



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ
CENTRO DE ENGENHARIAS E CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**Síntese de Nanopartículas de Prata Estabilizadas por
Carboximetilcelulose e Avaliação da Atividade Catalítica**

Caroline Mayara Meurer Reolon



UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ
CENTRO DE ENGENHARIAS E CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**Síntese de Nanopartículas de Prata Estabilizadas por
Carboximetilcelulose e Avaliação da Atividade Catalítica**

Caroline Mayara Meurer Reolon

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Unioeste/*Campus* Toledo, como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Renato Eising.

Ficha de identificação da obra elaborada através do Formulário de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da Unioeste.

Meurer Reolon, Caroline Mayara

Síntese de nanopartículas de prata estabilizadas por carboximetilcelulose e avaliação da atividade catalítica. / Caroline Mayara Meurer Reolon; orientador(a), Renato Eising, 2019.

62 f.

Dissertação (mestrado), Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Campus de Toledo, Centro de Engenharias e Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2019.

1. Nanopartículas de prata. 2. Síntese Verde. 3. Carboximetilcelulose. 4. Atividade catalítica. I. Eising, Renato. II. Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Caroline Mayara Meurer Reolon

"Síntese de Nanopartículas de Prata Estabilizadas por Carboximetilcelulose e Avaliação da Atividade Catalítica"

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química – Mestrado, do Centro de Engenharias e Ciências Exatas, da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química, pela Comissão Examinadora composta pelos membros:



Prof. Dr. Renato Eising (Presidente-Orientador)



Prof. Dr. Ismael Casagrande Belletini (UFSC-participação por videoconferência)



Prof. Dr. Mauricio Ferreira da Rosa (Unioeste)

Aprovada em: 02 de setembro de 2019.

Local de defesa: Sala A102 (sala de videoconferência) – UTFPR/Campus de Toledo.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por iluminar meu caminho, guiar-me e proteger-me em todos os momentos de minha vida, possibilitando a oportunidade de vivenciar esse momento de conquista.

Agradeço à minha família, meus pais Davi Meurer e Marta Madalena Meurer, minha irmã Sarah Morgana Meurer e esposo Evandro Augusto Reolon, por todo o apoio psicológico e financeiro, pela preocupação, paciência, força e dedicação para que este momento se realizasse. Agradeço por sempre me apoiarem e incentivarem na busca pelos meus sonhos e objetivos, estando dispostos a me ajudar em todos os momentos. Também, agradeço acima de tudo, ao meu filho Hector Meurer Reolon, que foi o meu maior incentivador para continuar buscando o título de Mestre em Química, me fazendo superar obstáculos que jamais imaginava enfrentar, fazendo eu me tornar uma pessoa e profissional melhor.

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Renato Eising, pela orientação, confiança, ensinamentos, paciência e pelo apoio financeiro ao projeto, os quais foram essenciais para esse momento.

Agradeço a Unioeste – campus Toledo e a UTFPR - campus Toledo, por cederem suas estruturas físicas para a realização deste projeto e aos membros da banca de dissertação, por terem aceito meu convite para este momento tão importante em minha vida. Agradeço, também, a todos aos técnicos de laboratório da UTFPR e aos professores da Unioeste, que de alguma forma colaboraram para a chegada desse momento.

Agradeço as amigas Alexandra do Amaral, Tainne D'Angelo, Juliana Cristina Kreutz e Ana Caroline Reis Meira, por toda a amizade, apoio, experiências compartilhadas e auxílio que me ofereceram nos momentos que precisei. Também, a Luciane Effting, que mesmo longe sempre esteve disposta a ouvir e conversar nos momentos difíceis.

Por fim, agradeço a todas as pessoas, familiares, amigos ou professores, que sempre me apoiaram na busca por meus objetivos, acreditando no meu sucesso.

SUMÁRIO

1 - INTRODUÇÃO	11
2 - OBJETIVOS	13
2.1 – Objetivo Geral	13
2.2 – Objetivos Específicos	13
3 - REFERENCIAL BIBLIOGRÁFICO	14
3.1 – Nanotecnologia e Nanomateriais	14
3.2 Nanopartículas metálicas.....	14
3.2.1 - Síntese de nanopartículas metálicas e estabilização	15
3.2.2 Nanopartículas de prata.....	18
3.2.3 – Nanopartículas metálicas e estabilização por biopolímeros.....	20
3.2.3.1 - Carboximetilcelulose	21
3.4 – Caracterização de AgNPs por ressonância de Plasmon de superfície.....	23
3.5 – Atividade catalítica.....	24
3.5.1 - Redução de <i>p</i> -nitrofenol.....	26
4 - PARTE EXPERIMENTAL	28
4.1 - Reagentes	28
4.2 – Materiais e Equipamentos	28
4.3 - Metodologia	29
4.3.1 - Síntese de AgNPs/CMC.....	29
4.3.1.1 – Otimização das condições de síntese	29
4.3.1.2 – Síntese de AgNPs/CMC em maior escala	31
4.3.1.3 - Purificação das AgNPs/CMC	31
4.4 – Avaliação da atividade catalítica na redução do <i>p</i> -nitrofenol	32
5 - RESULTADOS E DISCUSSÕES	35
5.1 – Otimização das condições de síntese das AgNPs/CMC.....	35
5.2 Caracterizações das AgNPs/CMC.....	39
5.3 Atividade Catalítica.....	44
5.4 AgNPs/CMC suportadas em magnetita (Fe ₃ O ₄ @AgNPs/CMC)	51
6 – CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS	54
7 – REFERÊNCIAS	55
8 - APÊNDICES.....	3860

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

4-Amp: *p*-aminofenol.

4-Nip: *p*-nitrofenol.

AgNPs: Nanopartículas de prata.

AgNPs/CMC: Nanopartículas de prata estabilizadas por carboximetilcelulose.

Abs_{máx}: Absorbância máxima.

CMC: Carboximetilcelulose.

CONAMA: Conselho Nacional do Meio Ambiente.

Dm: Diâmetro médio.

EPA: *Environmental Protection Agency*.

Fe₃O₄@AgNPs/CMC: Nanopartículas de óxido de ferro recobertas com nanopartículas de prata estabilizadas por carboximetilcelulose

FWHH: Largura da banda a meia altura.

k₁: Constante de velocidade catalítica.

k_{app}: Constante de velocidade aparente.

k_L: Constante de velocidade de Langmuir.

K-4-Nip: Constante de adsorção para o *p*-nitrofenol.

K-NaBH₄: Constante de adsorção para o borohidreto de sódio.

m: Massa de uma nanopartícula.

M: Concentração final de nanopartículas em suspensão.

MET: Microscopia eletrônica de transmissão.

M-NPs: Nanopartículas metálicas.

N_{NP}: Número de nanopartículas formadas.

NPs: Nanopartículas.

P.M.: Massa atômica da prata.

R_{NP}: Raio Nanopartículas.

S: Área superficial por unidade de volume.

SERS: Espectrometria Raman amplificada por superfície.

SPR: Ressonância de Plasmon de superfície (*Surface Plasmon Resonance*).

TXRF: Fluorescência de raios-X por reflexão total.

US-EPA: Agência de proteção ambiental dos Estados Unidos.

UV-Vis: Espectrometria na região do Ultravioleta-Visível.

V₀: Velocidade inicial.

V_R: Volume final da reação.

W: Massa total de nanopartículas formadas.

ε: Absortividade molar.

ρ: Densidade.

λ: Comprimento de onda.

ψ: Resposta analítica.

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1: Variação da concentração de AgNO_3 (com as concentrações de KOH [25,0 mmol L^{-1}], glicose [50,0 mmol L^{-1}] e CMC [2,25 g L^{-1}] constantes); variação da concentração de KOH (com as concentrações de AgNO_3 [0,20 mmol L^{-1}], glicose [50,0 mmol L^{-1}] e CMC [2,25 g L^{-1}] constantes); variação da concentração de glicose (com as concentrações de AgNO_3 [0,20 mmol L^{-1}], KOH [25,0 mmol L^{-1}] e CMC [2,25 g L^{-1}] constantes); e variação da concentração de CMC (com as concentrações de AgNO_3 [0,20 mmol L^{-1}], KOH [25,0 mmol L^{-1}] e glicose [50,0 mmol L^{-1}] constantes).....	30
Tabela 4.2: Concentrações e volumes dos reagentes AgNO_3 , KOH , glicose e CMC nas condições otimizadas para a síntese final de AgNPs/CMC	31
Tabela 4.3: Concentrações de 4-Nip na curva de calibração (com concentração de NaBH_4 [176 mmol L^{-1}])......	33
Tabela 4.4: Variação cinética da concentração de NaBH_4 (com as concentrações de 4-Nip [0,10 mmol L^{-1}] e AgNPs/CMC [0,0069 mmol L^{-1}] constantes); variação cinética da concentração de 4-Nip (com as concentrações de NaBH_4 [300 mmol L^{-1}] e AgNPs/CMC [0,0069 mmol L^{-1}] constantes); e variação cinética da concentração de AgNPs/CMC (com as concentrações de NaBH_4 [300 mmol L^{-1}] e 4-Nip [0,025 mmol L^{-1}] constantes).	33
Tabela 5.1: Concentrações otimizadas dos parâmetros AgNO_3 , KOH , glicose e CMC utilizados na síntese final das AgNPs/CMC	39
Tabela 5.2: Valores de $A_{\text{máx}}$, $\lambda_{\text{máx}}$, FWHH obtidos da banda SPR do espectro UV-Vis para as AgNPs/CMC otimizadas e purificadas.	40
Tabela 5.3: Diâmetros médios (D_m) obtidos por MET para AgNPs/CMC , antes e depois do procedimento de purificação.	44
Tabela 5.4: Constantes de velocidade k_L e de adsorção de $K\text{-NaBH}_4$ e $K\text{-4-Nip}$, das AgNPs/CMC obtidas no presente trabalhos e em trabalhos relatados na literatura.	48
Tabela 5.5: Comparação da atividade catalítica (k_I) das AgNPs/CMC obtidas com as relatadas na literatura.	49

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1: Ilustração da porcentagem de átomos na superfície com o aumento da partícula [adaptado da referência 35].	15
Figura 3.2: Ilustração das metodologias de formação de nanopartículas metálicas [38].	16
Figura 3.3: Ilustração da formação de M-NPs por redução de um sal metálico [adaptado da referência 12].	17
Figura 3.4: Esquema de estabilização (A) eletrostática, (B) estérica e (C) eletroestérica [44].	18
Figura 3.5: Estrutura da molécula de (A) celulose e (B) carboximetilcelulose.	22
Figura 3.6: Efeito de Plasmon de Superfície para NPs esféricas [60].	24
Figura 3.7: Modelos mecanísticos de catálise (A) Languimuir-Hinshelwood e (B) Eley-Rideal [27].	25
Figura 3.8: Redução de 4-Nip para 4-Amp na presença de NaBH ₄ e AgNPs como nanocatalisador.	26
Figura 3.9: Espectros de absorção UV-Vis da reação e redução do 4-Nip para o 4-Amp [adaptado da referência 70].	27
Figura 5.1: Espectros UV-Vis e Resposta Analítica (ψ) vs Concentração, das AgNPs/CMC obtidas na otimização das variáveis (planejamento experimental univariado) para a (A e B) variação da concentração de AgNO ₃ (com as concentrações de KOH [25,0 mmol L ⁻¹], glicose [50,0 mmol L ⁻¹] e CMC [2,25 g L ⁻¹] constantes); (C e D) variação da concentração de KOH (com as concentrações de AgNO ₃ [0,20 mmol L ⁻¹], glicose [50,0 mmol L ⁻¹] e CMC [2,25 g L ⁻¹] constantes); (E e F) variação da concentração de glicose (com as concentrações de AgNO ₃ [0,20 mmol L ⁻¹], KOH [25,0 mmol L ⁻¹] e CMC [2,25 g L ⁻¹] constantes); e (G e H) variação da concentração de CMC (com as concentrações de AgNO ₃ [0,20 mmol L ⁻¹], KOH [25,0 mmol L ⁻¹] e glicose [50,0 mmol L ⁻¹] constantes).	37
Figura 5.2: Espectro UV-Vis das AgNPs/CMC otimizadas e purificadas (com [AgNO ₃] = 0,20 mmol L ⁻¹ , [KOH] = 25 mmol L ⁻¹ , [Glicose] = 50 mmol L ⁻¹ e [CMC] = 0,5 g L ⁻¹).	40
Figura 5.3: Microscopias de MET e histogramas das AgNPs/CMC não purificadas.	42
Figura 5.4: Microscopias de MET e histogramas das AgNPs/CMC purificadas.	43
Figura 5.5: Dependência da absorção do 4-Nip em função do tempo em 400 nm (A) e o ajuste linear para as cinéticas de primeira ordem (B); {[4-Nip] = 0,10 mmol L ⁻¹ , [AgNPs/CMC] = 6,9x10 ⁻³ mmol L ⁻¹ e [NaBH ₄] = 300 mmol L ⁻¹ , à 15 °C}.	45
Figura 5.6: Velocidade inicial (V ₀) em função da [NaBH ₄] (bolinhas vermelhas) com [4-Nip] = 0,10 mmol L ⁻¹ e velocidade inicial (V ₀) em função da concentração de [4-Nip] (quadrados pretos) com [NaBH ₄] = 300 mmol L ⁻¹ , com área superficial S = 0,00301 m ² L ⁻¹ , nos dois experimentos, à 15 °C.	46
Figura 5.7: Mecanismo de reações monomoleculares que ocorrem na superfície.	47
Figura 5.8: Constante de velocidade aparente (k _{app}) em função da área superficial normalizada por unidade de volume (S) para AgNPs/CMC ([NaBH ₄] = 300 mmol L ⁻¹ , [4-Nip] = 0,025 mmol L ⁻¹ , à 15 °C e R ² = 0,966).	49
Figura 5.9: Microscopias de Fe ₃ O ₄ @AgNPs/CMC.	52

Síntese de Nanopartículas de Prata Estabilizadas por Carboximetilcelulose e Avaliação da Atividade Catalítica

Caroline Mayara Meurer Reolon

RESUMO

A utilização de nanomateriais está em crescente expansão, principalmente a utilização de nanopartículas metálicas (M-NPs), na aplicação de processos catalíticos industriais ou em pesquisas laboratoriais. Nanopartículas de prata (AgNPs), tem se destacado como excelentes nanocatalisadores, devido a suas diversas propriedades de elevada área superficial, baixo custo e fácil procedimento de síntese. Dessa forma, o objetivo principal deste trabalho é a preparação e caracterização de AgNPs, por meio da Síntese Verde, utilizando agentes de estabilização e de redução, que sejam benignos ao humano e meio ambiente, para posterior avaliação da capacidade catalítica das mesmas. A avaliação catalítica será por meio da redução do *p*-nitrofenol (4-Nip). Para alcançar este objetivo, utiliza-se a carboximetilcelulose (CMC) como agente estabilizante e glicose como agente redutor. Aplicou-se um planejamento experimental univariado e baseando-se nas informações obtidas a partir da banda de ressonância de Plasmon de superfície (SPR) característica das AgNPs, definiu-se as melhores condições para a síntese das AgNPs/CMC. As AgNPs/CMC sintetizadas foram caracterizadas por espectrometria de absorção na região do UV-Vis, microscopia eletrônica de transmissão (MET) e espectrometria de fluorescência de raios-X por reflexão total (TXRF). Como resultado do UV-Vis e MET, obteve-se a formação de AgNPs/CMC com absorbância em aproximadamente 400 nm, com tamanhos de 19 e 14 nm, antes e pós procedimento de purificação, respectivamente, com boa polidispersidade. Como resultado do TXRF obteve-se uma concentração de 0,2746 mmol L⁻¹ de AgNPs/CMC. A avaliação da eficiência catalítica das NPs em uma catálise ‘quase-homogênea’, utilizando a reação de redução do 4-Nip com borohidreto de sódio (NaBH₄), as AgNPs/CMC obtiveram o valor de 0,18 s⁻¹ m² L como constante catalítica k_1 (constante de velocidade normalizada pela área superficial das NPs por unidade de volume), sendo esse valor considerado um bom resultado quando comparado a outros sistemas da literatura. No estudo da cinética da reação de redução do 4-Nip, segere-se que o novo nanocatalisador sintetizado segue o modelo cinético de catálise heterogênea de Langmuir-Hinshelwood, onde os reagentes que participam da reação são adsorvidos na superfície do catalisador antes que a reação ocorra, entretanto, as AgNPs/CMC não apresentaram um bom valor para a constante catalítica k_L .

Palavras-chave: Síntese verde, nanopartículas de prata, carboximetilcelulose, glicose, catálise, redução de *p*-nitrofenol.

Synthesis of Carboxymethylcellulose Stabilized Silver Nanoparticles and Catalytic Activity Evaluation

Caroline Mayara Meurer Reolon

ABSTRACT

The use of nanomaterials is increasingly expanding, mainly the use of metallic nanoparticles (MNPs), in the application of industrial catalytic processes or in laboratory research. Silver nanoparticles (AgNPs) have excelled as excellent nanocatalysts due to their diverse properties of high surface area, low cost and easy procedure of synthesis. Thus, the main objective of this work is the preparation and characterization of AgNPs, through of the Green Synthesis, using stabilizing and reducing agents, which are benign to the human and environment, for further evaluation of the catalytic capacity of the same. The catalytic evaluation will be by reducing the *p*-nitrophenol (4-Nip). To achieve this objective, carboxymethylcellulose (CMC) used as a stabilizing agent and glucose as a reducing agent. Univariate experimental design was applied and based on the information obtained from the Surface Plasmon Resonance band (SPR) characteristic of AgNPs, the best conditions for the synthesis of AgNPs / CMC were defined. The synthesized AgNPs/CMC were characterized by UV-Vis absorption spectrometry, transmission electronic microscopy (TEM) and total reflection X-ray fluorescence spectrometry (TXRF). As a result UV-Vis and MET, were obtained AgNPs/CMC with absorbance of approximately 400 nms, with sizes of 19 and 14 nm, before and after the purification process, respectively, and good polydispersity. As a result of TXRF was obtained a concentration of 0.2746 mmol L⁻¹ AgNPs/CMC. In the evaluation of the catalytic efficiency of the NPs in the 4-Nip reduction reaction with sodium borohydride (NaBH₄), the AgNPs/CMC obtained the value of 0.18 s⁻¹ m² L as catalytic constant k_L (rate constant normalized to the surface area of the NPs per volume unit), which is considered a good. In the study of the 4-Nip reduction reaction kinetics, it is suggested that the new synthesized nanocatalyst follows the Langmuir-Hinshelwood heterogeneous catalysis kinetic model, where the reagents participating in the reaction are adsorbed on the catalyst surface before the reaction occurs, however, the AgNPs/CMC did not show a good value for the catalytic constant k_L .

Keywords: Green synthesis, silver nanoparticles, carboxymethylcellulose, glucose, catalysis, *p*-nitrophenol.

1 - INTRODUÇÃO

Os nanomateriais são uma área da nanotecnologia, sendo materiais com dimensões em escala nanométrica, variando de 1 a 100 nm. No meio científico, o prefixo “nano” significa uma medida de 10^{-9} unidades (10^{-9} m = 1nm) [1,2].

Ao longo dos anos tem havido um aumento no interesse da comunidade industrial e acadêmica em nanopartículas metálicas (M-NPs). Essas possuem uma ampla área superficial por unidade de volume ou massa, possuindo tamanho e morfologia diferenciada, adquirindo dessa maneira, propriedades físico-químicas únicas tornando-se materiais diferentes dos aglomerados metálicos [3–5]. Dessa maneira, M-NPs são amplamente exploradas pois possuem uma promissora aplicação em catálise, em materiais biomédicos, no armazenamento de informação, em sensores químicos e bioquímicos, em espectrometria Raman amplificada por superfície (SERS), entre outros [6–8].

Com o crescimento industrial, o desenvolvimento de novos produtos químicos torna-se necessário. Entretanto, muitas das reações utilizadas em processos industriais podem levar um longo período de tempo para ocorrer, aumentando os custos de produção. Dessa forma, a catálise desempenha um importante papel em procedimentos industriais, dado que para diminuir o tempo de reações, utilizam-se catalisadores que sejam capazes de aumentar a velocidade das reações, diminuindo conseqüentemente o tempo das mesmas, sem influenciar no produto final [3,9,10].

A utilização de M-NPs como nanocatalisadores tem atraído a atenção da comunidade científica pois estes atuam na catálise de forma diferenciada, por possuírem propriedades tanto da catálise homogênea quanto da heterogênea [5]. Catalisadores baseados em M-NPs possuem uma elevada atividade catalítica, esses possuem uma elevada área superficial em relação ao seu tamanho e volume, possuindo uma grande porcentagem de átomos na superfície e que estarão disponíveis para atuar durante a catálise. Dessa forma, nanocatalisadores de M-NPs atuam de maneira mais eficiente e com alta seletividade, sendo possível também recicla-los e reutilizá-los, estando dessa forma, de acordo com os requisitos da catálise verde [9–11].

A síntese de M-NPs baseia-se geralmente no método de redução química de um sal metálico precursor na presença de agentes redutores e de estabilizadores [3,12]. Entretanto, os agentes redutores nestas sínteses possuem alto custo e/ou são tóxicos, sendo uma ameaça à saúde humana e ao meio ambiente. Dessa forma, metodologias alternativas que englobam os princípios da química verde estão sendo desenvolvidas e estudadas [11,13–16].

A utilização de um agente de estabilização em síntese de M-NPs é essencial para a formação das mesmas. Estes são responsáveis pelo controle de crescimento e tamanho das NPs que estão se formando, evitando por meio de estabilizações estéricas, eletrostáticas e eletroestéricas, que

as M-NPs se tornem aglomerados metálicos [3,4,12]. Da mesma maneira que os agentes redutores, os agentes estabilizantes devem estar de acordo com os princípios da síntese verde, sendo um material não tóxico [13].

A interação do agente estabilizante com a superfície das M-NPs é crucial para o processo de catálise. Estabilizantes não podem interagir muito fortemente com as M-NPs, tendo que apresentar uma relação entre estabilidade e atividade catalítica, onde sejam capazes de conter o crescimento das M-NPs, evitando a aglomeração, mas que não atrapalhe o desempenho catalítico das mesmas [4,12,17]. Grupos como tiois são considerados estabilizadores com uma interação forte, diminuindo a atividade catalítica, enquanto grupos como ácidos carboxílicos, álcoois e aminas possuem uma boa interação [12,17,18].

