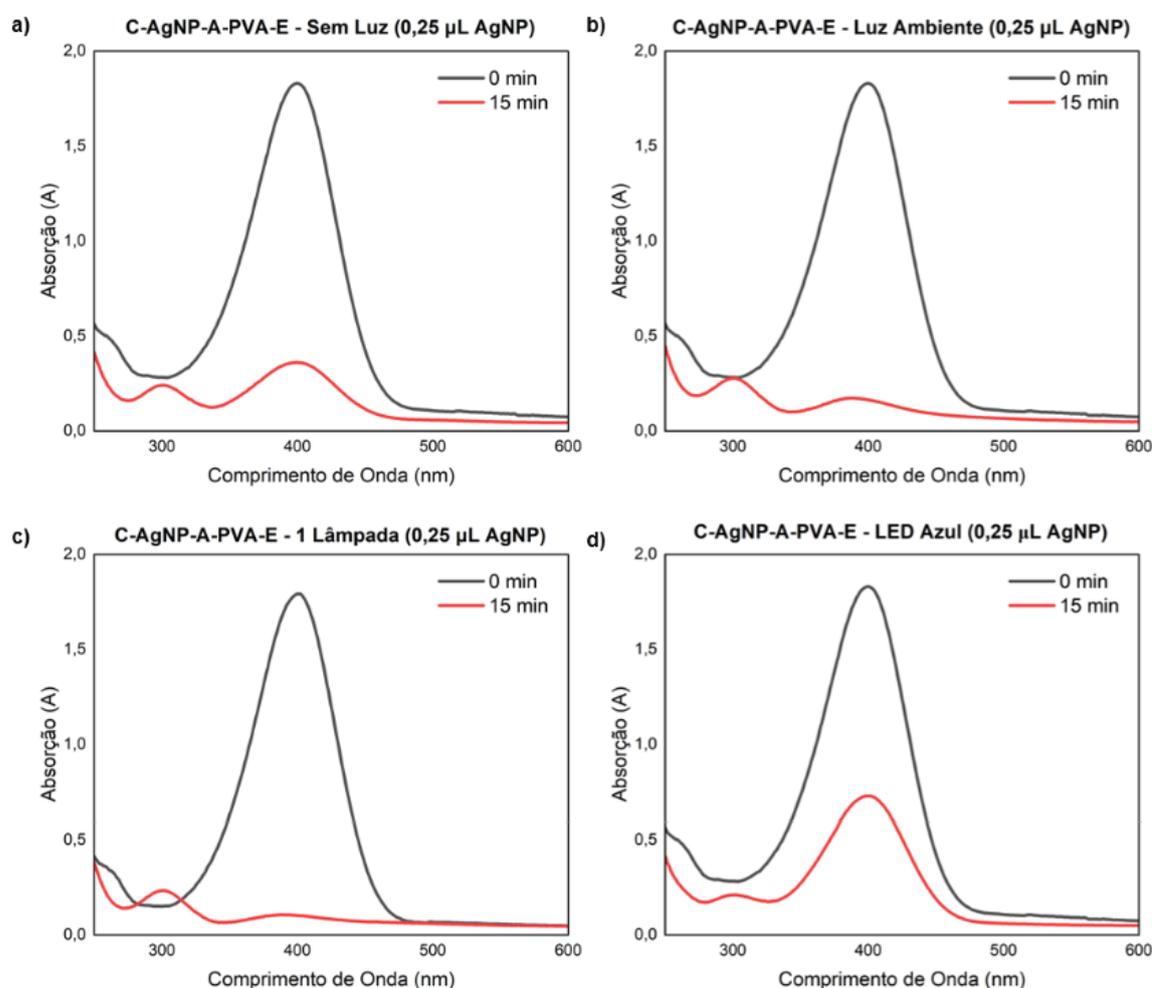


Fonte: O autor (2022)

#### 4.2.2 C-AgNP-A-PVA

As nanoestruturas esféricas preparadas com PVA apresentam ótima atividade catalítica para todos os sistemas estudados, conforme Figura 23. Ao utilizar 0,25  $\mu\text{L}$  de AgNPs, foi possível observar uma redução significativa da amostra sem exposição à luz, e uma redução quase completa para as amostras irradiadas sob a luz ambiente e sob 1 e 2 lâmpadas de espectro solar total. Além disso, pode-se observar uma redução menos acentuada para o LED azul.

Figura 23 – Espectros de Absorção UV-Vis da redução do 4-NF com a amostra C-AgNP-A-PVA-E a) sem luz, b) com luz ambiente (0,25  $\mu\text{L}$  de AgNPs), c) com 1 lâmpada e d) com LED Azul.

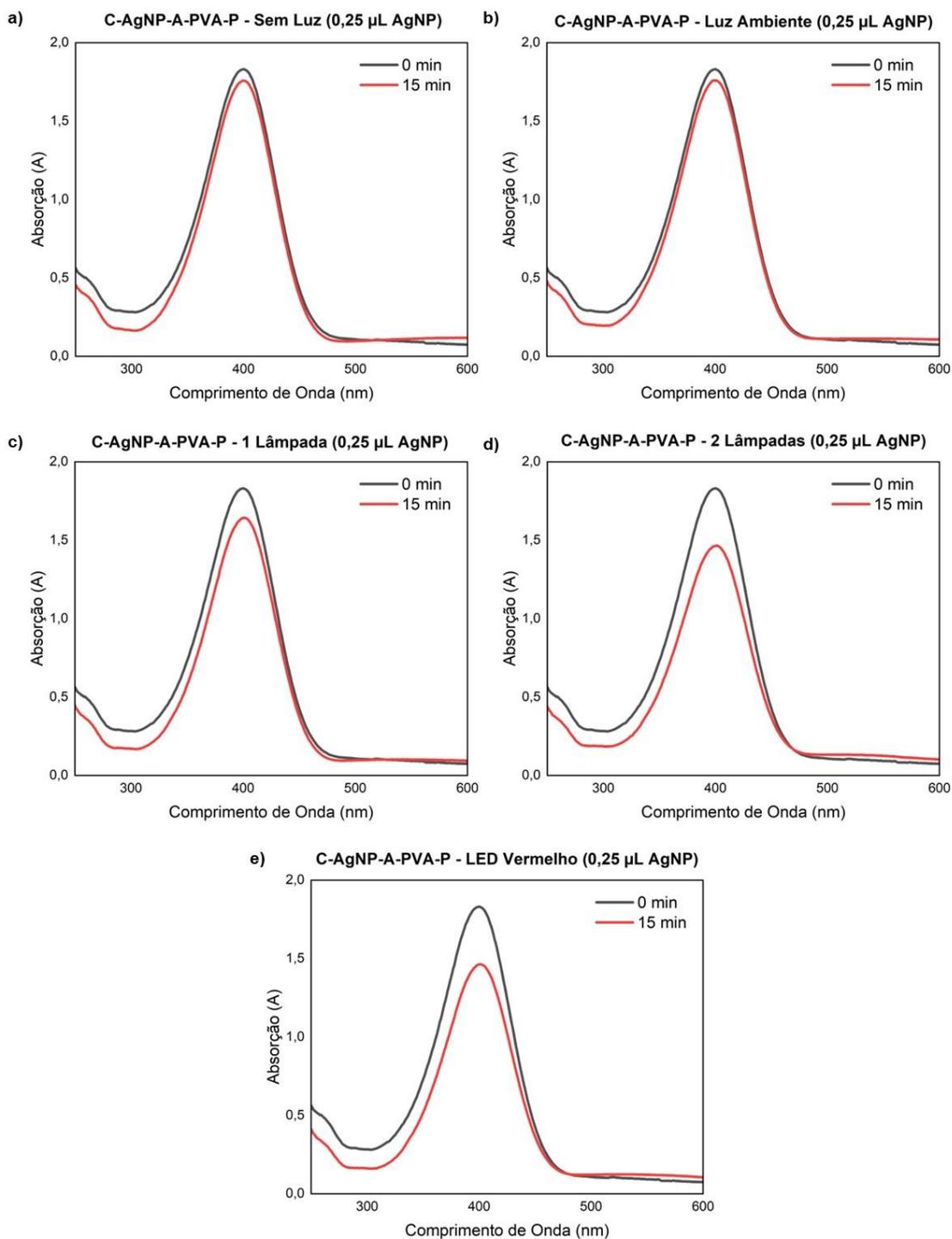


Fonte: O autor (2022)

As amostras prismáticas estabilizadas com PVA apresentaram atividade catalítica diferente das suas contra partes esféricas, exibindo redução quase imperceptível para as amostras não expostas à luz e redução mínima para as amostras à luz ambiente. Conforme a amostra foi irradiada por 1 e 2 lâmpadas de

espectro solar total, respectivamente, essa redução aumentou (Figura 24). O LED vermelho também obteve uma redução do 4-NF relevante, no intervalo de tempo estudado.

Figura 24— Espectros de Absorção UV-Vis da redução do 4-NF com a amostra C-AgNP-A-PVA-P a) sem luz, b) com luz ambiente, c) com 1 lâmpadas, d) com 2 lâmpadas e e) com LED Vermelho.

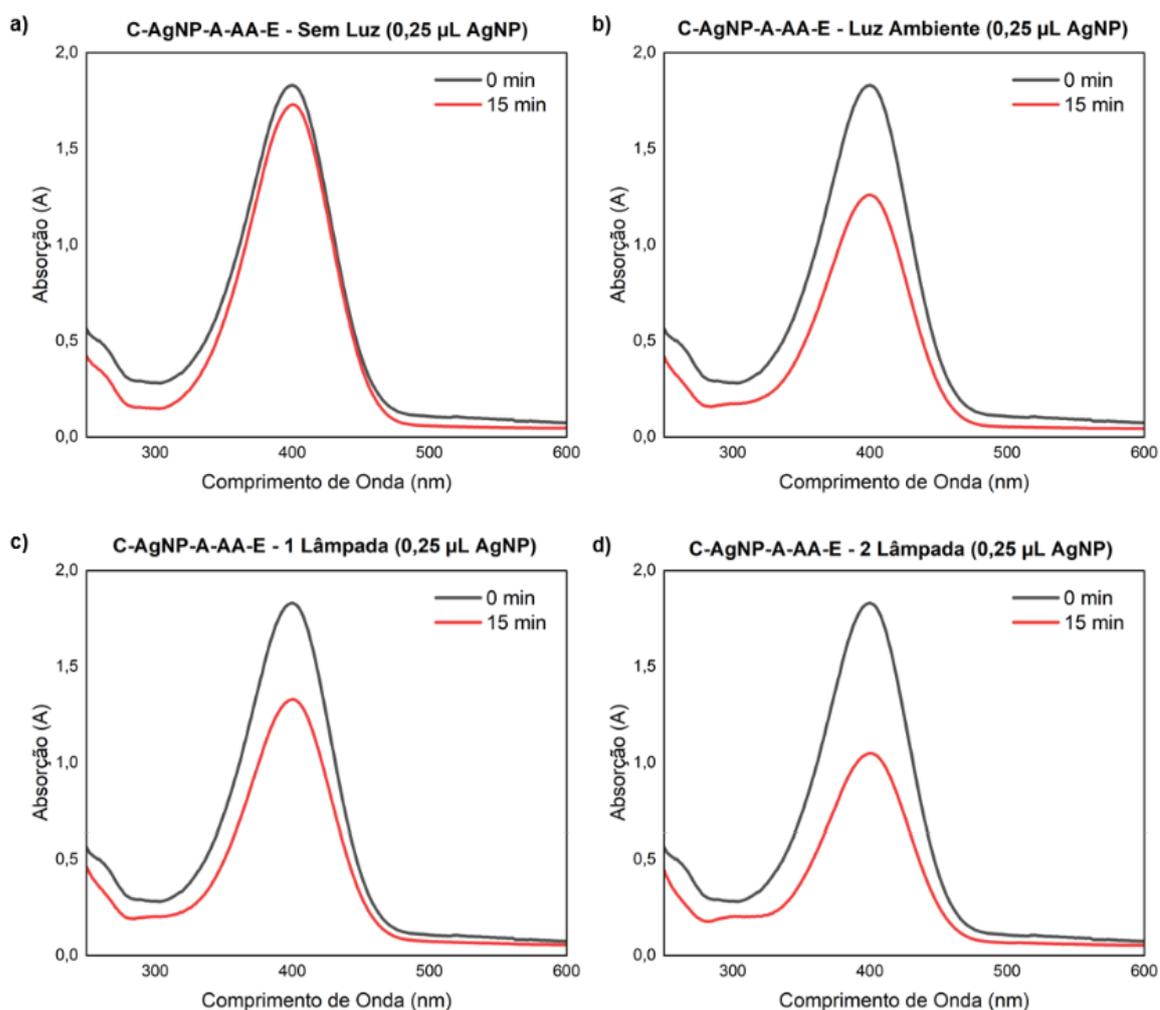


Fonte: O autor (2022)

### 4.2.3 C-AgNP-A-AA

As nanoesferas estabilizadas com AA demonstraram um desempenho catalítico frente aos sistemas estudados. Nesse experimento, ficou evidente a influência da luz na redução do 4-NF a partir de nanocatalisadores esféricos preparados com ácido ascórbico, visto que, praticamente não houve degradação quando submetido ao sistema sem luz, e ao irradiar a amostra com luz, iniciou um deslocamento vertical decrescente da intensidade da curva de absorção, tanto para a luz ambiente quando para 1 lâmpada de espectro solar total, essa redução se tornou mais acentuada ao utilizar 2 lâmpadas. A irradiação da amostra no LED azul também ocasionou na redução do 4-NF. Resultados apresentados na Figura 25, abaixo.

