

Welman Curi Elias

Estudos Metodológicos de Nanopartículas Catalíticas de Ag-PVP a partir da Análise Multivariada, Aplicadas à Catálise de Redução de Compostos Nitroaromáticos

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Josiel Barbosa Domingos

Welman Curi Elias

Estudos Metodológicos de Nanopartículas Catalíticas de Ag-PVP a partir da Análise Multivariada, Aplicadas à Catálise de Redução de Compostos Nitroaromáticos

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Mestre em Química.

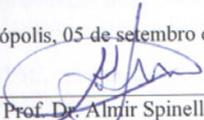
Florianópolis - SC
2012

Welman Curi Elias

Estudos Metodológicos de Nanopartículas Catalíticas de Ag-PVP a partir da Análise Multivariada, Aplicadas à Catálise de Redução de Compostos Nitroaromáticos

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de **Mestre em Química** no **Programa de Pós-Graduação em Química** da Universidade Federal de Santa Catarina.

Florianópolis, 05 de setembro de 2012.

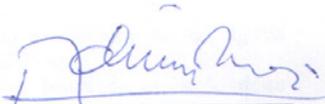


Prof. Dr. Almir Spinelli
Coordenador do Programa

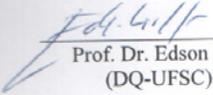
Banca Examinadora:



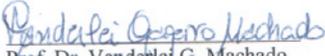
Prof. Dr. Josiel B. Domingos
(Orientador)



Prof. Dr. Ademir Neves
(DQ-UFSC)



Prof. Dr. Edson Minatti
(DQ-UFSC)



Prof. Dr. Vanderlei G. Machado
(DQ-UFSC)

AGRADECIMENTOS

À minha família, pelo apoio incondicional.

A Márcia que esta comigo desde o início da graduação me apoiando e ajudando ao longo os anos.

Ao Professor Josiel Barbosa Domingos, pelo conhecimento transmitido e por sua amizade.

Aos colegas do LaCBio, principalmente à Tábata que ajudou em grande parte do deste projeto com valiosas contribuições e com seu apoio nos momentos difíceis, aos amigos Bubu, Junior, Renato, Kelly e Aline que estão desde o início presentes, além da Lidi que contribuiu muito na reta final deste trabalho. Agradeço também à

Tula pela exaustiva correção deste trabalho. Não poderia deixar de agradecer ao Juliano, Luciano, Caio e a Eloah pelas contribuições e discussões químicas.

Aos amigos da UFSC, que sempre estiveram por perto, Zéh, Ismael, Ferraz, César, Gian e Frisson.

Aos meus amigos de longa data Piu-Piu, Catatau, Romualdo e Vitão.

Ao Professor Edmar Martendal pelas contribuições nos experimentos de superfície de resposta.

Ao professor Fernando Giacomelli pelos ensinamentos de espalhamento de luz a baixo ângulo.

Aos professores do departamento de Química que de alguma forma contribuíram para minha formação.

Aos professores que compõem a banca de avaliação desse trabalho.

Ao Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da UFSC.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncroton.

E por fim, agradeço à CAPES, CNPq e à UFSC.

RESUMO

O presente trabalho relata o preparo, caracterização e estudo da atividade catalítica de nanopartículas de prata (AgNPs) utilizando a polivinilpirrolidona (PVP) como estabilizante. A otimização dos principais parâmetros experimentais no preparo das AgNPs, *i.e.* concentrações de NaBH₄ (agente redutor) e PVP, foi realizada através da utilização de uma análise multivariada. As AgNPs foram caracterizadas por meio das técnicas de espectrofotometria de UV-Vis, Microscopia Eletrônica de Transmissão, Espalhamento de Raio-X a Baixo Ângulo e Espalhamento de Luz Dinâmico.

A atividade catalítica das AgNPs foram avaliadas através de estudos cinéticos da reação de redução de compostos nitroaromáticos (NACs) com NaBH₄, sendo eles o *p*-nitrofenol, *p*-nitroanisol, nitrobenzeno, *p*-bromonitrobenzeno e *p*-(trifluorometil)nitrobenzeno. O estudo cinético revelou que todas as reações seguiam o modelo de Langmuir-Hinshelwood, onde as espécies que participam da reação são adsorvidas e acomodadas na superfície da nanopartícula metálica antes que a reação ocorra. Ainda, tais estudos mostraram que as moléculas de substrato possuem uma afinidade de adsorção muito maior do que as moléculas de BH₄⁻ pela superfície das AgNPs. Também, observou-se uma influência considerável do caráter hidrofóbico dos diferentes compostos nitroaromáticos na constante de adsorção do substrato. Seguindo um modelo de catálise homogênea, foi determinado para a reação de redução do *p*-nitrofenol, a constante de velocidade normalizada pela área superficial da AgNPs de 0,27 s⁻¹ m⁻² L. Esse valor encontra-se entre as mais altas constantes de velocidade reportados na literatura.

Estudos de relações lineares de energia livre, das constantes de velocidade de Langmuir em função das constantes do substituinte de Hammett (σ_p , σ^- , σ^+), mostraram que a relação linear com a constante de substituinte σ^- foi a que apresentou o melhor coeficiente de correlação, com uma constante de reação *p* de 0,588, indicando que substituintes retiradores de elétrons favorecem a reação de redução de NACs, provavelmente pela diminuição de uma carga positiva na formação do estado de transição da reação.

Palavras-chave: Análise Multivariada, Nanopartículas de Prata, Polivinilpirrolidona, Catálise, Redução de Compostos Nitroaromáticos, Hammett.

ABSTRACT

The present work reports the synthesis, characterization and catalytic evaluation of silver nanoparticles (AgNPs) polyvinylpyrrolidone (PVP) composites. The optimization of the main experimental parameters for the synthesis of AgNPs, *i.e.* concentration of PVP and NaBH₄ (reducing agent), was carried though a multivariate analysis. The AgNPs were characterized by UV-Vis spectrophotometer, Transmission Electron Microscopy, Small Angle X-Ray Scattering and Dynamic Light Scattering.

The catalytic activity of AgNPs was evaluated though kinetics studies of the reduction reaction of nitro aromatic compounds (NACs), *p*-nitrophenol, *p*-nitroanisole, nitrobenzene, *p*-bromonitrobenzene and *p*-(trifluormethyl)nitrobenzene, by NaBH₄. The kinetics studies revealed that all reactions followed the Langmuir-Hinshelwood model, where the species that participate in the reaction adsorb and accumulate on the NPs surface before they take part in the reaction. Furthermore, these studies showed that the NACs molecules had a much stronger adsorption affinity than the BH₄⁻ ions for the Ag-NP surface. Also, it was observed a considerable influence of hydrophobic character of the different nitro aromatic compounds in the adsorption constant. Following a homogeneous model of catalysis, it was determined, for the reduction reaction of *p*-nitrophenolate, the rate constant normalized to the surface area of the AgNPs to be 0.27 s⁻¹ m⁻² L. This value is among the highest rate constant reported in the literature.

Linear free energy relationship studies of the Langmuir rate constants of Langmuir as a function of the Hammett substituent constants (σ_p , σ^- , σ^+), showed that the linear correlation with σ^- constant presented the best correlation coefficient, with a reaction constant ρ of 0.588, indicating that electron withdrawing substituents favor the reduction reaction of the NACs, most probably by the decrease of positive charge in the formation of the reaction transition state.

Keywords: Multivariate Analysis, Silver Nanoparticles, Polyvinylpyrrolidone, Catalysis, Reduction of Nitro Aromatic Compounds, Hammett.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Ilustração da porcentagem de átomos na superfície em função do número de átomos da partícula.....	26
Figura 2. Ilustração esquemática dos processos de preparação de NPs metálicas.....	27
Figura 3. Equações e mecanismo de formação de M-NPs em solução.....	27
Figura 4. (a) – Em metais nobres a luz induz oscilações coletivas de elétrons (plasmons). (b) – A eficiência de espalhamento e o comprimento de onda de ressonância são dependentes do tamanho e forma da partícula além da vizinhança da nanopartícula. ^[35]	29
Figura 5. Estabilização eletrostática (a), estérica (b) e eletroestérica (c).	30
Figura 6. Representação de uma unidade monomérica da PVP.....	31
Figura 7. Possíveis complexos formados entre PVP e íons prata antes da redução. Interações pelos átomos de oxigênio (a) e pelos átomos de oxigênio e nitrogênio (b).	32
Figura 8. Três possíveis interações das moléculas de PVP adsorvidas nas AgNPs. Apenas por átomos de oxigênio (a), pelos átomos de oxigênio e nitrogênio (b) e apenas por átomos de nitrogênio (c). ^[48]	33
Figura 9. Variação de energia livre de ativação (ΔG^\ddagger) para uma reação não-catalisada (a) e catalisada (b).	34
Figura 10. Dois principais mecanismos em catálise heterogênea gás/sólido: a) Langmuir-Hinshelwood; b) Eley-Rideal.....	36
Figura 11. Modelo de Langmuir-Hinshelwood para a reação de redução do <i>p</i> -nitrofenol a <i>p</i> -aminofenol utilizando NaBH_4 na presença de M-NPs (esferas cinzas). As NPs estão ligadas a um suporte que consiste em um núcleo de poliestireno e uma casca de cadeias de um polieletrólito catiônico. A redução ocorre na superfície das M-NPs: as NPs reagem com o borohidreto para formar o hidreto metálico. Concomitantemente, o Nip adsorve na superfície do metal. A adsorção/dessorção de ambos os reagentes na superfície é rápida e a etapa determinante da velocidade da reação é a redução do Nip adsorvido, com a formação do Amp, que é dessorvido em seguida. ^[73]	37
Figura 12. Representação de experimentos fatoriais com e sem interação. ^[84]	42
Figura 13. Superfícies de resposta em função de variáveis para o sistema F1-LPEI: (a) Concentrações de HQ e LPEI (nível de nitrato de prata indicado em $0,12 \text{ mmol L}^{-1}$); (b) Concentrações de HQ e AgNO_3	

(nível de LPEI indicado em 0,12 mmol L ⁻¹); (c) Concentrações de LPEI e AgNO ₃ (nível de HQ indicado em 0,22 mmol L ⁻¹). ^[19]	44
Figura 14. Substratos nitroaromáticos utilizados no desenvolvimento deste trabalho.	51
Figura 15. Aminas aromáticas obtidas através da redução dos substratos nitroaromáticos.	53
Figura 16. Representação da banda SPR de uma AgNPs obtida pela espectrofotometria de UV-Vis, onde os parâmetros cinéticos de formação das NPs estão demonstrados pelas linhas azul, vermelha e verde que representam respectivamente a absorbância máxima, a largura da banda SPR a meia altura e o comprimento de onda de máxima absorção.	54
Figura 17. Superfície de Resposta(Ψ) em função da formação das AgNPs com dois fatores ([PVP] e [NaBH ₄]).	58
Figura 18. Variação no espectro de UV-Vis com o tempo para a reação de redução do Nip na presença de AgNPs. [Nip] = 0,088 mmol L ⁻¹ , [AgNPs] = 0,005 mmol L ⁻¹ e [NaBH ₄] = 88 mmol L ⁻¹ , a 15 °C, em água.	59
Figura 19. Superfície de Resposta em função da k_{app} da cinética de redução do Nip a Amp, com dois fatores ([PVP] e [NaBH ₄]).	60
Figura 20. Espectro de UV-Vis para AgNPs-O ([AgNO ₃] = 0,12 mmol L ⁻¹ , [PVP] = 1,44 mmol L ⁻¹ e [NaBH ₄] = 1 mmol L ⁻¹).	61
Figura 21. Micrografia de TEM (a) e histograma (b) AgNPs-O ([AgNO ₃] = 0,12 mmol L ⁻¹ , [PVP] = 1,44 mmol L ⁻¹ e [NaBH ₄] = 1 mmol L ⁻¹).	62
Figura 22. Curva de correlação para o espalhamento de luz dinâmico das AgNPs-O ($R^2 = 0,999$).....	64
Figura 23. Intensidade de espalhamento (I(q)) pela dependência angular (q) de SAXS (círculos) e ajuste correspondente (traço) para AgNPs-O.	66
Figura 24. Diagrama esquemático de diversos caminhos reacionais da redução do nitrobenzeno. As etapas I-III e VI-VIII indicam reações de redução, já as etapas IV e V indicam reações de condensação. O caminho dominante da redução do grupo nitro para sua e amina equivalente deve ocorrer sequencialmente via intermediário nitroso e hidroxilamina (reações I-III).	68
Figura 25. Esquema reacional da reação de redução dos substratos nitroaromáticos utilizados neste trabalho, na presença de NaBH ₄ em meio aquoso catalisadas pela AgNPs-O.....	69
Figura 26. (a) Tentativa de redução do substrato Nip na ausência da AgNPs-O acompanhada por 120 minutos com as seguintes	

concentrações de reagentes: $[Nip] = 0,088 \text{ mmol L}^{-1}$ e $[NaBH_4] = 88 \text{ mmol L}^{-1}$, a $15 \text{ }^\circ\text{C}$. (b) Redução do substrato Nib na ausência da AgNPs-O, acompanhadas por 120 minutos com as seguintes concentrações de reagentes: $[Nib] = 0,088 \text{ mmol L}^{-1}$, e $[NaBH_4] = 88 \text{ mmol L}^{-1}$, a $15 \text{ }^\circ\text{C}$.