Polissacarídeos vem demonstrando-se como bons grupos de estabilização, visto que possuem uma abundância de grupos hidroxilas que ajudam na estabilização [19,20]. Esses apresentam-se também como bons agentes redutores, visto que alguns açúcares apresentam hidroxilas livres no carbono anomérico e quando aquecidos em meio alcalino, são capazes de reduzir sais metálicos [21–23]. Nesse contexto, a utilização de biopolímeros naturais e sacarídeos podem atuar como agentes de redução e estabilização, quando empregados em síntese de M-NPs, estando de acordo com os princípios da síntese verde [23,24].

Atualmente, diversos são os trabalhos dedicados a síntese verde de M-NPs para atuarem como nanocatalisadores, buscando-se melhorias na atividade catalítica e seletividade desses nanomateriais e, também, a compreensão dos mecanismos catalíticos [5,9,10,12,23,24]. Nesse contexto, metodologias de síntese verde de nanopartículas de prata (AgNPs) vêm sendo desenvolvidas e melhoradas, pois o nitrato de prata utilizado como precursor metálico possui baixo custo e elevada eficácia de formação de AgNPs nos procedimentos de síntese e, na literatura [3,5,7], relata-se que as AgNPs possuem um elevado desempenho catalítico. Dessa forma, propõem-se neste trabalho: (i) a síntese verde de nanopartículas de prata (AgNPs), utilizando um biopolímero natural como agente estabilizador e um monossacarídeo como agente redutor; e (ii) a determinação da atividade catalítica das AgNPs sintetizadas na redução do *p*-nitrofenol (4-Nip).

2 - OBJETIVOS

2.1 – Objetivo Geral

Este trabalho teve por objetivo principal, sintetizar e avaliar a atividade catalítica de um nanocatalisador metálico baseado em nanopartículas de prata (AgNPs), estabilizado pelo biopolímero carboximetilcelulose (CMC), por meio de uma rota de síntese verde.

2.2 – Objetivos Específicos

- Sintetizar nanopartículas metálicas de prata (AgNPs), por meio do método de redução do sal de prata AgNO_3 , utilizando como agente redutor o monossacarídeo glicose ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) e como agente estabilizante o biopolímero carboximetilcelulose (CMC).
- Caracterizar o sistema nanoparticulado AgNPs/CMC, por meio das técnicas de espectrometria de absorção na região do UV-Vis, microscopia eletrônica de transmissão (MET) e espectrometria de fluorescência de raios-X por reflexão total (TXRF).
- Avaliar a atividade catalítica do nanocatalisador AgNPs/CMC, na reação de redução do *p*-nitrofenol (4-Nip).
- Sintetizar um suporte sólido de óxido de ferro (Fe_3O_4) para impregnação das AgNPs/CMC ($\text{Fe}_3\text{O}_4@$ AgNPs/CMC) e avaliação da capacidade catalítica.

3 - REFERENCIAL BIBLIOGRÁFICO

3.1 – Nanotecnologia e Nanomateriais

Nanotecnologia foi um termo introduzido inicialmente pelo engenheiro japonês Norio Taniguchi, no ano de 1974, com o intuito de denominar uma nova tecnologia que iria além do controle de materiais e da engenharia em microescala, sendo considerada a tecnologia do século XXI [25–27]. Atualmente, o significado do termo nanotecnologia refere-se a metodologia de processamento, envolvendo a manipulação átomo a átomo, formulada por Eric Drexler [2,25–28]. Dessa forma, entende-se que a nanotecnologia foca a síntese, caracterização, produção e aplicação destes materiais ou sistemas em nanoescala, assim como explorar as novas propriedades que surgem [1,2,27–30].

Com o avanço da tecnologia, houve um aumento do estudo de materiais com tamanho de partículas nanométricas, levando ao aparecimento de uma nova área designada “nanomateriais”, sendo considerados como estruturas físicas sólidas e aquosas, de material natural, incidental ou fabricado, contendo partículas na forma de agregados, desagregados ou aglomerados, [1,25,26] “cuja distribuição número-tamanho de 50% ou mais das partículas têm uma ou mais dimensões na gama de tamanhos compreendidos entre 1 nanômetro e 100 nanômetros”. [1].

Com o surgimento dos nanomateriais, novas propriedades físico-químicas e características de interface (estado físico, temperatura e pressão) surgem, as quais anteriormente eram ausentes em materiais macroscópicos originando novas aplicações ou diferentes funções [1,31]. Dessa forma, nos últimos anos tem sido observado a síntese de uma variedade de nanomateriais como conjuntos supramoleculares, nanopartículas (NPs) semicondutoras, metálicas e magnéticas e, também, nanotubos de carbono, devido as características de superfície únicas, como o aumento da área superficial em relação ao volume, levando ao controle da morfologia, estrutura, composição e tamanho desses nanomateriais [2,25,27,31].

As modificações que podem ser realizadas em materiais de nanoescala, contribuem significativamente para aplicação e uso potencial desses em diversas áreas da ciência e da tecnologia, como catálise, materiais óticos, eletrônicos e de computação, produtos domésticos, de alimentação, de cuidado pessoal e cosmética, na indústria têxtil, produtos de aplicação na biomedicina, liberação controlada de fármacos, entre outros [1,2,26,27].

3.2 Nanopartículas metálicas

Nanopartículas de metais nobres têm atraído o interesse da comunidade científica nos últimos anos, devido as suas propriedades ópticas, eletrônicas, magnéticas, físico-químicas e termodinâmicas únicas, tornando as propriedades das nanopartículas metálicas (M-NPs) substancialmente diferentes das propriedades dos aglomerados metálicos [4,6,7,32–34].

Devido a morfologia e a síntese controlada do tamanho de partícula, M-NPs de prata (Ag), ouro (Au), platina (Pt) e paládio (Pd), possuem uma promissora aplicação na área de catálise, dispositivos ópticos, análise eletroquímica e eletrônica, fabricação de nanotubo, sensores químicos e bioquímicos, materiais biomédicos, etc. [6–8,11,32–35].

Para a catálise, área de grande interesse industrial, M-NPs tornam-se importantes em razão da ampla área superficial por unidade de volume ou massa de metal [3,5]. As estruturas formadas por M-NPs assumem um comportamento de dimensionamento, pois o volume de um objeto diminui mais rapidamente do que sua área de superfície à medida que seu tamanho diminui, resultando em estruturas que possuem uma alta porcentagem de átomos constituintes na superfície (FIG. 3.1), devido a diminuição do raio da nanopartícula, onde em casos mais extremos, formam-se nanopartículas com a maioria dos átomos na interface [3,7,27,36].

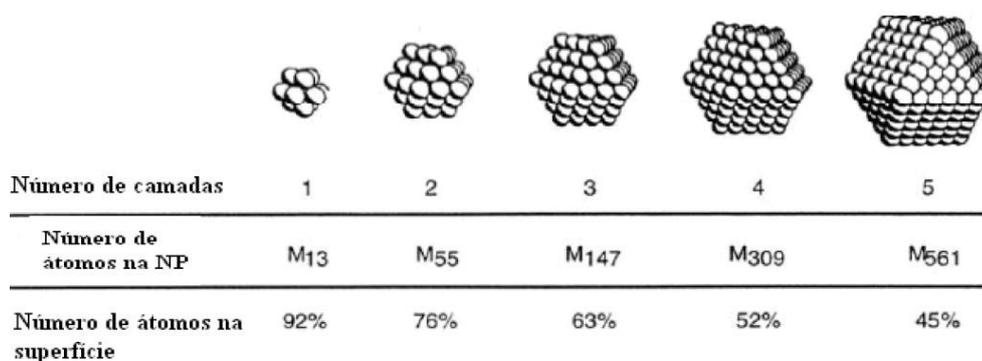


Figura 3. 1: Ilustração da porcentagem de átomos na superfície com o aumento da partícula [adaptado da referência 35].

Essas M-NPs formadas podem atingir tamanhos tão pequenos em que as propriedades químicas e físicas dependerão somente dos átomos da superfície, aos quais experimentam um ambiente diferente dos que estão na parte interna da nanopartícula, proporcionando portanto a esses átomos diferentes energias livres, estados eletrônicos, reatividade e mobilidade [36,37].

3.2.1 - Síntese de nanopartículas metálicas e estabilização

A síntese de nanopartículas metálicas, baseia-se em métodos químicos, físicos ou biológicos (FIG. 3.2) e as propriedades das partículas formadas dependem das condições de reação que são adotadas durante a preparação das mesmas [3,4,27,36,37].

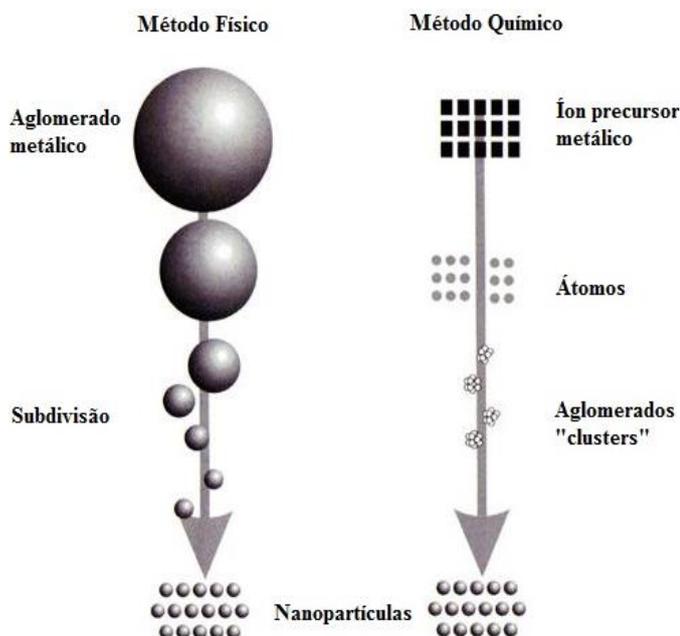


Figura 3. 2: Ilustração das metodologias de formação de nanopartículas metálicas [38].

De acordo com Zhang e Noguez [4], “as técnicas físicas envolvem frequentemente a deposição do metal, a partir da mesma fonte do metal que é evaporado e depois depositado em substratos apropriados.” Segundo Toshima [3], “os métodos físicos baseiam-se na subdivisão de aglomerados metálicos, incluindo processos mecânicos, a pulverização do metal ou a descarga de arco entre eletrodos metálicos”.

Entretanto, os métodos químicos são mais utilizados na síntese de M-NPs, devido as partículas obtidas apresentarem geralmente uma distribuição de tamanho menor. Esses métodos baseiam-se “na redução de íons metálicos ou na decomposição de precursores metálicos com energia extra para formar átomos, seguido da agregação destes átomos.” [3].

No ano de 1857, foi publicada pela primeira vez por Faraday um método sintético, o qual se tornou um dos mais comuns, que consistia na “redução química de sais de metais de transição na presença de agentes estabilizadores para gerar colóides metálicos zero-valentes em meio aquoso ou orgânico.” [12]. Porém, em 1951, Turkevitch e colaboradores [39], estabeleceram as primeiras metodologias reprodutíveis para a preparação de colóides de ouro, reduzidos e estabilizados por citrato [4,12,39].

As AgNPs têm atraído o interesse de pesquisadores devido as suas propriedades óticas, eletrônicas, catalíticas, bactericidas e de estabilidade elétrica, quando em comparação a nanopartículas de outros metais [34,40,41]. Desse modo, o método mais utilizado na síntese de AgNPs é a redução química de um sal de prata, geralmente o nitrato de prata em fase aquosa, usando agentes redutores fortes e moderados como: borohidreto de sódio, citrato de sódio, dimetilformamida, hidrogênio molecular, borohidreto de tetrabutilamônio, hidrazina, substâncias poliméricas, entre outros reagentes orgânicos, na presença de um agente estabilizador [3,6,11,13,34,42].

Turkevich e colaboradores [39], também foram os primeiros a propor um mecanismo de formação das nanopartículas com base na nucleação, crescimento e aglomeração (FIG. 3.3) [12].

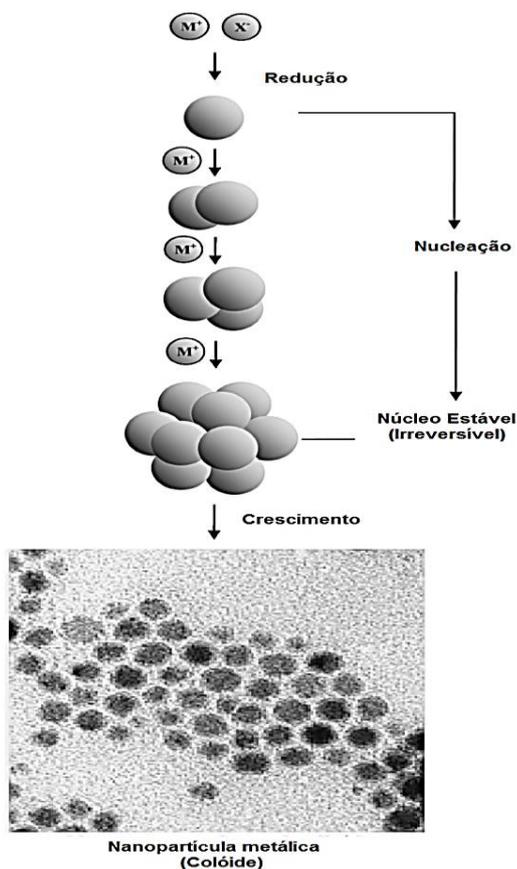


Figura 3. 3: Ilustração da formação de M-NPs por redução de um sal metálico [adaptado da referência 12].

No primeiro estágio chamado de nucleação, o sal de metal utilizado como precursor é reduzido para formar átomos metálicos zero-valentes, sendo considerada a etapa lenta da reação. Em seguida, as espécies formadas colidem em solução com outros íons metálicos, átomos ou aglomerados, formando um núcleo estável e irreversível, chamado de “*nanocluster*”. A terceira etapa é o crescimento e consiste na aglomeração dos “*nanoclusters*” formando partículas maiores, as quais se tratam de nanopartículas de metais [12].

O diâmetro dos núcleos formados na etapa de nucleação depende da interação de diversos fatores, como a cinética de formação do núcleo, a temperatura de reação, a taxa de agitação, o solvente do meio e o agente estabilizante [12]. Dessa forma, a escolha de um bom agente redutor é de extrema importância para o sistema reacional, devido a capacidade redutora do mesmo determinar a formação cinética da nanopartícula, ou seja, a diferença entre os potenciais redox do sal metálico e o agente redutor aplicado determinam o tamanho dos “*nanocluster*” na etapa de nucleação [12,43].

O agente estabilizante escolhido também é outro fator importante na síntese de M-NPs, devido ao fato de controlar na fase de crescimento o tamanho e a forma das nanopartículas, evitando

a agregação das mesmas [3,4,12,43]. As interações do agente estabilizante com a superfície das M-NPs são cruciais para as futuras aplicações das mesmas. Essas interações não podem ser muito fortes, pois o material de cobertura não pode estar ligado fortemente a superfície da partícula, limitando assim seu crescimento e diminuindo suas propriedades de aplicação, como por exemplo, diminuindo a elevada atividade catalítica que M-NPs apresentam. No entanto, se o material for pouco associado com a superfície do metal, haverá pouca interação ou nenhuma proteção e, dessa forma, as NPs continuarão crescendo formando partículas maiores ou começarão a agregar-se [4,12,17].

Outro motivo de agentes estabilizantes serem essenciais, deve-se ao fato das M-NPs formadas “possuírem uma área de superfície enorme em relação a suas massas, tendo uma energia livre de superfície em excesso quando comparadas a energia de rede, tornando-as termodinamicamente instável” [12]. Dessa forma, o estabilizante deve ser capaz de compensar as forças atrativas de van der Waalls por meio de forças de repulsão estéricas e eletrostáticas entre íons adsorvidos e contra-íons associados [12,27,38].

A estabilização eletrostática (FIG. 3.4 - A) baseia-se na repulsão Coulômbica entre as partículas, causada pela dupla camada elétrica formada pelos íons adsorvidos na superfície da partícula. Já a estabilização estérica (FIG. 3.4 - B) deve-se a coordenação de moléculas orgânica estericamente exigentes, atuando como escudos de proteção na superfície das M-NPs, separando os núcleos nanometálicos uns dos outros e evitando conseqüentemente a aglomeração dos mesmos. Ocorre também a estabilização eletroestérica (FIG. 3.4 - C) que consiste na combinação dos efeitos da estabilização eletroestática e estérica, dando origem a este outro tipo de estabilização e que pode ser apresentada por alguns estabilizantes [12,38].

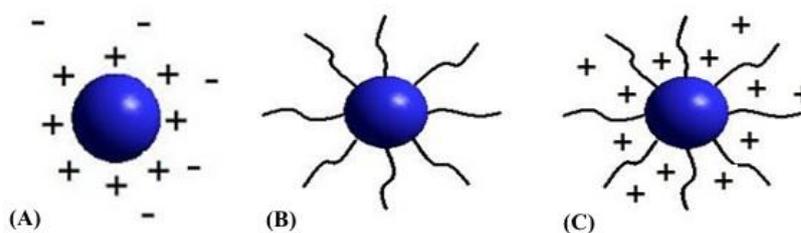


Figura 3. 4: Esquema de estabilização (A) eletrostática, (B) estérica e (C) eletroestérica [44].

3.2.2 Nanopartículas de prata

Embora o método de redução química com agentes redutores fortes tenha se provado eficiente para a síntese de AgNPs, este possui custos altos e, ainda, seu uso contínuo representa grande ameaça à saúde humana e ao meio ambiente, dado que os agentes químicos utilizados nessas metodologias são substâncias altamente perigosas, sendo associados à toxicidade, apresentando riscos ambientais e biológicos, que podem gerar em alguns casos subprodutos tóxicos, que tendem a ligar-

se à superfície das nanopartículas obtidas afetando o caráter e desempenho das mesmas [6,11,13–16,33,34].

Desse modo, há um aumento de interesse na fusão dos princípios de química verde com a nanotecnologia na última década [34,40]. A fim de minimizar os efeitos tóxicos dos demais métodos para a síntese de AgNPs, a “síntese verde” de nanopartículas metálicas têm recebido uma crescente atenção no ramo das ciências dos materiais, como uma tecnologia ecológica mais “amiga do ambiente.” [6,11,16,32–34,40].

De acordo com Raveendran e colaboradores [13], três passos principais devem ser avaliados na preparação de nanopartículas metálicas pelo método de síntese verde: “1) a escolha de um solvente verde na síntese, 2) escolha de um agente redutor benigno e ecologicamente correto e 3) a utilização de um material não tóxico para a estabilização.” [17,32–34].

Diversos trabalhos são descritos na literatura relatando a síntese verde de M-NPs de prata [6-8,11,13-17, 30, 32-34]. Darroudi e colaboradores [32] prepararam AgNPs pelo método de síntese verde, reduzindo íons Ag^+ em meios aquosos de gelatina, na presença e na ausência de glicose como agente redutor, sendo também a gelatina utilizada como agente de redução e de estabilização. Além disso, avaliaram a influência da temperatura sobre o tamanho das NPs formadas. Estes verificaram que os tamanhos das NPs diminuía com o aumento da temperatura, obtendo partículas com tamanho médio menor que 3,7 nm e o tamanho obtido em soluções que somente possuíam gelatina, era menor do que nas soluções que continham gelatina-glicose, obtendo partículas de tamanho médio inferior a 15 nm, sendo a diferença atribuída a taxa de reação de redução.

Fillipo e colaboradores [33] relataram uma síntese verde de AgNPs, utilizando sacarose e maltose como agentes redutores e de estabilização, em temperaturas relativamente baixas (ponto de ebulição da água) e em um curto tempo de reação (aproximadamente 30 minutos), obtendo partículas de tamanho inferior a 6,0 nm para a sacarose e partículas maiores para a maltose, com tamanho médio de 62,4 nm.

Oluwafemi e colaboradores [34] relataram uma síntese verde de AgNPs usando maltose como agente redutor e gelatina como agente estabilizante. A concentração do agente precursor foi variada e também, o tempo de reação. Obtiveram partículas mais pequenas de diâmetro médio de $3,76 \pm 1,00$ nm e $4,09 \pm 1,83$ nm após 24 h de reação e com concentrações de íons prata de 1,0 M e de 0,5 M respectivamente.

Mohan e colaboradores [6] realizaram uma síntese verde de AgNPs usando dextrose como agente redutor, gelatina como agente estabilizador e água como solvente do meio. Eles avaliaram a evolução temporal das propriedades de crescimento, ópticas, antimicrobianas e sensoriais das NPs obtidas.

3.2.3 – Nanopartículas metálicas e estabilização por biopolímeros

Atualmente existem uma variedade de agentes redutores e estabilizantes que estão de acordo com os princípios da síntese verde, dentre os agentes estabilizantes destaca-se a utilização de carboidratos, biopolímeros e polímeros biodegradáveis, que são capazes de estabilizar e funcionalizar nanopartículas metálicas [45].

Os carboidratos são a classe de biomoléculas mais abundante da face da Terra sendo chamados também de sacarídeos (termo derivado do grego “*sakcharon*” que significa açúcar) ou hidratos de carbono (designação da fórmula de geral $(\text{CH}_2\text{O})_n$ apresentada pela maioria dessas moléculas) [19]. Os carboidratos podem ser poliidroxialdeídos, poliidroxicetonas ou substâncias que liberam tais compostos por hidrólise e são divididos em monossacarídeos, oligossacarídeos ou polissacarídeos, de acordo com o número de ligações glicosídicas que realizam dentro da molécula [19,20,46].

Os monossacarídeos são carboidratos que possuem somente uma molécula de açúcar em sua estrutura. Os monossacarídeos mais abundantes na natureza são a glicose e a frutose. Já os oligossacarídeos são formados por ligações glicosídicas entre monossacarídeos, podendo variar de duas até dez unidades de monossacarídeos. Os oligossacarídeos mais comuns são os dissacarídeos, que possuem duas unidades de açúcares (monossacarídeos) ligados por uma ligação glicosídica, sendo a maltose, lactose e sacarose, os oligossacarídeos mais abundantes. Por fim, os polissacarídeos, esses são macromoléculas formados por 20 ou mais unidades de açúcares, sendo a forma predominante dos carboidratos encontrados na natureza [19,20,46].