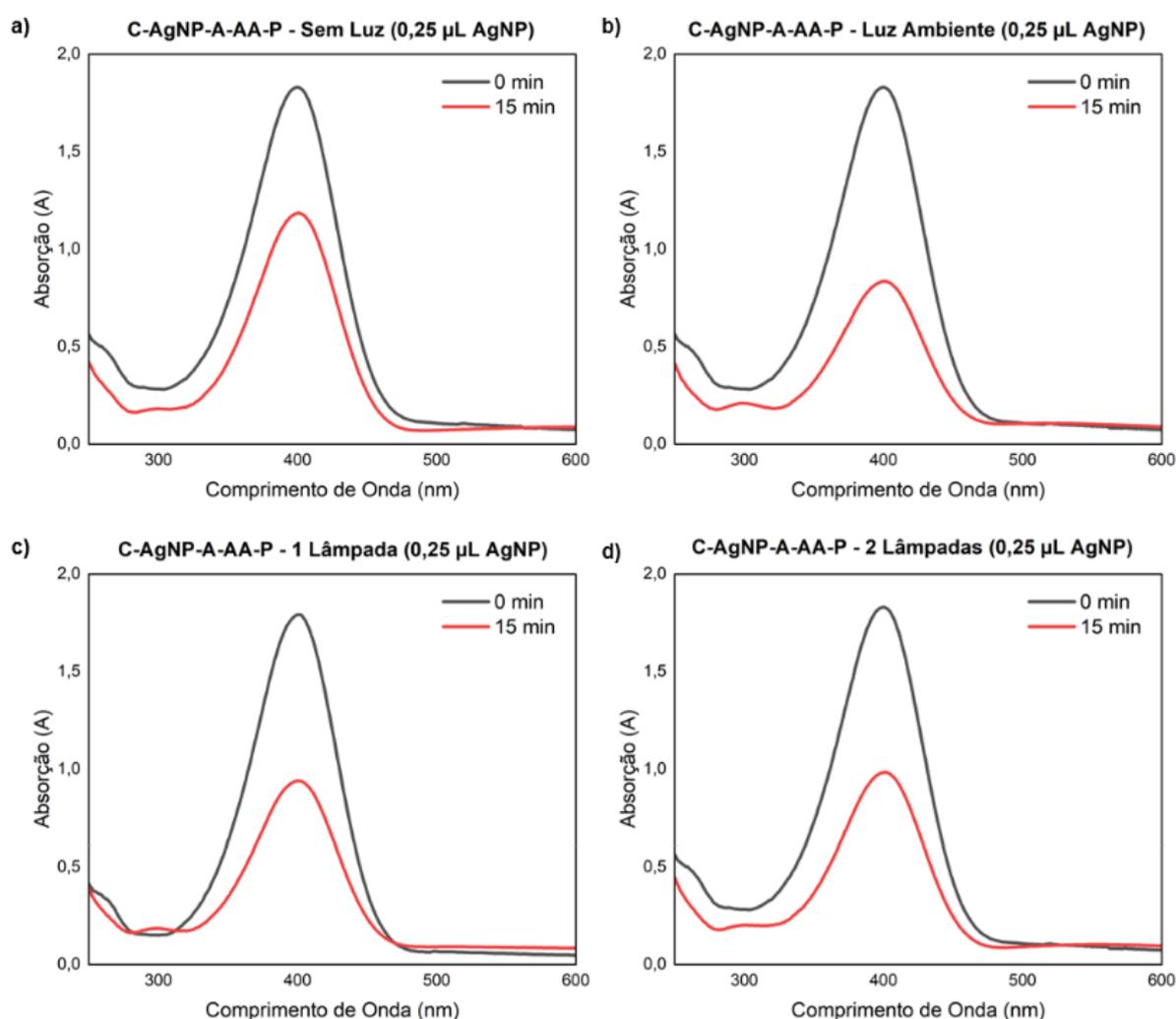
Figura 25 – Espectros de Absorção UV-Vis da redução do 4-NF com a amostra C-AgNP-A-AA-E a) sem luz, b) com luz ambiente, c) com 1 lâmpada e d) com 2 lâmpadas.



Fonte: O autor (2022)

As AgNPs prismáticas preparadas com AA, demonstraram um poder catalítico maior quando comparados às esféricas (Figura 26), tendo exibido uma redução significativa para as amostras sem exposição à luz. Essa curva de redução do 4-NF ficou acentuada para as amostras submetidas à luz ambiente, assim como, para 1 e 2 lâmpadas do espectro solar total. O LED azul também obteve resultados promissores na redução do 4-NF para essa nanopartícula analisada.

Figura 26 – Espectros de Absorção UV-Vis da redução do 4-NF com a amostra C-AgNP-A-AA-P a) sem luz, b) com luz ambiente, c) 1 lâmpada e d) 2 lâmpadas.



Fonte: O autor (2022)

#### 4.2.4 Comparação entre a atividade catalítica das AgNPs estudadas

A Tabela 6 reúne os dados obtidos na caracterização das nanopartículas de forma resumida, a fim de permitir uma visão ampla e direcionada de cada amostra.

Tabela 6 - Resumo dos dados obtidos na caracterização das AgNPs para cada amostra.

AgNPs	Comp. Onda (nm)	I <sub>Abs</sub>	Rend (%)	A <sub>s/V</sub>	PZ (mV)	pH	C (10 <sup>-6</sup> mol/L)
C-AgNP-A-PVP-E	409	1,02	23	0,37	-34,8	8,78	1,26
C-AgNP-A-PVP-P	655	1,01	29	0,38	-42,6	8,44	0,092
C-AgNP-A-PVA-E	396	0,98	35	0,72	-45,2	9,60	2,36
C-AgNP-A-PVA-P	593	1,28	58	0,44	-41,7	8,96	0,29
C-AgNP-A-AA-E	398	1,01	54	0,49	-32,2	6,95	3,3
C-AgNP-A-AA-P	800	1,16	53	0,41	-39,8	6,52	0,21

Fonte: O autor (2022)

A análise da atividade catalítica das AgNPs foi realizada observando a mudança na intensidade dos espectros de absorção UV-Vis no instante 0 e com 15 minutos (Tabela 7), no qual pode-se avaliar a atuação das nanopartículas esféricas e prismáticas como catalisadores na redução do 4-NF para cada sistema.

Tabela 7 - Porcentagem de redução do 4-NF calculado a partir dos valores da intensidade dos espectros de absorção UV-Vis em 0 e 15 minutos para o volume de 0,25 µL de AgNPs.

AgNPs	Sem Luz	Luz Ambiente	Lâmpadas		LED	
			1	2	Azul	Vermelho
C-AgNP-A-PVP-E	2,6%	8,4%	10,4%	13,7%	8,8%	-
C-AgNP-A-PVP-P	3,7%	7,3%	6,6%	11,0%	-	13,2%
C-AgNP-A-PVA-E	80,3%	91,1%	94,5%	92,9%	60,13%	-
C-AgNP-A-PVA-P	4,0%	4,0%	10,4%	20,3%	-	20,3%
C-AgNP-A-AA-E	5,5%	31,2%	27,4%	42,7%	25,18%	-
C-AgNP-A-AA-P	35,6%	54,4%	48,7%	46,5%	-	46,5%

Fonte: O autor (2022)

O estudo da atividade catalítica das AgNPs na redução do 4-NF, mesmo que de forma preliminar, possibilitou observar altas porcentagens de redução para alguns sistemas estudados, obtendo alguns valores acima de 80% para utilização de apenas 0,25  $\mu$ L de nanopartículas. De forma geral, as nanopartículas esféricas estabilizadas com PVA e as prismáticas preparadas com AA, apresentaram o melhor desempenho catalítico para todos os sistemas estudados.

As nanopartículas esféricas demonstraram uma eficiência catalítica dependendo do estabilizante. As nanoesferas com melhor desempenho foram as estabilizadas com PVA, AA e PVP, respectivamente, como pode ser visto na Tabela 7. Esta diferença pode ser explicada pelo fato que as AgNPs-A-PVA-E apresentam os maiores valores para a relação entre a área superficial e o volume (Tabela 6), seguidas pelas AgNPs-A-AA-E e AgNPs-A-PVP-E, respectivamente. É possível observar também, uma relação inversa entre a atividade catalítica e o tamanho das nanoesferas, dado que, a nanoesfera com maior tamanho (AgNPs-A-PVP-E) apresentou o menor percentual de redução do 4-NF para todos os sistemas, o inverso ocorreu para as nanopartículas menores (AgNPs-A-PVA-E). Além disso, as nanoestruturas esféricas preparadas com PVP, podem ter seu comportamento associado à baixa concentração de prata na síntese e na NP.

No caso das nanopartículas prismáticas, as amostras AA (AgNPs-A-AA-P) apresentaram a melhor atividade catalítica em todos os sistemas para a redução do 4-NF. Esse desempenho foi seguido pela amostra com PVA (AgNPs-A-PVA-P) para quase todos os sistemas, com exceção da redução à luz ambiente. E por fim, o menor percentual de redução foi registrado pelos nanoprismas preparados com PVP para os sistemas sem luz, com 1 e 2 lâmpadas e com o LED Vermelho. Observando os dados (tamanho, área superficial, potencial Zeta e concentração) obtidos para estas AgNPs, não é possível inferir qual o parâmetro mais determinante para a diferença na eficiência catalítica. No entanto, é necessário ainda fazer a caracterização por MET das AgNPs-A-AA-P de forma a verificar as suas dimensões reais, e poder concluir se a eficiência catalítica está novamente relacionada com a razão área superficial/volume.

A partir deste estudo não foi possível concluir se o formato da AgNP é um fator determinante na eficiência catalítica, uma vez que para as AgNPs-A-PVA o melhor resultado foi obtido com as nanoestruturas esféricas, enquanto que para as AgNPs-A-AA os nanoprismas apresentaram melhores resultados. Assim, estes resultados

sugerem que a razão área superficial/volume é um fator mais decisivo que o formato do nanocatalisador.

A luz parece ter uma influência mais significativa na catálise, em relação a proporção da progressão do percentual de redução, para as nanopartículas esféricas estabilizadas com AA, visto que ao partir de um sistema sem luz para um sistema com 2 lâmpadas de espectro solar total, o percentual de redução mudou de 5% para 42%, respectivamente. Para as nanoesferas preparadas com PVP, essa mudança foi discreta, passando de 2% no sistema sem luz para 13% no sistema com 2 lâmpadas. As AgNPs-A-PVA-E já apresentaram uma boa atividade catalítica no sistema sem luz, com um percentual de 80% de redução do 4-NF, por esse motivo, a aplicação de luz no processo não alterou esse percentual de redução na mesma proporção que os demais. As nanopartículas prismáticas apresentaram uma proporção da progressão do percentual de redução mais tímida para todos os estabilizantes estudados.