..... 75
Figura 27. (a)Variação espectral de UV-Vis para a reação de redução de Nimna presença de AgNPs. Em (b), os quadrados pretos representam o decaimento da banda do Nim (318 nm), as circunferências vermelhas o aparecimento do intermediário e sua redução ao produto Am (295 nm) e os triângulos verdes a formação do produto Am (244 nm). $[Nim] = 0,088 \text{ mmol L}^{-1}$, $[AgNPs] = 0,005 \text{ mmol L}^{-1}$ e $[NaBH_4] = 88\text{mmol L}^{-1}$, a $15 \text{ }^\circ\text{C}$.(c)Variação espectral de UV-Vis para a reação de redução de Nip na presença de AgNPs. Em (d), os quadrados pretos representam o decaimento da banda do Nip (400 nm) e as circunferências vermelhas a formação do produto Amp (300 nm). $[Nip] = 0,088 \text{ mmol L}^{-1}$, $[AgNPs] = 0,005 \text{ mmol L}^{-1}$ e $[NaBH_4] = 88\text{mmol L}^{-1}$, a $15 \text{ }^\circ\text{C}$ 76

Figura 28. Exemplo da dependência da absorção do Nip em função do tempo em 400 nm (a) com o ajuste linear para as cinéticas de primeira ordem (b). $[Nip] = 0,088 \text{ mmol L}^{-1}$; $[AgNPs-O] = 0,005 \text{ mmol L}^{-1}$; $[NaBH_4] = 40\text{mmol L}^{-1}$ a $15 \text{ }^\circ\text{C}$ 77

Figura 29. Velocidade inicial (v_0) em função da $[NaBH_4]$ (quadrados pretos) com $[Nib] = 0,088 \text{ mmol L}^{-1}$ ($R^2 = 0,976$, banda acompanhada 250 nm) e velocidade inicial (v_0) em função da $[Nib]$ (círculos vermelhos) com $[NaBH_4] = 200 \text{ mmol L}^{-1}$ ($R^2 = 0,975$, banda acompanhada 250 nm), para o ajuste não linear da equação 24, sendo que a área superficial da AgNPs-O, nos dois experimentos, é $0,0352 \text{ m}^2 \text{ L}^{-1}$ 79

Figura 30. Velocidade inicial (v_0) em função da $[NaBH_4]$ (quadrados pretos) com $[NiBr] = 0,088 \text{ mmol L}^{-1}$ ($R^2 = 0,997$, banda acompanhada 275 nm) e velocidade inicial (v_0) em função da $[NiBr]$ (círculos vermelhos) com $[NaBH_4] = 250 \text{ mmol L}^{-1}$ ($R^2 = 0,998$, banda acompanhada 275 nm), para o ajuste não linear da equação 27, sendo que a área superficial da AgNPs-O, nos dois experimentos, é $0,0352 \text{ m}^2 \text{ L}^{-1}$ 80

Figura 31. (a) Tempo de indução em função da $[NaBH_4]$ (esferas pretas) com $[Nip] = 0,088 \text{ mmol L}^{-1}$, (banda acompanhada 400 nm) e tempo de indução em função da $[Nip]$ (esferas vermelhas) com $[NaBH_4] = 200 \text{ mmol L}^{-1}$ (banda acompanhada 400 nm), sendo que a área superficial da AgNPs-O, nos dois experimentos, é $0,0352 \text{ m}^2 \text{ L}^{-1}$. (b) tempo de indução em função da $[NaBH_4]$ (esferas pretas) com $[NiCF] = 0,088 \text{ mmol L}^{-1}$, (banda acompanhada 260 nm) e Tempo de indução em

função da [NiCF] (esferas vermelhas) com $[\text{NaBH}_4] = 200 \text{ mmol L}^{-1}$ (banda acompanhada 260 nm), sendo que a área superficial da AgNPs-O, nos dois experimentos, é $0,0352 \text{ m}^2 \text{ L}^{-1}$ 82

Figura 32. (a) Constante de velocidade aparente para o Nip ($k_{1\text{app}}$, banda acompanhada 400 nm) em função da área superficial normalizada por unidade de volume (S) para AgNPs-O, $[\text{NaBH}_4] = 200 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{Nip}] = 0,044 \text{ mmol L}^{-1}$, $R^2 = 0,995$. (b) Constante de velocidade aparente para o NiBr ($k_{1\text{app}}$, banda acompanhada 275 nm) em função da área superficial normalizada por unidade de volume (S) para AgNPs-O, $[\text{NaBH}_4] = 250 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{NiBr}] = 0,044 \text{ mmol L}^{-1}$, $R^2 = 0,995$ 84

Figura 33. Constante de velocidade aparente para o Nib ($k_{1\text{app}}$, banda acompanhada em 250 nm) em função da área superficial normalizada por unidade de volume (S) para AgNPs-O, $[\text{NaBH}_4] = 60 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{Nib}] = 0,112 \text{ mmol L}^{-1}$, $R^2 = 0,990$ 85

Figura 34. (a) $\log(k_{1x})$ em função da constante do substituinte σ^- relativa a cada grupo substituinte do anel aromático. A linha vermelha representa o ajuste linear da equação de Hammett, onde o $R^2 = 0,979$ e o valor de $\rho = 0,588$. (b) $\log(k_{1x})$ em função do σ^- relativo a cada grupo substituinte do anel aromático. 87

Figura 35. Gráfico da relação linear de energia livre $\log(K_{\text{sub}})$ em função do $\log(P)$, a linha tracejada vermelha é apenas um guia. 89

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Valores de Proteção de Polímeros propostos por Thiele e Colaboradores.	32
Tabela 2. Projetos fatoriais para 2, 3 e 4 variáveis. ^[83]	41
Tabela 3. Planejamento fatorial 2 ² : dois níveis centrais, 2 variáveis, 4 pontos axiais e 4 repetições do ponto central.	47
Tabela 4. Concentrações individuais dos reagentes em cada um dos 12 experimentos.	48
Tabela 5. Concentrações dos reagentes para a reação de redução do Nip utilizando AgNPs como catalisador e NaBH ₄ como agente redutor para ajuste da RSM. Volume final de solução = 3 mL.....	48
Tabela 6. Concentrações finais dos reagentes para obtenção das AgNPs para um volume final de solução = 3 mL (soluções estoque: [PVP] = 100mmol L ⁻¹ , [AgNO ₃] = 2mmol L ⁻¹ e [NaBH ₄] = 10mmol L ⁻¹).....	49
Tabela 7. Concentrações finais dos reagentes para obtenção das AgNPs em 3 condições diferentes. Volume final = 10mL. Soluções estoque: [PVP] = 100mmol L ⁻¹ , [AgNO ₃] = 10mmol L ⁻¹ e [NaBH ₄] = 10mmol L ⁻¹	49
Tabela 8. Variação das concentrações dos reagentes para as reações de redução dos NACs utilizando AgNPs como catalisador e NaBH ₄ como agente redutor. Volume final de solução = 3 mL.	52
Tabela 9. Valores do coeficiente de absorvidade molar e $\lambda_{\text{máx}}$ para os substratos nitroaromáticos e suas respectivas aminas.	53
Tabela 10. Otimização do planejamento fatorial 2 ² : dois níveis composto central, 2 variáveis, 8 pontos axiais e 4 repetições do ponto central.	55
Tabela 11. Concentrações individuais dos reagentes em cada um dos 12 experimentos preliminares.	55
Tabela 12. Concentrações de PVP, NaBH ₄ e respostas (ψ) função da formação das NPs, da constante aparente de velocidade e velocidade inicial da redução do Nip a Amp para cada um dos experimentos de planejamento fatorial.....	57
Tabela 13. Diâmetros obtidos por meio da análise de TEM para AgNPs preparadas com e sem a utilização de planejamento fatorial.....	62
Tabela 14. Distribuição de tamanho hidrodinâmico D_H para as AgNPs preparadas com e sem a utilização de planejamento fatorial.....	64
Tabela 15. Distribuição de tamanho e dispersidade para as AgNPs preparadas com e sem a utilização de planejamento fatorial.....	66

Tabela 16. Diâmetros médios e dados de polidispersão para AgNPs utilizando diferentes técnicas de caracterização.....	67
Tabela 17. Constantes de velocidade e de adsorção de substrato e BH_4^- e intermediário para AgNPs-O. k_L é a constante de velocidade de Langmuir normalizada pela área superficial total das NP por volume. K_{BH_4} , K_{sub} e K_c são as constantes de adsorção de Langmuir, para o BH_4^- , substrato e intermediário.....	79
Tabela 18. Constantes de velocidade e de adsorção de Substrato e BH_4^- para AgNPs-O, k_L é a constante de velocidade de Langmuir normalizada pela área superficial total das NPs por volume. K_{BH_4} e K_{sub} são as constantes de adsorção de Langmuir.....	81
Tabela 19. Constantes de velocidade catalíticas k_1 para os NACs Nip, Nim, Nib, NiBr e NiCF ajustados pela equação <i>quasi</i> -homogênea	31. 84
Tabela 20. Comparação entre a atividade catalítica de AgNPs obtidas em diferentes sistemas na redução do Nip. <i>versus</i> AgNPs obtidas neste trabalho.	86
Tabela 21. Valores do ajuste da equação de Hammett (R^2), juntamente com o valor de <i>rho</i> (ρ) para os gráficos de $\log(k_{Lx})$ em função das constantes de grupo σ^- , σ_p e σ^+	88

LISTA DE ABREVIATURAS

- Aa - anilina
ABr - *p*-bromoanilina
ACF - *p*-(trifluorometil)anilina
AgNO₃ - nitrato de prata
AgNPs - nanopartículas de prata
AgNPs-O – Ponto ótimo de preparo das AgNPs, baseado na superfície de resposta em função dos parâmetros cinéticos
Ag-PVP-NPs - nanopartículas de prata estabilizadas pela PVP
Am - *p*-anisidina
A_{max} - absorvância máxima
Amp - *p*-aminofenol
Au-NPs - nanopartículas de ouro
d - probabilidade estatística
D_H - diâmetro hidrodinâmico
DLS - espalhamento de luz dinâmico (do inglês *Dynamic Light Scattering*)
D_M - diâmetro médio da AgNPs-O, obtido a partir da microscopia eletrônica de transmissão
ER - Eley-Rideal
FWHH - largura da banda à meia altura (do inglês *Full Width at Half Height*)
*k*₁ - constante catalítica *quasi*-homogênea normalizada pela área superficial das nanopartículas por unidade de volume
*k*_{app} - constante de velocidade de primeira ordem aparente
*K*_{BH4} – constante de adsorção do NaBH₄
*K*_{int} - constante de adsorção do intermediário
*k*_L - constante de velocidade de Langmuir normalizada pela área superficial das nanopartículas por unidade de volume
*K*_{sub} - constante de adsorção dos compostos nitroaromáticos
LFERs - relações lineares de energia livre (do inglês *Linear Free Energy Relationships*)
LH - Langmuir-Hinshelwood
LPEI – polietilenoimina linear M-NPs - nanopartículas metálicas
M-NPs - nanopartículas metálicas
NACs – compostos nitroaromáticos
Nib - nitrobenzeno
NiBr - *p*-nitrobromobenzeno
NiCF - *p*-(trifluorometil)nitrobenzeno
Nim - *p*-nitroanisol

Nip - nitrofenol

NPs - nanopartículas

p - constante de reação

PAA - ácido poliacrílico

PEI - polietilenoimina

PVA – álcool polivinílico

PVP - polivinilpirrolidona

RFN – resposta em função da formação das nanopartículas

RSM – Método de resposta de superfície

SAXS - espalhamento de raios-X a baixos ângulos (do inglês *Small Angle X-Ray Scattering*)

SPR - banda de plasmon de ressonância de superfície (do inglês *Surface Plasmon Resonance*)

TEM - microscopia de transmissão eletrônica (do inglês *Transmission Electron Microscopy*)

UV-Vis - ultravioleta-visível

λ_{\max} - comprimento de onda no A_{\max}

Ψ - resposta em função dos parâmetros de formação das Ag-PVP-NPs

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	23
2 REVISÃO DA LITERATURA	25
2.1 NANOESTRUTURAS E NANOTECNOLOGIA	25
2.2 NANOPARTÍCULAS METÁLICAS	26
2.2.1 ESTABILIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS.....	29
2.3 ATIVIDADE CATALÍTICA	33
2.3.1 REDUÇÃO DE COMPOSTOS NITROAROMÁTICOS	36
2.4 RELAÇÕES LINEARES DE ENERGIA LIVRE	37
2.5 QUIMIOMETRIA	39
2.5.1 OTIMIZAÇÃO MULTIVARIADA	40
2.5.2 PLANEJAMENTO FATORIAL COMPLETO	40
2.5.3 METODOLOGIA DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA	42
3 OBJETIVOS	45
4 PARTE EXPERIMENTAL.....	46
4.1 REAGENTES E SOLVENTES.....	46
4.2 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS	46
4.3 PLANEJAMENTO FATORIAL.....	47
4.3.1 VERIFICAÇÃO DA EFICIÊNCIA DO PLANEJAMENTO FATORIAL.....	49
4.4 REDUÇÃO DE COMPOSTOS NITROAROMÁTICOS	50
4.4.1 REDUÇÃO DOS NACs.....	51
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
5.1 OTIMIZAÇÃO DA SÍNTESE DAS AGNPs.....	54
5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AGNPs.....	61
5.3 REDUÇÃO DE COMPOSTOS NITROAROMÁTICOS	67
5.3.1 MECANISMO SEMI-HETEROGÊNEO	69
5.3.2 MECANISMO QUASI-HOMOGÊNEO	72
5.4 PERFIS CINÉTICOS	74
5.4.1 PERFIS CINÉTICOS POR CONCENTRAÇÃO (SEMI-HETEROGÊNEA).....	78
5.4.2 PERFIS CINÉTICOS POR ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA (QUASI-HOMOGÊNEA).....	83
5.4.3 RELAÇÕES LINEARES DE ENERGIA LIVRE	87
6 CONCLUSÃO	91
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	93
ANEXO A – CONSTANTES DE ABSORTIVIDADE MOLAR (ε)	109