Os polissacarídeos podem atuar como agentes estabilizadores e redutores na síntese de nanopartículas metálicas [47]. Os polissacarídeos são fontes abundantemente presentes na natureza, sendo naturais e não tóxicas, biocompatíveis e facilmente biodegradáveis, o que tem despertado o interesse de pesquisadores, para a utilização desses como agente de redução e de estabilização na síntese de nanopartículas metálicas [48]. Entre os polissacáridos mais utilizados, estão os biopolímeros como celulose, amido e outros hidratos de carbono, que provêm de recursos renováveis na natureza, apresentando vantagens habitualmente econômicas e biodegradáveis, quando comparados a polímeros sintéticos [49].

Os biopolímeros (como a celulose, quitosana e amido) são polímeros ou copolímeros produzidos a partir de matérias-primas de várias fontes renováveis como milho, cana-de-açúcar, óleos vegetais, gelatinas, entre outros [45,50]. O crescente interesse pela utilização de biopolímeros se dá por fatores ambientais e socioeconômicos. Os biopolímeros são provenientes de fontes renováveis, dessa maneira não possuem os impactos ambientais que são gerados por processos de extração e refino de petróleo, da produção de polímeros comuns. Dessa maneira, não produzem o acúmulo de resíduos por dezenas a centenas de anos, como os polímeros produzidos a partir do petróleo [50].

A obtenção de M-NPs estabilizadas com polímeros e biopolímeros, ocorre através do aprisionamento de metais, mais comumente o ouro e a prata, em um gel polimérico, por polimerização via radical livre com um iniciador radical, por adsorção de polímero suportada por tiol ou pela formação *in situ* de nanopartículas metálicas durante a polimerização [45,51].

A utilização de polímeros naturais e biopolímeros como agente redutor e estabilizante na preparação de M-NPs tem sido estudado e relatado em diversos trabalhos, devido a capacidade redutora e de estabilização destes polímeros e por estarem de acordo com os princípios da química verde. Alguns pesquisadores apresentam em seus trabalhos [52–54] que as soluções de polímeros podem ser usadas para a síntese e estabilização de nanopartículas. Segundo Hebeish e colaboradores [54], polímeros lineares e dendríticos são utilizados com sucesso na síntese de nanopartículas, pois as macromoléculas poli-hidroxiladas apresentam associações supramoleculares dinâmicas interessantes, facilitadas por ligações de hidrogênio inter e intra-moleculares, resultando em cápsulas de nível molecular, que podem atuar como modelos para o crescimento de nanopartículas [54,55].

Vasileva e colaboradores [56] sintetizaram nanopartículas de prata via uma síntese verde, utilizando amido como estabilizante e a redução do nitrato de prata foi mediada por ultrassom na presença de D-glicose como agente redutor. Obtiveram AgNPs estáveis e uniformes, com diâmetro médio de $14,4 \pm 3,3$ nm e, avaliaram a atividade catalítica das nanopartículas obtidas, na redução de peróxido de hidrogênio (H_2O_2).

Raveendran e colaboradores [13] realizaram uma síntese verde de AgNPs usando D-glicose como agente redutor e amido como estabilizador, em solução aquosa, sob aquecimento (40° C) e um longo tempo de reação (20 h), obtendo-se partículas com tamanho de 1-8 nm. Os mesmos avaliaram posteriormente seu método para a produção de NPs de Ag, Au e Ag-Au, estabilizadas por amido e sob aquecimento por microondas, obtendo-se partículas com tamanho de 2-12 nm.

Goyal e colaboradores [15] sintetizaram AgNPs com um tamanho médio de 15 nm usando o biopolímero natural β -glucano e avaliaram a capacidade antibacteriana das mesmas, mostrando-se eficaz contra os micróbios estudados.

3.2.3.1 - Carboximetilcelulose

A carboximetilcelulose (CMC) é um polímero biodegradável, não tóxico e de qualidade alimentar, geralmente utilizado na área de biomedicina [45,48,55,57]. A CMC é obtida da celulose, um polímero natural e renovável, sendo um dos polissacarídeos mais abundantes. Através da substituição de alguns grupos hidroxil (OH) nas unidades de glicose da molécula de celulose (FIG. 3.5 - A), por grupos carboximetil ($-CH_2COOH$), obtêm-se o biopolímero carboximetilcelulose CMC (FIG. 3.5 - B) [45,49].

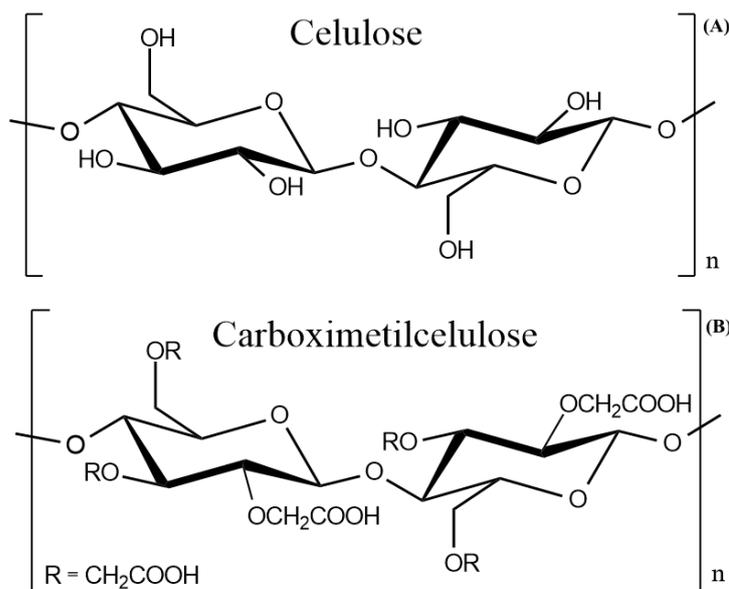


Figura 3. 5: Estrutura da molécula de (A) celulose e (B) carboximetilcelulose.

Por ser um polímero de hidratos de carbono, a CMC é o mais antigo e reconhecido polieletrólito solúvel em água, e com uma ampla gama de aplicações em áreas relacionadas a alimentos e biomedicina [48,55,58]. É utilizado em indústrias de alimentos, cosméticos, farmacêutica como agente espessante, na indústria de perfuração de petróleo como ingrediente da lama de perfuração, atuando como agente de retenção de viscosidade e agente de retenção de água, em aplicações biológicas e biomédicas como revestimentos antibacterianos e antifúngicos na forma de filmes, dispositivos biomédicos e na estabilização de colóides [48,54,55,58,59]. Desta maneira, nanopartículas metálicas estabilizadas por CMC estão ganhando importância devido a sua capacidade de estabilização e por ser um composto “amigo do ambiente”, possibilitando diversas aplicações.

Segundo Heibish e colaboradores [54], a estrutura da macromolécula de CMC consiste em cadeias de celulose quimicamente modificadas, contendo grupos carboxílicos redutores, que possuem propriedades aniônicas e redutoras que suportam o uso da CMC como agente redutor e estabilizador na síntese de nanopartículas de prata. Quando solubilizada em água, a CMC adquire carga negativa, o que facilita a atração das cargas positivas dos íons pratas em solução, para as cadeias poliméricas da CMC. Os íons Ag^+ são então reduzidos pelos grupos redutores existentes nas cadeias poliméricas de CMC ocorrendo a formação das AgNPs [54,55].

Heibish e colaboradores [54], citam também que o mecanismo para a síntese das AgNPs, consiste em um processo de 2 passos: a formação dos átomos e depois a polimerização destes átomos. Na primeira etapa, ocorre a formação de átomos, onde uma porção dos íons metálicos presentes na solução é reduzida de Ag^+ para Ag^0 pelos grupos carboximetil presentes na CMC. Os átomos produzidos atuam como centros de nucleação e, em seguida, catalisam a redução dos íons de Ag^+ restantes que ficaram presentes na solução. Subsequente, ocorre a segunda etapa, onde os átomos começam a se juntar, formando os aglomerados metálicos de prata. Nesta etapa, os íons superficiais

são novamente reduzidos e o processo de agregação não cessa, até que seja atingido valores elevados de nuclearidade, resultando na formação de mais aglomerados metálicos [52,54]. O processo é estabilizado pela interação eletroestérica do polímero com os aglomerados formados, interrompendo a união desses, e assim, evitando que adquiram tamanhos maiores.

Devido a capacidade de redução e estabilização e, também, por estar de acordo com os princípios da síntese verde, a CMC vem sendo estudada na utilização como agente redutor e principalmente, como agente de estabilização na síntese de AgNPs.

Prema e colaboradores [48] relataram uma síntese de nanopartículas de prata, utilizando D-glicose como agente redutor e CMC como agente estabilizante, em meio aquoso e básico, obtendo AgNPs com tamanhos que variaram entre 5 a 15 nm, para posterior investigação da atividade antimicrobiana das mesmas contra bactérias gram positivas e gram negativas.

Marzouk e colaboradores [58] sintetizaram AgNPs utilizando como agente redutor e estabilizante CMC. Estes, sintetizaram primeiramente o estabilizante CMC a partir de materiais residuais de plantas, para posterior aplicação como agente redutor e estabilizante, obtendo AgNPs esféricas e com tamanhos de 13 a 28 nm.

Das e colaboradores [30] prepararam um gel amorfo *in situ*, contendo nanopartículas de prata e CMC, com tamanhos de 7-21 nm de diâmetro, para aplicação em feridas simuladas com bactérias gram positivas e gram negativas, de forma a avaliar o controle antibacteriano das mesmas.

Heibish e colaboradores [54] utilizaram fitas de algodão com diferentes graus de polimerização, realizando a carboximetilação das mesmas com (CMC), para obter produtos com propriedades específicas para posterior utilização como agente de estabilização na síntese de nanopartículas de prata. Estes obtiveram AgNPs de formato esférico e tamanhos de 10-25 nm.

3.4 – Caracterização de AgNPs por ressonância de Plasmon de superfície

A espectrometria de absorção na região do UV-Vis é um dos métodos mais empregados na caracterização de M-NPs, sendo possível avaliar a cinética de formação e o tamanho das partículas formadas, devido ao fato de algumas NPs de metais como prata (Ag), ouro (Au) e Cobre (Cu) absorverem luz na região do UV-Vis, exibindo uma forte banda de absorção que é referente a banda de ressonância de Plasmon de superfície (SPR, do inglês *Surface Plasmon Resonance*) [4,60-61].

O Plasmon representa na física do estado sólido, a oscilação coletiva de uma carga livre do metal como uma espécie de onda [60]. Quando aplica-se uma fonte de luz (radiação eletromagnética de luz) sobre elétrons livres que estão movendo-se em torno da superfície do metal, estes oscilam em conjunto, deslocando a nuvem de elétrons temporariamente do núcleo para a superfície do metal, originando uma distribuição de carga superficial [4,60]. Cada oscilação coletiva

associada a diferentes distribuições de carga superficial é chamada de ressonância de Plasmon de superfície (SPR), sendo a absorção total considerada a sobreposição de todas as contribuições de oscilação a diferentes energias (FIG. 3.6) [4,23,38,60]. As propriedades óticas de M-NPs na região do visível deve-se a estas absorções e fatores como densidade elétrica, massa efetiva, função dielétrica, forma e tamanho das NPs, determinando o número, frequência e largura das SPRs [23,38,60-61].

Soluções coloidais de prata (AgNPs) apresentam uma banda SPR em aproximadamente 400 nm, onde absorvem a cor azul da luz visível e as partículas de prata transmitem a cor amarela (cor complementar ao azul). A cor também está relacionada a forma que as NPs adquirem, no caso a coloração amarela indica a formação de M-NPs com formato esférico [60-61].

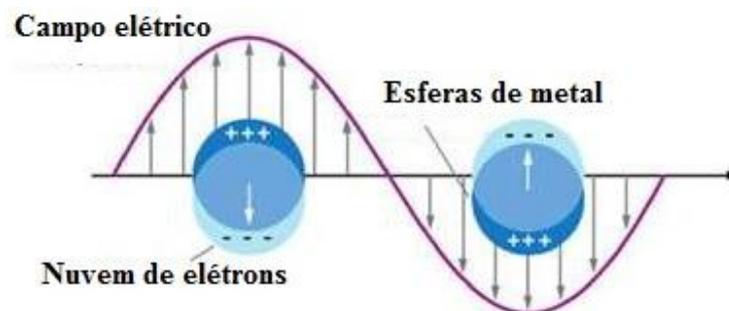


Figura 3. 6: Efeito de Plasmon de Superfície para NPs esféricas [60].

3.5 – Atividade catalítica

A catálise tornou-se a partir do século passado uma das tecnologias mais importantes e fundamentais da indústria química, petroquímica e farmacêutica, sendo cerca de 90% dos processos químicos industriais dominados por tecnologias catalíticas [10].

Catalisadores são divididos em 2 tipos: homogêneos e heterogêneos. Catalisadores homogêneos são espécies moleculares ou complexos de metais de transição solúveis no meio reacional, enquanto os catalisadores heterogêneos são sólidos insolúveis porosos ou não porosos com dimensões micrométricas [5].

Os catalisadores homogêneos estão na mesma fase que reagentes e produtos, exibindo dessa forma excelentes atividades catalíticas, com uma elevada seletividade química. Entretanto, uma desvantagem do seu uso, refere-se à dificuldade de sua separação do meio reacional. Catalisadores heterogêneos, por outro lado, apresentam uma menor atividade catalítica e seletividade química quando comparados aos homogêneos, por possuírem uma estrutura mais complexa e, assim, uma difícil modificação por processos de síntese. Entretanto, esses catalisadores apresentam outras vantagens como reciclabilidade, elevada estabilidade, facilidade de separação do meio reacional e uso em processos de fluxo contínuo [5].

Os modelos de Langmuir-Hinshelwood e Eley-Rideal propõem mecanismos de catálise (FIG. 3.7).

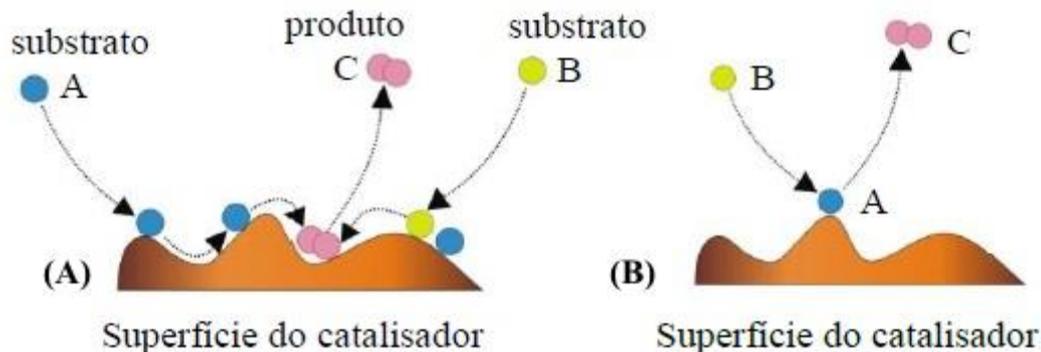


Figura 3. 7: Modelos mecânicos de catálise (A) Langmuir-Hinshelwood e (B) Eley-Rideal [27].

O modelo de Langmuir-Hinshelwood é um dos principais modelos mecânicos de catálise heterogênea, sendo também uma boa descrição para muitas das catálises homogêneas. Este modelo propõe que os reagentes A e B devem se adsorver na superfície do catalisador e a reação irá ocorrer na superfície no sítio ativo do catalisador. Após, o produto C será desorvido da superfície do catalisador para a solução. Outro modelo de mecanismo principal na catálise heterogênea é chamado de Eley-Rideal e consiste na adsorção do reagente A na superfície do catalisador, seguida da reação do reagente B com A adsorvido, formando o produto C na solução [27,62]

Indústrias na maioria das vezes fazem uso da catálise heterogênea em seus processos, resultando em alguns casos em baixa eficiência catalítica, devido a esses processos consistirem em pequenas partículas metálicas com grandes variações de forma e tamanho [10]. Com o desenvolvimento da nanotecnologia, surgiu a nanocatálise com novos sistemas catalíticos inovadores, que combinam as vantagens da catálise homogênea e heterogênea, possuindo alto desempenho catalítico, atuando a partir de processos ecologicamente corretos, com eficiência econômica e consumo mínimo de recursos [5].

Bönnemann [12] definiu que “colóides metálicos nanoestruturados quando estão na forma de organosol ou hidrosóis atuam como catalisadores homogêneo ou ‘quase homogêneos’ em soluções orgânicas, aquosas ou bifásicas”. Dessa maneira, materiais nanoestruturados como M-NPs apresentaram-se como catalisadores inovadores devido às suas propriedades únicas de área de superfície, atuando como nanocatalisadores ‘quase homogêneos’ [5].

As M-NPs possuem uma grande porcentagem de átomos de superfície, que estão expostos como componente ativo, resultando em uma atividade catalítica por unidade de metal, demonstrando assim uma característica de catálise heterogênea, que se dá na superfície do catalisador. Outra característica de catálise heterogênea de M-NPs, deve-se a essas serem insolúveis em solventes específicos, tornando o isolamento do produto um processo mais fácil [3,5,63]

Também, devido a essa elevada área de superfície exposta, o contato entre reagente e catalisador aumenta drasticamente, obtendo-se características de catalise homogênea. Ainda, nanocatalisadores de M-NPs podem ter sua seletividade manipulada quando desejável, alterando-se propriedades como tamanho, forma, composição e morfologia [5].

3.5.1 - Redução de *p*-nitrofenol

O *p*-nitrofenol (4-Nip) é um composto orgânico solúvel em água e que pertence ao grupo dos nitrofenóis. Possui várias aplicações industriais, sendo amplamente utilizado como um precursor na produção de fármacos, papel, corantes, explosivos e pesticidas [64-65]. Entretanto, o 4-Nip é altamente tóxico, mutagênico e carcinogênico, sendo considerado pela *Environmental Protection Agency* (EPA) que, atualmente, é um dos principais órgãos de controle ambiental do mundo, pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) e pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US-EPA), um dos compostos mais tóxicos a saúde humana e para o meio ambiente [64-67].

A exposição humana ao 4-Nip ocorre em diferentes vias, nomeadamente ingestão, inalação e conduta na pele. Devido à sua nocividade inesperada, ao entrar na cadeia alimentar, pode causar câncer para organismos vivos, afetar funções renais e hepáticas, até influenciar a atividade do sistema nervoso central. Uma inalação de curto prazo pode causar sérios problemas de saúde, como dor de estômago, dores no peito, dores de cabeça, vômitos, cianose e sonolência [64-65].

O 4-Nip, quando na presença de um catalisador e um redutor forte, como o borohidreto de sódio (NaBH_4), pode ser convertido em um produto químico de baixa toxicidade quando comparado ao 4-Nip, o *p*-aminofenol (4-Amp) (FIG. 3.8). O 4-Amp é um importante intermediário na síntese de medicamentos e possui outras aplicações como revelador em fotografia, inibidor de corrosão em pinturas, aditivo em combustíveis e na síntese de corantes [7-8,64-69].

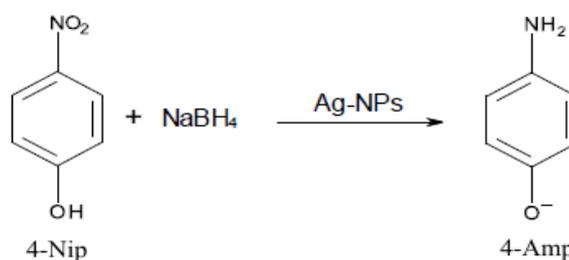


Figura 3. 8: Redução de 4-Nip para 4-Amp na presença de NaBH_4 e AgNPs como nanocatalisador.

O 4-Nip apresenta uma banda de absorção no espectro do UV-Vis em 370 nm e na presença de NaBH_4 forma o íon nitrofenolato, que possui coloração amarela e absorção em 400 nm. Quando um catalisador é adicionado a esses reagentes, ocorre uma reação de redução do grupamento nitro do 4-Nip para um grupamento amina, formando o 4-Amp, com absorção em aproximadamente

300 nm (FIG. 3.9). Vale ressaltar que essa reação somente ocorre quando há a presença de um catalisador, servindo como uma reação modelo para avaliar a atividade catalítica de diferentes sistemas de nanopartículas metálicas [7-8,64-65,70-71]

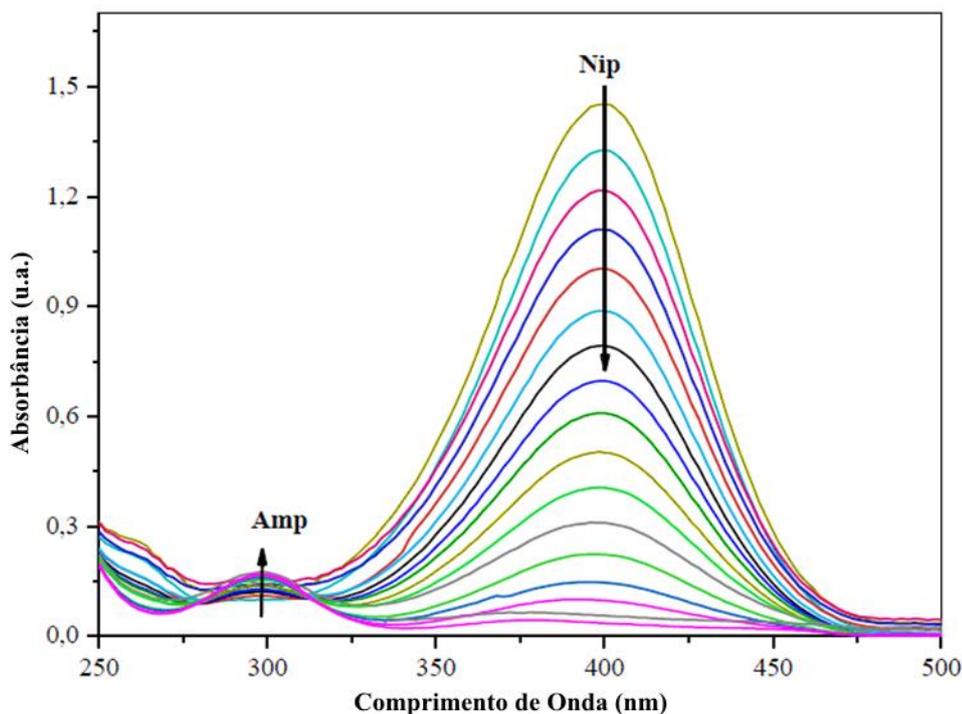


Figura 3. 9: Espectros de absorção UV-Vis da reação e redução do 4-Nip para o 4-Amp [adaptado da referência 70].