A partir do resultado do estudo preliminar, as amostras foram selecionadas para realização de um estudo mais detalhado, aumentando o intervalo de tempo da redução e variando a quantidade de AgNP, a fim de analisar o comportamento das nanopartículas e a constante de velocidade.

### **4.3 Estudo Catalítico Detalhado**

Para realização do estudo detalhado, foi considerado apenas o sistema à luz ambiente com base na análise do estudo preliminar, visando avaliar de forma mais detalhada as curvas do espectro de absorção UV-Vis da redução do 4-NF em 4-AF, com intervalos de medição de 5 minutos.

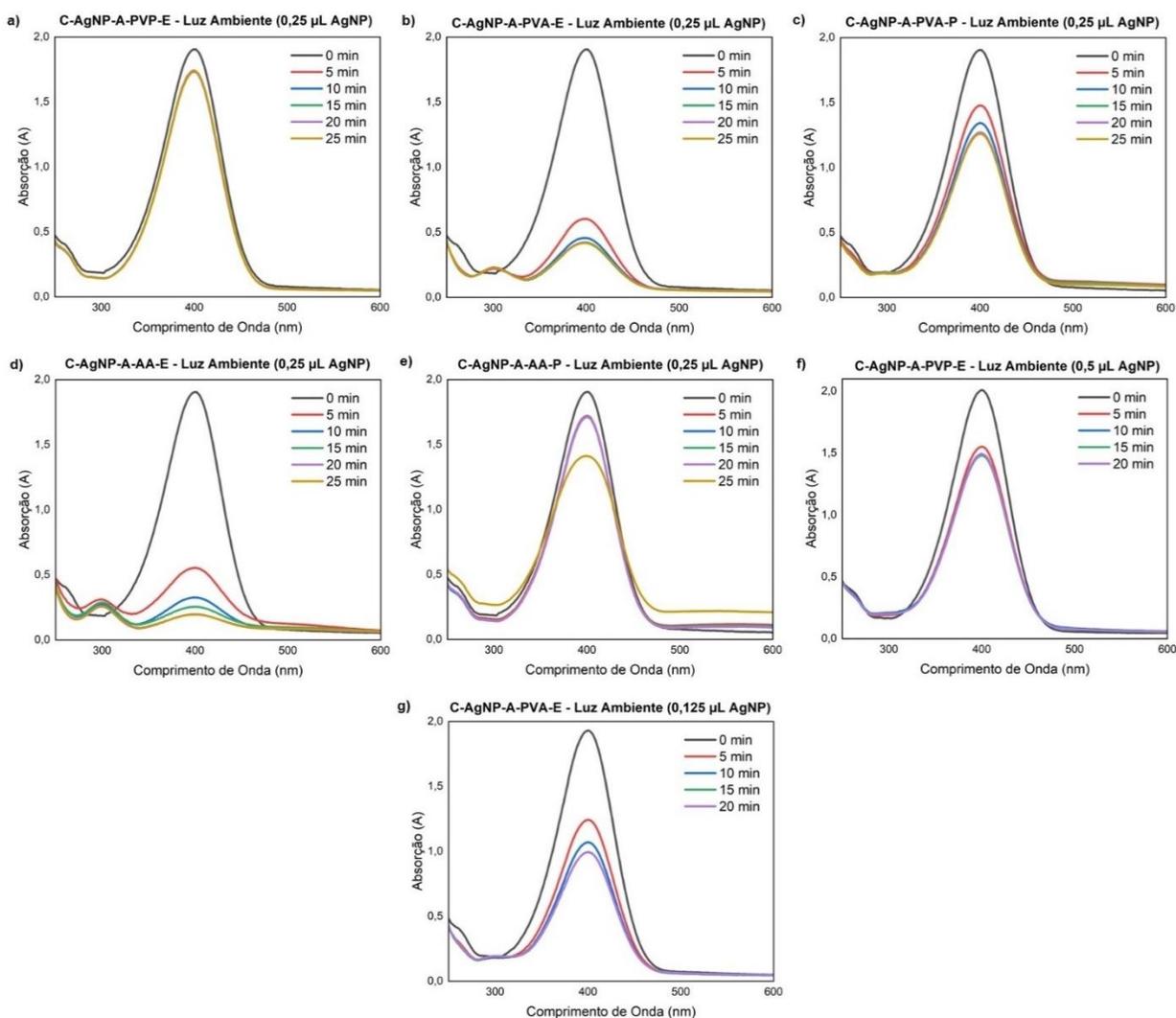
As amostras estabilizadas com PVP, apresentaram um desempenho modesto, reduzindo apenas 8,9% (Tabela 8) ao longo do tempo de análise, tendo boa parte desse percentual reduzido nos primeiros 5 minutos (Figura 27a). Ao dobrar a quantidade de AgNPs dessa amostra, o percentual de redução aumentou para 25,5%, no entanto, esse processo também ocorreu majoritariamente nos primeiros 5 minutos de análise (Figura 27b).

Já as nanopartículas preparadas com PVA exibiram uma ótima atividade catalítica para as nanoesferas, reduzindo 77,9% do 4-NF (Figura 27c). Para possibilitar avaliar melhor o decaimento da curva dos espectros de absorção e a constante de velocidade da redução, a quantidade de AgNP foi diminuída para 0,125

$\mu\text{L}$  e, conseqüentemente, o percentual de redução caiu para 48,7% (Figura 27d). A AgNP prismática com PVA, apresentou um desempenho inferior  sua correspondente esférica, reduzindo apenas 33,8% (Figura 27e).

As AgNPs com ácido ascórbico demonstraram boa atividade catalítica no processo de redução, apresentando uma redução quase completa (89,7%) do 4-NF ao utilizar as nanoesferas após 25 minutos (Figura 27f). Para o formato prismático, as AgNPs com AA demonstram uma atividade catalítica menor, reduzindo 25,8% do 4-NF (Figura 27g).

Figura 27 – Espectros de Absorção UV-Vis da redução do 4-NF  temperatura ambiente com as amostras a) C-AgNP-A-PVP-E (0,25  $\mu\text{L}$  AgNP), b) C-AgNP-A-PVA-E (0,25  $\mu\text{L}$  AgNP), c) C-AgNP-A-PVA-P (0,25  $\mu\text{L}$  AgNP), d) C-AgNP-A-AA-E (0,25  $\mu\text{L}$  AgNP), e) C-AgNP-A-AA-P (0,25  $\mu\text{L}$  AgNP), f) C-AgNP-A-PVP-E (0,50  $\mu\text{L}$  AgNP) e g) C-AgNP-A-PVA-E (0,125  $\mu\text{L}$  AgNP) para diferentes quantidades de AgNP.



Fonte: O autor (2022)

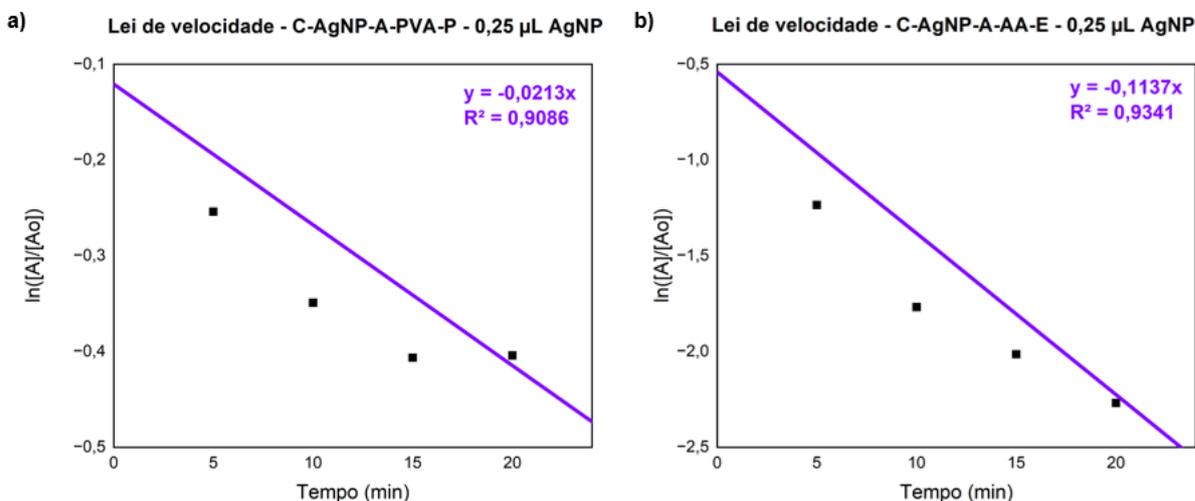
### 4.3.1 Determinação da Constante de Velocidade

A reação de redução do 4-nitrofenol em 4-aminofenol tem sido considerada uma reação de pseudo-primeira ordem dependendo apenas da concentração do 4-NF, uma vez que o agente redutor se encontra em excesso, observando-se uma relação linear entre o  $\ln(A/A_0)$  e o tempo (RAJAMANIKANDAN; SHANMUGARAJ; ILANCHELIAN, 2017). Essa relação é representada pela equação 6 abaixo:

$$\ln\left(\frac{A}{A_0}\right) = -kt \quad (6)$$

onde  $A_0$  é a absorvância inicial do 4-NF em solução,  $A$  é a absorvância no tempo  $t$ , e  $k$  é a constante de velocidade da redução química. A constante de velocidade foi determinada a partir da equação da reta, no qual o  $k$  corresponde a inclinação (Figura 28).

Figura 28 – Equação da reta para a redução do 4-NF para as amostras a) C-AgNP-A-PVA-E e b) C-AgNP-A-AA-E.



Fonte: O autor (2022)

Os valores para a constante de velocidade da redução do 4-NF para cada nanopartícula estudada, estão descritos na Tabela 8. As constantes de velocidade obtidas na reação de redução do 4-NF para as nanopartículas estudadas estão coerentes com o descrito na literatura. O valor de  $k$  encontrado na reação catalisada pela AgNP esférica com PVA é semelhante ao relatado por Al-Marhaby (2016) em

suas nanopartículas de prata estabilizadas com citrato de sódio. As nanoesferas de prata preparadas com ácido ascórbico apresentam uma constante de velocidade na redução do 4-NF aproximada aos valores descritos por Rajamanikandan et. al., (2017). Assim, os sistemas catalíticos preparados neste trabalho são promissores para serem aplicados em outras reações químicas, de forma a desenvolver nanocatalisadores sustentáveis para Química Orgânica.

Tabela 8- Relação entre as constantes de velocidade obtidas para as AgNPs neste trabalho e na literatura na redução do 4-NF.

<b>AgNPs</b>	<b>k (min<sup>-1</sup>)</b>	<b>% redução</b>	<b>Tempo (min)</b>	<b>Referência</b>
C-AgNP-A-PVP-E	0,005	8,9	25	este trabalho
C-AgNP-A-PVA-E	0,08	77,9	25	este trabalho
C-AgNP-A-PVA-P	0,021	33,8	25	este trabalho
C-AgNP-A-AA-E	0,11	89,7	25	este trabalho
C-AgNP-A-AA-P	0,009	25,8	25	este trabalho
C-AgNP-A-PVP-E (0,5 µL)	0,019	25,5	20	este trabalho
C-AgNP-A-PVA-E (0,125 µL)	0,04	48,7	20	este trabalho
AgNP-GSH	0,14	-	28	(RAJA MANIKANDAN; SHANMUGARAJ; ILANCHELIAN, 2017)
AgNP-TSC	0,09	-	80	(AL-MARHABY; SEOUDI, 2016)
AgNP-PAA	18	-	0,50	(KÄSTNER; THÜNEMANN, 2016)

Fonte: O autor (2022)

## 5 CONCLUSÃO

Neste trabalho foram preparadas com sucesso nanopartículas de prata no formato esférica e prismático, estabilizadas com PVP, PVA e AA, sob diferentes condições de síntese. As caracterizações das AgNPs indicam a formação de nanomateriais estáveis e com carga superficial negativa. As imagens de microscopia eletrônica de transmissão confirmaram a morfologia esférica e prismáticas das nanoestruturas, com tamanho variando entre 7,1 e 8,4 nm para as AgNPs esféricas e entre 28,6 e 33,7 nm para as prismáticas. As AgNPs esféricas estabilizadas com PVP, PVA e AA, apresentaram diâmetro hidrodinâmico de 33,0, 70,3 e 83,7 nm, respectivamente. Os nanomateriais sintetizados apresentam rendimento variando entre 23 e 58%, obtidos através do ICP.