<i>P</i> -NITROFENOL	109
<i>P</i> -NITROANISOL E <i>P</i> -ANISIDINA	109
NITROBENZENO E ANILINA	110
<i>P</i> -BROMONITROBENZENO E <i>P</i> -BROMOANILINA	111
<i>P</i> -(TRIFLUOROMETIL)NITROBENZENO E <i>P</i> -(TRIFLUOROMETIL)ANILINA	112
ANEXO B – DADOS ANOVA E SUPERFÍCIES DE RESPOSTA	114
ANEXO C – CARACTERIZAÇÃO DAS AGNPS	117
CARACTERIZAÇÃO DAS AgNPs POR MET, DLS E SAX.....	117
ANEXO D – REAÇÃO DE REDUÇÃO DOS SUBSTRATOS NA AUSÊNCIA DE CATALISADOR	120
ANEXO E – REDUCAO DE COMPOSTOS NITROAROMÁTICOS	122
PERFIS CINÉTICOS POR CONCENTRAÇÃO	122
TABELAS DE CONSTANTES APARENTES DE VELOCIDADE PARA AS REAÇÕES DE REDUÇÃO DOS SUBSTRATOS NA PRESENÇA DO CATALISADOR AGNPS-O	126
<i>p</i> -nitrofenol.....	126
<i>p</i> -nitroanisol	127
nitrobenzeno	129
<i>p</i> -bromonitrobenzeno	130
<i>p</i> -(trifluorometil)nitrobenzeno.....	132
PERFIS DO TEMPO DE INDUÇÃO EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE REDUTOR E SUBSTRATO.....	133
ANEXO F – PERFIS CINÉTICOS POR ÁREA SUPERFÍCIAL DECATALISADOR	135
ANEXO G – RELAÇÕES LINEARES DE ENERGIA LIVRE ...	136

1 INTRODUÇÃO

As suspensões coloidais metálicas uniformes vêm fascinando os pesquisadores ao longo dos anos. Originalmente, o interesse em tais sistemas estava principalmente concentrado na comunidade científica, já que as diversas propriedades desses materiais dependem não apenas de sua composição química, mas também do tamanho das partículas, da morfologia e da estrutura. A partir do momento em que o desenvolvimento tecnológico e científico permitiu a obtenção de sistemas monodispersos, foi possível relacionar diversas características (óptica, magnética, elétrica, adsortiva, catalítica, entre outras) à morfologia das partículas e ao grau de dispersidade das suspensões coloidais.^[1] Outro fator que ganha destaque no uso de suspensões nanoparticuladas de metais é que devido à ampla área superficial por unidade de volume ou massa do metal, as nanopartículas metálicas (M-NPs) se tornam promissoras para catálise, sendo assim de grande interesse industrial.^[2]

No desenvolvimento de novos compostos químicos, empregando condições economicamente mais acessíveis e mais eficientes na conversão de reagentes a produtos, a catálise por nanopartículas metálicas tem atraído grande atenção nos últimos anos devido a sua seletividade, eficiência e reciclabilidade em comparação com os catalisadores clássicos.^[3] Estas características incluem esses sistemas como catalisadores verdes, tornando as M-NPs atrativas para a indústria, uma vez que muitas dessas catálises já são realizadas em meio aquoso (ao invés de solventes orgânicos tóxicos e perigosos), à temperatura ambiente e envolvendo reciclagem dos rejeitos.^[4] A busca por novos métodos de síntese de M-NPs e sua aplicação catalítica em novas reações é um campo de pesquisa amplo e irrestrito.

Quando se fala em síntese de M-NPs, a utilização de agentes estabilizantes é fundamental, pois estes se adsorvem na superfície da partícula impedido sua coalescência, já que M-NPs obtidas sem a utilização de passivadores (surfactantes, polímeros, polieletrólitos, líquidos iônicos, entre outros) são termodinamicamente instáveis e assim tendem a se agregar.^[2] A composição química do estabilizante é muito importante, pois os grupos funcionais presentes no mesmo podem ajudar no controle do tamanho das M-NPs e na modificação de suas propriedades químicas e físicas,^[5; 6] além da atividade catalítica, que pode estar vinculada às propriedades do estabilizante e do núcleo metálico combinado.^[6; 7]

Grupos funcionais como aminas, álcoois, ácidos carboxílicos e pirrolidonas têm sido preferidos para passivar nanopartículas metálicas por possuírem uma melhor razão entre estabilidade e atividade catalítica. Esta melhor razão ocorre devido à adsorção desses grupos funcionais na superfície das M-NPs não ocorrer de forma que impeça o substrato de chegar ao sítio catalítico da nanopartícula, como acontece com estabilizantes com grupos tióis, que podem envenenar a superfície da nanopartícula e assim diminuir sua atividade catalítica.^[8] Neste contexto, a utilização da polivinilpirrolidona se torna interessante pela excelente proteção oferecida à suspensão coloidal, e ótimos resultados catalíticos de diversos metais nobres (paládio, prata, ouro, entre outros).^[9; 10; 11; 12]

Trabalhos atuais relacionados à obtenção de M-NPs mostram a busca pela melhoria de suas propriedades catalíticas, o aumento da sua seletividade e a compreensão dos mecanismos catalíticos.^[7]

Neste trabalho, busca-se contribuir com o estado-da-arte no desenvolvimento de M-NPs catalíticas a partir da obtenção de: (i) uma nova metodologia de obtenção de nanopartículas de prata estabilizadas pela PVP por análise multivariada; (ii) estudos de relação linear de energia da catálise de redução de compostos nitroaromáticos utilizando as Ag-PVP-NPs.

Para que estes objetivos fossem alcançados, a otimização das condições de síntese das Ag-PVP-NPs ocorreu pelo planejamento fatorial. Esta abordagem para a escolha dos melhores agentes estabilizantes e condições ideais de preparação das NPs tornou o trabalho mais rápido e eficiente, além de levar em consideração a eficiência catalítica dessas NPs na redução do *p*-nitrofenol ao *p*-aminofenol. Em seguida, com intuito de contribuir na elucidação do mecanismo de redução destes compostos, realizou-se o estudo de relação linear de energia avaliando o efeito de grupos doadores e retiradores de elétrons em compostos nitroaromáticos.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 NANOESTRUTURAS E NANOTECNOLOGIA

Com a evolução tecnológica nos últimos anos avanços significativos foram obtidos no ramo da nanociência. A nanociência é o estudo dos fenômenos que ocorrem na escala bilionésima do metro, tendo como seu principal foco novas aplicações tecnológicas. A partir do momento em que se muda o foco da ciência básica para aplicações, o termo nanotecnologia é mais comumente utilizado. A nanotecnologia envolve a criação, o controle e a manipulação de materiais na escala nanométrica com o objetivo de produzir sistemas específicos e controláveis.

Frente ao aumento no número de trabalhos publicados na literatura, pode-se dizer que a Nanotecnologia constitui uma área emergente no ramo científico. A pesquisa desses sistemas nanoestrutura dos possibilita a obtenção de novos materiais com propriedades únicas, que têm sido aplicadas em inúmeras áreas do conhecimento, como química, física, engenharias, medicina, eletrônica, biotecnologia, etc.^[13]

Como consequência do tamanho finito das nanoestruturas, novas propriedades eletrônicas, ópticas, magnéticas, eletroquímicas e catalíticas são esperadas, sem alterar a composição química do material. Por exemplo, materiais semicondutores podem se tornar isolantes quando apresentados em tamanhos suficientemente pequenos. Devido a essas novas propriedades, que estão sendo amplamente exploradas, os sistemas manométricos se tornam atrativos, uma vez que surgem novas possibilidades de aplicações nas mais diversas áreas da ciência.^[14]

As propriedades dos materiais metálicos nanoparticulados estão associadas ao seu tamanho, já que os átomos presentes na superfície estão em um ambiente diferente daquele presente no interior. Os átomos na superfície de uma nanopartícula possuem um número menor de átomos vizinhos coordenados no material, resultando em um número de coordenação menor. Como consequência, esses átomos são menos estáveis termodinamicamente, apresentando energia elevada, sendo assim mais susceptíveis a realizar interações químicas. Devido a esses efeitos, ocorrem modificações nas propriedades químicas, físicas, magnéticas e eletrônicas do aglomerado. Por exemplo, para NPs esféricas a razão superfície/volume aumenta com o inverso do raio. Assim para NPs com 1nm de diâmetro, mais de 75% dos átomos estão na superfície, enquanto que para uma partícula com 20nm de diâmetro

essa porcentagem é menor que 0,5%. Outros exemplos estão apresentados na Figura 1.

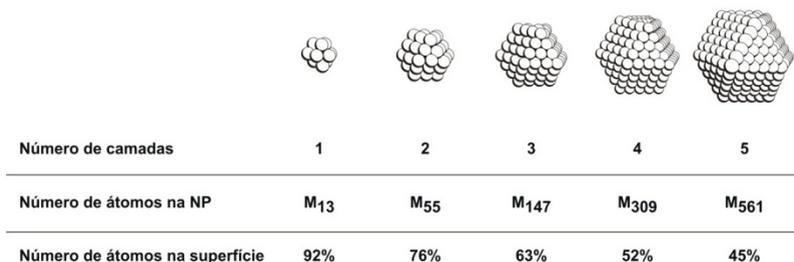


Figura 1. Ilustração da porcentagem de átomos na superfície em função do número de átomos da partícula.

2.2 NANOPARTÍCULAS METÁLICAS

As M-NPs podem se apresentar na forma de suspensões, definidas como partículas isoláveis de tamanho entre 1 e 50 nm, que estão protegidas de aglomeração por uma casca protetora. Elas podem ser redispersas em água (hidrossóis) ou em solventes orgânicos (organossóis).^[15]

Diversas M-NPs são reportadas na literatura, sendo a maior parte delas utilizada em catálise de reações químicas, como por exemplo NPs de paládio, utilizadas na hidrogenação de alcenos^[16] e reações de acoplamento carbono-carbono,^[17; 18] NPs de prata ou ouro utilizadas na redução de nitro compostos,^[19; 20; 21; 22] NPs de rutênio ou ferro aplicadas na oxidação de ciclo-octano,^[23] NPs bimetálicas de Pt/Pd catalisando a oxidação da D-glicose,^[23] NPs de ródio empregadas na carbonilação do metanol,^[23] além de diversos outros exemplos apresentados na literatura.

As M-NPs podem ser preparadas por métodos físicos (*top down*) ou químicos (*bottom up*) (Figura 2). Os métodos químicos são baseados na redução de íons metálicos ou decomposição de precursores para a formação de átomos, seguida da agregação desses átomos de forma controlada. As NPs obtidas dessa forma geralmente apresentam uma distribuição de tamanho mais estreita. Os agentes redutores envolvem hidrogênio molecular,^[24] álcoois,^[25; 26] hidrazina,^[26] borohidreto de sódio,^[20] citrato de sódio,^[27] entre outros.^[19] Já nos métodos físicos, a energia necessária para decompor os precursores metálicos pode ser proveniente de luz ultravioleta e visível,^[28] ultrassom,^[29] micro-ondas^[30]

entre outros.^[31] Contudo, M-NPs preparadas por métodos físicos normalmente são grandes e com ampla distribuição de tamanhos.

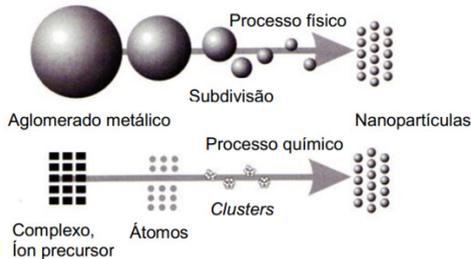


Figura 2. Ilustração esquemática dos processos de preparação de NPs metálicas.

Assim, a utilização do método químico é amplamente empregada quando se pretende obter M-NPs pequenas e com uma estreita faixa de tamanho. O processo químico na formação de M-NPs monometálicas está representado na Figura 3.