Wunder e colaboradores [72] estudaram detalhadamente a reação de redução do 4-Nip na presença de NPs de Au e Pt. Os experimentos consistiam na variação das concentrações do redutor, substrato e M-NPs individualmente, mantendo as concentrações dos outros reagentes constantes. Com esse estudo desmonstraram que a reação é totalmente dependente da superfície das M-NPs, onde ambos os reagentes, 4-Nip e NaBH_4 necessitam estar adsorvidos na superfície do catalisador para a reação acontecer. Desse modo, o processo de interação dos reagentes com o nanocatalisador metálico pode ser analisado em termos do mecanismo de Langmuir-Hinshelwood [38, 70-72].

Assim, Wunder e colaboradores propuseram o seguinte mecanismo: as NPs reagem com o NaBH_4 para formar o hidreto metálico e simultaneamente o 4-Nip se adsorve na superfície do metal. Ocorre um breve tempo de indução, momento em que não ocorre redução e a reação se torna estacionária, seguindo uma lei de velocidade de primeira ordem, onde adsorção/desorção de ambos os reagentes na superfície é rápida e a etapa determinante da velocidade da reação é a redução do 4-Nip adsorvido e a formação do 4-Amp, que é desorvido em seguida, deixando a superfície do catalisador livre novamente, permitindo o início de outro ciclo catalítico [38, 70-72].

4 - PARTE EXPERIMENTAL

4.1 - Reagentes

Os reagentes utilizados para a preparação das AgNPs/CMC foram: nitrato de prata (AgNO_3 , Neon, 99,9%), carboximetilcelulose (CMC, Sigma-Aldrich, P.A.), hidróxido de potássio (KOH , Neon, 85,09%), D-glicose (Neon, P.A.), ácido nítrico (HNO_3 , Alphate, 65%) e água Milli-Q desgasificada.

Os reagentes utilizados para a atividade catalítica foram: borohidreto de sódio (NaBH_4 , Neon, 98,19%) e *p*-nitrofenol (4-Nip, Sigma-Aldrich, P.A.).

4.2 – Materiais e Equipamentos

Os materiais e vidrarias utilizados na síntese das AgNPs/CMC e na avaliação da atividade catalítica foram: eppendorfs (2,0 mL), balão de reação de 3 bocas (500,0 mL) e vidrarias para o preparo de soluções [balões volumétricos (5,0, 25,0 e 50,0 mL), proveta (100,0 mL) e béqueres (50,0, 100,0 e 500,0 mL)]. A transferência das soluções foi realizada por micropipetas de 0,001-0,01 mL, 0,02-0,2 mL, 0,1-1,0 mL e 1,0-5,0 mL. Para o controle de temperatura das sínteses das AgNPs/CMC, foi utilizado incubadora refrigerada com agitação orbital (Thoth Equipamentos) e para controle de temperatura na etapa de avaliação catalítica, foi utilizado um banho ultratermostatizado (SOLAB – modelo SL 152), acoplado ao espectrofotômetro UV-Vis.

Para a verificação da formação das AgNPs/CMC e, também, avaliação da atividade catalítica, foi utilizado um espectrofotômetro UV-Vis marca Thermo Scientific, modelo Genesys-10S, localizado no Laboratório de Análise Instrumental da UTFPR – Campus Toledo. Na averiguação da formação das AgNPs/CMC, foi utilizada uma cubeta de quartzo com caminho óptico de 0,5 cm, com varredura de 300-800 nm. Para a atividade catalítica, foi utilizado uma cubeta de quartzo com caminho óptico de 1 cm e leitura em 400 nm.

As análises de TEM foram realizadas em microscópio eletrônico de transmissão JEM-1011, localizado no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME-UFSC). As amostras foram preparadas em grides de cobre recobertas com filme de carbono de 200 mesh, gotejando-se 8 vezes 4 μL da solução contendo o material para caracterização das AgNPs/CMC.

A análise de TXRF foi realizada em um espectrômetro de fluorescência de raios-X por reflexão total (Bruker, modelo S2 PICOFOX) aplicando o método de padrão interno. Utilizaram-se discos refletor de quartzo (30 mm de diâmetro) previamente limpos com álcool isopropílico, solução de RBS 5% e ácido nítrico 10%. Utilizou-se 10 μL de solução padrão de gálio e 990 μL de amostra como padrão interno e, 5 μL dessa foi depositada no centro dos discos refletor, que

continham 5 µL de silicone. As medidas foram realizadas em duplicata com tempo de análise de 300 s e essa análise foi realizada somente para a amostra purificada.

Todo material utilizado nas sínteses (balões volumétricos e de reação, béqueres, cubeta, etc.), foram previamente lavados com ácido nítrico (HNO₃, Alphate, 65%) e água-régia (HCl+HNO₃, 3:1) quando necessário, para garantir a limpeza total das vidrarias.

4.3 - Metodologia

4.3.1 - Síntese de AgNPs/CMC

A síntese das AgNPs/CMC foi realizada em 2 etapas: na primeira etapa, aplicou-se um planejamento experimental univariado de modo a otimizar os parâmetros influentes na síntese. Na segunda etapa, realizou-se a síntese final de AgNPs/CMC em maior escala nas condições otimizadas.

4.3.1.1 – Otimização das condições de síntese

Por meio de experimentos iniciais (não apresentados no presente trabalho), foram definidos como parâmetros influentes na síntese das AgNPs/CMC: a concentração de fonte de Ag⁺ (AgNO₃), a concentração do agente estabilizante (CMC), a concentração do agente redutor (Glicose) e a concentração de base (KOH). Após, realizou-se uma otimização univariada, para definir as melhores condições na formação e estabilização de AgNPs, variando-se um parâmetro influente por vez.

A metodologia utilizada na otimização foi baseada em métodos previamente descritos por Prema [48], Marzouk[58] e Hebeish [54], adequando a metodologia com a proposta do trabalho. Preparou-se soluções estoques mais concentradas de AgNO₃, KOH, glicose e CMC e, a partir dessas, realizou-se as diluições para as demais concentrações. Dessa forma, uma solução de CMC foi preparada e deixada sobre agitação constante por 12 horas para total homogeneização (esse procedimento foi realizado para todas as sínteses realizadas nas otimizações e na síntese final com as condições otimizadas). Posteriormente, em um eppendorf de 2,0 mL, foram adicionados 0,70 mL da solução de CMC, 0,10 mL de AgNO₃ e 0,10 mL de glicose (totalizando 0,90 mL de volume). A cada adição, agitou-se levemente o eppendorf para completa homogeneização das soluções e o mesmo foi deixado em repouso por 10 min, em incubadora shaker, a 25 °C. Em seguida, foi adicionado no eppendorf, 0,10 mL de KOH (totalizando 1,0 mL de volume final). Novamente, agitou-se o eppendorf para homogeneização das soluções e, posteriormente, foi deixado em repouso por 20 min, em incubadora shaker, a 25 °C.

O primeiro parâmetro variado foi a concentração de fonte de prata (AgNO_3), segundo as concentrações apresentadas na TAB. 4.1, seguido da variação da concentração de KOH, variação de glicose e, por fim, a variação da concentração de CMC.

Tabela 4. 1: Variação da concentração de AgNO_3 (com as concentrações de KOH [$25,0 \text{ mmol L}^{-1}$], glicose [$50,0 \text{ mmol L}^{-1}$] e CMC [$2,25 \text{ g L}^{-1}$] constantes); variação da concentração de KOH (com as concentrações de AgNO_3 [$0,20 \text{ mmol L}^{-1}$], glicose [$50,0 \text{ mmol L}^{-1}$] e CMC [$2,25 \text{ g L}^{-1}$] constantes); variação da concentração de glicose (com as concentrações de AgNO_3 [$0,20 \text{ mmol L}^{-1}$], KOH [$25,0 \text{ mmol L}^{-1}$] e CMC [$2,25 \text{ g L}^{-1}$] constantes); e variação da concentração de CMC (com as concentrações de AgNO_3 [$0,20 \text{ mmol L}^{-1}$], KOH [$25,0 \text{ mmol L}^{-1}$] e glicose [$50,0 \text{ mmol L}^{-1}$] constantes).

Amostras	[AgNO_3] (mmol L^{-1})	[KOH] (mmol L^{-1})	[Glicose] (mmol L^{-1})	[CMC] (g L^{-1})
AgNO ₃ -0,05	0,05	25,0	50,0	2,25
AgNO ₃ -0,10	0,10	25,0	50,0	2,25
AgNO ₃ -0,15	0,15	25,0	50,0	2,25
AgNO ₃ -0,20	0,20	25,0	50,0	2,25
AgNO ₃ -0,25	0,25	25,0	50,0	2,25
AgNO ₃ -0,30	0,30	25,0	50,0	2,25
AgNO ₃ -0,35	0,35	25,0	50,0	2,25
AgNO ₃ -0,40	0,40	25,0	50,0	2,25
Amostras	[AgNO_3] (mmol L^{-1})	[KOH] (mmol L^{-1})	[Glicose] (mmol L^{-1})	[CMC] (g L^{-1})
KOH-05	0,20	05,0	50,0	2,25
KOH-25	0,20	25,0	50,0	2,25
KOH-50	0,20	50,0	50,0	2,25
KOH-75	0,20	75,0	50,0	2,25
KOH-100	0,20	100,0	50,0	2,25
Amostras	[AgNO_3] (mmol L^{-1})	[KOH] (mmol L^{-1})	[Glicose] (mmol L^{-1})	[CMC] (g L^{-1})
Gli-05	0,20	25,0	05,0	2,25
Gli-25	0,20	25,0	25,0	2,25
Gli-50	0,20	25,0	50,0	2,25
Gli-75	0,20	25,0	75,0	2,25
Gli-100	0,20	25,0	100,0	2,25
Amostras	[AgNO_3] (mmol L^{-1})	[KOH] (mmol L^{-1})	[Glicose] (mmol L^{-1})	[CMC] (g L^{-1})
CMC-0,001	0,20	25,0	50,0	0,001
CMC-0,005	0,20	25,0	50,0	0,005
CMC-0,10	0,20	25,0	50,0	0,10
CMC-0,50	0,20	25,0	50,0	0,50
CMC-1,00	0,20	25,0	50,0	1,00
CMC-3,00	0,20	25,0	50,0	3,00

As AgNPs/CMC foram submetidas a espectrometria de absorção do UV-Vis, com varredura de 300-800 nm, para determinação da formação da banda SPR característica de AgNPs e os dados experimentais foram processados usando o programa de computador Origin Pro 8.0.

Cada amostra do planejamento experimental foi realizada em triplicata e durante todo o procedimento, utilizou-se papel alumínio para cobrir os eppendorfs, de modo que a luz ambiente não interferisse nos resultados.

4.3.1.2 – Síntese de AgNPs/CMC em maior escala

Definidos os valores das concentrações dos parâmetros influentes na síntese das AgNPs/CMC, realizou-se proporcionalmente o aumento do volume da síntese de 1,0 mL para 500,0 mL, segundo TAB. 4.2:

Tabela 4. 2: Concentrações e volumes dos reagentes AgNO₃, KOH, glicose e CMC nas condições otimizadas para a síntese final de AgNPs/CMC.

Reagente	Concentração		Volume (mL)
	(mmol L ⁻¹)	(g L ⁻¹)	
AgNO ₃	0,20	-	50,0
KOH	25,0	-	50,0
Glicose	50,0	-	50,0
CMC	-	0,50	350,0

Utilizou-se a mesma metodologia realizada nas sínteses para otimização dos parâmetros, adequando-a aos valores de concentração e volumes estabelecidos na TAB. 4.2. Dessa forma, uma nova solução de CMC foi colocada sob agitação por 12 horas e, posteriormente, adicionou-se em um balão de reação, 350,0 mL de CMC [0,50 g L⁻¹], 50,0 mL de AgNO₃ [0,20 mmol L⁻¹] e 50 mL de glicose [50 mmol L⁻¹]. Agitou-se levemente a solução para completa homogeneização e essa foi deixada em repouso por 10 min, em incubadora shaker, a 25° C. Após, adicionou-se no balão 50,0 mL de KOH [25 mmol L⁻¹] e, novamente, agitou-se a solução para completa homogeneização. Posteriormente, deixou-se em repouso por 20 min, em incubadora shaker, a 25 °C.

As AgNPs/CMC obtidas foram submetidas a espectrometria de absorção do UV-Vis, com varredura de 300-800 nm, para determinação da formação da banda SPR característica de AgNPs e os dados experimentais foram processados usando o programa de computador Origin Pro 8.0. Também, realizou-se as caracterizações por MET para determinação de tamanho e forma das AgNPs/CMC formadas.

Durante todo o procedimento, papel alumínio foi utilizado para cobrir o balão de reação empregado na síntese das AgNPs/CMC, de modo que a luz ambiente não interferisse nos resultados.

4.3.1.3 - Purificação das AgNPs/CMC

De modo a separar o novo nanocatalisador do meio reacional da forma mais pura possível, as AgNPs/CMC obtidas foram submetidas a centrifugação. Dessa forma, 120,0 mL do material nanoparticulado foi distribuído em 4 tubos falcons de 50,0 mL e, esses foram colocados em

centrifugação a 4000 rpm por 20 min. Em seguida, recuperou-se o sedimento (AgNPs/CMC) com o auxílio de uma micropipeta (5,0 mL) e então, repetiu-se o processo até que não ocorresse mais o aparecimento de material sedimentado no fundo no falcon.

Redispersou-se as AgNPs/CMC purificadas em 50,0 mL de água deionizada e as mesmas foram submetidas as etapas posteriores de caracterização por UV-Vis, MET e TXRF e, também, a aplicação para avaliação da atividade catalítica.

4.4 – Avaliação da atividade catalítica na redução do *p*-nitrofenol

A atividade catalítica das AgNPs/CMC foi determinada cineticamente utilizando-se a reação de redução do *p*-nitrofenol (4-Nip) para a respectiva amina, *p*-aminofenol (4-Amp), na presença do redutor NaBH₄ em uma célula de quartzo de 4,0 mL a 15 °C.

Realizou-se o acompanhamento das cinéticas em espectrofotômetro de UV-Vis acoplado a um banho termostatizado (em 15 °C), sendo a reação verificada por meio da diminuição da absorbância máxima $A_{\text{máx}}$ com $\lambda_{\text{máx}}$ em 400nm, referente à banda de absorção do íon nitrofenolato que corresponde ao valor da concentração inicial do 4-Nip presente no início da cinética [63, 67-68].

Em todos os experimentos cinéticos utilizou-se solução estoque de 4-Nip [2 mmol.L⁻¹] previamente preparada. As concentrações das soluções de NaBH₄ utilizadas estavam em excesso em relação a concentração de 4-Nip, de modo a garantir condições de *pseudo*-primeira ordem. Em todos os experimentos, as soluções de NaBH₄ foram preparadas em banho de gelo, para aumentar a estabilidade deste redutor. As concentrações de AgNPs/CMC foram definidas partindo do resultado obtido pela análise de quantificação por TXRF.

Realizou-se primeiramente uma curva de calibração do 4-Nip, (FIG.1 - Apêndice 1) de modo a obter o valor de absorvidade molar (ϵ), por meio da equação 4.1:

$$A = \epsilon \cdot b \cdot C \quad \text{Equação 4.1}$$

Onde, A é o valor de absorbância, b é o caminho optico (em cm) e C é a concentração de 4-Nip que está relacionada linearmente a absorvância. Dessa forma, em uma cubeta de caminho optico de 1 cm, adicionou-se diferentes concentrações de 4-Nip (segundo TAB. 4.3) e 1,0 mL de NaBH₄ [176 mmol L⁻¹].

Tabela 4. 3: Concentrações de 4-Nip na curva de calibração (com concentração de NaBH₄ [176 mmol L⁻¹]).

Amostra	[4-Nip] (mmol L ⁻¹)
Cal-A	0,010
Cal-B	0,025
Cal-C	0,050
Cal-D	0,075
Cal-E	0,100
Cal-F	0,125

No estudo da atividade catalítica variaram-se as concentrações de NaBH₄, 4-Nip e AgNPs/CMC, respectivamente. Em cada experimento mantinha-se fixa a concentração de dois dos reagentes e variava-se apenas um (segundo TAB. 4 4), seguindo o seguinte protocolo: Em uma cubeta de quartzo, adicionava-se o solvente (H₂O), 4-Nip e NaBH₄, de modo a formar o íon nitrofenolato. Após, adicionava-se o nanocatalisador AgNPs/CMC e agitava-se a cubeta 3 vezes. Realizava-se o acompanhamento da cinética no espectrofotômetro pelo decréscimo da banda de absorção do íon fenolato, em 400 nm, sendo os experimentos realizados em duplicata.

Tabela 4. 4: Variação cinética da concentração de NaBH₄ (com as concentrações de 4-Nip [0,10 mmol L⁻¹] e AgNPs/CMC [0,0069 mmol L⁻¹] constantes); variação cinética da concentração de 4-Nip (com as concentrações de NaBH₄ [300 mmol L⁻¹] e AgNPs/CMC [0,0069 mmol L⁻¹] constantes); e variação cinética da concentração de AgNPs/CMC (com as concentrações de NaBH₄ [300 mmol L⁻¹] e 4-Nip [0,025 mmol L⁻¹] consntantes).

Amostras	[NaBH ₄] (mmol L ⁻¹)	[4-Nip] (mmol L ⁻¹)	[AgNPs/CMC] (mmol L ⁻¹)	Volume AgNPs/CMC (mL)
V.NaBH ₄ -A	055	0,10	0,0069	0,050
V.NaBH ₄ -B	100	0,10	0,0069	0,050
V.NaBH ₄ -C	150	0,10	0,0069	0,050
V.NaBH ₄ -D	200	0,10	0,0069	0,050
V.NaBH ₄ -E	300	0,10	0,0069	0,050
V.NaBH ₄ -F	450	0,10	0,0069	0,050

Amostras	[NaBH ₄] (mmol L ⁻¹)	[4-Nip] (mmol L ⁻¹)	[AgNPs/CMC] (mmol L ⁻¹)	Volume AgNPs/CMC (mL)
V.Nip-A	300	0,010	0,0069	0,050
V.Nip-B	300	0,025	0,0069	0,050
V.Nip-C	300	0,040	0,0069	0,050
V.Nip-D	300	0,060	0,0069	0,050
V.Nip-E	300	0,080	0,0069	0,050
V.Nip-F	300	0,100	0,0069	0,050

Amostras	[NaBH ₄] (mmol L ⁻¹)	[4-Nip] (mmol L ⁻¹)	[AgNPs/CMC] (mmol L ⁻¹)	Volume AgNPs/CMC (mL)
V.AgNPs-A	300	0,025	0,0041	0,030
V.AgNPs-B	300	0,025	0,0069	0,050
V.AgNPs-C	300	0,025	0,0089	0,065
V.AgNPs-D	300	0,025	0,0110	0,080
V.AgNPs-E	300	0,025	0,0138	0,100

O tratamento dos dados da avaliação da atividade catalítica do novo nanocatalisador foi realizado por meio da análise de dados das curvas cinéticas das variações de NaBH₄, 4-Nip e AgNPs/CMC, sendo avaliados os parâmetros: velocidade inicial (V₀), que consiste na velocidade da queda de absorvância do 4-Nip nos primeiros 10% da reação e a constante de velocidade aparente (k_{app}), obtida por meio dos ajustes das curvas cinéticas no software Origin 8.0 Pro, com uma equação não-linear de *pseudo*-primeira ordem.

Para a obtenção de V₀ em termos de concentração de NaBH₄ e 4-Nip, os valores de absorvância foram divididos pela absorvância molar (ϵ) do 4-Nip (dado extraído da curva de calibração – FIG 1 - Apêndice 1). Para a variação da concentração de AgNPs/CMC, obteve-se um gráfico de k_{app} vs S, onde S é a área superficial das NPs, sendo calculado de acordo com a equação 4.2:

$$S = \frac{3R_{NP}^2 \cdot \mathcal{M} \cdot PM}{\rho \cdot R_{NP}^3} \quad \text{Equação 4.2}$$

Onde S é a área superficial total normalizada para unidade de volume do sistema (área superficial específica), R_{NP} é o raio da nanopartícula (obtido por meio das microscopias), \mathcal{M} é a concentração final de AgNPs/CMC em suspensão, PM é a massa atômica da prata (169,87 g.mol⁻¹) e ρ é a densidade do átomo de prata (10,5 g.cm⁻³) [38].

5 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

Apresenta-se nesta seção os resultados obtidos para a síntese, otimização e caracterização das AgNPs/CMC, sua aplicação em catálise e o desenvolvimento de um suporte sólido para impregnação das AgNPs/CMC.

5.1 – Otimização das condições de síntese das AgNPs/CMC

Experimentos preliminares foram realizados (dados não mostrados) e os parâmetros concentração de AgNO₃ (fonte de prata), concentração de CMC (agente estabilizante), concentração de glicose (agente redutor) e concentração de KOH (meio reacional ser alcalino), foram definidos como influentes na síntese das AgNPs/CMC. Dispondo de tais informações, aplicou-se o planejamento experimental univariado, de modo a otimizar as melhores concentrações das variáveis na formação e estabilização das AgNPs/CMC.