Um estudo preliminar para avaliar a aplicação das nanopartículas de prata como catalisadores na redução do 4-NF foi realizado com êxito. Os nanomateriais aplicados na catálise em diferentes sistemas, demonstraram um grande potencial catalítico ao obter percentuais de redução acima de 80% utilizando apenas 0,25  $\mu\text{L}$  de nanopartículas. As AgNPs esféricas com PVA apresentaram boa atividade catalítica para todos os sistemas estudados, com elevados índices de redução do 4-NF, variando de 60% para redução fotocatalítica com LED Azul até 94% para redução utilizando 2 lâmpadas de espectro solar total. As AgNPs esféricas com AA demonstraram maior desempenho catalítico quando aplicados na redução sob 1 e 2 lâmpadas de espectro solar total. As AgNPs com PVP, tiveram o pior desempenho dentre as nanopartículas esféricas. Os nanomateriais prismáticos utilizadas na redução catalítica do 4-NF, apresentaram melhor desempenho para as aquelas estabilizadas com AA, em todos os sistemas analisados, alcançando o máximo de 46% de redução. As AgNPs prismáticas com PVA demonstraram atividade catalítica menor, em relação ao ácido ascórbico. Já os nanoprismas de prata com PVP, apresentaram o menor percentual de redução para os sistemas sem luz, com 1 e 2 lâmpadas e com o LED vermelho.

Um estudo mais detalhado da utilização desses nanocatalisadores na redução do 4-NF foi realizado neste trabalho, para avaliar o comportamento dessas nanoestruturas e a constante de velocidade a partir de intervalos de tempo maiores e com variação no volume dos nanocatalisadores aplicados. As AgNPs com PVP exibiram uma atividade catalítica modesta ao utilizar apenas 0,25  $\mu\text{L}$  de NPs, o

percentual de redução aumentou ao dobrar o volume de nanopartícula para 0,50  $\mu\text{L}$ , no entanto, em ambos os casos a maior parte da redução ocorreu nos primeiros 5 minutos. Os nanomateriais preparados com PVA alcançaram ótimos percentuais de redução do 4-NF, demonstrando excelente atividade catalítica para os dois volumes de AgNPs testados. As AgNPs estabilizadas com AA também demonstraram um bom desempenho, reduzindo 89,7% do 4-NF em 25 minutos. Também foi realizada a comparação entre a constante de velocidade da reação de redução deste trabalho com as descritas em outros trabalhos, no qual, não foi observado grandes discrepâncias entre esses valores, indicando coerência dos resultados com o que está relatado na literatura.

Assim, os sistemas catalíticos preparados neste trabalho são promissores para serem aplicados em outras reações químicas, de forma a desenvolver nanocatalisadores sustentáveis para Química Orgânica.

## 5.1 Perspectivas

- (a) Sintetizar AgNPs esféricas maiores, com tamanhos mais próximos aos obtidos pelas nanopartículas prismáticas, de forma a permitir uma comparação mais direta sobre a influência do formato na redução catalítica do 4-nitrofenol.
- (b) Aplicar os nanocatalisadores nos sistemas com luz por mais tempo, para analisar de forma mais detalhada o efeito da luz na catálise.
- (c) Realizar fotocatalise utilizando laser com o comprimento de onda definido e conhecido.
- (d) Avaliar o potencial de reutilização do catalisador em reações consecutivas de redução do 4-NF.

## REFERÊNCIAS

- AGNIHOTRI, S.; MUKHERJI, S.; MUKHERJI, S. Size-controlled silver nanoparticles synthesized over the range 5–100 nm using the same protocol and their antibacterial efficacy. **RSC Adv.**, v. 4, n. 8, p. 3974–3983, 2014a.
- AHMED, S. et al. A review on plants extract mediated synthesis of silver nanoparticles for antimicrobial applications: A green expertise. **Journal of Advanced Research**, v. 7, n. 1, p. 17–28, jan. 2016.
- AI, L.; YUE, H.; JIANG, J. Environmentally friendly light-driven synthesis of Ag nanoparticles in situ grown on magnetically separable biohydrogels as highly active and recyclable catalysts for 4-nitrophenol reduction. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 44, p. 23447, 2012.
- ALIZADEH, T. et al. A novel high selective and sensitive para-nitrophenol voltammetric sensor, based on a molecularly imprinted polymer–carbon paste electrode. **Talanta**, v. 79, n. 5, p. 1197–1203, 15 out. 2009.
- AL-MARHABY, 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**, v. 06, n. 01, p. 29–37, 2016a.
- AMIRJANI, A.; KOOCHAK, N. N.; HAGSHENAS, D. F. Investigating the Shape and Size-Dependent Optical Properties of Silver Nanostructures Using UV–vis Spectroscopy. **Journal of Chemical Education**, v. 96, n. 11, p. 2584–2589, 12 nov. 2019.
- BARISIK, M. et al. Size Dependent Surface Charge Properties of Silica Nanoparticles. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 4, p. 1836–1842, 30 jan. 2014.
- BEN MOSHE, A.; MARKOVICH, G. Synthesis of Single Crystal Hollow Silver Nanoparticles in a Fast Reaction-Diffusion Process. **Chemistry of Materials**, v. 23, n. 5, p. 1239–1245, 8 mar. 2011a.
- BENN, T. M.; WESTERHOFF, P. Nanoparticle Silver Released into Water from Commercially Available Sock Fabrics. **Environmental Science & Technology**, v. 42, n. 11, p. 4133–4139, 1 jun. 2008.
- BISWAS, A. et al. Advances in top–down and bottom–up surface nanofabrication: Techniques, applications & future prospects. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 170, n. 1–2, p. 2–27, jan. 2012.
- BROLO, A. G. Plasmonics for future biosensors. **Nature Photonics**, v. 6, n. 11, p. 709–713, 5 nov. 2012.
- CARREÑO, N. L. V. et al. Síntese, caracterização e estudo das propriedades catalíticas e magnéticas de nanopartículas de Ni dispersas em matriz mesoporosa de SiO<sub>2</sub>. **Química Nova**, v. 25, n. 6a, p. 935–942, nov. 2002.
- CHEN, M. S.; GOODMAN, D. W. The Structure of Catalytically Active Gold on Titania. **Science**, v. 306, n. 5694, p. 252–255, 8 out. 2004.
- CHEN, Z. et al. Revisiting the Polyol Synthesis of Silver Nanostructures: Role of Chloride in Nanocube Formation. **ACS Nano**, p. acsnano.8b08019, 28 jan. 2019.

COUVREUR, P. et al. Nanocapsule Technology: A Review. **Critical Reviews in Therapeutic Drug Carrier Systems**, v. 19, n. 2, p. 99–134, 2002.

DA SILVA, A. G. M. et al. The Fault in Their Shapes: Investigating the Surface-Plasmon-Resonance-Mediated Catalytic Activities of Silver Quasi-Spheres, Cubes, Triangular Prisms, and Wires. **Langmuir**, v. 31, n. 37, p. 10272–10278, 22 set. 2015a.

DANIEL, M.-C.; ASTRUC, D. Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-Related Properties, and Applications toward Biology, Catalysis, and Nanotechnology. **Chemical Reviews**, 2004.

DONEGÁ, C. M. The Nanoscience Paradigm: “Size Matters!” In: **Nanoparticles**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, p. 1–12, 2014.

EUSTIS, S.; EL-SAYED, M. A. Why gold nanoparticles are more precious than pretty gold: Noble metal surface plasmon resonance and its enhancement of the radiative and nonradiative properties of nanocrystals of different shapes. **Chem. Soc. Rev.**, v. 35, n. 3, p. 209–217, 2006.

EVANOFF, D. D.; CHUMANOV, G. Size-Controlled Synthesis of Nanoparticles. 1. “Silver-Only” Aqueous Suspensions via Hydrogen Reduction. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 37, p. 13948–13956, 1 set. 2004.

FELDHEIM, D. L.; FOSS, C. A. Metal nanoparticles: Synthesis, Characterization and Applications. **Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology**, v. 2, n. 4, 13 out. 2011.

FEYNMAN, R. There’s Plenty of Room at the Bottom. **Engineering and Science**, v. 23, p. 22–36, 1960.

FRANK, A. J. et al. Synthesis of Silver Nanoprisms with Variable Size and Investigation of Their Optical Properties: A First-Year Undergraduate Experiment Exploring Plasmonic Nanoparticles. **Journal of Chemical Education**, v. 87, n. 10, p. 1098–1101, 1 out. 2010.

FRANZOI, A. C. et al. Incorporação de líquidos iônicos e nanopartículas metálicas na construção de sensores eletroquímicos. **Química Nova**, v. 34, n. 6, p. 1042–1050, 2011.

FREESTONE, I. et al. The Lycurgus Cup — A Roman nanotechnology. **Gold Bulletin**, v. 40, n. 4, p. 270–277, dez. 2007.

HEGDE, H.; SANTHOSH, C.; SINHA, R. K. Seed mediated synthesis of highly stable CTAB capped triangular silver nanoplates for LSPR sensing. **Materials Research Express**, v. 6, n. 10, p. 105075, 30 ago. 2019a.

KALELE, S. A.; TIWARI, N. R.; GOSAVI, S. W.; KULKARNI, S. K. Plasmon-assisted photonics at the nanoscale. **J. Nanophoton**. Journal of Nanophotonics, Vol. 1, 012501, 22 mai. 2007.

KÄSTNER, C.; THÜNEMANN, A. F. Catalytic Reduction of 4-Nitrophenol Using Silver Nanoparticles with Adjustable Activity. **Langmuir**, v. 32, n. 29, p. 7383–7391, 26 jul. 2016.

- KELLY, K. L. et al. The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 3, p. 668–677, 1 jan. 2003a.
- KUMAR, N.; KUMBHAT, S. **Essentials in nanoscience and nanotechnology**. Hoboken, New Jersey: [s.n.], 2016.
- LAI, T. et al. High efficiency degradation of 4-nitrophenol by microwave-enhanced catalytic method. *Journal of Hazardous Materials*, v. 185, n. 1, p. 366–372, jan. 2011.
- LEE, J.; MAHENDRA, S.; ALVAREZ, P. J. J. Nanomaterials in the Construction Industry: A Review of Their Applications and Environmental Health and Safety Considerations. **ACS Nano**, v. 4, n. 7, p. 3580–3590, 27 jul. 2010.
- LI, J. et al. A graphene oxide-based electrochemical sensor for sensitive determination of 4-nitrophenol. **Journal of Hazardous Materials**, v. 201–202, p. 250–259, jan. 2012.
- MALLICK, K.; WITCOMB, M.; SCURRELL, M. Silver nanoparticle catalysed redox reaction: An electron relay effect. **Materials Chemistry and Physics**, v. 97, n. 2–3, p. 283–287, jun. 2006.
- NARAYANAN, R.; EL-SAYED, M. A. Catalysis with Transition Metal Nanoparticles in Colloidal Solution: Nanoparticle Shape Dependence and Stability. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 26, p. 12663–12676, 1 jul. 2005.
- NIE, S. et al. Nanotechnology Applications in Cancer. **Annual Review of Biomedical Engineering**, v. 9, n. 1, p. 257–288, 15 ago. 2007.
- OĆWIEJA, M. et al. Silver particle monolayers — Formation, stability, applications. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 222, p. 530–563, ago. 2015.
- PEIXOTO, L.; SANTOS, J.; ANDRADE, G. BIOSSENSORES PLASMÔNICOS BASEADOS EM ESPALHAMENTO RAMAN INTENSIFICADO POR SUPERFÍCIE UTILIZANDO NANOBASTÕES DE OUROII. **Química Nova**, 2019.
- PEREIRA, M. K. **Ressonância de Plasmon de Superfície Localizado e Espalhamento Raman em Soluções Coloidais de Ouro**. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2009.
- POLTE, J. et al. Formation Mechanism of Colloidal Silver Nanoparticles: Analogies and Differences to the Growth of Gold Nanoparticles. **ACS Nano**, v. 6, n. 7, p. 5791–5802, 24 jul. 2012.
- PRYSHCHEPA, O.; POMASTOWSKI, P.; BUSZEWSKI, B. **Silver nanoparticles: Synthesis, investigation techniques, and properties****Advances in Colloid and Interface Science**Elsevier B.V., , 1 out. 2020.
- RAILEAN-PLUGARU, V. et al. Study of silver nanoparticles synthesized by acidophilic strain of *Actinobacteria* isolated from the of *Picea sitchensis* forest soil. **Journal of Applied Microbiology**, v. 120, n. 5, p. 1250–1263, maio 2016.
- RAJAMANIKANDAN, R.; SHANMUGARAJ, K.; ILANCHELIAN, M. Concentration Dependent Catalytic Activity of Glutathione Coated Silver Nanoparticles for the Reduction of 4-Nitrophenol and Organic Dyes. *Journal of Cluster Science*, v. 28, n. 3, p. 1009–1023, 5 maio 2017.