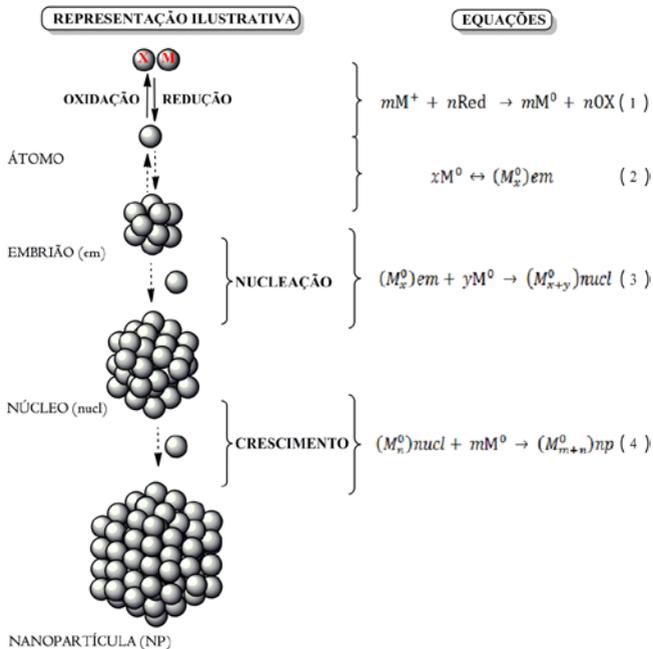


Figura 3. Equações e mecanismo de formação de M-NPs em solução.

Inicialmente, o precursor metálico é reduzido gerando átomos metálicos com valência zero insolúveis na solução (1). Devido a esta insolubilidade, eles gradualmente se agregam, em um processo reversível, formando os embriões (2). Os embriões são espécies dinâmicas, envolvidas em um processo dissociação-condensação e, portanto, ainda representam uma solução verdadeira. Novos átomos vão sendo gerados no sistema e os embriões alcançam um tamanho crítico separando-se da solução, em um processo chamado nucleação (3). O tamanho dessas espécies (denominadas núcleos) depende de muitos fatores como a temperatura, viscosidade do solvente, potencial redox da reação, natureza e concentração do estabilizante e agente redutor. Em seguida, mais átomos metálicos vão se adicionando e os núcleos, em um processo denominado crescimento, tornam-se partículas maiores, mais estáveis e de tamanho nanométrico (4).^[11]

Mesmo sendo muito mais estáveis que os núcleos, as nanopartículas metálicas ainda possuem uma energia superficial alta, que sem o uso de um agente estabilizante ocasionaria sua agregação na forma de um pó policristalino, promovido termodinamicamente pela formação de ligação metal-metal.^[31]

Uma característica interessante das nanopartículas de metais nobres é que elas apresentam um espectro de absorção na região do visível, o que os respectivos átomos individuais e os aglomerados metálicos não apresentam. Esta banda é conhecida como banda de ressonância de plasmon de superfície (SPR, do inglês *Surface Plasmon Resonance*), e se origina da oscilação coletiva dos elétrons de condução do metal quando os elétrons são perturbados de sua posição de equilíbrio, em resposta a uma excitação óptica (Figura 4). Uma força de restauração nas nanopartículas tenta compensar a oscilação coletiva dos elétrons, resultando em um comprimento de onda ressonante único, gerando uma SPR.^[32; 33]

A frequência e intensidade da SPR são determinadas basicamente pela propriedade dielétrica intrínseca do metal avaliado, da constante dielétrica do meio em contato com o metal e da polarização da superfície metálica. Assim, qualquer variação de morfologia ou tamanho da partícula metálica pode alterar a polarização da superfície e assim modificar a banda de SPR. Nem todos os metais apresentam SPR, porque é necessária a presença de elétrons de condução livres, como acontece com o ouro, cobre e prata, por exemplo.^[34]

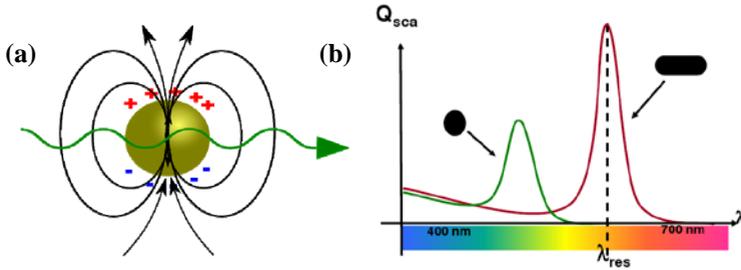


Figura 4. (a) Em metais nobres a luz induz oscilações coletivas de elétrons (plasmons). (b) A eficiência de espalhamento e o comprimento de onda de ressonância são dependentes do tamanho e forma da partícula além da vizinhança da nanopartícula.^[35]

2.2.1 ESTABILIZAÇÃO DE NANOPÁRTICULAS METÁLICAS

O emprego de agentes estabilizantes, também conhecidos como agentes passivadores, está diretamente relacionado com o controle da forma, tamanho e distribuição de tamanho na síntese de M-NPs, devido ao fato de estes formarem uma cobertura, geralmente uma monocamada, auto-organizada sobre a superfície das M-NPs impedindo o crescimento e coalescência, além de proporcionarem mudanças no comportamento químico das nanopartículas metálicas, como por exemplo, sua solubilidade pela variação da natureza da camada estabilizante.

Desta forma, a escolha adequada dos estabilizantes se torna fator primordial no controle do crescimento das M-NPs. Se o protetor estiver fracamente associado ao metal, haverá pouca ou nenhuma proteção, e as M-NPs continuarão a crescer e se agregar e possivelmente precipitar.^[31] Caso o material protetor esteja fortemente ligado à superfície, ele poderá limitar ou parar o crescimento e assim blindar a superfície das M-NPs, dificultando sua utilização em determinadas áreas, como por exemplo, na área catalítica.^[36]

Na estabilização de suspensões de M-NPs, três mecanismos distintos são normalmente empregados: a estabilização estérica, a eletrostática e a eletroestérica (Figura 5).

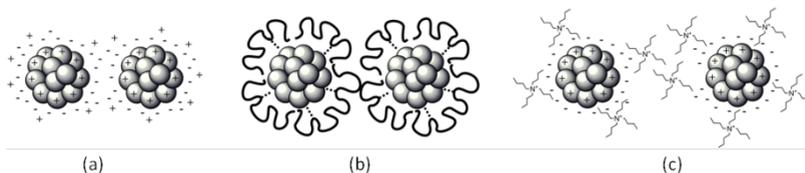


Figura 5. Estabilização eletrostática (a), estérica (b) e eletroestérica (c).

A estabilização eletrostática (a), proveniente da interação do cátion e do ânion com a superfície das M-NPs gera uma multicamada elétrica que gera repulsão coulômbica entre as partículas. Se o potencial elétrico associado à dupla camada for suficientemente alto, a repulsão eletrostática evitará a aglomeração das partículas.^[37; 38] Já a estabilização estérica (b), oriunda de macromoléculas orgânicas e polímeros, que são adsorvidos na superfície das M-NPs gerando uma barreira estérica em volta das nanopartículas impedindo que se aglomerem.^[38; 39] A combinação dos mecanismos estérico e eletrostático na estabilização de nanopartículas metálicas também é muito utilizada. Comumente chamada de estabilização eletroestérica (c), é geralmente alcançada pela utilização de polieletrólitos ou surfactantes iônicos.^[38; 40]

Dentre os agentes passivadores os polímeros são os mais empregados, sendo a polivinilpirrolidona (PVP) um ótimo estabilizante para formar partículas esféricas e com faixa de distribuição de tamanho estreitas.

2.2.1.1 ESTABILIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS PELA PVP

Embora exista uma ampla diversidade de estabilizantes poliméricos reportados na literatura, a estabilização de suspensões metálicas nanoparticuladas por polímeros apresenta várias vantagens, sendo algumas delas:

- i. As suspensões coloidais podem apresentar características de soluções homogêneas;
- ii. O polímero pode proteger a superfície da nanopartícula, evitando assim a desativação pelos envenenadores ou pelo ar;
- iii. O polímero pode interagir com sistemas moleculares específicos, por exemplo, com um substrato de estrutura específica em aplicações catalíticas, o que resulta em maior seletividade e/ou, em alguns casos, alta atividade;

iv. Suspensões coloidais de NPs metálicas transmitem luz mais facilmente do que os pós (aplicação nas investigações fotoquímicas).^[2]

O crescente interesse por M-NPs passivadas por polímeros é devido a esses sistemas agregarem as formidáveis propriedades que se originam de ambos, as NPs e o polímero. Comercialmente, as nanopartículas metálicas estabilizadas por polímeros possibilitam o preparo de filmes e revestimentos, enquanto que suspensões coloidais preparadas a partir de um passivador de baixa massa molecular não permitem esse tipo de aplicação. Isso, por sua vez, aumenta as perspectivas para aplicações destes sistemas.^[41]

Um polímero de grande interesse e que vem se destacando pela sua diversidade de aplicações, inclusive na preparação de NPs metálicas, é a PVP (Figura 6). A PVP é um homopolímero constituído de repetições da *N*-vinilpirrolidona, muito utilizado na área biológica. Sua utilização biológica em larga escala começou na segunda guerra mundial quando os alemães usaram soluções salinas do polímero como um substituto do plasma sanguíneo nos soldados feridos de suas tropas.^[42] Por apresentar um grau de toxicidade baixo, a PVP tem sido utilizada também em cosméticos,^[43] adesivos,^[42] tecidos,^[43] lentes de contato,^[44] e em uma variedade de fármacos.^[42; 45]

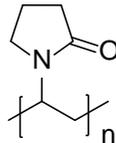


Figura 6. Representação de uma unidade monomérica da PVP.

Uma das características que torna a PVP interessante é sua alta capacidade estabilizante. Thiele e colaboradores reportaram o valor de proteção de alguns polímeros. Esse valor consiste na massa de uma suspensão coloidal vermelha de ouro que é passivada da floculação por 1g de polímero protetor frente a uma solução de 1% de cloreto de sódio.^[46] Os valores de proteção de alguns polímeros estão reportados na Tabela 1.

Tabela 1. Valores de Proteção de Polímeros propostos por Thiele e Colaboradores.

Polímero	Valor de Proteção (g de Au-NPs por 1g de polímero)
Polivinilpirrolidona (PVP)	50,0
Polivinilalcol (PVA)	5,0
Poliacrilamida	1,3
Ácido poliacrílico (PAA)	0,07
Polietilenoimina (PEI)	0,04

Os valores da Tabela 1 mostram que 1g de PVP estabiliza 50,0g de suspensão coloidal de ouro, enquanto a PEI estabiliza apenas 0,04g da mesma solução. Diante disto, fica claro o grande poder de proteção do PVP comparado a outros homopolímeros.

Alguns modelos de estabilização de NPs de prata por PVP foram reportados na literatura. Inicialmente propõe-se que duas moléculas da PVP interagindo pelos pares de elétrons do oxigênio, que está mais exposto que a amina, ocupam dois orbitais *sp* do íon prata (a) ou os pares de elétrons dos átomos de nitrogênio e oxigênio de uma molécula de PVP ocupam dois orbitais *sp* do íon de prata formando um complexo (b) (Figura 7).^[47]

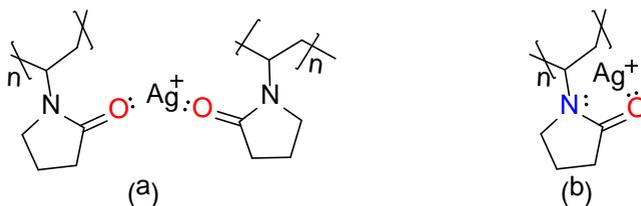


Figura 7. Possíveis complexos formados entre PVP e íons prata antes da redução. Interações pelos átomos de oxigênio (a) e pelos átomos de oxigênio e nitrogênio (b).

Após a complexação há adição do redutor e a formação das nanopartículas de prata estabilizadas pela PVP. A Figura 8 ilustra três possibilidades de interação resultante da adsorção da PVP nas AgNPs.

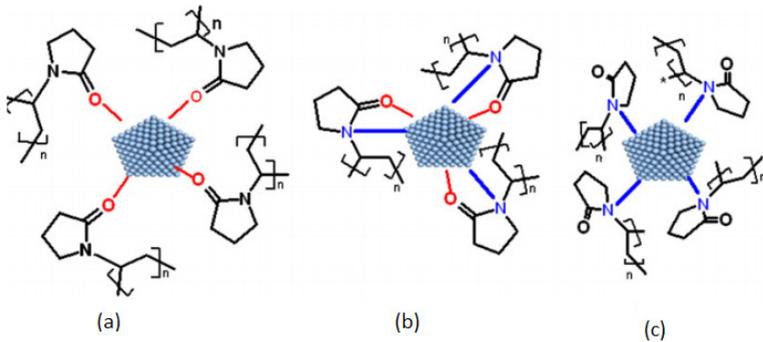


Figura 8. Três possíveis interações das moléculas de PVP adsorvidas nas AgNPs. Apenas por átomos de oxigênio (a), pelos átomos de oxigênio e nitrogênio (b) e apenas por átomos de nitrogênio (c).^[48]

A Figura 8 (a) mostra a interação da PVP na superfície da AgNPs apenas pelos átomos de oxigênio, (b) pelos átomos de nitrogênio e oxigênio da PVP, enquanto que em (c) as interações ocorrem pelos átomos de nitrogênio do polímero. Segundo Lingen e colaboradores, nos exemplos (b) e (c) o impedimento estérico proveniente do anel e dos grupamentos alquílicos impede o grupo amino de interagir com a superfície da AgNPs quando comparada ao átomo de oxigênio que está projetado para fora desses centros rígidos.^[48]

2.3 ATIVIDADE CATALÍTICA

Um catalisador em uma reação química promove um caminho alternativo com menor energia de ativação dos reagentes até os produtos sem ser consumido durante a reação (Figura 9). O emprego de catalisador desempenha um papel importante na realização de reações químicas no meio industrial.^[2] As indústrias, por sua vez, geralmente fazem uso da catálise heterogênea com suportes inorgânicos em temperaturas elevadas, o que resulta em eficiência baixa devido à formação de agregados, seguida de precipitação nos reatores.^[2] No intuito de minimizar estes contratempos, M-NPs suportadas ou não se destacam, pois além de possibilitarem que as reações se processem em condições mais brandas, sua eficiência se sobressai aos demais catalisadores devido à grande porcentagem de átomos na superfície.^[49]; 50; 51]

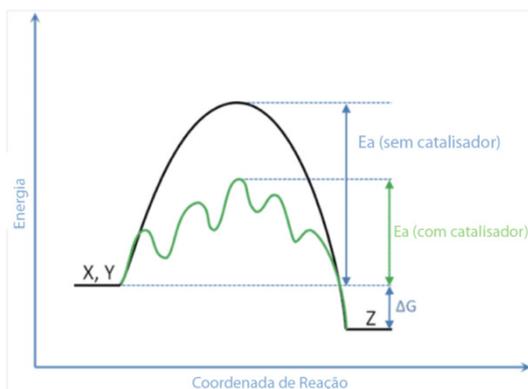


Figura 9. Variação de energia livre de ativação (ΔG^\ddagger) para uma reação não-catalisada (a) e catalisada (b).