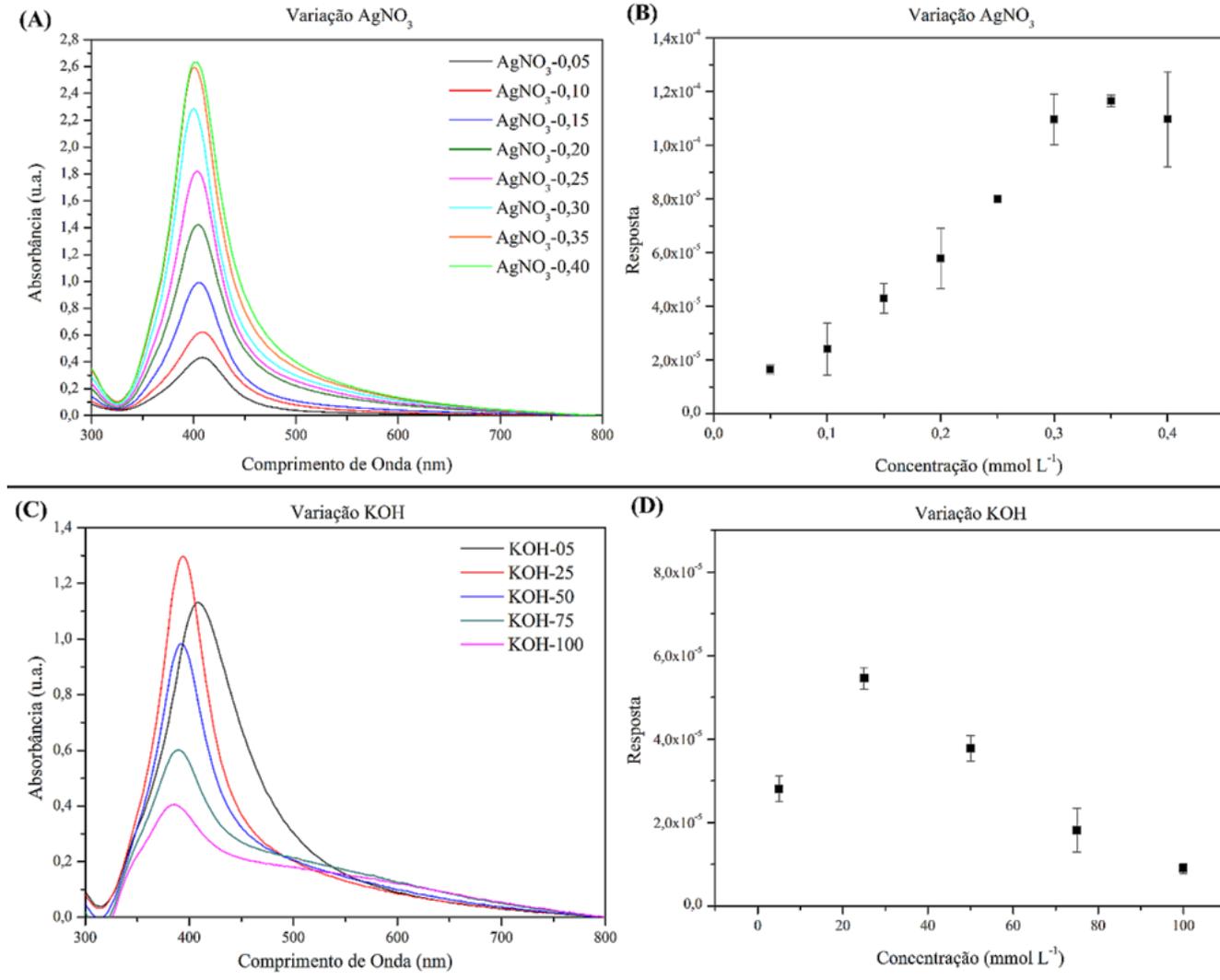
O primeiro parâmetro variado foi a concentração de AgNO₃, seguido da variação de KOH e do agente redutor glicose. Por fim, realizou-se a variação do estabilizante CMC, segundo os valores de concentração e volume apresentados na metodologia experimental. A análise da formação das AgNPs/CMC foi realizada por espectrometria de absorção do UV-Vis, pois a absorção na região do visível do espectro eletromagnético, para AgNPs estabilizadas com CMC, está em aproximadamente 400 nm, devido à banda de plasmons de superfície (SPR) [60-61].

Dessa forma, este método é interessante, pois permite a resposta analítica (ψ) quanto à quantidade, tamanho e polidispersidade das NPs, por meio da Equação 5.1 [38,70]:

$$\psi = \frac{A_{\text{máx}}}{\lambda_{\text{máx}} \cdot \text{FWHH}} \quad \text{Equação 5.1}$$

Essa equação combina os valores de absorbância máxima ($A_{\text{máx}}$), que fornece a quantidade de NPs formadas, o comprimento de onda ($\lambda_{\text{máx}}$) que fornece o tamanho das NPs e, a largura da banda à meia altura (FWHH), que fornece a dispersão do tamanho das NPs obtidas. Assim, a melhor resposta analítica (ψ) será obtida quando o valor de $A_{\text{máx}}$ for maximizado e os valores de $\lambda_{\text{máx}}$ e FWHH forem minimizados, indicando dessa maneira uma grande quantidade de formação de NPs pequenas e com uma estreita faixa de distribuição de tamanho [38,70].

Assim, as FIG. 5.1 (A, C, E e G) apresentam os espectros UV-Vis obtidos em todas as variações do planejamento experimental e as FIG. 5.1 (B, D, F e H) apresentam os gráficos da relação do valor da resposta analítica (ψ) vs a concentração do reagente variado:



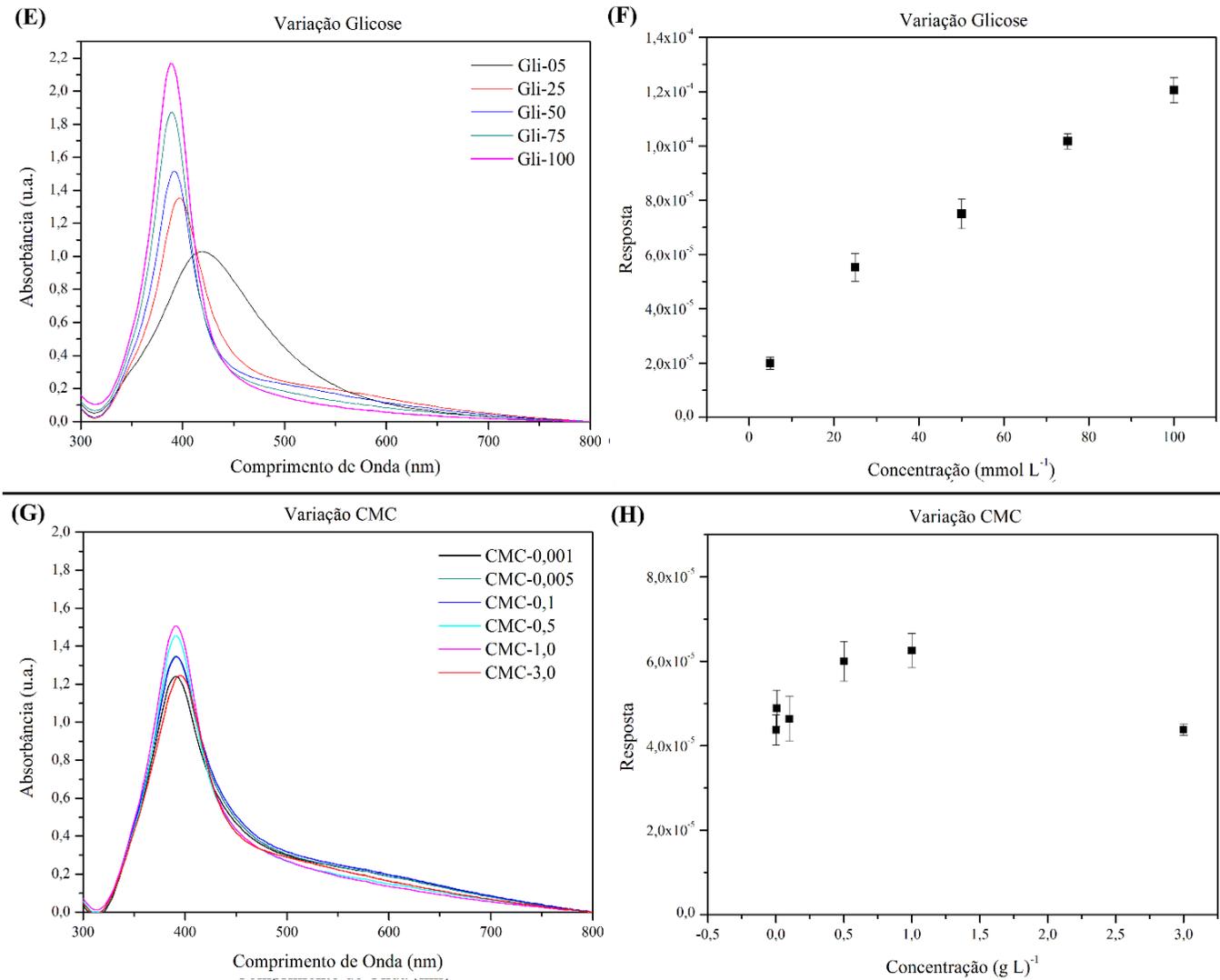


Figura 5. 1: Espectros UV-Vis e Resposta Analítica (ψ) vs Concentração, das AgNPs/CMC obtidas na otimização das variáveis (planejamento experimental univariado) para a (A e B) variação da concentração de AgNO_3 (com as concentrações de KOH [$25,0 \text{ mmol L}^{-1}$], glicose [$50,0 \text{ mmol L}^{-1}$] e CMC [$2,25 \text{ g L}^{-1}$] constantes); (C e D) variação da concentração de KOH (com as concentrações de AgNO_3 [$0,20 \text{ mmol L}^{-1}$], glicose [$50,0 \text{ mmol L}^{-1}$] e CMC [$2,25 \text{ g L}^{-1}$] constantes); (E e F) variação da concentração de glicose (com as concentrações de AgNO_3 [$0,20 \text{ mmol L}^{-1}$], KOH [$25,0 \text{ mmol L}^{-1}$] e CMC [$2,25 \text{ g L}^{-1}$] constantes); e (G e H) variação da concentração de CMC (com as concentrações de AgNO_3 [$0,20 \text{ mmol L}^{-1}$], KOH [$25,0 \text{ mmol L}^{-1}$] e glicose [$50,0 \text{ mmol L}^{-1}$] constantes).

Nota-se nas FIG. 5.1 (A, C, E e G) que ocorreu a formação da banda SPR característica de AgNPs, em aproximadamente 400 nm, para todas as variações realizadas, caracterizando assim que ocorreu a formação das AgNPs/CMC nos meios reacionais [60-61].

Por meio da análise dos espectros Uv-Vis das FIG. 5.1 (A, C, E e G) foi possível obter os valores de $A_{\text{máx}}$, $\lambda_{\text{máx}}$ e FWHH e aplicando a Equação 5.1 foi possível obter as melhores respostas analíticas ψ (dados apresentados na Tabela 1, Apêndice 2), para as variações da concentração de AgNO_3 , concentração de KOH, concentração de glicose e concentração de CMC. Com as informações apresentadas na Tabela 1 do Apêndice 2, foi possível elaborar os gráficos da relação do valor da resposta analítica (ψ) vs a concentração de parâmetro variado, apresentados nas FIG. 5.1 (B, D, F e H).

Analisando a FIG. 5.1 (A e B) para a variação da concentração de AgNO_3 , com o aumento da concentração ocorre o aumento do valor da absorvância e da resposta analítica ψ , com a diminuição do $\lambda_{\text{máx}}$ e FWHH (excessão da amostra AgNO_3 -0,40). A melhor concentração de AgNO_3 será a banda SPR com valor mais intenso de absorvância, mais estreita (FWHH) e com o menor valor de $\lambda_{\text{máx}}$. Assim, a amostra de concentração mais promissora seria a AgNO_3 -0,30, com concentração de 0,30 mmol L^{-1} de AgNO_3 .

Contudo, segundo a lei de Beer-Lambert a absorvância é proporcional a concentração, crescendo linearmente, ou seja, amostras com concentrações maiores perdem a relação linear entre Absorvância x Concentração, não sendo válida a lei de Beer-Lambert [73-74]. Dessa forma, busca-se trabalhar com um resultado cuja absorvância mantenha uma reação linear com a concentração (ou seja, um valor de absorvância menor que 2), assim sendo, a amostra AgNO_3 -0,20 com [0,20 mmol L^{-1}] de AgNO_3 foi escolhida como a mais adequada.

Para o segundo parâmetro variado (diferentes concentrações de KOH), com as informações fornecidas nas FIG. 5.1 (C e D), as amostras de menores concentrações (KOH-05, KOH-25 e KOH-50) foram as que apresentaram as bandas com maior intensidade de absorção ($A_{\text{máx}}$), sendo a amostra KOH-25 de [25 mmol L^{-1}], à que forneceu a melhor resposta analítica ($\psi = 5,4 \times 10^{-5}$), sendo dessa forma, selecionada como a concentração mais adequada de KOH.

Para a glicose, terceiro parâmetro variado, analisando-se as FIG. 5.2 (E e F), novamente conforme ocorre o aumento da concentração da glicose, ocorre também um aumento na intensidade da banda de absorção SPR, a mesma se torna mais estreita (valores menores para FWHH) com menor $\lambda_{\text{máx}}$, aumentando conseqüentemente, os valores da resposta analítica (ψ). Para respeitar a manter o valor de absorvância abaixo de 2 (lei de linearidade de Beer-Lambert), a amostra Gli-50 de [50 mmol L^{-1}] foi escolhida como a concentração mais adequada.

Por fim, com os valores de concentração de AgNO_3 , KOH e glicose escolhidos, realizou-se a variação da concentração do estabilizante CMC, ultimo parâmetro influente na síntese. Segundo

as FIG. 5.1 (G e H), as amostras CMC-0,5 e CMC-1,0 foram as mais adequadas, apresentando o melhor resultado para a resposta analítica (ψ) e respeitando a lei da linearidade de Beer-Lambert. O estabilizante CMC possui uma elevada viscosidade e para evitar perda de material durante as transferências de soluções, prefere-se trabalhar com amostras mais diluídas. Assim, a amostra CMC-0,5 de [0,50 g L⁻¹] foi escolhida como a concentração mais adequada.

Deste modo, de acordo com os resultados otimizados no planejamento experimental, definiu-se as concentrações dos parâmetros (TAB.5.1) que levam a uma redução e estabilização mais eficiente, na síntese das AgNPs/CMC.

Tabela 5. 1: Concentrações otimizadas dos parâmetros AgNO₃, KOH, glicose e CMC utilizados na síntese final das AgNPs/CMC.

Reagente	Concentração	
	(mmol L ⁻¹)	(g L ⁻¹)
AgNO ₃	0,20	-
KOH	25,0	-
Glicose	50,0	-
CMC	-	0,50

Após a síntese das AgNps/CMC, uma amostra de 120,0 mL do material nanoparticulado foi submetida ao procedimento de purificação, que consistiu na centrifugação da mesma, para posterior quantificação e avaliação da atividade catalítica. Foi necessário a realização desse processo, pois a glicose utilizada como agente redutor é um redutor fraco, assim, não se tem a garantia de que toda a concentração de prata adicionada na forma de Ag⁺ foi convertida em Ag⁰, para formar os “*nanoclusters*” que irão se aglomerar na solução formando as nanopartículas de prata [12,43]. Também, com esse processo elimina-se qualquer resquício de resíduos que restaram do procedimento de síntese, como íons de nitrato (NO₃⁻), a base KOH e resquícios de glicose e CMC que permaneceram no meio reacional.

5.2 Caracterizações das AgNPs/CMC

A caracterização por UV-Vis foi realizada nas AgNPs/CMC purificadas e, também, a análise de TXRF para quantificar o quanto de prata foi convertido em nanopartícula. Já, a caracterização por MET foi realizada em ambos sistemas (AgNPs/CMC sem purificar e purificadas), para fins de comparação entre os mesmos.

Deste modo, obteve-se o seguinte espectro UV-Vis para a síntese das AgNPs/CMC, com as condições de formação e estabilização otimizadas, depois do procedimento de purificação (FIG.5.2):

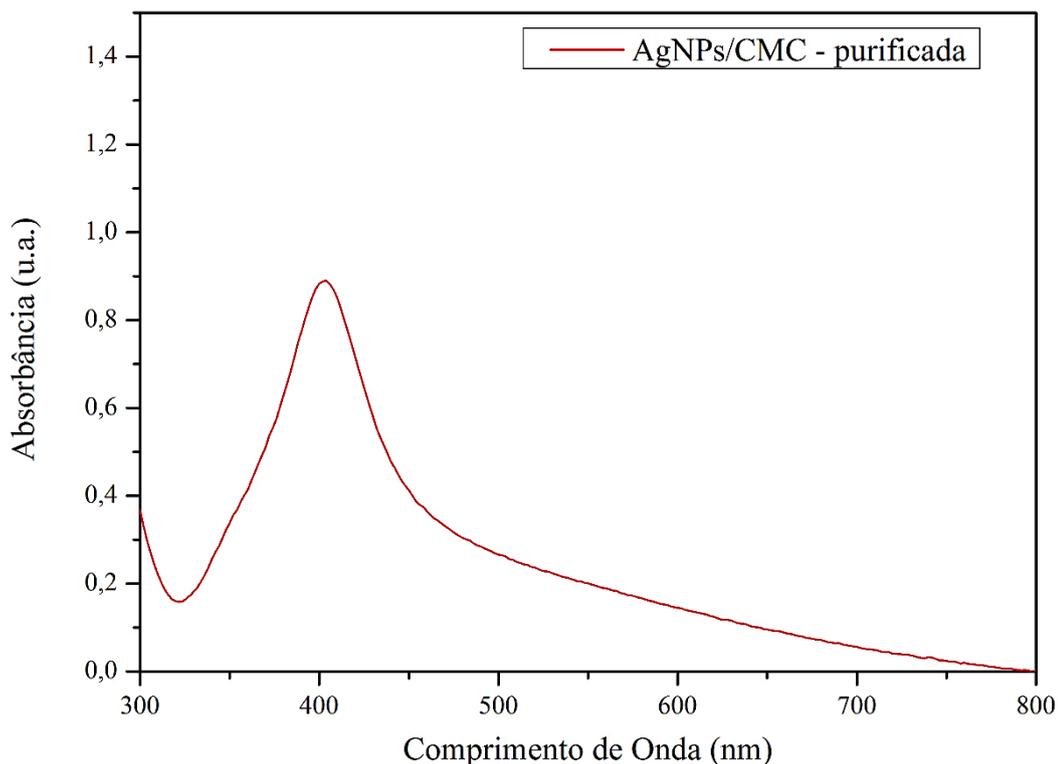


Figura 5. 2: Espectro UV-Vis das AgNPs/CMC otimizadas e purificadas (com $[AgNO_3] = 0,20$ $mmol L^{-1}$, $[KOH] = 25$ $mmol L^{-1}$, $[Glicose] = 50$ $mmol L^{-1}$ e $[CMC] = 0,5$ $g L^{-1}$).

O espectro da FIG. 5.2 apresenta a formação da banda SPR característica de AgNPs, em aproximadamente 400 nm [60-61] para as NPs purificadas, caracterizando que houve a formação de AgNPs/CMC, na síntese com as condições otimizadas. Com o espectro obtido no UV-Vis, retirou-se as informações de $A_{m\acute{a}x}$, $\lambda_{m\acute{a}x}$ e FWHH, da banda SPR formada, sendo esta apresentada na TAB 5.2:

Tabela 5. 2: Valores de $A_{m\acute{a}x}$, $\lambda_{m\acute{a}x}$, FWHH obtidos da banda SPR do espectro UV-Vis para as AgNPs/CMC otimizadas e purificadas.

Sistema	$A_{m\acute{a}x}$ (u.a)	$\lambda_{m\acute{a}x}$ (nm)	FWHH (nm)
Purificadas	0,88	402	81

Com maiores valores de $A_{m\acute{a}x}$, há uma maior quantidade de NPs formadas no meio reacional. Menores valores de λ e FWHH estão relacionados a um menor tamanho e dispersidade das NPs [60,75-76]. Com os resultados apresentados na TAB. 5.2, constata-se que as AgNPs/CMC purificadas apresentaram um espectro típico de NPs de prata, com valores de $A_{m\acute{a}x}$ parecido a outros relatados na literatura, para sistemas que foram obtidos por meio de síntese verde [41,58,77-78], e menores valores para $\lambda_{m\acute{a}x}$ e FWHH, o que indica a formação de uma grande quantidade de AgNPs/CMC pequenas e com boa dispersidade [60-61,70]

Vale ressaltar também que, a cor da solução coloidal está relacionada a forma que as NPs adquirem, no caso a coloração amarela indica a formação de M-NPs com formato esférico [60-61]. Nanopartículas com tamanhos maiores alteram o efeito de ressonância, promovendo a alteração da posição da banda SPR para comprimentos de onda (λ) maiores. Essas variações de λ , alteram a absorção de diferentes cores, fazendo com que as soluções coloidais apresentem cores diferentes (e consequentemente formatos diferentes), dependendo do valor de λ em que a absorção ocorre [60-62,75]. Cabe ressaltar que no presente estudo, obteve-se uma coloração amarela para as AgNPs/CMC sintetizadas, assim, as AgNPs/CMC obtidas tem grandes possibilidades de possuir geometria esférica.