- REN, X. et al. Using silver nanoparticle to enhance current response of biosensor. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 21, n. 3, p. 433–437, set. 2005.
- ROGERS, B.; ADAMS, J.; PENNATHUR, S. **Nanotechnology**. [s.l.] CRC Press, 2014.
- RÖMER, I. et al. High Resolution STEM-EELS Study of Silver Nanoparticles Exposed to Light and Humic Substances. **Environmental Science & Technology**, v. 50, n. 5, p. 2183–2190, 1 mar. 2016.
- RYCENGA, M. et al. Controlling the Synthesis and Assembly of Silver Nanostructures for Plasmonic Applications. **Chemical Reviews**, v. 111, n. 6, p. 3669–3712, 8 jun. 2011a.
- SANGAR, S. et al. Biosynthesis of silver nanocrystals, their kinetic profile from nucleation to growth and optical sensing of mercuric ions. **Journal of Cleaner Production**, v. 228, p. 294–302, ago. 2019.
- SANTOS, J. et al. Ressonância de plasmon de superfície localizado e aplicação em biossensores e células solares. **Química Nova**, 15 jul. 2016.
- SONDI, I.; SALOPEK-SONDI, B. Silver nanoparticles as antimicrobial agent: a case study on *E. coli* as a model for Gram-negative bacteria. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 275, n. 1, p. 177–182, jul. 2004.
- STAMPLECOSKIE, K. G.; SCAIANO, J. C. Light Emitting Diode Irradiation Can Control the Morphology and Optical Properties of Silver Nanoparticles. **Journal of the American Chemical Society**, v. 132, n. 6, p. 1825–1827, 17 fev. 2010.
- THANH, N. T. K.; MACLEAN, N.; MAHIDDINE, S. Mechanisms of Nucleation and Growth of Nanoparticles in Solution. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 15, p. 7610–7630, 13 ago. 2014.
- TSUJI, M. et al. Rapid Transformation from Spherical Nanoparticles, Nanorods, Cubes, or Bipyramids to Triangular Prisms of Silver with PVP, Citrate, and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. **Langmuir**, v. 28, n. 24, p. 8845–8861, 19 jun. 2012.
- VALDEN, M.; LAI, X.; GOODMAN, D. W. Onset of Catalytic Activity of Gold Clusters on Titania with the Appearance of Nonmetallic Properties. **Science**, v. 281, n. 5383, p. 1647–1650, 11 set. 1998.
- WEBER, C. D.; BRADLEY, C.; LONERGAN, M. C. Solution phase n-doping of C60 and PCBM using tetrabutylammonium fluoride. **Journal of Materials Chemistry**, 2014.
- WEISS, J. The catalytic decomposition of hydrogen peroxide on different metals. **Transactions of the Faraday Society**, v. 31, p. 1547, 1935.
- WIJAYA, Y. N. et al. A systematic study of triangular silver nanoplates: one-pot green synthesis, chemical stability, and sensing application. **Nanoscale**, v. 9, n. 32, p. 11705–11712, 2017.
- XING, L. et al. Size Control Synthesis of Monodisperse, Quasi-Spherical Silver Nanoparticles To Realize Surface-Enhanced Raman Scattering Uniformity and Reproducibility. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 11, n. 19, p. 17637–17646, 15 maio 2019.

ZHAO, P. et al. Basic concepts and recent advances in nitrophenol reduction by gold- and other transition metal nanoparticles. **Coordination Chemistry Reviews**, 287(), 114–136, 2015.

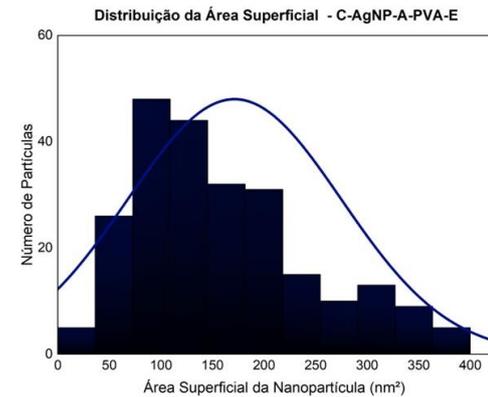
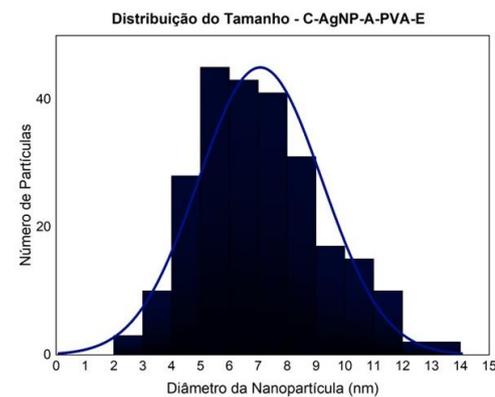
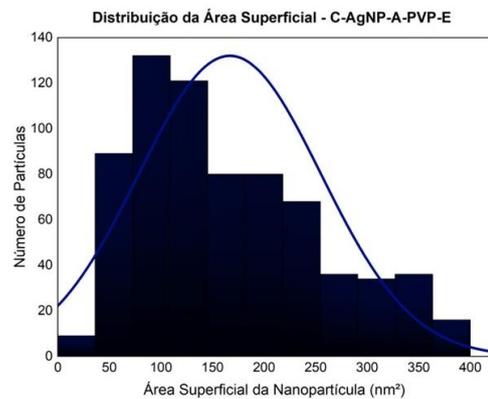
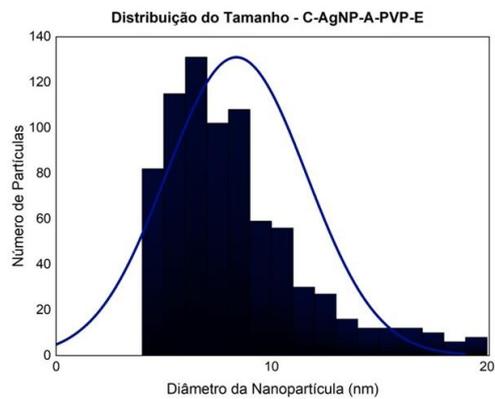
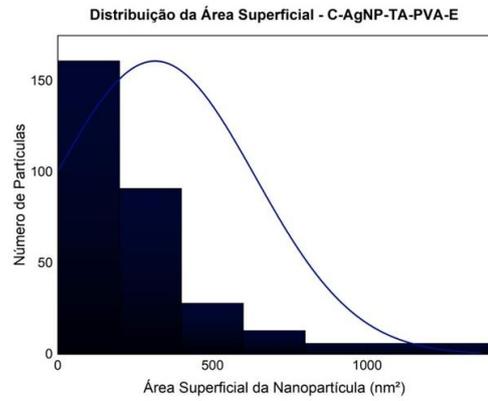
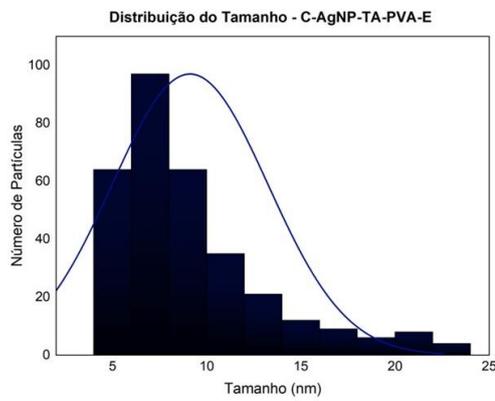
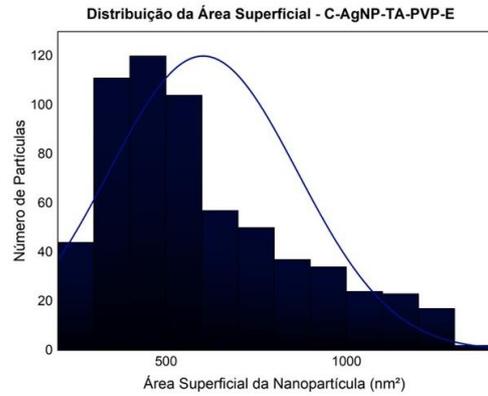
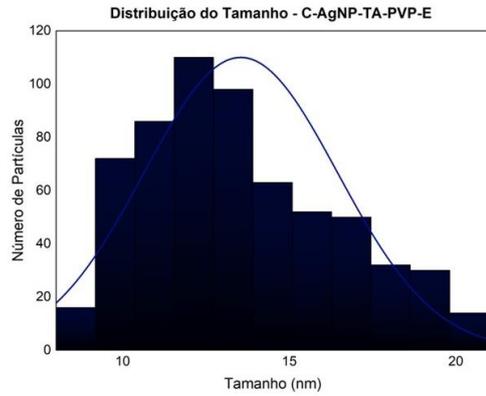
ZHANG, Qi.; LI, N.; GOEBL, J.; LU, Z.; YIN, Y. A Systematic Study of the Synthesis of Silver Nanoplates: Is Citrate a “Magic” Reagent?. **Journal of the American Chemical Society**, 133(46), 18931–18939, 2011.