A obtenção de sistemas catalíticos mais eficientes que combinem as vantagens da catálise homogênea (modulação catalítica) e heterogênea (reciclagem do catalisador), enquanto contornam muitos de seus inconvenientes individuais, é um grande desafio da química moderna. As desvantagens da catálise homogênea incluem a reciclabilidade baixa e a contaminação do produto pelo catalisador, além da baixa estabilidade térmica do mesmo. Já a catálise heterogênea em solução minimiza esses inconvenientes, entretanto, as frequências de renovação do catalisador (TOF) e a seletividade desses catalisadores são inferiores quando comparados aos seus homólogos homogêneos. Esta habilidade catalítica inferior dos catalisadores heterogêneos é atribuída ao baixo número de sítios ativos por volume de material catalítico, pois apenas os átomos da superfície participam diretamente na catálise, enquanto que na catálise homogênea cada partícula catalítica pode atuar como um sítio de reação. Assim, o uso de suspensões de NPs suaviza essa limitação dimensional porque estes catalisadores apresentam elevadas razões superfície/volume comparadas às apresentadas pelos suportes heterogêneos.^[52]

As suspensões coloidais de NPs apresentam tanto propriedades de soluções, como por exemplo sua mobilidade, assim como propriedades de fase sólida, um exemplo é a interface sólido-líquido presentes nas NPs. Se a catálise ocorre na superfície da nanopartícula, ela é definida como *semi*-heterogênea,^[31] se a nanopartícula fornece uma solução com um complexo que subsequentemente conduzirá à catálise, distante da

superfície da nanopartícula, então a catálise é classificada como *quasi-homogênea*.^[7; 53; 54]

A utilização do tratamento cinético *quasi-homogêneo* das reações de M-NPs tem sido amplamente reportada na literatura moderna. Esse modelo relaciona a constante de velocidade aparente da reação (k_{app}) normalizada pela área superficial por unidade de volume da nanopartícula (S). Um exemplo deste modelo cinético é a redução com borohidreto de sódio (NaBH_4) do *p*-nitrofenol (Nip) a *p*-aminofenol (Amp) catalisada por AgNPs, como mostrado na equação 1:^[19; 20; 39; 55; 56; 57; 58; 59; 60]

$$\frac{-d[Nip]}{dt} = k_{app}[Nip] = k_1 S[Nip][NaBH_4] \quad (1)$$

Existem algumas desvantagens associadas a esse modelo, como por exemplo a área superficial por unidade de volume que é obtida a partir de uma equação de sistemas monodispersos, além de ignorar possíveis adsorções de reagentes na superfície do catalisador. Tendo em vista estas desvantagens, Wunder e colaboradores propuseram o tratamento cinético das reações de M-NPs em solução através de equações *semi-heterogêneas*, em um modelo de adsorção dos reagentes na superfície do catalisador adaptado dos modelos cinéticos clássicos.^[21] Atualmente esse modelo vem sendo empregado em diversos artigos de catálise por M-NPs.^[19; 61]

Dois dos principais modelos clássicos para descrever a catálise heterogênea são o modelo de Langmuir-Hinshelwood (LH) e o de Eley-Rideal (ER). O primeiro assume que os reagentes (A e B) devem estar adsorvidos na superfície do catalisador antes de reagir, como pode ser visto na Figura 10a. A reação ocorre no sítio ativo e o produto C é então desorvido da superfície do catalisador e retorna ao meio reacional. O que é interessante é que essa também é uma boa descrição para muitas (mas não todas) das catálises homogêneas e também reações de biocatálise. Inicialmente o reagente ou o substrato se coordena ao complexo metálico ou à enzima e então a reação ocorre. Por fim, o produto se dissocia do catalisador e difunde de volta à solução.^[62] Outro modelo é aquele em que o reagente A é adsorvido na superfície do catalisador e em seguida B reage com A para fornecer C. Este mecanismo é chamado de Eley-Rideal (Figura 10b). O primeiro mecanismo citado, o de Langmuir-Hinshelwood, é muito mais comum, em parte porque muitos reagentes são ativados

pela adsorção na superfície do catalisador.^[62]

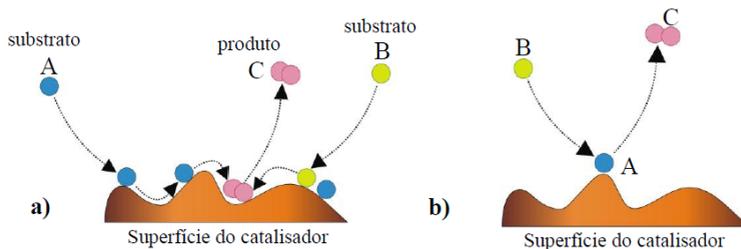


Figura 10. Dois principais mecanismos em catálise heterogênea gás/sólido: a) Langmuir-Hinshelwood; b) Eley-Rideal.

2.3.1 REDUÇÃO DE COMPOSTOS NITROAROMÁTICOS

A remediação ambiental de compostos nitroaromáticos (NAC) tornou-se foco de atenção de diversos pesquisadores e da mídia nos últimos anos, devido a essa série de compostos ser um dos contaminantes antropogênicos ambientais mais comuns. Essa contaminação ambiental ocorre devido à presença de NAC em diversos produtos de uso comum, como inseticidas, herbicidas, fármacos, produtos químicos industriais utilizados como matérias-primas para tintas, plásticos, suprimentos de guerra, entre outros.^[63] Dentre os processos que contribuem para a remediação destes contaminantes, a redução do grupo nitro certamente é um dos mais promissores. As reações de transformação normalmente produzem a correspondente amina aromática, com quantidades mínimas de intermediários (hidroxilaminas e compostos nitrosos) além de alguns subprodutos (díaz e azoxi compostos).^[64]

No âmbito industrial, as reações de redução de compostos nitroaromáticos nas aminas correspondentes é uma importante transformação na química orgânica sintética. Isto porque as aril aminas são importantes precursores para uma série de compostos com valor agregado alto, como por exemplo medicamentos (paracetamol, acetanilida, entre outros). Devido à importância desses compostos nitroaromáticos, existe uma demanda para a hidrogenação catalítica direta destes compostos,^[65] e é importante ressaltar que o NaBH_4 não é eficiente para reduzi-los, a menos que haja um catalisador no meio que diminua a barreira cinética da reação.^[66; 67]

Diversos trabalhos buscaram elucidar o mecanismo da reação de redução dos NAC utilizando M-NPs como catalisadores.^[68; 69; 70; 71; 72] Wunder e colaboradores,^[73] por exemplo, estudaram detalhadamente essa reação na presença de NPs de Au e Pt e os experimentos consistiram na variação das concentrações de redutor, substrato e M-NPs individualmente, mantendo as concentrações dos outros reagentes constantes. Eles demonstraram que a reação é dependente da superfície das NPs e pode ser analisada em termos do mecanismo de Langmuir-Hinshelwood, ou seja, ambos os reagentes, Nip e NaBH₄, necessitam estar adsorvidos na superfície do catalisador, como ilustrado na Figura 11.

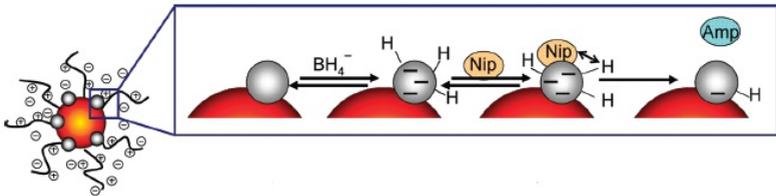


Figura 11. Modelo de Langmuir-Hinshelwood para a reação de redução do *p*-nitrofenol a *p*-aminofenol utilizando NaBH₄ na presença de M-NPs (esferas cinzas). As NPs estão ligadas a um suporte que consiste em um núcleo de poliestireno e uma casca de cadeias de um polieletrólito catiônico. A redução ocorre na superfície das M-NPs: as NPs reagem com o borohidreto para formar o hidreto metálico. Concomitantemente, o Nip adsorve na superfície do metal. A adsorção/dessorção de ambos os reagentes na superfície é rápida e a etapa determinante da velocidade da reação é a redução do Nip adsorvido, com a formação do Amp, que é dessorvido em seguida.^[73]

2.4 RELAÇÕES LINEARES DE ENERGIA LIVRE

As relações lineares de energia livre (LFERs) têm sido utilizadas extensivamente na área da físico-química orgânica, inicialmente correlacionando a constante do substituinte com a correspondente constante de equilíbrio, e posteriormente correlacionando com a constante cinética de velocidade. Tal relação implica que as mudanças na energia livre de ativação, devido a varias perturbações, estão correlacionadas linearmente com a mudança da energia livre e a diferença entre a energia dos reagentes e produtos.^[74]

As mudanças na energia do estado de transição ou no estado do produto com relação ao estado do reagente podem ser alcançadas através

da modificação da polaridade do solvente ou a partir de parâmetros estéricos do sistema e interpretações apropriadas das relações de energia livre podem fornecer informações detalhadas a respeito da distribuição de carga na estrutura do estado de transição e, conseqüentemente, do mecanismo da reação.^[75]

Um marco nos estudos de relações quantitativas de estrutura e atividade (QSAR), em seu trabalho clássico,^[76] Hammett estudou a ionização dos ácidos benzóicos *meta* e *para*-substituídos a 25 °C, demonstrando, pela primeira vez, a ocorrência da relação linear entre os logaritmos da constante de ionização do ácido benzóico substituído e do ácido benzóico. A equação 2 e 3 representam a relação que passou a ser conhecida como Equação de Hammett,^[77]

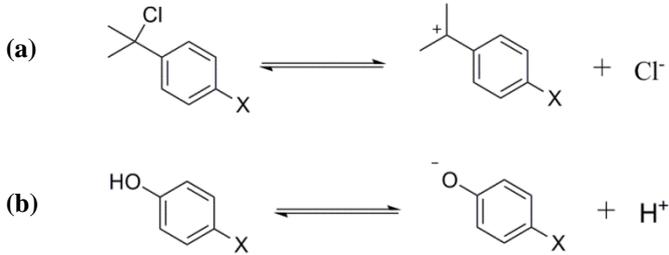
$$\log(K_x) = \sigma\rho + \log(K_H) \quad (2)$$

$$\log(k_x) = \sigma\rho + \log(k_H) \quad (3)$$

em que K_H e K_x são a constante de ionização do ácido benzóico não substituído e a constante de ionização do ácido benzóico substituído, k_x e k_H são a constante de velocidade da ionização do ácido benzóico não substituído e a constante de velocidade da ionização do ácido benzóico substituído, σ é a constante do substituinte e ρ é a constante de reação.

Diversas reações de interesse apresentam o desenvolvimento de cargas negativas ou positivas no estado de transição, que podem ser estabilizadas por deslocalização *via* ressonância com o substituinte. Para estes tipos de reações, o gráfico de Hammett utilizando os valores de σ_{meta} ou σ_{para} fogem da linearidade, já que os valores de σ_{meta} ou σ_{para} não consideram efeitos de deslocalização *via* ressonância. Assim, duas novas escalas de substituinte foram criadas, uma para grupos que estabilizem carga negativa *via* ressonância (σ^-), e uma para grupos que estabilizem cargas positivas *via* ressonância (σ^+).^[78]

A escala σ^- é baseada na ionização de fenóis *para* substituídos com grupos retiradores de elétrons (Esquema 1a), os quais podem estabilizar a carga negativa *via* ressonância. A escala σ^+ é baseada na reação de heterólise de cloro cumenos *para*-substituídos (Esquema 1b), para os quais grupos doadores de elétrons podem estabilizar a carga positiva *via* ressonância.^[78]



Esquema 1. (a) heterólise do cloro cumenos para substituídos, referente a constante do substituinte σ^+ . (b) ionização de fenóis para substituídos, referente à constante do substituinte σ^- .