Para uma melhor análise do tamanho e morfologia das AgNPs/CMC foram realizadas análises de MET (FIG. 5.3 e FIG. 5.4):

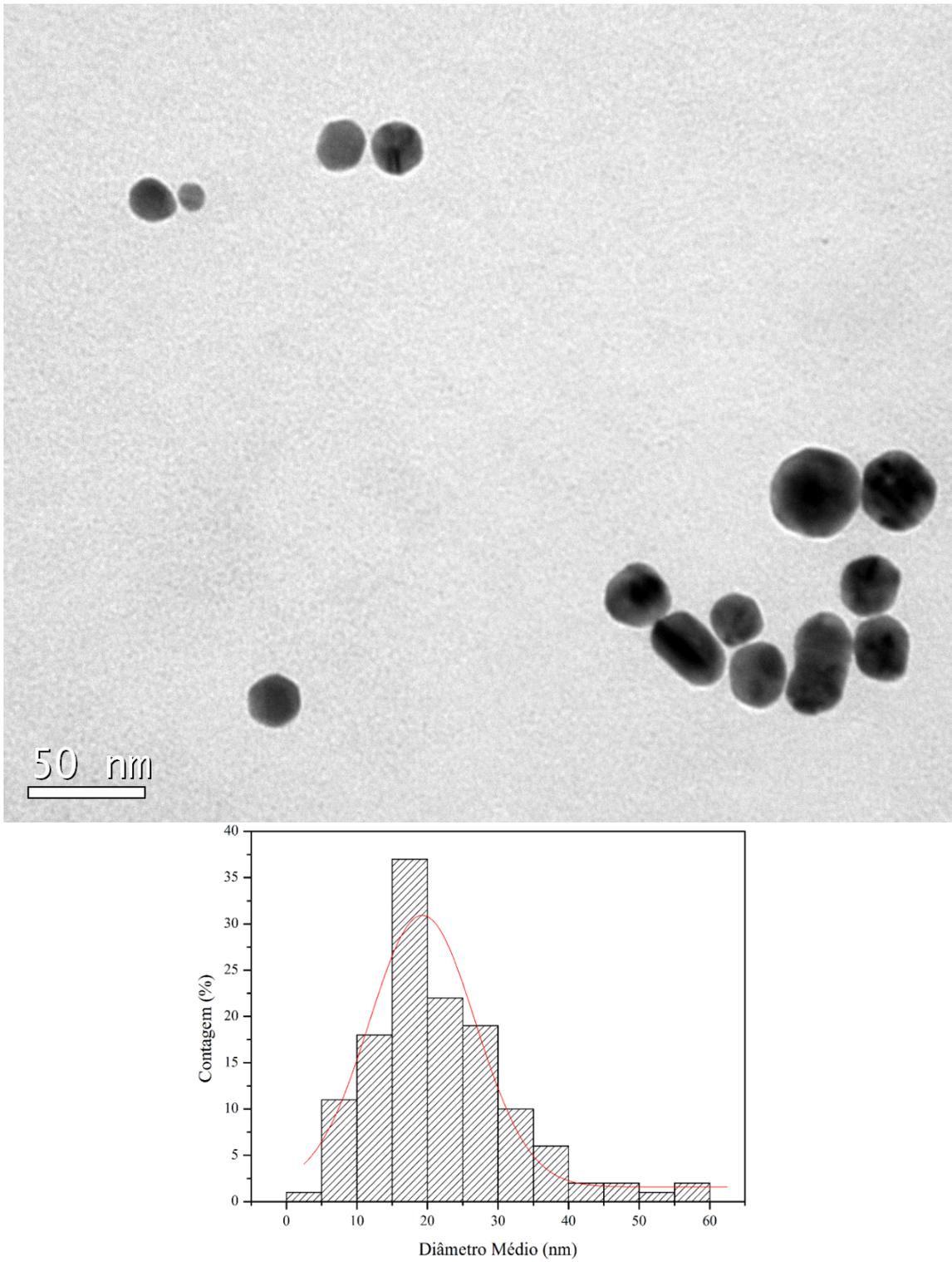


Figura 5. 3: Microscopias de MET e histogramas das AgNPs/CMC não purificadas.

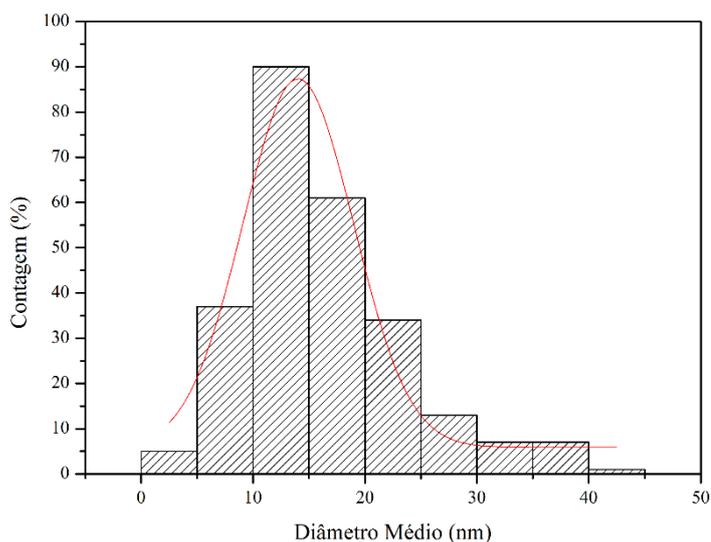
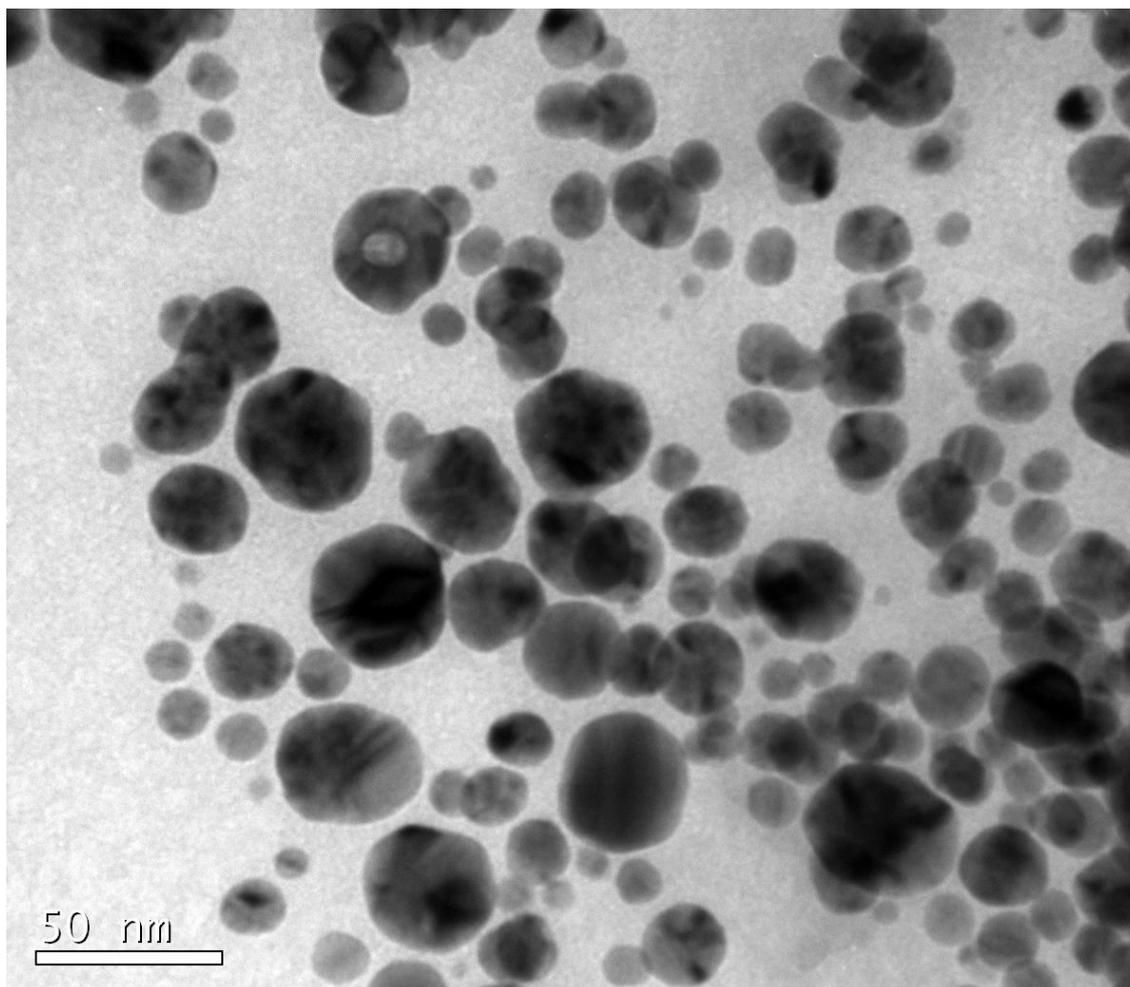


Figura 5. 4: Microscopias de MET e histogramas das AgNPs/CMC purificadas.

Com os resultados obtidos das microscopias, confirma-se os resultados pressupostos na análise dos espectros UV-Vis, onde as AgNPs/CMC apresentaram, em geral, formato esférico para os sistemas sem purificar e purificado (FIG. 5.3 e FIG. 5.4, respectivamente).

Traçando uma Gaussiana nos histogramas das FIG. 5.3 e 5.4, encontrou-se os diâmetros médios (D_m) (TAB. 5.3):

Tabela 5. 3: Diâmetros médios (Dm) obtidos por MET para AgNPs/CMC, antes e depois do procedimento de purificação.

AgNPs/CMC	Dm (nm)
Sem centrifugação	19 ± 7
Centrifugadas	14 ± 4

Segundo os resultados apresentados na TAB. 5.3, nota-se que com procedimento de purificação, ocorreu um melhoramento no valor do diâmetro médio, obtendo-se nanopartículas com menores tamanho e menores variações de tamanho entre elas.

Os resultados obtidos pelas caracterizações, corroboram com resultados relatados na literatura para a síntese de AgNPs utilizando CMC como agente estabilizante [30, 54, 58] e glicose como agente redutor [13, 32, 56], validando a metodologia de síntese empregada.

Para quantificar a quantidade de prata na superfície do nanocatalisador após o procedimento de purificação (ou seja, para saber a quantidade de Ag^+ que foi convertido em AgNPs/CMC), realizou-se a análise por TXRF [79], sendo obtida a concentração de $0,2746 \text{ mmol L}^{-1}$ de AgNPs/CMC em suspensão. Percebe-se que a concentração de prata obtida após o procedimento de purificação foi maior que a concentração inicial e este fato pode ser compreendido, analisando-se o processo de purificação, onde as AgNPs/CMC sintetizadas foram concentradas no fundo dos tubos falcons utilizados na centrifugação, sendo o material sobrenadante retirado dos tubos falcons. As AgNPs/CMC que estavam presentes como um sedimento nos tubos falcons eram redispersas com 1,0 mL de água deionizada e, posteriormente, todas as amostras redispersas foram avolumadas para 50,0 mL em um novo tubo falcon, obtendo-se assim uma concentração mais elevada de prata.

Com as amostras purificadas, seguiu-se para a etapa de avaliação catalítica.

5.3 Atividade Catalítica

O 4-Nip, apresenta uma banda de absorção no espectro do UV-Vis em 370 nm e na presença de NaBH_4 forma o íon nitrofenolato, que possui coloração amarela e absorção em 400 nm. Quando um catalisador é adicionado a esses reagentes, ocorre uma reação de redução do grupamento nitro do 4-Nip para um grupamento amina, formando o 4-Amp. Vale ressaltar que essa reação somente ocorre quando há a presença de um catalisador, servindo como uma reação modelo para avaliar a atividade catalítica de diferentes sistemas de nanopartículas metálicas [7-8,64-65,71]

Dessa forma, realizou-se uma série de experimentos de cinética da reação de redução do 4-Nip na presença das AgNPs/CMC purificadas (FIG. 5.5 – A), todas com um excesso considerável da concentração de NaBH_4 em relação à concentração de 4-Nip. Desta maneira, foi assegurado para todos os sistemas catalíticos do presente estudo, condições cinéticas de *pseudo*-primeira ordem, como

pode ser observado na linearização (FIG. 5.5 - B), onde os valores de \ln da absorbância variam linearmente em função do tempo [38,71].

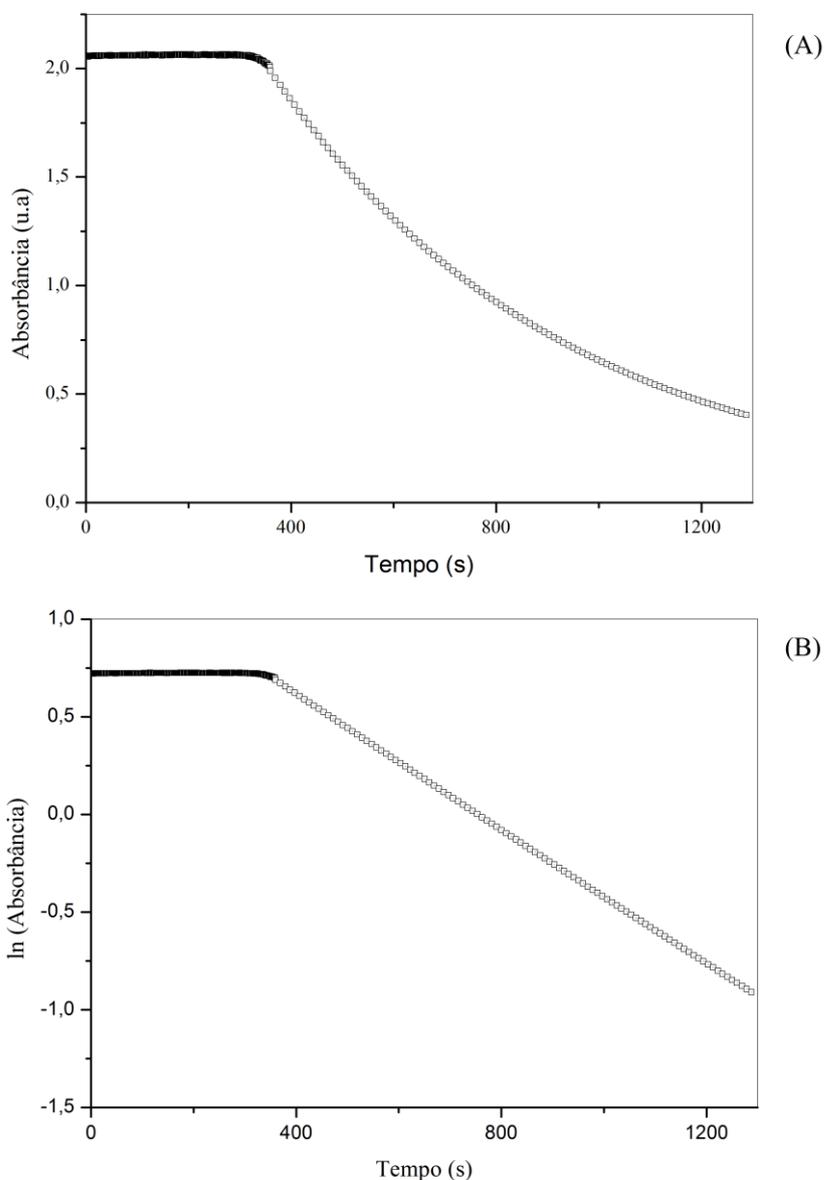


Figura 5. 5: Dependência da absorção do 4-Nip em função do tempo em 400 nm (A) e o ajuste linear para as cinéticas de primeira ordem (B); $\{[4\text{-Nip}] = 0,10 \text{ mmol L}^{-1}, [\text{AgNPs/CMC}] = 6,9 \times 10^{-3} \text{ mmol L}^{-1} \text{ e } [\text{NaBH}_4] = 300 \text{ mmol L}^{-1}, \text{ à } 15 \text{ }^\circ\text{C}\}$.

Nos experimentos cinéticos foi observado um tempo de indução em algumas cinéticas, como a representada na FIG. 5.5, resultado que corrobora com o proposto por Wunder e colaboradores [72], ou seja, a reação de redução do 4-Nip irá ocorrer somente após o tempo de indução, que leva de segundos a minutos para ocorrer. Posteriormente, a reação torna-se estacionária e dessa maneira é possível determinar a constante de velocidade da reação. Entretanto, o tempo de indução e constante de velocidade, são características que variam de acordo com o sistema utilizado, isto é, dependem de uma série de fatores em relação ao catalisador, como tamanho, forma e superfície

que está disponível para catálise, concentrações de 4-Nip e NaBH_4 e a estrutura do estabilizante usado [71-72].

O tratamento dos dados do estudo cinético foi realizado conforme descrito em 4.4, sendo portanto avaliado os parâmetros de velocidade inicial (V_0) e constante de velocidade aparente (k_{app}). À vista disso, apresenta-se na FIG. 5.6 os experimentos cinéticos realizados para a variação do NaBH_4 e variação do 4-Nip:

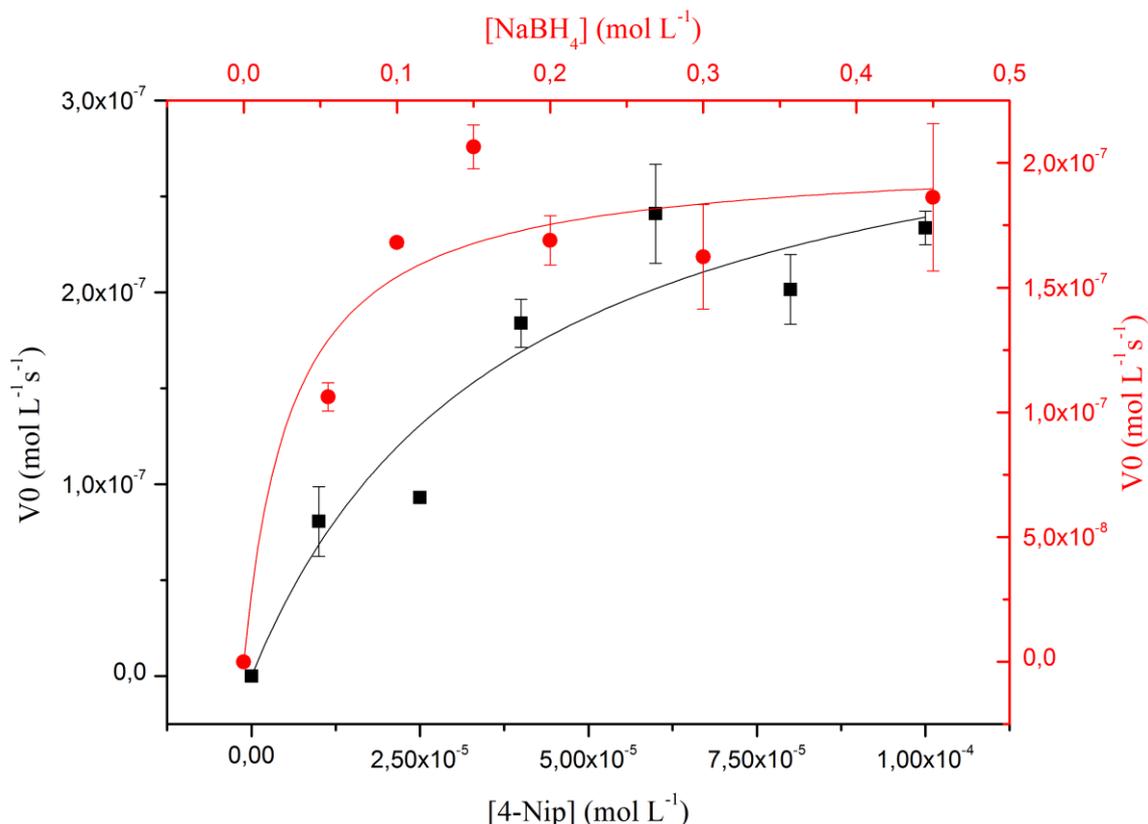


Figura 5. 6: Velocidade inicial (V_0) em função da $[\text{NaBH}_4]$ (bolinhas vermelhas) com $[\text{4-Nip}] = 0,10 \text{ mmol L}^{-1}$ e velocidade inicial (V_0) em função da concentração de $[\text{4-Nip}]$ (quadrados pretos) com $[\text{NaBH}_4] = 300 \text{ mmol L}^{-1}$, com área superficial $S = 0,00301 \text{ m}^2 \text{ L}^{-1}$, nos dois experimentos, à $15 \text{ }^\circ\text{C}$.

Conforme a FIG. 5.6, variou-se primeiramente a concentração de NaBH_4 (bolinhas vermelhas), mantendo-se constante as concentrações de 4-Nip e AgNPs/CMC e, após, variou-se a concentração de 4-Nip (quadrados pretos) e manteve-se constante as concentrações de NaBH_4 e AgNPs/CMC . Em ambos perfis cinéticos ocorreu um aumento na velocidade da reação, até que a concentração dos reagentes atinge um patamar de saturação (para variação de NaBH_4 aproximadamente $[100 \text{ mmol L}^{-1}]$ e para variação de 4-Nip aproximadamente $[0,065 \text{ mmol L}^{-1}]$).

Devido ao perfil de saturação de ambos os reagentes, a reação seguiu o modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood, estando ambos reagentes adsorvidos na superfície do catalisador, sendo uma reação bimolecular. Entretanto, nas variações, um dos reagentes era utilizado em uma

concentração acima do nível de saturação forçando a reação a seguir um mecanismo monomolecular (FIG.5.7) que ocorre na superfície do catalisador, o que significa que a superfície das AgNPs/CMC estava sempre saturada por um dos reagentes e que as concentrações de NaBH_4 e 4-Nip não interferiam na velocidade da reação (ou seja, dependência de ordem zero) [38,64,70,72,80-81].

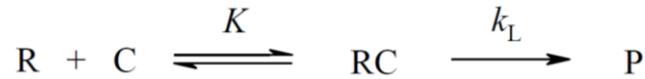


Figura 5. 7: Mecanismo de reações monomoleculares que ocorrem na superfície.

Ou seja, de acordo com a FIG. 5.7, o reagente R (BH_4^- em altas concentrações de 4-Nip ou 4-Nip em altas concentrações de BH_4^-) interage com os sítios ativos da superfície do catalisador C (AgNPs/CMC) de modo a formar as espécies adsorvidas (RC) e que posteriormente são dessorvidas no produto final P (4-Amp). Dessa forma, como BH_4^- e 4-Nip estavam em altas concentrações, a reação de redução ocorreu na superfície do novo nanocatalisador, seguindo um mecanismo monomolecular e a velocidade da reação foi dependente da fração de superfície do nanocatalisador recoberta pelo substrato, como é descrito pelo modelo de Langmuir-Hinshelwood [38,70]. Assim, a lei de velocidade global é expressa como:

$$V = k_L \cdot S \cdot \theta_R \quad \text{Equação 5.2}$$

Onde, k_L é a constante de velocidade de Langmuir para a formação do produto normalizado por S, a área de superfície de todas as nanopartículas normalizadas pelo volume da reação, e θ_R que é a fração da superfície do catalisador recoberta pelos reagentes e que pode ser expressa pela Equação 5.3:

$$\theta = \frac{K \cdot [R]}{1 + K \cdot [R]} \quad \text{Equação 5.3}$$

Combinando as equações 5.2 e 5.3, temos a equação 5.4:

$$V = \frac{k_L \cdot S \cdot K \cdot [R]}{1 + K \cdot [R]} \quad \text{Equação 5.4}$$

Aplicando a equação 5.4 aos dados experimentais, a constante de velocidade k_L e a constante de adsorção K puderam ser calculadas utilizando-se um ajuste não-linear das curvas. Os valores para as constantes são apresentados na TAB. 5.4:

Tabela 5. 4: Constantes de velocidade k_L e de adsorção de $K\text{-NaBH}_4$ e $K\text{-4-Nip}$, das AgNPs/CMC obtidas no presente trabalhos e em trabalhos relatados na literatura.