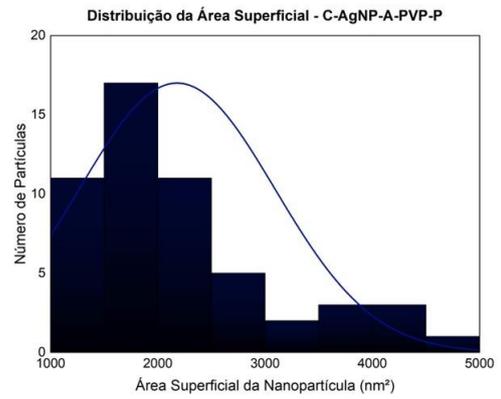
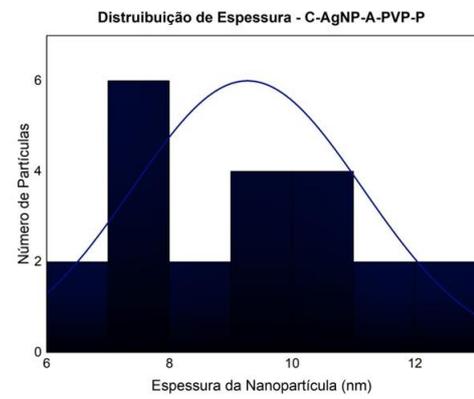
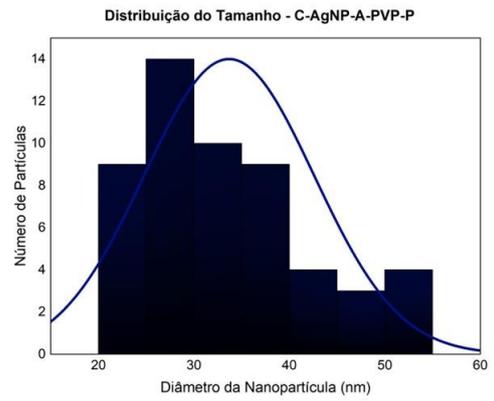
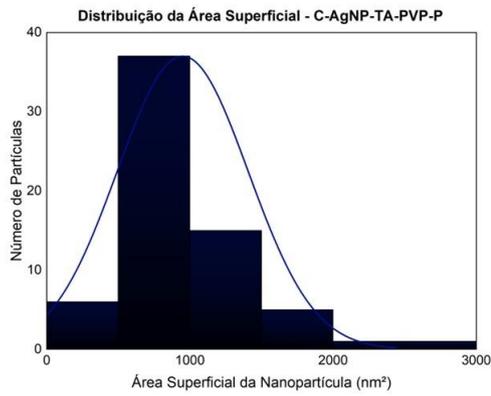
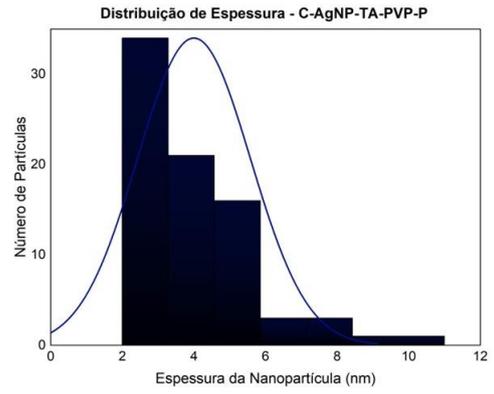
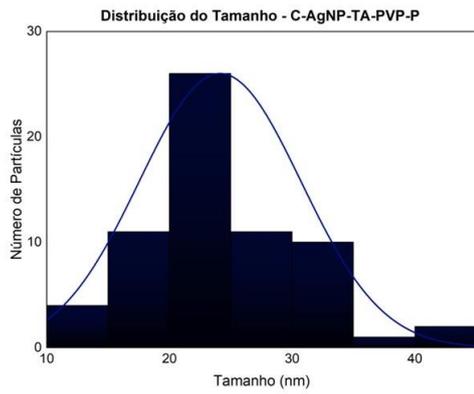
ZHANG, X.-F. et al. Silver Nanoparticles: Synthesis, Characterization, Properties, Applications, and Therapeutic Approaches. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 17, n. 9, p. 1534, 13 set. 2016.

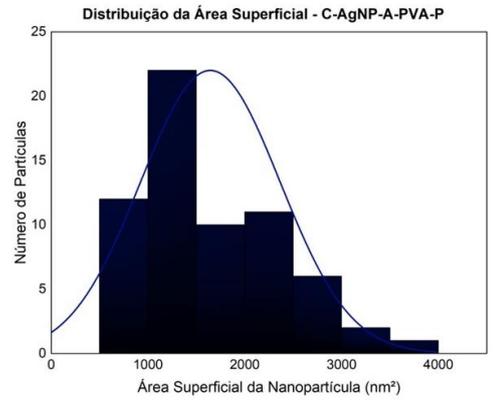
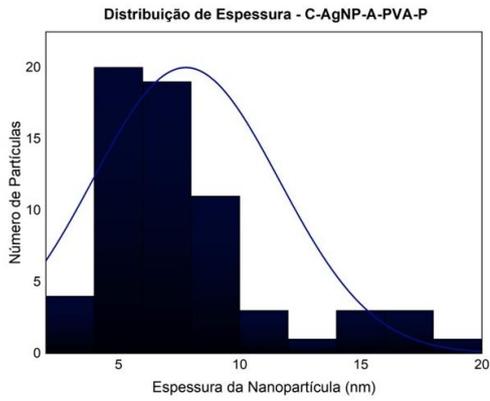
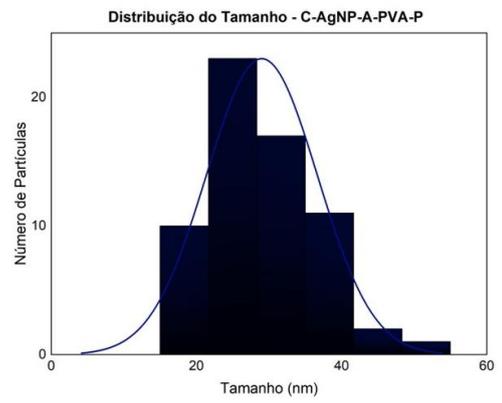
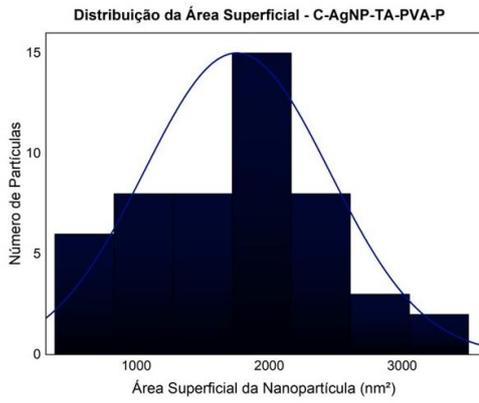
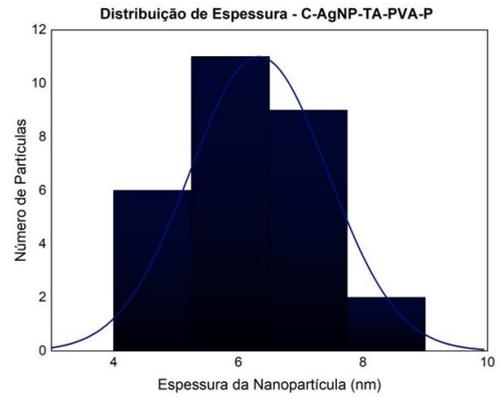
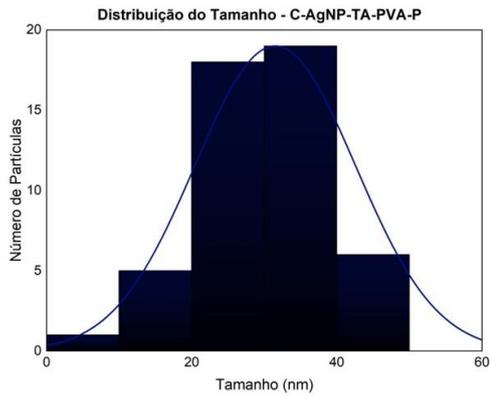
ZHANG, Z. et al. **Recent advances in synthetic methods and applications of silver nanostructures** *Nanoscale Research Letters* Springer New York LLC, , 2018a.

ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO<sub>2</sub>. **Química Nova**, v. 21, n. 3, jun. 1998.

## APÊNDICE A – HISTOGRAMAS COM A DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO, ÁREA SUPERFICIAL E ESPESSURA DAS NANOPARTÍCULAS