Quando se examinam reações químicas novas, normalmente não se sabe qual conjunto de valores de σ é o mais apropriado. No entanto, as medidas experimentais realizadas das constantes de velocidade ou de equilíbrio com diversos substituintes são as mesmas, independente do valor de σ aplicado. Diante disto, os gráficos gerados com base nos vários valores de σ determinam qual deles apresenta o menor ajuste dos mínimos quadrados indicando, assim, se a estabilização das cargas envolvidas ocorre predominantemente por efeito indutivo ou ressonante.^[78]

2.5 QUIMIOMETRIA

Uma das características mais interessantes dos estudos metodológicos é o número das variáveis que estão relacionadas ao processo. Diante da quantidade de dados gerados empiricamente, a necessidade de ferramentas novas e mais sofisticadas para tratá-los e extrair informações relevantes cresceu muito rapidamente, dando origem à Quimiometria, que é uma área especificamente destinada à análise de dados químicos de natureza multivariada.^[79]

A quimiometria pode ser definida como a ciência relacionada a medidas realizadas em um sistema ou processo químico, obtendo informações sobre o estado do sistema através da aplicação de métodos matemáticos ou estatísticos para planejar ou selecionar procedimentos ótimos de medidas e experimentos. Engloba todo um processo onde os dados são transformados em informações usadas para tomar todas as possíveis decisões.^[80]

Portanto, a quimiometria é uma ferramenta que poderá ser usada tanto nos procedimentos pré-analíticos como nos pós-analíticos.

2.5.1 OTIMIZAÇÃO MULTIVARIADA

Indiscutivelmente a otimização de parâmetros experimentais de relevância é umas das etapas mais críticas do trabalho científico, principalmente daquele que objetiva o desenvolvimento de processos tecnológicos aplicáveis em grande escala.

As metodologias de otimização utilizadas em química são usualmente baseadas em procedimentos univariados, isto é, utilizam o sistema clássico de uma variável por vez. Obviamente, este tipo de trabalho que envolve um grande número de experimentos pode fornecer condições que permitam um valor otimizado da resposta. No entanto, por negligenciar a interação entre as variáveis, o resultado obtido não, necessariamente, conduz a condições que fornecem o “ótimo” verdadeiro. A explicação é simples, nos sistemas químicos, as variáveis costumam se correlacionar fortemente, interagindo através de mecanismos que proporcionam efeitos sinérgicos e antagonísticos. Se este fato é ignorado, o processo de otimização apresenta pouco valor.^[81]

Uma das ferramentas multivariadas mais utilizadas é o planejamento fatorial completo em dois níveis. Este é usado para verificar a significância preliminar das variáveis sobre a resposta no sistema em estudo. Neste procedimento, são estimados os efeitos principais e de interação das variáveis no intervalo estudado. Esta é uma das principais vantagens da otimização multivariada comparada à univariada. Outra vantagem é que o número de experimentos é consideravelmente reduzido, uma vez que somente dois níveis de cada variável são avaliados.^[81; 82]

2.5.2 PLANEJAMENTO FATORIAL COMPLETO

O planejamento fatorial completo é uma das técnicas quimiométricas frequentemente aplicadas em otimização multivariada. É aplicado para investigar as influências de todas as variáveis e os efeitos de interação entre elas sobre a resposta analítica.

Em um planejamento fatorial, cada variável é denominada de fator, e cada fator varia em dois níveis ou mais. O número de experimentos é calculado como $n = 2^k$, onde k é o número de

variáveis.^[82] Embora o planejamento fatorial completo não indique os valores ótimos para as variáveis, ele é importante para a análise dos efeitos individuais e suas interações. Uma desvantagem deste planejamento é que o número de experimentos aumenta bastante com o aumento dos fatores a serem avaliados.

O planejamento fatorial completo 2^k é aquele que trabalha com k fatores (variáveis) onde cada fator possui dois níveis que costumam ser denotados pelos sinais de (+) para superior e de (-) para inferior. Por testar todas as 2^k condições possíveis do experimento, esta abordagem possibilita a estimativa de 2^k respostas médias, e estas estimativas são utilizadas para prever os efeitos principais e os efeitos das interações entre as variáveis. Pontos centrais, nos quais todas as variáveis assumem valores médios, devem ser incluídos para evitar o risco da perda da relação não linear no meio do planejamento e para determinar o intervalo de confiança pelas repetições submetidas.^[83]

Na Tabela 2 são apresentados projetos fatoriais para duas, três e quatro variáveis experimentais. Ressaltando que na Tabela 2 não estão representados os pontos de controle (pontos centrais).

Tabela 2. Projetos fatoriais para 2, 3 e 4 variáveis.^[83]

Duas variáveis			Três Variáveis			Quatro Variáveis					
Experimento n°	Variáveis		Experimento n°	Variáveis			Experimento n°	Variáveis			
	x_1	x_2		x_1	x_2	x_3		x_1	x_2	x_3	x_4
1	-	-	1	-	-	-	1	-	-	-	-
2	+	-	2	+	-	-	2	+	-	-	-
3	-	+	3	-	+	-	3	-	+	-	-
4	+	+	4	+	+	-	4	+	+	-	-
			5	-	-	+	5	-	-	+	-
			6	+	-	+	6	+	-	+	-
			7	-	+	+	7	-	+	+	-
			8	+	+	+	8	+	+	+	-
							9	-	-	-	+
							10	+	-	-	+
							11	-	+	-	+
							12	+	+	-	+
							13	-	-	+	+
							14	+	-	+	+
							15	-	+	+	+
							16	+	+	+	+

Por exemplo, um projeto com quatro fatores e com dois níveis ($2^4 = 16$) mais quatro pontos centrais, apresenta um total de 20 experimentos. Nesse caso, todas as interações serão calculadas, cada uma a quatro fatores, no qual cada fator varia entre os níveis de forma independente em cada experimento, enquanto os demais experimentos permanecem constantes.

Uma maneira simples de visualizar as influências das variáveis e os efeitos de interação entre elas sobre a resposta analítica é apresentada na Figura 12, uma situação (a) em que não há interações entre o fator A com o fator B, e (b) situação em que claramente pode-se visualizar essa interação.

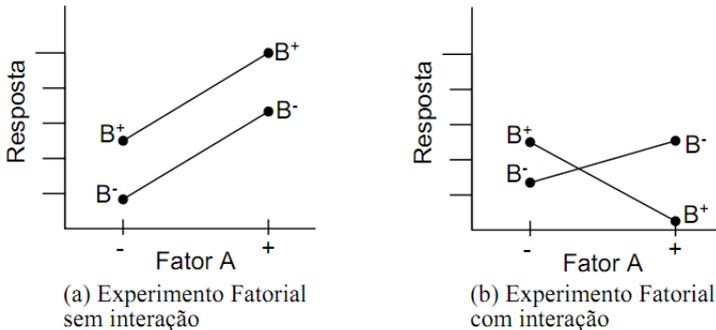


Figura 12. Representação de experimentos fatoriais com e sem interação.^[84]

O valor da probabilidade estatística d indica quando o efeito é estatisticamente significativo. Os principais efeitos, bem como as interações entre as variáveis, podem ser avaliados analisando o gráfico de Pareto, que se apresenta em barras horizontais correspondentes aos valores absolutos dos efeitos estimados, sendo seccionado por linha vertical correspondente a um intervalo de confiança, geralmente de 95% ($p = 0,05$). Efeitos que ultrapassam esta linha de referência devem ser considerados como significativos sobre a resposta analítica. O efeito principal pode ser expresso como a diferença entre a resposta média no nível superior e a resposta média no nível inferior, podendo assumir valor positivo, indicando aumento da resposta analítica quando há deslocamento do nível inferior para o superior, ou negativo, indicando diminuição da resposta analítica quando há deslocamento do nível inferior para o superior.^[85]

2.5.3 METODOLOGIA DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA

Devido à grande importância no planejamento do “*design*” de experimentos estatísticos, a metodologia de superfície de resposta (RSM) é uma coleção de técnicas estatísticas e matemáticas utilizadas

para o modelamento e análise de problemas em que a resposta de interesse é influenciada por diversas variáveis e o objetivo é otimizá-la.^[86]

A RSM é uma ferramenta muito utilizada no processo de otimização, devido à sua facilidade de aplicação e rápida resposta. Utiliza-se superfície de resposta quando a resposta é influenciada por muitas variáveis independentes e o objetivo é otimizar essas respostas.^[87] Associada ao planejamento fatorial, a RSM fornece informações seguras sobre o processo, minimizando o número de experimentos que envolvem técnicas de tentativa e erro.

Esta metodologia é um procedimento sequencial, e na maioria dos problemas a forma da relação entre a resposta e as variáveis independentes é desconhecida. O primeiro passo, então, é encontrar uma aproximação adequada para a verdadeira relação funcional entre a resposta e as variáveis independentes. Inicialmente o experimento começa com um polinômio de baixa ordem em pequenas regiões. Caso a resposta possa ser definida por uma função linear de variáveis independentes, uma aproximação utilizando um modelo de polinômio de primeira ordem é apropriada. O objetivo do próximo passo é mover-se eficiente e rapidamente na direção do aumento máximo da resposta, na vizinhança do ponto ótimo. Eventualmente o experimentador poderá encontrar uma região onde o ajuste de primeira ordem não será válido, e uma vez encontrada esta região, um modelo mais elaborado, como o de segunda ordem, poderá ser utilizado e uma análise poderá ser realizada para uma determinação mais precisa do ponto ótimo.^[86]

Em geral, as RSM empregam um dos dois modelos polinomiais (primeira ou segunda ordem) ou uma mistura deles. Em cada modelo, os níveis de cada fator são independentes do nível de outro fator. Com intuito de obter o resultado mais eficiente na aproximação polinomial, deve-se utilizar design de experimentos apropriados na coleta dos dados, para que, o método dos mínimos quadrados possa ser aplicado na estimativa dos parâmetros do polinômio. Pode-se ajustar, então, o gráfico de superfície a partir das respostas obtidas.

Um exemplo desse modelo de RSM aplicado à síntese de AgNPs estabilizadas pela polietilenoimina linear derivatizada (F1-LPEI), desenvolvido por nosso grupo de pesquisa, foi apresentado por Santos e colaboradores, onde a resposta analítica está exemplificada na equação 4,

$$\psi = \frac{A_{\max}}{\lambda_{\max} FWHH} \quad (4)$$

onde a resposta (Ψ) está em função da absorvância máxima das AgNPs (A_{\max}), comprimento de onda na absorvância máxima (λ_{\max}) e da largura da banda de absorvância máxima das AgNPs à meia altura (FWHH). Foram realizados 2^3 experimentos, três variáveis cada uma a dois níveis, mais quatro pontos de controle. As variáveis estudadas foram a concentração de sal de prata (AgNO_3), concentração de estabilizante (LPEI) e do redutor (hidroquinona) e as superfícies obtidas estão apresentadas na Figura 13.^[19]

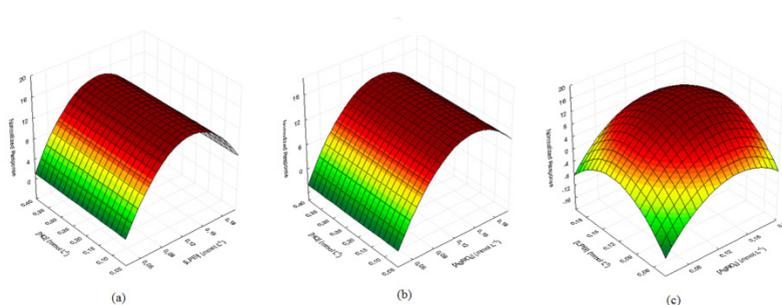


Figura 13. Superfícies de resposta em função de variáveis para o sistema F1-LPEI: (a) Concentrações de HQ e LPEI (nível de nitrato de prata indicado em $0,12 \text{ mmol L}^{-1}$); (b) Concentrações de HQ e AgNO_3 (nível de LPEI indicado em $0,12 \text{ mmol L}^{-1}$); (c) Concentrações de LPEI e AgNO_3 (nível de HQ indicado em $0,22 \text{ mmol L}^{-1}$).^[19]

A partir da análise fatorial, as condições que levaram à melhor resposta e, conseqüentemente, a uma estabilização eficiente das NPs foram encontradas: $0,12 \text{ mmol L}^{-1}$ de polímero, $0,14 \text{ mmol L}^{-1}$ de AgNO_3 e $0,35 \text{ mmol L}^{-1}$ de HQ.

3 OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho é o desenvolvimento de uma nova metodologia para preparação de AgNPs estabilizadas pela PVP assim como o estudo da aplicação dessas NPs como catalisadores na reação de redução de compostos nitroaromáticos com intuito de contribuir para a elucidação do mecanismo desta reação.

Em função disso, as seguintes metas foram estabelecidas:

- Desenvolvimento de uma nova metodologia de síntese de AgNPs estabilizadas pela PVP, empregando a técnica de análise multivariada em função da atividade catalítica das NPs para obtenção de um sistema “ótimo”;
- Caracterização das Ag-PVP-NPs por Microscopia Eletrônica de Transmissão, Espalhamento de Luz Dinâmico e Espalhamento de Raio-X a Baixo Ângulo;
- Avaliação da atividade catalítica da Ag-PVP-NPs frente à redução do *p*-nitrofenol, *p*-nitroanisol, nitrobenzeno, *p*-bromonitrobenzeno e *p*-(trifluorometil)nitrobenzeno com NaBH₄;
- Análise cinética e mecanística das reações catalisadas utilizando modelos experimentais do tipo *semi*-heterogêneo e *quasi*-homogêneo.