Sistema	$k_L^{(a)}$ $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$	$K\text{-NaBH}_4^{(b)}$ L mol^{-1}	$K\text{-4-Nip}^{(b)}$ L mol^{-1}
AgNPs/CMC ^(c)	$(8,8 \pm 0,76) \times 10^{-6}$	$31,7 \pm 10,7$	$(2,62 \pm 1,37) \times 10^4$
AgNPs/Curcumina ^[78]	$(3190 \pm 72) \times 10^{-6}$	$1,65 \pm 0,23$	$217 \pm 7,36$
F1-AgNPs/LPEI ^[82]	$(2,6 \pm 0,4) \times 10^{-5}$	$30,6 \pm 8,6$	$(7,0 \pm 1,3) \times 10^4$
F12-AgNPs/LPEI ^[82]	$(1,6 \pm 0,1) \times 10^{-6}$	$21,6 \pm 1,5$	$(4,6 \pm 0,5) \times 10^4$
AgNPs/PVP ^[83]	$(1,4 \pm 0,2) \times 10^{-3}$	$5,4 \pm 1,6$	$(2,0 \pm 2,4) \times 10^4$

^a k_L é a constante de velocidade de Langmuir normalizada pela área superficial total das NPs por volume (S).

^b $K\text{-NaBH}_4$ e $K\text{-4-Nip}$ são as constantes de adsorção de Langmuir.

^c Nanocatalisador sintetizado neste trabalho.

Comparando os resultados obtidos para a constante de velocidade de Langmuir, com os relatados na literatura (TAB. 5.4), o k_L determinado no presente trabalho possui um valor inferior aos demais valores encontrados, sendo portanto as AgNPs/CMC menos ativas na redução do 4-Nip seguindo o modelo cinético de Lagmuir-Hinshelwood.

Analisando-se as constantes de adsorção do NaBH_4 e do 4-Nip do presente trabalho apresentadas na TAB. 5.4, observa-se que a constante de adsorção do 4-Nip é muito maior que a constante de adsorção o NaBH_4 , sendo este mesmo fato constatado pelos outros autores [78,83-84]. Dessa forma, o 4-Nip estará mais adsorvido na superfície da nanopartícula em relação ao NaBH_4 [78]. Cabe ressaltar também que a suposição feita para a análise cinética é que toda a superfície das NPs possui a mesma energia de adsorção, não considerando correlações entre as moléculas adsorvidas, ou seja, não considerando que o polímero utilizado na estabilização das AgNPs/CMC pode estar influenciando na adsorção do substrato, interferindo consequentemente no valor da constante de velocidade caso o polímero esteja presente na superfície das NPs [82-83].

Contudo, outro modo de avaliar a atividade catalítica do novo nanocatalisador é pela determinação de k_1 , assumindo uma condição de catálise *quase*-homogênea e uma dependência de ordem zero para a reação em relação ao NaBH_4 , onde k_1 será a constante de velocidade catalítica normalizada pela área superficial por unidade de volume (S) e que pode ser determinada a partir do ajuste linear da constante de velocidade aparente (k_{app}) vs S, ou seja, k_{app} é proporcional à área superficial total de todas as AgNPs/CMC, de acordo com a equação 5.5 [38,70-71,78,82-85]:

$$-\frac{d[4\text{Nip}]}{dt} = k_1 \cdot S \cdot [4\text{Nip}] = k_{app} \cdot [4\text{Nip}] \quad \text{Equação 5.5}$$

Dessa forma, apresenta-se na FIG. 5.8 o gráfico de k_{app} em função de S e pode-se observar que a constante de velocidade aparente é proporcional a S, assim, a catálise realmente ocorre na superfície das AgNPs/CMC [70,84].

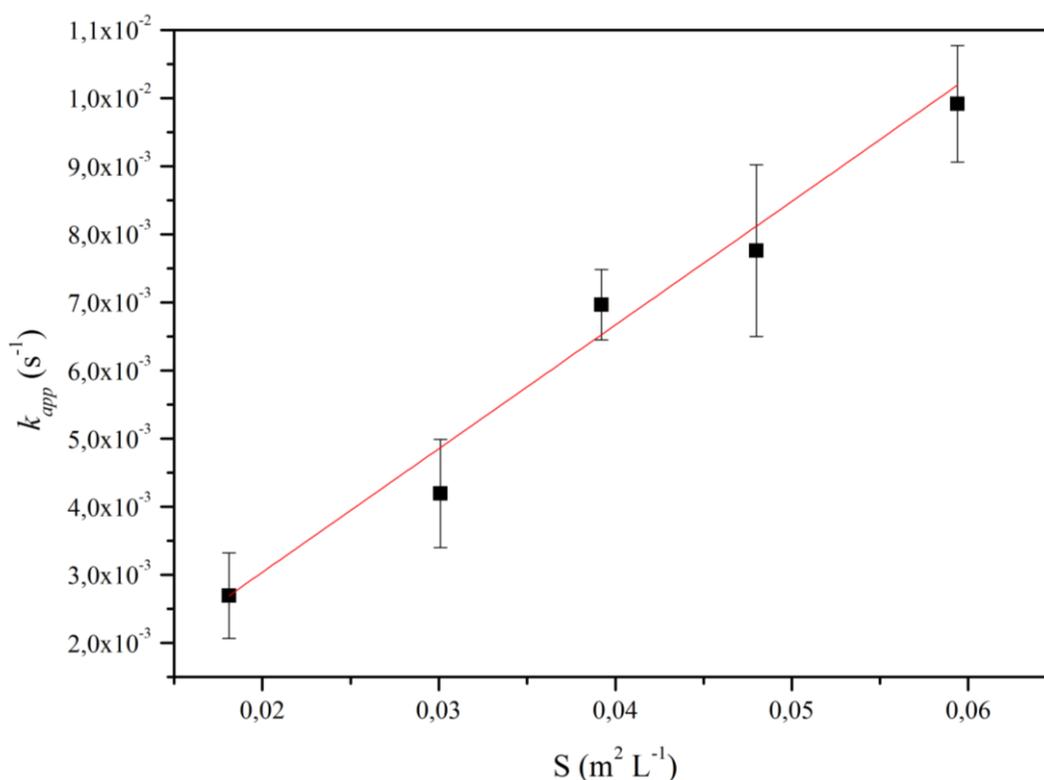


Figura 5. 8: Constante de velocidade aparente (k_{app}) em função da área superficial normalizada por unidade de volume (S) para AgNPs/CMC ($[NaBH_4] = 300 \text{ mmol L}^{-1}$, $[4\text{-Nip}] = 0,025 \text{ mmol L}^{-1}$, à $15 \text{ }^\circ\text{C}$ e $R^2 = 0,966$).

A constante de velocidade k_I foi determinada por meio do coeficiente angular do gráfico da FIG. 5.8 sendo de $0,18 \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ L}$. O valor obtido para a eficiência catalítica das AgNPs/CMC sintetizadas foi comparado a outros valores relatados na literatura (TAB. 5.5):

Tabela 5. 5: Comparação da atividade catalítica (k_I) das AgNPs/CMC obtidas com as relatadas na literatura.

Sistema	Diâmetro (nm)	k_I (s ⁻¹ m ⁻² L)
AgNPs/CMC ^(a)	14,03 ± 4,95	0,18
AgNPs/MWCNTs-compósito polimérico ^[64]	3 ± 0,05	0,13
AgNPs/Dextrana ^[70]	6,1 ± 1,3	1,41
AgNPs/PNCS ^[85]	2,81 ± 0,62	0,124
AgNPs/CPNCS ^[85]	3,45 ± 0,65	0,196
AgNPs/quitosana ^[86]	≈ 3	0,15

^(a) Nanocatalisador sintetizado neste trabalho.

Quando comparado o k_I das AgNPs/CMC a outros nanocatalisadores de prata, que foram estabilizados com sistemas poliméricos parecidos com a CMC (TAB. 5.5) e que possuem uma elevada atividade catalítica, as AgNPs/CMC apresentaram um valor de k_I parecido, com excessão ao valor apresentado pelo nanocatalisador AgNPs/Dextrana.

Fazendo-se uma análise da síntese das AgNPs/Dextrana relatadas por Eising [70], o agente redutor utilizado no procedimento de redução do sal metálico de prata foi um agente redutor forte (NaBH_4) e o mesmo sistema não passou por um procedimento de purificação.

Sabe-se pela literatura [12, 43] que o diâmetro dos núcleos formados na síntese de MNPs, dependem da força do agente redutor, deste modo, quanto mais forte o redutor, menores serão os diâmetros adquiridos pelas nanopartículas metálicas. Também, sabe-se que quanto menor o tamanho da nanopartícula, maior a área de superfície disponível para catálise. O redutor glicose utilizado no presente trabalho é considerado um redutor fraco e *'eco-Vly'*. Desse modo, esperava-se que a mesma teria um desempenho inferior na redução de sais de prata quando comparado a redutores fortes, como o NaBH_4 e que não estão de acordo com os princípios de Síntese Verde. Contudo, as AgNPs/CMC sintetizadas obtiveram diâmetros pequenos, apresentando assim, uma elevada área de superfície para a catálise e valores de desempenho catalítico parecidos a outros sistemas que utilizaram os princípios da síntese verde em seus trabalhos,

Também, relata-se na literatura [38,70-71] que variáveis como a natureza do agente estabilizante possam comprometer as interações dos reagentes com a superfícies das AgNPs, diminuindo ou aumentando a atividade catalítica. Fatores que podem explicar a eficiência catalítica das AgNPs/CMC obtida por k_1 , é o fato do estabilizante CMC apresentar em sua estrutura regiões hidrofílicas e hidrofóbicas, que podem formar diferentes interações intermoleculares em meio aquoso. As regiões hidrofóbicas do biopolímero podem ter influenciado para um aumento da atividade catalítica, aumentando a hidrofobicidade do ambiente em torno da reação, atraindo mais substratos do meio aquoso e aumentando consideravelmente a concentração de substrato naquele ambiente, tendo como consequência um aumento da velocidade da reação [70].

Contudo, deve-se levar em conta também que o biopolímero CMC possui uma extensa cadeia polimérica, o que pode interferir na velocidade de difusão do 4-Nip até a superfície das AgNPs/CMC, gerando um maior tempo de indução até o início da catálise e quanto maior o tempo de indução, mais lenta é a difusão das moléculas de substrato para a superfície do catalisador [38, 71]. As variações cinéticas quando em menores concentrações apresentaram um pequeno tempo de indução (entre 5 a 10 min), o que pode ter interferido na velocidade das reações e restringindo um pouco da atividade catalítica do nanocatalisador. Portanto, o desempenho catalítico das AgNPs/CMC depende da superfície do nanocatalisador e dos grupos funcionais e estruturas presentes no agente de estabilização [70-71].

5.4 AgNPs/CMC suportadas em magnetita ($\text{Fe}_3\text{O}_4@$ AgNPs/CMC)

Devido a boa atividade catalítica apresentadas pelas AgNPs/CMC, buscou-se uma maneira de transformá-las em um catalisador heterogêneo, de modo a facilitar a sua aplicação industrial. Dessa forma, foi realizada a síntese de um suporte sólido de magnetita (Fe_3O_4) para a impregnação das AgNPs/CMC sintetizadas na seção 5.1.

O óxido de ferro foi escolhido como matriz sólida devido a suas diversas vantagens como facilidade de síntese, fácil separação do meio reacional quando submetido a um campo magnético externo, baixa toxicidade, alta biocompatibilidade, alta capacidade de adsorção e baixo custo. Deste modo, materiais feitos a partir de Fe_3O_4 vem ganhando destaque entre pesquisadores e indústrias nos últimos anos, desempenhando importantes papéis em diferentes áreas como meio ambiente, indústria química, mineralogia, geologia, biologia, medicina, entre outras [80,87].

Demonstra-se na FIG. 5.9 as imagens das microscopias obtidas para o nanomaterial $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ AgNPs/CMC:

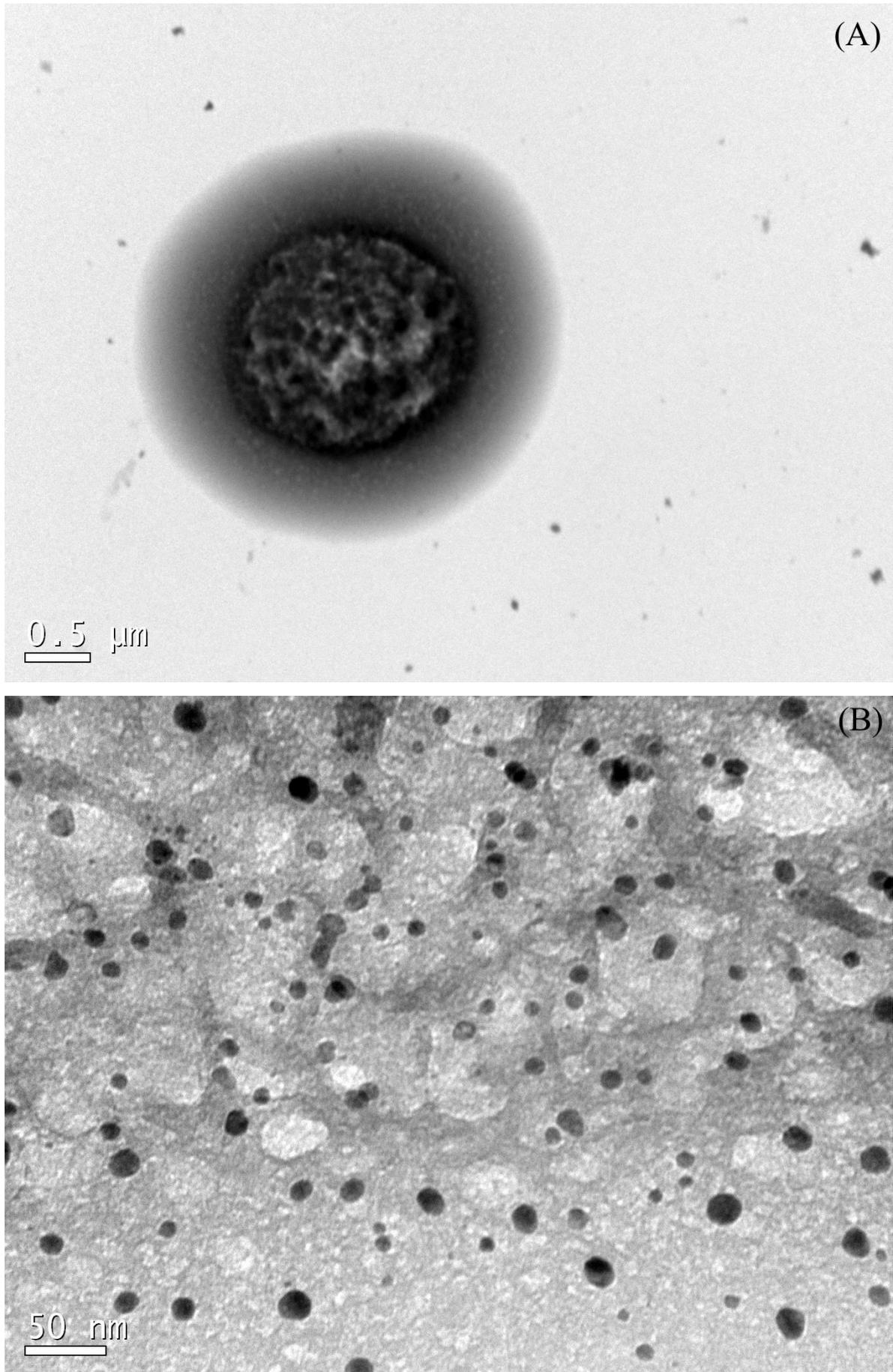


Figura 5. 9: Microscopias de $\text{Fe}_3\text{O}_4@Ag\text{NPs}/\text{CMC}$.

Com as imagens A e B apresentadas na FIG. 5.9, é possível identificar um sistema onde as AgNPs/CMC estão adsorvidas na superfície do Fe_3O_4 , sendo relatado um sistema parecido por Mallick e colaboradores [88]. Dessa forma, o sólido de coloração preta sintetizado é de fato o nanomaterial magnético $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{AgNPs/CMC}$, obtendo-se aproximadamente 6 g de material na síntese empregada.

Contudo, não foi possível realizar o estudo da eficiência catalítica do nanomaterial, pois o óxido de ferro (Fe_3O_4) sofreu lixiviação durante a reação de redução do 4-Nip, interferindo nos resultados cinéticos obtidos pelo monitoramento da absorção do 4-Nip no Uv-Vis.

Esse resultado de lixiviação foi associado a algum erro realizado durante o procedimento da síntese ou lavagem do material magnético Fe_3O_4 . Entretanto, na literatura [80] é relatado a utilização de nanocatalisadores heterogêneos de óxido de ferro, como suporte de matriz sólida para nanopartículas metálicas, sendo sistemas promissores com elevadas eficiências catalíticas.

Dessa forma, têm-se como pressuposto futuro para o presente trabalho, avaliar os erros acontecidos na obtenção do Fe_3O_4 e desenvolver um novo estudo e aplicação deste suporte heterogêneo, recoberto com as AgNPs/CMC sintetizadas neste trabalho.

6 – CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

Apresentou-se nesse estudo o desenvolvimento de um novo nanocatalisador de prata (AgNPs), utilizando os princípios da Síntese Verde.

Foi possível realizar a otimização dos parâmetros para a melhor redução e estabilização na síntese das AgNps/CMC, por meio de um planejamento experimental univariado, sendo o biopolímero CMC considerado um bom agente de estabilização e a glicose um bom agente redutor, mesmo possuindo um potencial fraco de redução.

Por meio das caracterizações de UV-Vis e MET, obteve-se a confirmação da formação das AgNPs/CMC no meio reacional, comprovando assim que a metodologia de síntese verde empregada no presente estudo foi eficiente. Com o TXRF foi possível quantificar uma concentração de 0,2746 mmol L⁻¹ de prata.

Na avaliação da atividade catalítica das AgNPs/CMC sintetizadas, utilizou-se a reação modelo de redução do 4-Nip na presença de NaBH₄. A reação de redução do 4-Nip foi uma reação de *pseudo*-primera ordem e o novo sistema catalítico apresentou características de catalise semi-heterogênea, seguindo o modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood, sendo que o substrato se adsorveu na superfície do nanocatalisador antes da reação de redução ocorrer, tendo o 4-Nip uma adsorção maior quando comparado ao NaBH₄. Contudo, a constante de velocidade catalítica k_L apresentou valores inferiores quando comparada aos valores relatados na literatura, para a modelagem cinética de Langmuir-Hinshelwood.

Avaliando a eficiência catalítica onde as AgNPs/CMC atuam em condições de uma catalise “*quase*-homogênea”, foi possível concluir que o mesmo obteve eficiência catalítica parecida a catalisadores relatados na literatura e que utilizam agentes de estabilização e redução da mesma natureza, sendo portanto, considerado com uma eficiência catalica relativamente boa.

Realizou-se também no presente trabalho, o desenvolvimento de um suporte sólido de Fe₃O₄ para impreginação das AgNPs, de modo a obter um nanocatalisador heterogêneo. Entretanto, o mesmo apresentou interferências de lixiviação durante a avaliação da sua eficiência catalítica, sendo proposto como trabalho futuro, novos estudos e aplicações do novo nanomaterial.

7 – REFERÊNCIAS

- [1] Louro H, Borges T, Silva MJ. Nanomateriais manufacturados: novos desafios para a saúde pública. *Revista Portuguesa de Saúde Pública*. 2013; 21:145-57.
- [2] Bera A, Belhaj H. Application of nanotechnology by means of nanoparticles and nanodispersions in oil recovery – A comprehensive review. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. 2016; 34: 1284-309.
- [3] Toshima N. Chapter 3 - Metal nanoparticles for catalysis. *Nanoscale Materials*. In: Liz-Marzán LM, Kamat PV (eds). Springer, Boston, MA. 2004; 79-96. Online ISBN: 978-0-306-48108-6.
- [4] Zhang JZ, Noguez C. Plasmonic optical properties and applications of metal nanostructures. *Plasmonics*. 2008; 3:127-50.
- [5] Atalay S, Ersöz G. Chapter 2 – Green Chemistry and Catalysis. *Novel Catalysis in Advanced Oxidation of Organic Pollutants*. SpringerBriefs in Green Chemistry for Sustainability. 2016: 7-23.
- [6] Mohan S, Oluwafemi OS, George SC, Jyachandran VP, Lewu FB, Songca SP, *et al.*. Completely green synthesis of dextrose reduced silver nanoparticles, its antimicrobial and sensing properties. *Carbohydrate Polymers*. 2014; 106: 469-74.
- [7] Li P, Li S, Wang Y, Zhang Y, Han FZ. Green synthesis of β -CD-functionalized monodispersed silver nanoparticles with enhanced catalytic activity. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2017; 520:26-31.
- [8] Muthu K, Priya S. Green synthesis, characterization and catalytic activity of silver nanoparticles using *Cassia auriculata* flower extract separated fraction. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2017;520:26-72.
- [9] Astruc D. Chapter 1 - Transition-metal Nanoparticles in Catalysis: From Historical Background to the State-of-the Art. *Nanoparticles and Catalysis*. Vol. 1. 2001:1-48. ISBN: 978-3-527-31572-7.
- [10] Jia C-J, Schüth F. Colloidal metal nanoparticles as a component of designed catalyst. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2011;13:2457-487.
- [11] Venugopal K, Rather HÁ, Rajagopal K, Shanthi MP, Sheriff K, Illiyas M, *et al.* Synthesis of silver nanoparticles (AgNPs) for anticancer activities (MCF 7 breast and A549 lung cell lines) of the crude extract of *Syzygium aromaticum*. *Journal of Photochemistry & Photobiology, B: Biology*. 2017;167:282-89.
- [12] Bönnemann H, Nagabhushana KS. Chapter 2 - Metal Nanoclusters: Synthesis and Strategies for their Size Control. *Metal Nanoclusters in Catalysis and Materials Science: The Issue of Size Control*. 1ª edição 2008; 21-48. ISBN: 9780080555003.
- [13] Raveendran P, Fu J, Wallen SL. Completely “Green” Synthesis and Stabilization of Metal Nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*. 2003;125:13940-41.
- [14] Bonnia NN, Kamaruddin MS, Nawawi MH, Ratim S, Azlina HN, Ali ES. Green Biosynthesis of Silver Nanoparticles Using ‘Polygonum Hydropiper’ and Study its Catalytic Degradation of Methylene Blue. *Procedia Chemistry*. 2016;19:594-602.
- [15] Goyal G, Hwang J, Aviral J, Seo Y, Jo Y, Son J, *et al.* Green synthesis of silver nanoparticles using β -glucan, and their incorporation into doxorubicin-loaded water-in-oil nanoemulsions for antitumor and antibacterial applications. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2017;47:179-86.
- [16] Khamhaengpol A, Siri S. Green synthesis of silver nanoparticles using tissue extract of weaver ant larvae. *Materials Letters*. 2017;192:72-5.
- [17] Liu J, Qin G, Ravendran P, Ikushima Y. Facile “green” synthesis, characterization, and catalytic function of β -D-Glucose-Stabilized Au Nanocrystals. *Chemistry – A European Journal*. 2006;12:2131-8.
- [18] Dupont J, Scholten JD. On the structural and surface properties of transition-metal nanoparticles in ionic liquids. *Chemical Society Reviews*. 2010;39:1780-804.
- [19] Pinheiro DM, Porto KRA, Menezes MÊS. *A Química dos Alimentos: carboidratos, lipídeos, proteínas, vitaminas e minerais*. 1ª edição. Maceió, AL: Edufal; 2015.