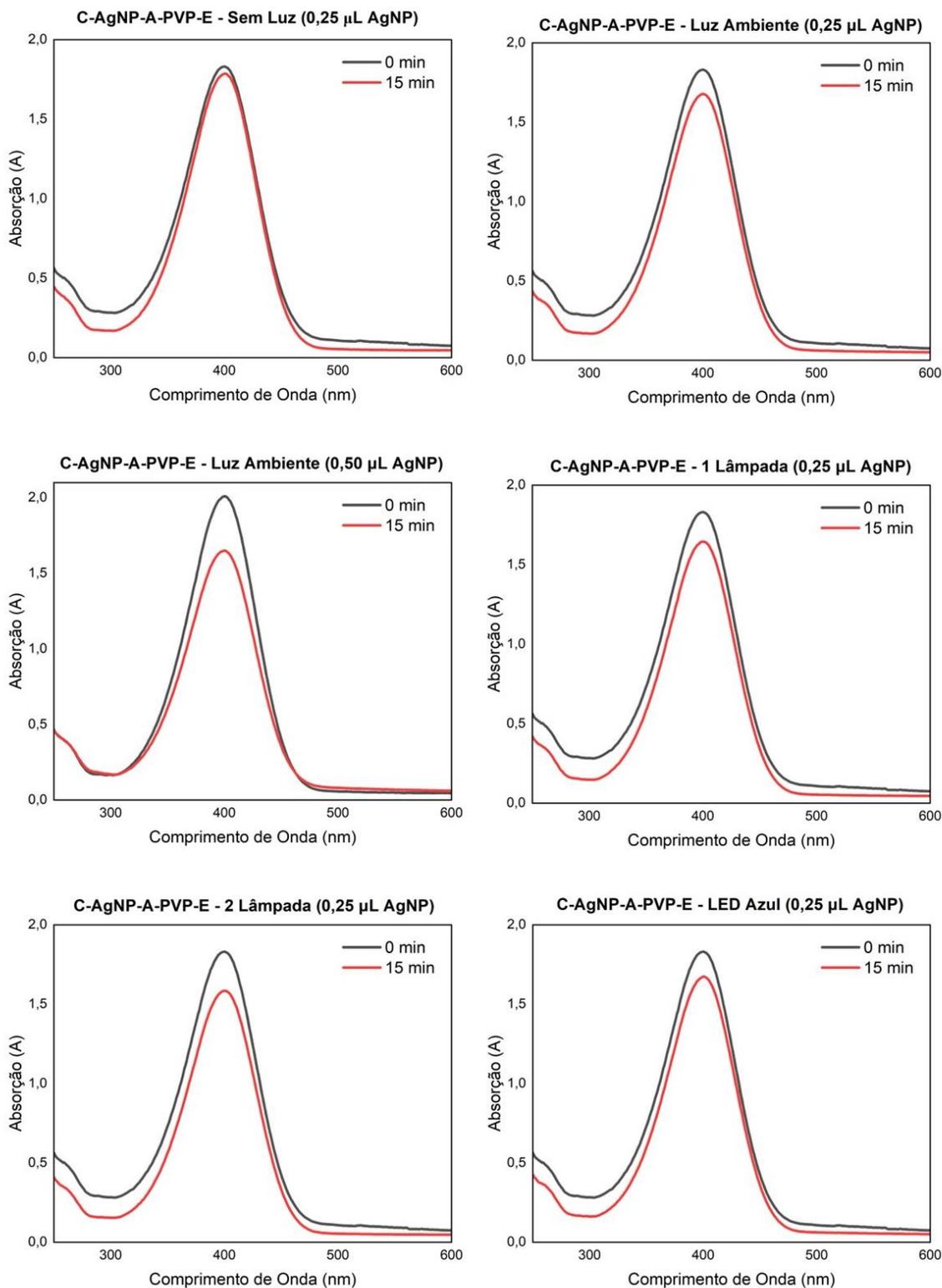


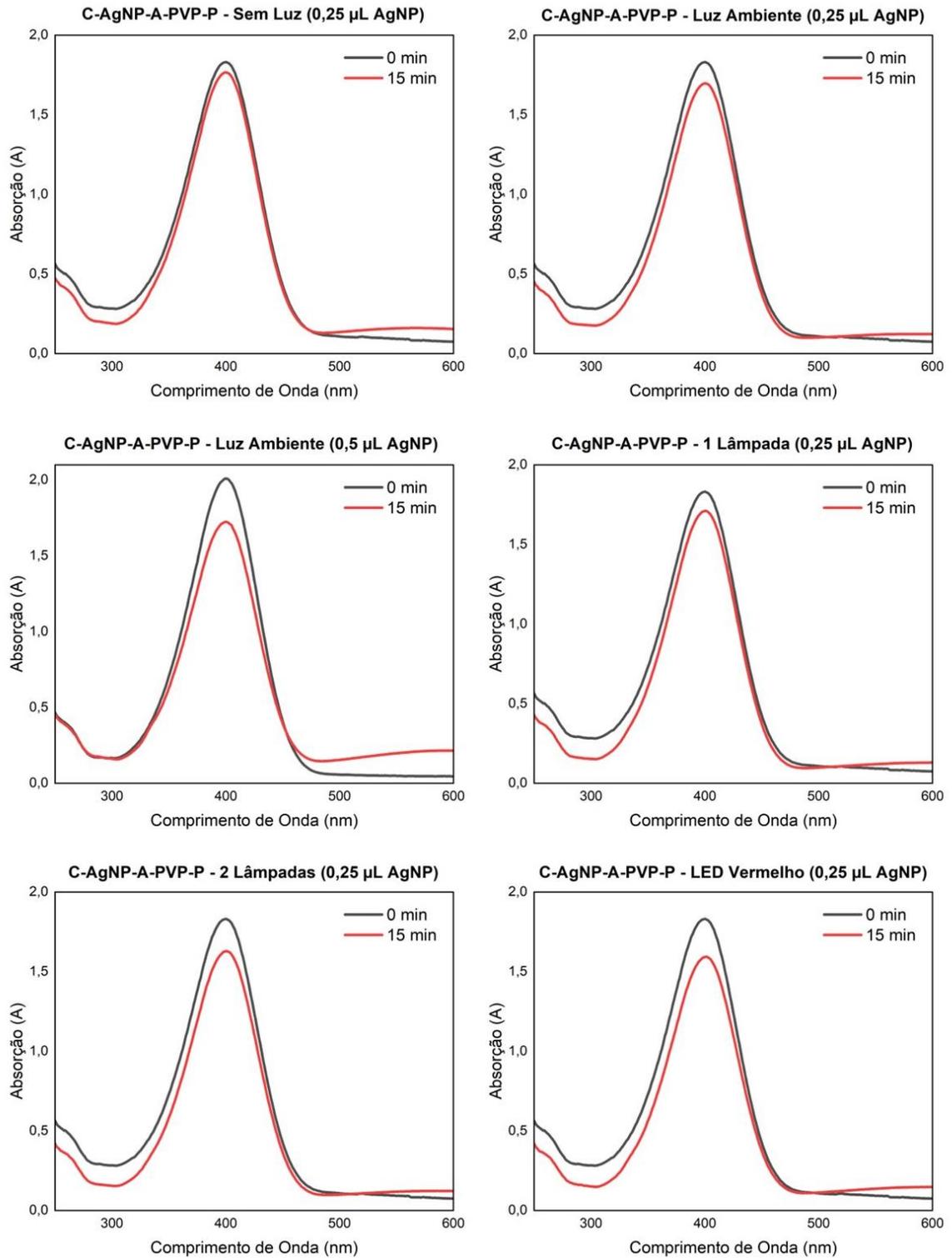
## APÊNDICE B – POTENCIAL ZETA

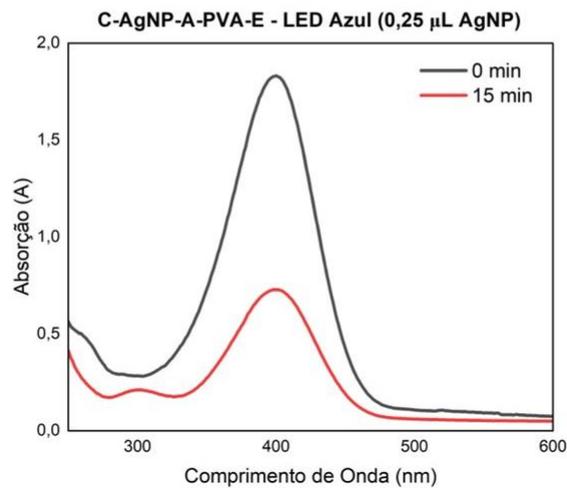
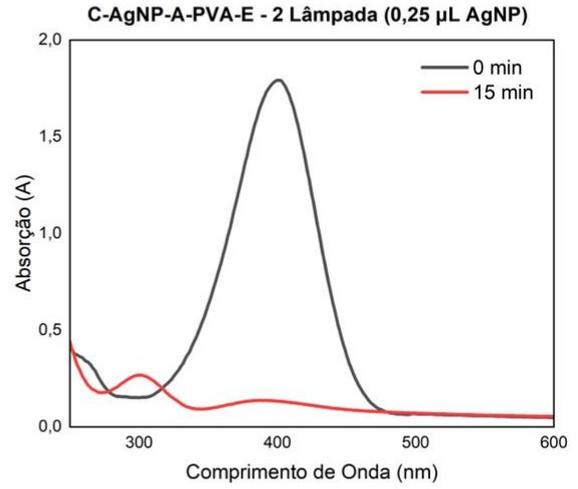
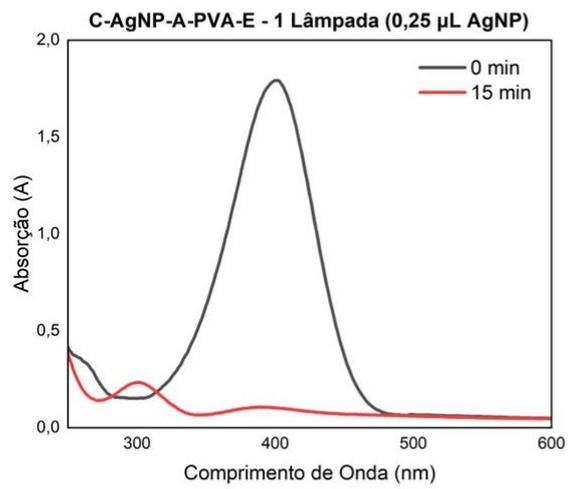
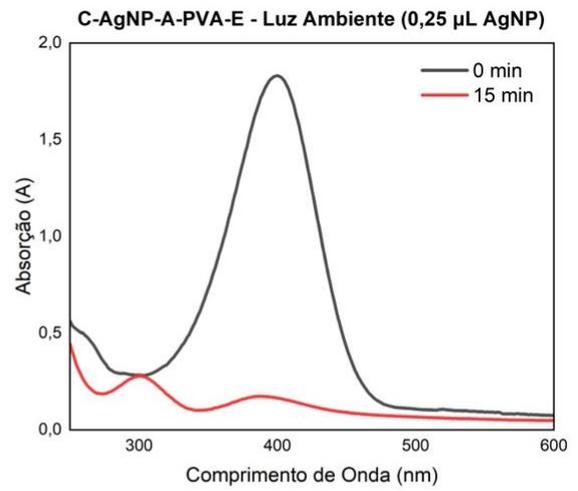
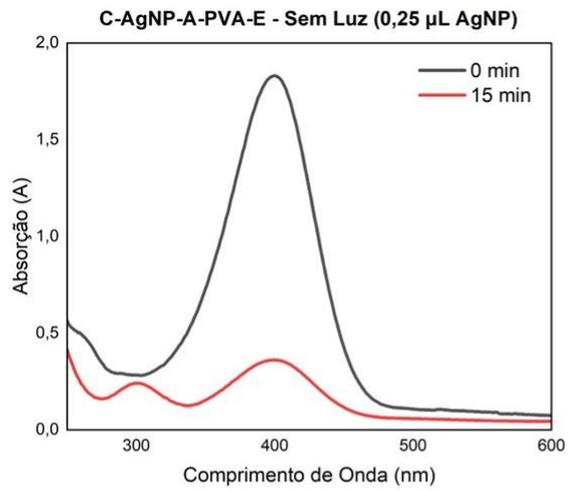
<b>Potencial Zeta</b>					
<b>Amostras</b>	<b>r1 (mV)</b>	<b>r2 (mV)</b>	<b>r3 (mV)</b>	<b>Média (mV)</b>	<b>DVP (mV)</b>
A-AgNP-TA-TSC-P	-45,0	-51,9	-46,6	-47,8	2,7
B-AgNP-TA-PVP-P	-25,3	-38,2	-27,0	-30,2	5,4
C-AgNP-TA-PVP-E	-33,0	-32,2	-28,4	-31,2	1,9
C-AgNP-TA-PVA-E	-30,0	-30,4	-29,2	-29,9	0,4
C-AgNP-TA-AA-E	-33,5	-36,8	-30,8	-33,7	2,1
C-AgNP-TA-PVP-P	-30,1	-36,2	-34,5	-33,6	2,3
C-AgNP-TA-PVA-P	-40,8	-41,8	-38,0	-40,2	1,5
C-AgNP-TA-AA-P	-40,4	-39,7	-40,1	-40,1	0,2
C-AgNP-A-PVP-E	-27,4	-38,2	-38,9	-34,8	5,0
C-AgNP-A-PVA-E	-44,8	-43,3	-47,4	-45,2	1,5
C-AgNP-A-AA-E	-28,6	-37,2	-30,8	-32,2	3,3
C-AgNP-A-PVP-P	-42,8	-41,4	-43,7	-42,6	0,8
C-AgNP-A-PVA-P	-40,6	-43,5	-41,0	-41,7	1,2

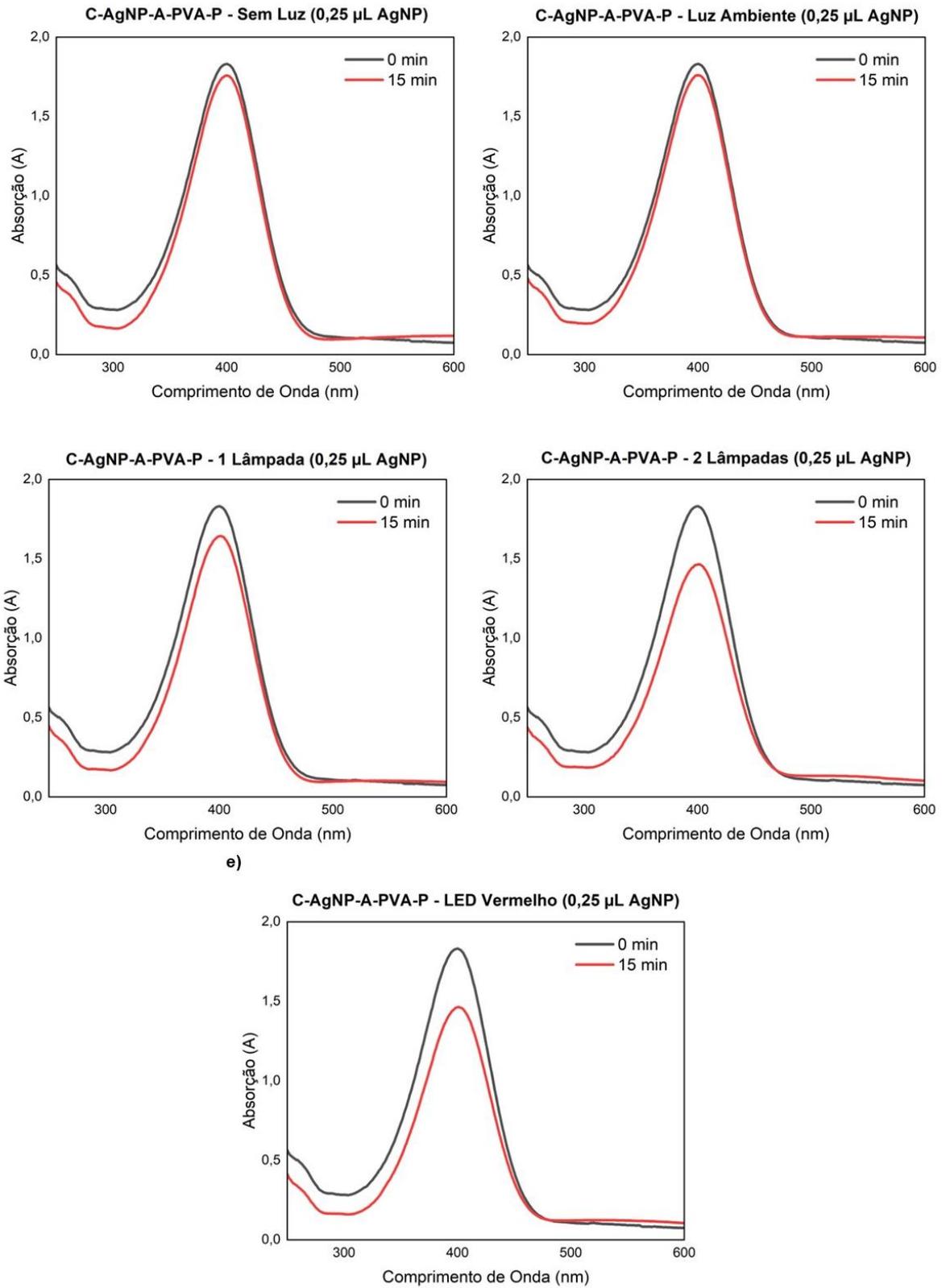
C-AgNP-A-AA-P	-42,1	-41,4	-35,9	-39,8	2,6
---------------	-------	-------	-------	-------	-----