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 REAGENTES E SOLVENTES

Para o preparo das M-NPs utilizou-se PVP 55,0 KDa (Sigma-Aldrich), nitrato de prata (Cennabras) e borohidreto de sódio (Sigma-Aldrich). Para os testes catalíticos e de determinação do coeficiente de absorvidade molar utilizou-se *p*-nitrofenol (Riedel), *p*-nitroanisol (Sigma-Aldrich), nitrobenzeno (Merck), *p*-bromonitrobenzeno (Sigma-Aldrich), *p*-(trifluorometil)nitrobenzeno (Sigma-Aldrich), *p*-anisidina (Sigma-Aldrich), anilina (Sigma-Aldrich, utilizada após destilação a pressão reduzida), *p*-bromoanilina (Sigma-Aldrich) e *p*-(trifluorometil)anilina (Sigma-Aldrich).

Os solventes utilizados foram etanol (Vetec) e dimetilsulfóxido (DMSO, Vetec), ambos em grau espectroscópicos, sendo empregados sem purificação prévia. A água foi deionizada em sistema Milli-Q (Millipore, resistividade de 18,2 Ω m) e degaseificada em um ultrassom, sob vácuo, a 40°C por 30 min.

4.2 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

Os estudos metodológicos através da análise multivariada e as cinéticas de redução dos compostos nitroaromáticos foram realizados utilizando o Espectrofotômetro UV-Visível Varian modelo Cary 50 Bio acoplado a um banho termostatizado. A técnica de espalhamento de luz dinâmico (DLS, do inglês *Dynamic Light Scattering*) foi empregada para a obtenção do diâmetro médio hidrodinâmico (D_H) das nanopartículas, em um espectrômetro Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments, UK) mantendo-se a temperatura constante em 25 ± 1 °C.

As análises de TEM foram realizadas em um Microscópio eletrônico de transmissão JEM-1011 100kV, no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica na UFSC. Os experimentos de SAXS (do inglês *Small Angle X-ray Scattering*) foram realizados na linha SAXS2 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) em Campinas, SP. As soluções analisadas foram adicionadas em uma célula sob vácuo com temperatura controlada composta de duas janelas de mica separadas em 1 mm, normal ao feixe.^[88]

Todo o material utilizado (béqueres, balões volumétricos, cubetas, etc.) foi lavado previamente com ácido nítrico concentrado

(HNO₃) ou água-régia (HNO₃/HCl 1:3), principalmente os frascos de preparação das NPs.

4.3 PLANEJAMENTO FATORIAL

Para o estudo metodológico de preparação das Ag-PVP-NPs, dois experimentos foram realizados para otimizar as concentrações de PVP e NaBH₄, mantendo a concentração de AgNO₃ fixa em 0,12 mmol L⁻¹. No primeiro experimento, foi utilizada uma resposta, em função dos parâmetros de formação das AgNPs (ψ), obtida a partir da banda de SPR das AgNPs. Já no segundo experimento, os parâmetros cinéticos k_{app} e v_0 da reação de redução do *p*-nitrofenol a *p*-aminofenol foram utilizadas como resposta. Em ambos os experimentos utilizou-se o planejamento fatorial de dois níveis com dois pontos axiais e quatro pontos centrais.^[89] Cada variável tem um valor central (0), dois valores mais altos (+) e dois mais baixos (-), que podem ser conferidos nas Tabelas 3 e 4. A avaliação dos resultados obtidos com o planejamento fatorial foi realizada utilizando-se a análise de variância (ANOVA) com nível de confiança de 95%.

Tabela 3. Planejamento fatorial 2²: dois níveis centrais, 2 variáveis, 4 pontos axiais e 4 repetições do ponto central.

	-2	-1	0	+1	+2
[PVP] mmol L ⁻¹	0,0025	2,68	5,35	8,03	10,7
[NaBH ₄] mmol L ⁻¹	0,25	2,69	5,13	7,56	10

Tabela 4. Concentrações individuais dos reagentes em cada um dos 12 experimentos.

Experimento	PVP	NaBH ₄	[PVP] (mmol L ⁻¹)	[NaBH ₄] (mmol L ⁻¹)
1	-1	-1	3,86	2,69
2	-1	+1	3,86	7,56
3	+1	-1	11,56	2,69
4	+1	+1	11,56	7,56
5	-2	0	0,0025	5,13
6	+2	0	15,42	5,13
7	0	-2	7,71	0,25
8	0	+2	7,71	10
9	0	0	7,71	5,13
10	0	0	7,71	5,13
11	0	0	7,71	5,13
12	0	0	7,71	5,13

Apartir do planejamento fatorial acima descrito, foi realizado o experimento cinético de redução do *p*-nitrofenol a *p*-aminofenol para cada um dos 12 experimentos. A concentração do catalisador foi fixada em 0,005 mmol L⁻¹, referente ao sal metálico precursor, e a redução ocorreu em cubetas de quartzo com volume final de 3 mL a temperatura de 15°C. Dois parâmetros cinéticos foram obtidos, a constante de velocidade aparente k_{app} e a velocidade inicial da reação v_0 , parâmetros que são mais bem explicados no tópico 4.4 da Parte Experimental. As concentrações dos reagentes e catalisador são apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5. Concentrações dos reagentes para a reação de redução do Nip utilizando AgNPs como catalisador e NaBH₄ como agente redutor para ajuste da RSM. Volume final de solução = 3 mL.

Avaliação Catalítica das AgNPs (mmol L ⁻¹)
[AgNPs] = 0,005
[Nip] = 0,088
[NaBH ₄] = 88

As reações foram iniciadas após a adição de NaBH₄ e monitoradas pelo decréscimo da absorvância em 400 nm, banda atribuída ao *p*-nitrofenolato. Todos os experimentos foram repetidos pelo menos uma vez. Após a realização desses testes, foram escolhidas

as concentrações finais de reagentes para a obtenção das AgNPs, as quais são apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6. Concentrações finais dos reagentes para obtenção das AgNPs para um volume final de solução = 3 mL (soluções estoque: [PVP] = 100mmol L⁻¹, [AgNO₃] = 2mmol L⁻¹ e [NaBH₄] = 10mmol L⁻¹).

Reagentes	Concentração (mmol L ⁻¹)
PVP	1,44
NaBH ₄	1
AgNO ₃	0,12

O procedimento padrão adotado para a síntese das AgNPs foi misturar o precursor metálico com o polímero, agitar e deixar em repouso por 10 minutos antes da adição do redutor. Após a adição do mesmo e agitação, o sistema foi deixado em repouso por 3 dias, tempo este determinado por medidas cinéticas.

4.3.1 VERIFICAÇÃO DA EFICIÊNCIA DO PLANEJAMENTO FATORIAL

Além da condição ideal para a preparação das AgNPs, foram escolhidas mais 2 condições para a preparação das AgNPs, com o objetivo de verificar as características dessas NPs por meio de TEM, DLS e SAXS. Essas condições foram escolhidas a partir da superfície de resposta da redução do *p*-nitrofenol a *p*-aminofenol, obtida através do planejamento fatorial (Figura 16). As concentrações dos reagentes para a condição ideal (AgNPs-O) e para os 2 experimentos não ideais (AgNPs-R e AgNPs-R2) são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7. Concentrações finais dos reagentes para obtenção das AgNPs em 3 condições diferentes. Volume final = 10mL. Soluções estoque: [PVP] = 100mmol L⁻¹, [AgNO₃] = 10mmol L⁻¹ e [NaBH₄] = 10mmol L⁻¹.

Condições	[PVP] (mmol L ⁻¹)	[AgNO ₃] (mmol L ⁻¹)	[NaBH ₄] (mmol L ⁻¹)
AgNPs-O	1,44	0,12	1
AgNPs-R	11,52	0,12	2,5
AgNPs-R2	8,64	0,12	6

4.4 REDUÇÃO DE COMPOSTOS NITROAROMÁTICOS

A atividade catalítica das AgNPs-O foi estudada utilizando-se a reação de redução de compostos nitroaromáticos para sua respectiva amina numa célula de quartzo de 3 mL a 15 °C. As soluções de NaBH₄ utilizadas em todos os experimentos foram preparadas em banho de gelo para aumentar a estabilidade do redutor e assumiu-se a concentração de NPs como sendo a concentração do sal metálico precursor (AgNO₃).

Para a análise dos dados foram extraídos dois parâmetros das curvas cinéticas: a velocidade inicial v_0 (que consiste na velocidade na queda da absorbância do composto analisado nos primeiros 10% da reação) e a constante de velocidade aparente k_{app} (que foi obtida ajustando-se a curva cinética com uma equação não-linear de *pseudo*-primeira ordem utilizando-se o software Origin). Para a obtenção da velocidade inicial da reação v_0 em termos de concentração, os valores de absorbância foram divididos pelo coeficiente de absorvidade molar ϵ do reagente de partida ou de seu respectivo produto.

Para os experimentos de variação da concentração de AgNPs, foi obtido um gráfico de k_{app} versus S , que é a área superficial das NPs. S é calculado de acordo com a equação 5:

$$S = (4\pi R_{NP}^2 \times N_{NP}) / V_R \quad (5)$$

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 micrografias), V_R é o volume final da reação e N_{NP} é o número de NPs formadas, que é obtido por meio da equação 6:

$$N_{NP} = W / m_{NP} \quad (6)$$

onde W é a massa de NPs no meio reacional e m_{NP} é a massa de uma NP. Por sua vez, W foi calculado de acordo com a equação 7:

$$W = V_R \times M \times PM \quad (7)$$

onde V_R é o volume final da reação, M é a concentração final de NPs em solução e PM é a massa atômica do metal. Já m_{NP} , a massa de uma NP foi calculada por meio da equação 8:

$$m_{NP} = \rho \times V_{NP} \quad (8)$$

onde ρ é a densidade do átomo de prata ($10,5 \text{ g cm}^{-3}$) e V_{NP} é o volume de uma NP, dado pela equação 9:

$$V_{NP} = 4/3 \times \pi \times R_{NP}^3 \quad (9)$$

4.4.1 REDUÇÃO DOS NACs

Foram conduzidos três experimentos cinéticos para cada um dos compostos nitroaromáticos estudados (Figura 14), sendo eles a variação da concentração do NaBH_4 , variação da concentração do NAC e a variação da concentração das AgNPs-O, Tabela 8.

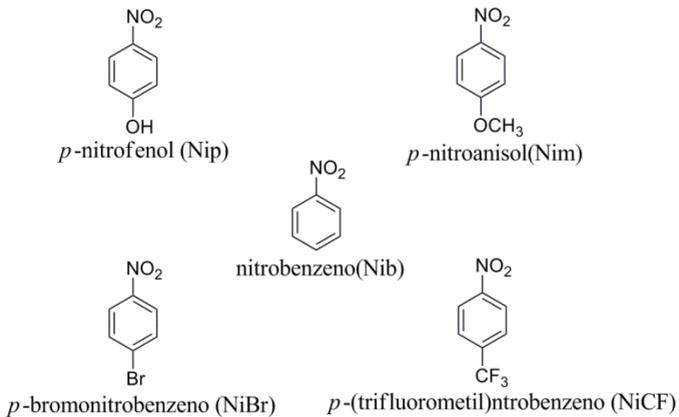


Figura 14. Substratos nitroaromáticos utilizados no desenvolvimento deste trabalho.

Tabela 8. Variação das concentrações dos reagentes para as reações de redução dos NACs utilizando AgNPs como catalisador e NaBH₄ como agente redutor. Volume final de solução = 3 mL.

Variação NaBH ₄			
NAC	[NaBH ₄] (mmol L ⁻¹)	[NAC] (mmol L ⁻¹)	[AgNPs] (mmol L ⁻¹)
Nip	0 - 250	0,088	0,005
Nim	0 - 250	0,088	0,005
Nb	0 - 250	0,088	0,005
NBr	0 - 250	0,088	0,005
NCF	0 - 250	0,088	0,005
Variação NACs			
NAC	[NaBH ₄] (mmol L ⁻¹)	[NAC] (mmol L ⁻¹)	[AgNPs] (mmol L ⁻¹)
Nip	200	0 - 0,132	0,005
Nim	200	0 - 0,132	0,005
Nb	200	0 - 0,132	0,005
NBr	250	0 - 0,132	0,005
NCF	200	0 - 0,132	0,005
Variação AgNPs			
NAC	[NaBH ₄] (mmol L ⁻¹)	[NAC] (mmol L ⁻¹)	[AgNPs] (mmol L ⁻¹)
Nip	200	0,044	0 - 0,005
Nim	60	0,112	0 - 0,005
Nb	60	0,112	0 - 0,005
NBr	250	0,044	0 - 0,005
NCF	200	0,044	0 - 0,005

As reações foram iniciadas após a adição de NaBH₄ e monitoradas pelo decréscimo da absorvância no comprimento de onda máximo do reagente de partida, ou através da banda de aparecimento do produto de cada NAC estudado. Todos os experimentos foram realizados pelo menos em duplicata.