- [20] Junior WEF. Carboidratos: Estrutura, Propriedades e Funções. Química Nova na Escola. 2008;29:8-13.
- [21] Singh S, Patel P, Jaiswal S, Prabhune AA, Ramana CV, Prasad BLV. A direct method for the preparation of glycolipid-metal nanoparticles conjugates: sophorolipids as reducing and capping agents for the synthesis of water re-dispersible silver nanoparticles and their antibacterial activity. New Journal Chemistry. 2009;33:646-52.
- [22] Tavares JTQ, Cardoso RL, Costa JÁ, Fadigas FS, Fonseca AA. Interferência do ácido ascórbico na determinação de açúcares redutores pelo método de Lane e Eynon. Química Nova. 2010;33(4):805-9.
- [23] Ramana CV, Durugkar KA, Puranik VG, Narute SB, Prasad BLV. C-Glycosides of dodecanoic acid: new capping/reducing agents for glyconanoparticles synthesis. Tetrahedron Letters. 2008;49:6227-30.
- [24] Ramtenki V, Raju D, Mehta UJ, Ramana CV, Prasad BLV. Synthesis of Ag-glyconanoparticles using C-glycosides, their lectin binding studies and antibacterial activity. New Journal of Chemistry. 2013; 37:3716-20.
- [25] Uskokovic V. Nanomaterials and Nanotechnologies: Approaching the Cresto of this Big Wave. Current Nanoscience. 2008;4:119-29.
- [26] Casanova MCR. Síntese, caracterização e estudo da estabilidade de nanopartículas metálicas estabilizadas com polieletrólitos e tióis. (Dissertação) São Carlos: Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo; 2010.
- [27] Signori AM. Desenvolvimento de uma Nova Metodologia para Preparação de Nanopartículas de Prata Estabilizadas pela Polietilenoimina Funcionalizada e Aplicação em Catálise. (Dissertação) Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, Programa de Pós-Graduação em Química; 2010.
- [28] Nerlich B, Lemańczyk S. Nanotechnology: Social and Cultural Aspects. International Encyclopedia of the Social & Behavioral Sciences. 2015;16:188-93.
- [29] Franklin AD. Nanomaterials in transistors: From high-performance to thin-film applications. Science. 2015;349:aab2750-1-9.
- [30] Das a, Kumar A, Patil NB, Viswanathan C, Ghosh D. Preparation and characterization of silver nanoparticle loaded amorphous hydrogel of carboxymethylcellulose for infected wounds. Carbohydrate Polymers. 2015; 130:254-61.
- [31] Toma SH. Química Supramolecular e Aplicações Nanotecnológicas de Compostos Polipiridínicos de Rutênio. (Tese). São Paulo: Universidade de São Paulo, Instituto de Química da Universidade de São Paulo; 2007.
- [32] Darroudi M, Ahmad MB, Abdullah AH, Ibrahim NA. Green synthesis and characterization of gelatina-based and sugar-reduced silver nanoparticles. International Journal of Nanomedicine. 2011;6:569-74.
- [33] Filippo E, Serra A, Buccolieri A, Manno D. Green synthesis of silver nanoparticles with sucrose and maltose: Morphological and structural characterization. Journal of Non-Crystalline Solids. 2010; 356:344-50.
- [34] Oluwafemi OS, Lucwaba Y, Gura A, Masabeya M, Ncapayi V, Olujimi OO, *et all.*. A facile completely “green” size tunable synthesis of maltose-reduced silver nanoparticles without the use of any acclerator. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. 2013;102:718-23.
- [35] Aiken JD, Finke RG. A review of modern transition-metal nanoclusters: Their synthesis, characterization, and applications in catalysis. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 1999;145:1-44.
- [36] Palasantzas G, Koch AS, Vystavel T, de Hosson JTM. Opportunities from the nanoworld: Gas phase nanoparticle. Journal of Alloys and Coumpounds. 2008;449:237-41.
- [37] Akamatsu K, Deki S. Nanoscale metal particles dispersed in polymer matrix. Nanostructured Materials. 1997;8(8):1121-9.
- [38] Santos KO. Nanopartículas de prata e prata-paládio estabilizadas pela polietilenoimina linear funcionalizada: formação, caracterização e aplicações catalíticas. (Tese). Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, Programa de Pós-Graduação em Química; 2012.

- [39] Turkevich J, Cooper PHJ. A study of the nucleation and growth process in the synthesis of colloidal gold. *Discussions of the Faraday Society*. 1951;11:55-75.
- [40] Kumar CG, Mamidyala SK, Reddy BVS. Silver glyconanoparticles functionalized with sugars of sweet sorghum syrup as an antimicrobial agente. *Process Biochemistry*. 2012;47:1488-95.
- [41] Ortega F, Giannuzzi L, Arce VB, García MA. Active compostie starch films containing green synthetized silver nanoparticles. *Food Hydrocolloids*. 2017;70:152-62.
- [42] Eid KAM, Azzazy HME. Controlled synthesis and characterization of hollow flower-like silver nanostructures. *International Journal of Nanomedicine*. 2012;7:1543-50.
- [43] Li G, Luo Y, Tan H. PVP and G1.5 PAMAM dendrimer co-mediated synthesis of silver nanoparticles. *Journal of Solid State Chemistry*. 2005;178:1038-43.
- [44] Castro AL, Pandolfelli VC. Revisão: Conceitos de dispersão e empacotamento de partículas para a produção de concretos especiais aplicados na construção civil. (Review: Concepts of particles dispersion and packing for special concretes production). 2009;55:18-32.
- [45] Virkutyte J, Varma RS. Green synthesis of metal nanoparticles: Biodegradable polymers and enzymes in stabilization and surface functionalization. *Chemical Science*. 2011;2:837-46.
- [46] Silva AL, Miranda GDF, Liberali R. A influência dos carboidratos antes, durante e após-treinos de alta intensidade. *Revista Brasileira de Nutrição Esportiva*. 2008;2(10):211-24.
- [47] Valodkar M, Modi S, Pal A, Thakore S. Synthesis and anti-bacterial activity of Cu, Ag and Cu-Ag alloy nanoparticles: A green approach. *Materials Research Bulletin*. 2011; 46:384-9.
- [48] Prema P, Thangapandiyam S, Immanuel G. CMC stabilized nano silver synthesis, characterization and its antibacterial and synergistic effect with broad spectrum antibiotics. 2017;158:141-8.
- [49] Basta AH, El-Saied H, Hassanin MS, EL-Deftar MM. Green carboxymethyl cellulose-silver complex versus cellulose origins in biological activity applications. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2018;107:1364-72.
- [50] Brito GF, Agrawal P, Araújo EM, Mélo TJA. Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*. 2011; 6(2):127-39.
- [51] Morones JR, Frey W. Environmentally sensitive silver nanoparticles of controlled size synthesized with PNIPAM as a nucleating and capping agente. *Langmuir*. 2007;23:8180-6.
- [52] Goia DV. Preparation and formation mechanisms of uniform metallic particles in homogeneous solutions. *Journal of Materials Chemistry*. 2004;14:451-8.
- [53] Yu DG. Formation of colloidal silver nanoparticles stabilized Na^+ -poly(γ -glutamic acid)-silver nitrate complex via chemical reduction process. 2007;59:171-8.
- [54] Hebeish AA, El-rafie MH, Abdel-Mohdy ES, Abdel-Halim ES, Emam HE. Carboxymethyl cellulose for green synthesis and stabilization of silver nanoparticles. *Carbohydrate Polymers*. 2010;82:933-41.
- [55] Hebeish A, Hashem M, El-Hady MMA, Sharaf S. Development of CMC hydrogels loaded with silver nano-particles for medical applications. *Carbohydrates Polymers*. 2013;92:407-13.
- [56] Vasileva P, Donkova B, Karadjova I, Dushkin C. Synthesis of starch-stabilized silver nanoparticles and their application as a surface plasmon ressonance-based sensor of hydrogen peroxide. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2012;382:203-10.
- [57] Alsheri SM, Aldalbahi A, Al-Hajji AB, Chaudhary AA, Panhuius M In Het, Alhokbany N, *et all*. Development of carboxymethyl cellulose-based hydrogel and nanosilver compostie as antimicrobial agentes for UTI pathogens. *Carbohydrates Polymers*. 2016;138:229-36.
- [58] Singuk W, Sakly N, Roudesli S, Ben Ouada H, Majdoub H. Ag-nanocomposite based on carboxymethylcellulose for humidity detection: Green synthesis and sensing performances. *Journal of Applied Polymer Science*. 2016;43686(1-9).
- [59] Cerruti BM, Frollini E. Carboximetilcelulose como agente de estabilização de suspensões cerâmicas. *Anais do 10º Congresso Brasileiro de Polímeros*, 2009.
- [60] Mendes MSS. Métodos “verdes” de produção de nanomateriais que promovem nanotecnologias sustentáveis. (Dissertação). Lisboa: Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química; 2015.

- [61] Melo LSA. Síntese de nanopartículas metálicas para aplicações em terapia fotodinâmica e espectroscopia. (Tese). Recife: Universidade Federal de Pernambuco, Programa de Pós-Graduação em Ciências de Materiais; 2011.
- [62] Davis ME, Davis RJ. Chapter 5 – Heterogeneous Catalysis. *Fundamentals of Chemical Reaction Engineering*. 1ª edição. New York: McGraw-Hill; 2003.
- [63] Li Y, Shen W. Morphology-dependent nanocatalysis on metal oxides. *Science China Chemistry*. 2012;55(12):2485-96.
- [64] Alshehri SM, Almuqati T, Almuqati N, Al-Farraj E, Alhokbany N, Ahamad T. Chitosan based polymer matrix with silver nanoparticles decorated multiwalled carbon nanotubes for catalytic reduction of 4-nitrophenol. *Carbohydrate Polymers*. 2016; 151:135-143.
- [65] Sangili A, Annalakshmi M, Chen SM, Balasubramanian P, Sundrarajan M. Synthesis of silver nanoparticles decorated on core-shell structure tannic acid-coated iron oxide nanospheres for excellent electrochemical detection and efficient catalytic reduction of hazardous 4-nitrophenol. *Composites Part B*. 2019; 162:33-42.
- [66] A facile green synthesis of amino acid boosted Ag decorated reduced graphene oxide nanocomposites and its catalytic activity towards 4-nitrophenol reduction. *Surfaces and Interfaces*. 2018; 13:79-91.
- [67] Rodrigues GD, Silva LHM, Silva MCH. Alternativas verdes para o prepare de amostra e determinação de poluentes fenólicos em água. *Química Nova*. 2010; 33,6:1370-1378.
- [68] Bhattacharjee A, Ahmaruzzaman M. Photocatalytic-degradation and reduction of organic compounds using SnO₂ quantum dots (via a green route) under direct sunlight. *RSC Advances*. 2015;5:66122-33.
- [69] Nasrollahzadeh M, Atarod M, Jaleh B, Gandomirouzbahani M. In situ synthesis of Ag nanoparticles on graphene oxide/TiO₂ nanocomposite and their catalytic activity for the reduction of 4-nitrophenol, ongo, red, and methylene blue. *Ceramics International*. 2016;42:8587-96.
- [70] Eising R. Preparation of Silver Nanoparticles Stabilized by Dextran and Oligosaccharides-Based Amphiphiles for Application in Catalysis and Sensors. (Tese). Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, Programa de Pós-Graduação em Química; 2013.
- [71] Bortolotto T. Aplicação da copolimerização radicalar para a síntese de nanocatalisadores por rota simples e de baixo impacto ambiental. (Teses). Santa Maria: Universidade Federal de Santa Maria, Programa de Pós-Graduação em Química; 2018.
- [72] Wunder S, Polzer F, Lu Y, Mei Y, Ballauff M. Kinect analysis of catalytic reduction of 4-nitrophenol by metallic nanoparticles immobilized in spherical polyelectrolyte brushes. *The Journal of Physical Chemical Chemistry*. 2010; 114:8814-8820.
- [73] Harris D C. *Análise Química Quantitativa*. 6ª edition. New York: W.H Freeman and Co.; 2003.
- [74] Skoog DA, West DM, Holler FJ, Crouch SR. *Fundamentos de Química Analítica*. Tradução da 8ª edição. São Paulo: Cengage learning; 2006.
- [75] Klein RS. Obtenção de sensores plasmônicos baseados em nanopartículas de prata. (Monografia). Londrina: Universidade Tecnológica Federal do Paraná; Curso Superior de Licenciatura em Química; 2017.
- [76] Santos JFL, Santos MJL, Thesing A, Tavares F, Griep J, Rodrigues RF. Ressonância de plasmon de superfície localizado e aplicação em biossensores e células solares. *Química Nova*. 2016; 39:1098-1111.
- [77] Singh J, Kaur N, Rawat M. Eco-friendly approach for synthesis of AgNPs and their catalytic application toward 4-nitrophenol to 4-aminophenol reduction. *Micro & Nano Letters*. 2018; 13:1600-1603.
- [78] Verma AD, Jain N, Singha SK, Quraishi MA, Sinha I. Green synthesis and catalytic application of curcumin stabilized silver nanoparticles. *Journal of Chemical Sciences*. 2016; 128:1871-1878.
- [79] Torrent L, Iglesias M, Hidalgo M, Margui E. Determination of silver nanoparticles in complex aqueous matrices by total reflection X-ray fluorescence spectrometry combined with cloud point extraction. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2017; View article online, 1-12.

- [80] Lara, LMS. Obtenção, caracterização e avaliação da atividade de um nanocatalisador de Pd⁽⁰⁾ sintetizado *in situ* sob a superfície de Fe₃O₄@dextrana para redução do 4-nitrofenol. (Tese). Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, Programa de Pós-Graduação em Química; 2015.
- [81] Zaramello, L. Síntese, caracterização e aplicação de nanopartículas de níquel em reações de hidrogenação de compostos carbonílicos α,β -insaturados e nitrocompostos. . (Tese). Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, Programa de Pós-Graduação em Química; 2017.
- [82] Santos KO, Elias WC, Signori AM, Giacomelli FC, Yang H, Domingos JB. Synthesis and catalytic properties of silver nanoparticle-linear polyethylene imine colloidal systems. *The Journal of physical chemistry*. 2012; 116:4594-4604.
- [83] Elias WC, Eising R, Silva TR, Albuquerque BL, Meier L, Domingos JB. Screening the formation of silver nanoparticles using a new reaction kinetics multivariate analysis and assessing their catalytic activity in the reduction of nitroaromatic compounds. *The Journal of Physical Chemistry*. 2014; 118:12962-12971.
- [84] Silva TR, Oliveira DC, Pal Tarasankar P, Domingos JB. The catalytic evaluation of bimetallic Pd-Bases nanocatalysts supported on ion Exchange resin in nitro and alkyne reduction reactions. *New Journal of Chemistry*. 2013; 00:1-3.
- [85] Zhang J, Wei G, Keller TF, et al..Responsive hybrid polymeric/metallic nanoparticles for catalytic applications. *Macromolecular Materials and Engineering*. 2010; 295:1049-1057.
- [86] Murugadoss A, Chattopadhyay A. A 'green' chitosan-silver nanoparticle composite as a heterogeneous as well as micro-heterogeneous catalyst. *Nanotechnology*. 2008; 19:1-9.
- [87] Matos HLS. Síntese de nanopartículas de óxido de ferro funcionalizadas para remoção de Pb²⁺. (Dissertação). Goiânia: Universidade Federal de Goiás, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. 2016.
- [88] Mallick N, Asfer M, Anwar M, Kumar A, Samim M, Talegaonkar S, Ahmad FJ. Rhodamine-loaded, cross-linked, carboxymethyl cellulose sodium-coated super-paramagnetic iron oxide nanoparticles: Development and *in vitro* localization study for magnetic drug-targeting applications. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2015; 481:51-62.

8 - APÊNDICES

Apêndice 1

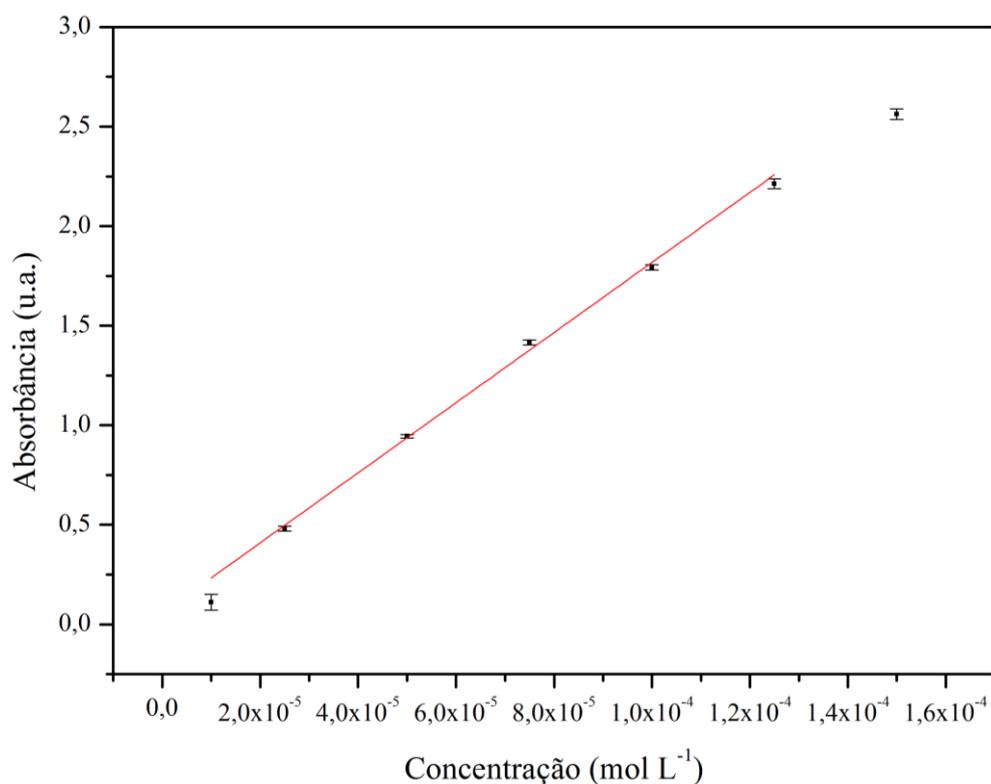


Figura 1: Curva de calibração 4-Nip, com NaBH₄ [176 mmol L⁻¹], $\epsilon = 17611$ e $R^2 = 0,99$.

Apêndice 2

Tabela 6: Valores de $Abs_{m\acute{a}x}$, $\lambda_{m\acute{a}x}$, FWHH e ψ para as diferentes concentrações de AgNO₃, KOH, glicose e CMC.

Amostras	[AgNO ₃] (mmol L ⁻¹)	$A_{m\acute{a}x}$ (u.a.)	$\lambda_{m\acute{a}x}$ (nm)	FWHH (nm)	Ψ
AgNO ₃ -0,05	0,05	0,42	408	63	1,6x10 ⁻⁵
AgNO ₃ -0,10	0,10	0,62	409	66	2,4x10 ⁻⁵
AgNO ₃ -0,15	0,15	0,81	404	57	4,3x10 ⁻⁵
AgNO ₃ -0,20	0,20	1,42	404	62	5,8x10 ⁻⁵
AgNO ₃ -0,25	0,25	1,82	402	56	8,0x10 ⁻⁵
AgNO ₃ -0,30	0,30	2,29	399	52	1,1x10 ⁻⁴
AgNO ₃ -0,35	0,35	2,59	399	55	1,2x10 ⁻⁴
AgNO ₃ -0,40	0,40	2,66	401	61	1,1x10 ⁻⁴
Amostras	[KOH] (mmol L ⁻¹)	$A_{m\acute{a}x}$ (u.a.)	$\lambda_{m\acute{a}x}$ (nm)	FWHH (nm)	Ψ
KOH-05	05,0	1,15	409	100	2,8x10 ⁻⁵
KOH-25	25,0	1,30	393	61	5,4x10 ⁻⁵
KOH-50	50,0	0,98	392	67	3,3x10 ⁻⁵
KOH-75	75,0	0,60	388	87	1,8x10 ⁻⁵
KOH-100	100,0	0,40	384	117	9,0x10 ⁻⁶

Amostras	[Glucose] (mmol L⁻¹)	A_{máx} (u.a.)	λ_{máx} (nm)	FWHH (nm)	Ψ
Gli-05	05,0	1,03	418	124	1,9x10 ⁻⁵
Gli-25	25,0	1,36	396	62	5,5x10 ⁻⁵
Gli-50	50,0	1,52	391	52	7,5x10 ⁻⁵
Gli-75	75,0	1,87	389	47	1,0x10 ⁻⁴
Gli-100	100,0	2,17	389	46	1,2x10 ⁻⁴
Amostras	[CMC] (g L⁻¹)	A_{máx} (u.a.)	λ_{máx} (nm)	FWHH (nm)	Ψ
CMC-0,001	0,001	1,23	390	72	4,4x10 ⁻⁵
CMC-0,005	0,005	1,34	390	71	4,9x10 ⁻⁵
CMC-0,10	0,10	1,34	391	75	4,6x10 ⁻⁵
CMC-0,50	0,50	1,45	391	62	6,0x10 ⁻⁵
CMC-1,00	1,00	1,50	391	62	6,2X10 ⁻⁵
CMC-3,00	3,00	1,24	395	72	4,4X10 ⁻⁵