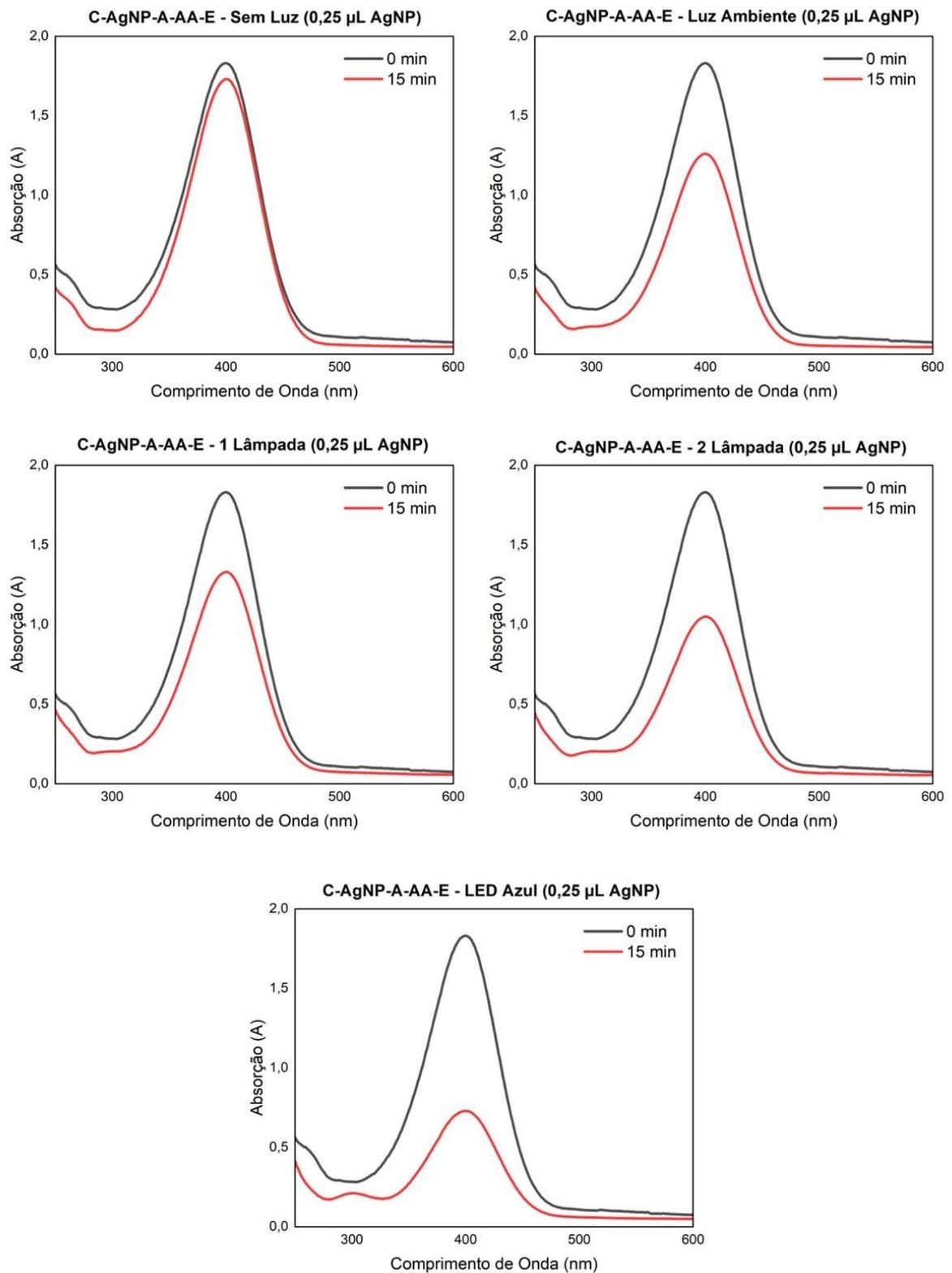
## APÊNDICE C – ESPECTROS DE ABSORÇÃO UV-VIS DA REDUÇÃO DO 4-NF - ESTUDO PRELIMINAR

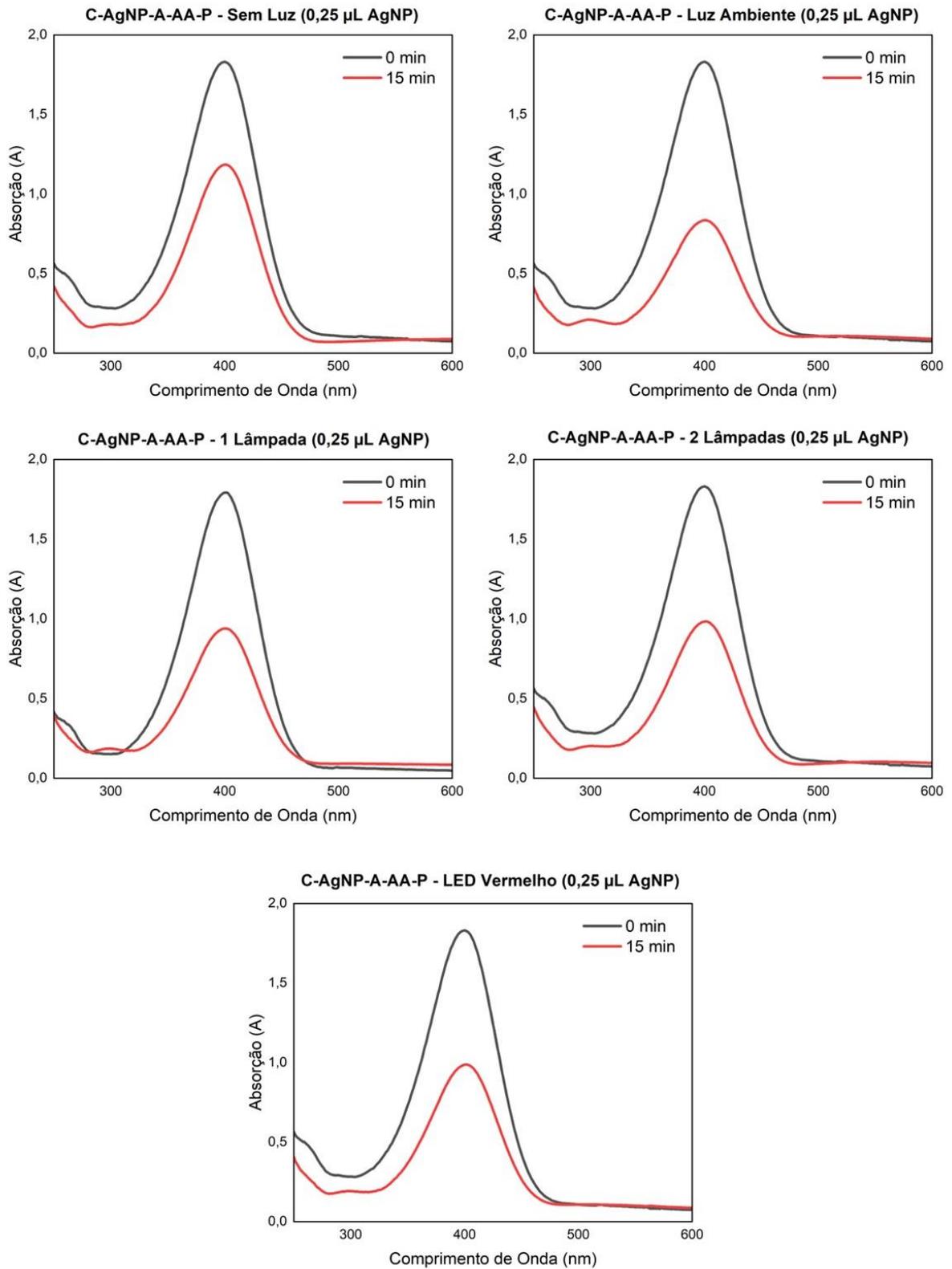




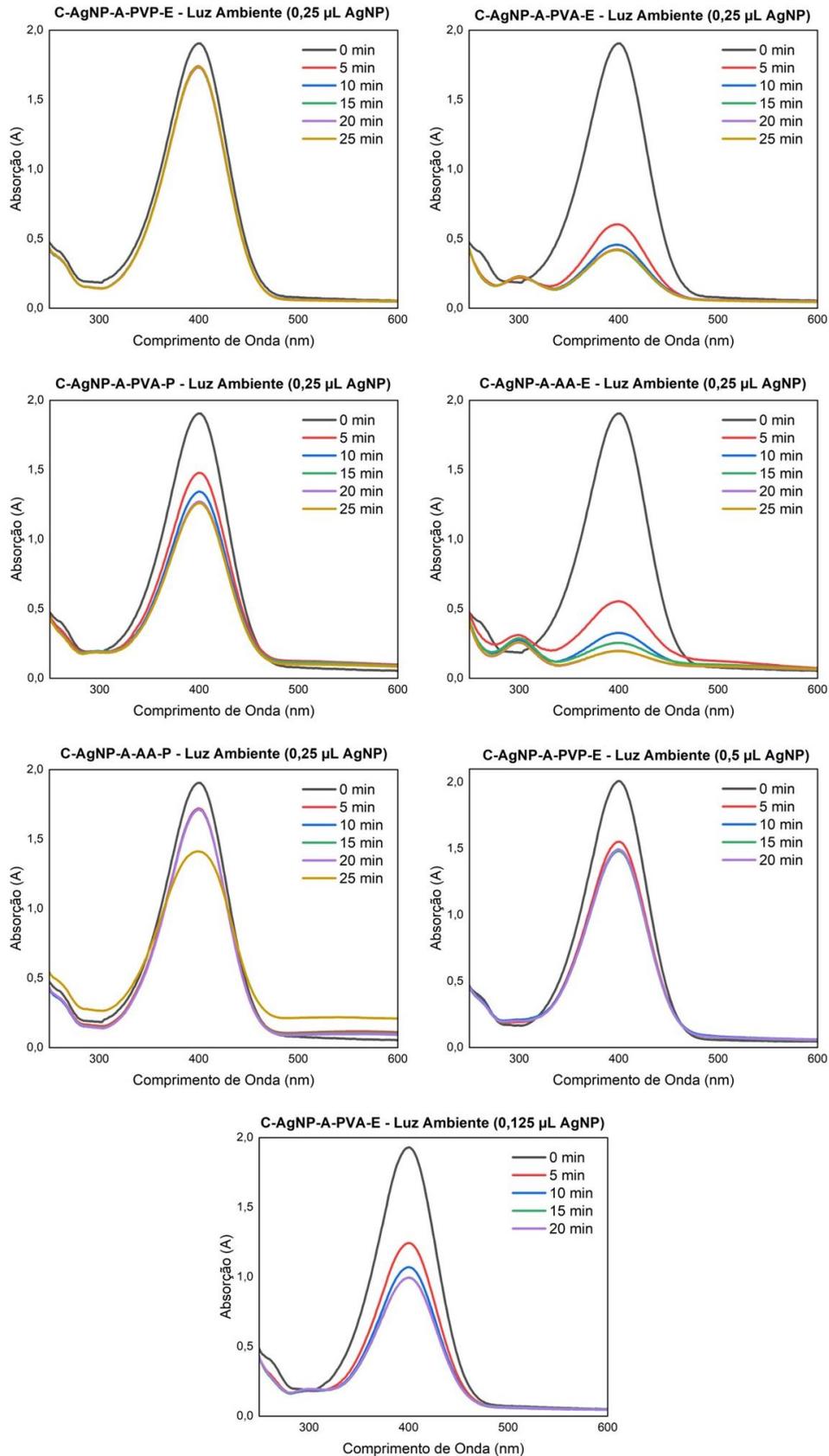








## APÊNDICE D – ESPECTROS DE ABSORÇÃO UV-VIS DA REDUÇÃO DO 4-NF - ESTUDO DETALHADO



## APÊNDICE E – GRÁFICOS COM A EQUAÇÃO DA RETA PARA A REDUÇÃO DO 4-NF