O valor do coeficiente de absorvidade molar (ϵ) foi obtido por meio de um gráfico da absorvância em função da concentração de NAC e de suas respectivas aminas (Figura 15), os valores são apresentados na Tabela 9. Os gráficos de absorvância por concentração dos NAC e seus produtos encontram-se no Anexo A.

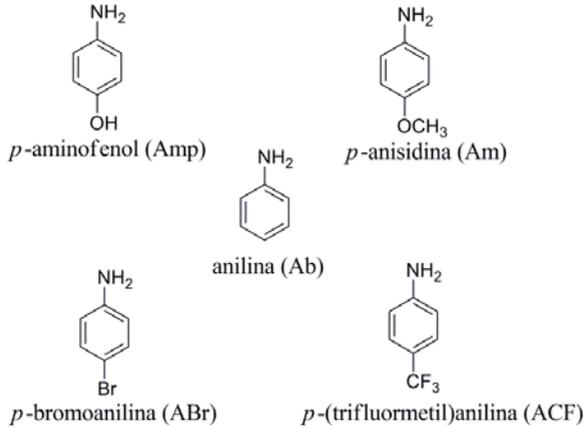


Figura 15. Aminas aromáticas obtidas através da redução dos substratos nitroaromáticos.

Tabela 9. Valores do coeficiente de absorvidade molar e $\lambda_{\text{máx}}$ para os substratos nitroaromáticos e suas respectivas aminas.

NAC	ϵ ($\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$)	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)
Nip	20611	400
Nim	10582	318
Am	7584	244
Nb	6191	250
Ab	10479	240
NBr	10671	275
ABr	12529	246
NCF	8545	260
ACF	14775	243

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 OTIMIZAÇÃO DA SÍNTESE DAS AgNPs

A utilização de experimentos de otimização na síntese de AgNPs não é nova em nosso grupo de pesquisa. O emprego dessa metodologia analítica se dava pelo ajuste da superfície de resposta relacionada à formação das AgNPs, como demonstrado na equação 4.^[19; 20]

$$\psi = \frac{A_{\max}}{\lambda_{\max} FWHH} \quad (4)$$

que combina a absorvância máxima (A_{\max}), que reflete o rendimento de AgNPs formadas,^[90; 91] o comprimento de onda no A_{\max} (λ_{\max}), que reflete o tamanho das AgNPs, e a largura da banda à meia altura (FWHH do inglês: *full width at half-height*), que reflete a dispersidade no tamanho das nanopartículas, sendo todos estes parâmetros retirados da banda SPR das AgNPs (Figura 16).^[90; 91]

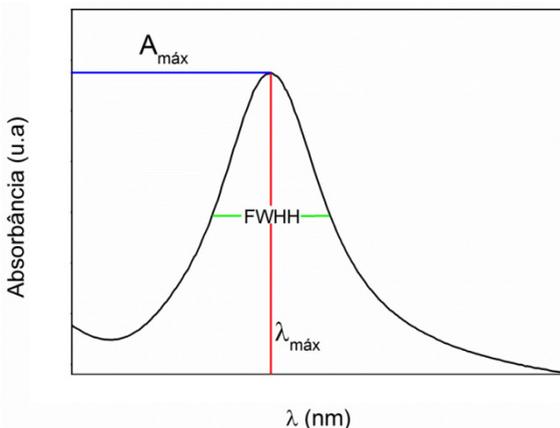


Figura 16. Representação da banda SPR de uma AgNPs obtida pela espectrofotometria de UV-Vis, onde os parâmetros cinéticos de formação das NPs estão demonstrados pelas linhas azul, vermelha e verde que representam respectivamente a absorvância máxima, a largura da banda SPR a meia altura e o comprimento de onda de máxima absorção.

Na equação 4, a melhor resposta (Ψ) será obtida quando o A_{\max} for maximizado e os valores de λ_{\max} e FWHH forem minimizados, indicando a formação de AgNPs pequenas e com dispersidade baixa. O grande problema envolvendo essa metodologia ocorre pela análise da superfície de resposta, devido ao fato de A_{\max} estar diretamente relacionado com a SPR das AgNPs, que por sua vez está diretamente ligada à concentração do precursor metálico AgNO_3 . Assim, quanto maior for a concentração de AgNO_3 , maior será A_{\max} e a resposta da superfície analítica pode gerar um falso ponto ótimo. Outro ponto a ser ressaltado, é que a escolha do ponto ótimo está relacionada com a formação das AgNPs (equação 4) e não com a catálise.^[19; 20]

Diante disso, neste trabalho uma nova metodologia de obtenção das AgNPs foi desenvolvida, utilizando como resposta da superfície a constante aparente de velocidade (k_{app}) ou a velocidade inicial da reação (v_0).

Neste modelo, a escolha da AgNPs ocorre pelo desempenho que a mesma apresenta na redução do Nip a Amp, devido ao fato desta reação ser comumente empregada como modelo para demonstrar a atividade catalítica de M-NPs.^[92; 93] Além de modificar a função resposta da RSM, a concentração de AgNO_3 foi mantida fixa, a fim de evitar qualquer falsa resposta.

A otimização das variáveis (concentrações de PVP e borohidreto de sódio) na formação das AgNPs foi realizada utilizando o “*design*” acima citado, sendo 8 experimentos diferentes com mais quatro repetições do ponto central totalizando 12 experimentos. Inicialmente optou-se por extrapolar a concentração de PVP e NaBH_4 (Tabela 10 e 11), para avaliar como seria a resposta gerada pela curva de superfície e, a partir dela, avaliar se haveria necessidade de se modificar essas concentrações.

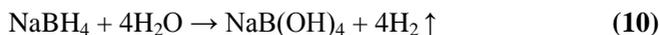
Tabela 10. Otimização do planejamento fatorial 2^2 : dois níveis composto central, 2 variáveis, 8 pontos axiais e 4 repetições do ponto central.

	-2	-1	0	+1	+2
[PVP] mmol L ⁻¹	0,0025	38,60	77,12	115,60	144
[NaBH ₄] mmol L ⁻¹	0,25	25,18	50,12	75,06	100

Tabela 11. Concentrações individuais dos reagentes em cada um dos 12 experimentos preliminares.

Experimento	PVP	NaBH ₄	[PVP] (mmol L ⁻¹)	[NaBH ₄] (mmol L ⁻¹)
1	-1	-1	38,60	25,18
2	-1	+1	38,60	75,06
3	+1	-1	115,60	25,18
4	+1	+1	115,60	75,06
5	-2	0	0,0025	50,12
6	+2	0	144	50,12
7	0	-2	77,12	0,25
8	0	+2	77,12	100
9	0	0	77,12	50,12
10	0	0	77,12	50,12
11	0	0	77,12	50,12
12	0	0	77,12	50,12

Nessas condições preliminares, alguns problemas ocorreram devido à alta concentração dos reagentes. Houve formação de muitas bolhas de hidrogênio molecular, decorrente da decomposição do NaBH₄ em água (equação 10),^[94] o que alterou significativamente o volume final da solução, e assim modificou a concentração de todos os reagentes nomeio estudado, além da dificuldade de se realizar a leitura no espectrofotômetro de UV-Vis devido à enorme quantidade de bolhas.



Na maioria dos experimentos não houve a formação das AgNPs (experimentos 2, 4, 7, 8, 9, 10, 11e 12), provavelmente devido a força iônica do meio estar muito elevada (graças à presença do Na⁺) levando à desestabilização eletrostática do sistema, já que há a redução da dupla camada elétrica com o aumento da força iônica, ocasionando assim o favorecimento da ligação metal-metal o que propicia a agregação e posterior sedimentação do sistema.^[95; 96] Já nos experimentos onde houve a formação das AgNPs (experimento 1, 3, 5 e 6) a FWHH obtida foi muito alta, indicando uma grande dispersidade dessas NPs formadas, além do A_{max} estar baixo, quando comparado às AgNPs formadas pelo experimento descrito a seguir, indicando baixo rendimento dessas nanopartículas^[90; 91]. Diante desses resultados, a faixa de variação dos fatores foi diminuída em aproximadamente dez vezes como descrito no procedimento experimental (Tabela 3 e 4).

A Tabela 12 apresenta as respostas obtidas em função da formação das NPs (Ψ) (equação 4), da constante aparente de velocidade (k_{app}) e velocidade inicial (v_0) da redução do Nip a Amp, e as concentrações dos dois fatores (PVP e NaBH_4).

Tabela 12. Concentrações de PVP, NaBH_4 e respostas (ψ) função da formação das NPs, da constante aparente de velocidade e velocidade inicial da redução do Nip a Amp para cada um dos experimentos de planejamento fatorial.

Experimento	[PVP] (mmol L ⁻¹)	[NaBH ₄] (mmol L ⁻¹)	Resposta ($\psi \times 10^5$, nm ⁻²)	Resposta k_{app} (min ⁻¹)	Resposta v_0 (M min ⁻¹)
1	3,86	2,69	1,43	0,086	0,144
2	3,86	7,56	1,29	0,100	0,172
3	11,56	2,69	0,66	0,050	0,093
4	11,56	7,56	1,45	0,039	0,112
5	0,0025	5,13	0,48	0,165	0,337
6	15,42	5,13	1,19	0,047	0,116
7	7,71	0,25	0,07	0,080	0,132
8	7,71	10	1,35	0,059	0,120
9	7,71	5,13	1,45	0,041	0,100
10	7,71	5,13	1,28	0,052	0,105
11	7,71	5,13	1,49	0,047	0,103
12	7,71	5,13	1,40	0,067	0,137

Esses dados foram ajustados utilizando modelo da superfície de resposta. É interessante notar que quando o número de variáveis independentes é pequeno, a sobreposição da superfície de resposta para a escolha das condições ótimas constitui um método simples e altamente efetivo.

Para a resposta RFN (Figura 17), um nível de confiança de 95%, os resultados considerando a análise de variância (ANOVA, Anexo B1) para a otimização multivariada do sistema de formação das AgNPs (ψ) demonstraram que os coeficientes da [PVP] e [NaBH₄] são estatisticamente significantes, como mostrado pela equação analítica 11:

$$\psi = 19,9(\pm 0,6) + 1,6(\pm 0,7)x_1 - 3,7(\pm 0,6)x_1^2 + 7,1(\pm 0,7)x_2 - 4,8(\pm 0,6)x_2^2 + 6,8(\pm 1,3)x_1x_2 \quad (11)$$

onde x_1 e x_2 são as concentrações de PVP e NaBH_4 . Essa equação tem um erro puro quadrático referente à falta de ajuste (*lack of fit*) de 16,69, o que é menor do que 19,29 (valor de $F_{5,2,95\%}$ para 95% de significância)

e um coeficiente R^2 de 0,809, indicando que os resultados obtidos são confiáveis e o modelo não sofre de falta de ajuste.

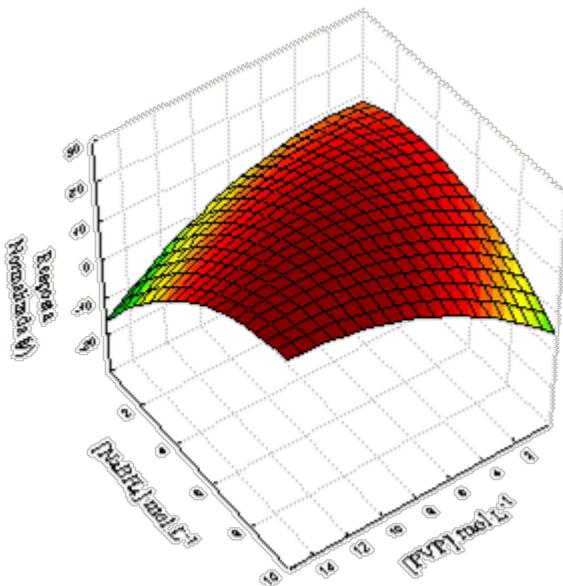


Figura 17. Superfície de Resposta (Ψ) em função da formação das AgNPs com dois fatores ([PVP] e $[\text{NaBH}_4]$).

Analisando-se a Figura 17, pode-se observar que ambas as concentrações (PVP e NaBH_4) tiveram influência na formação das AgNPs na faixa de concentração estudada. Os valores de Ψ obtém um máximo quando a razão da concentração de PVP/ NaBH_4 é igual a 0,69 alcançando assim um ponto de sela, onde a resposta pode aumentar ou diminuir quando se afasta desse ponto. O ponto ótimo gerado por esse experimento de formação de AgNPs foi: 15 mM de PVP, 10 mmol L^{-1} de NaBH_4 e 0,12 mmol L^{-1} de AgNO_3 (mantida fixa em todos os experimentos de análise multivariada).

Com intuito de verificar se as AgNPs formadas nas condições experimentais determinadas pelo ponto “ótimo”, obtido a partir da superfície de resposta (Ψ), coincidem com um máximo em atividade catalítica na reação de redução de compostos nitroaromáticos, dois modelos de superfície de resposta, baseados nos parâmetros cinéticos de redução do Nip a Amp, k_{app} e v_0 , foram realizados. A reação foi monitorada por meio da intensidade de absorção no UV-Vis do Nip, que

apresenta uma banda de absorção bem característica em 317 nm em água, mas que, na presença de NaBH_4 , gera uma nova banda em 400 nm, proveniente da presença do íon *p*-nitrofenolato,^[97; 98] como apresentado na Figura 18.

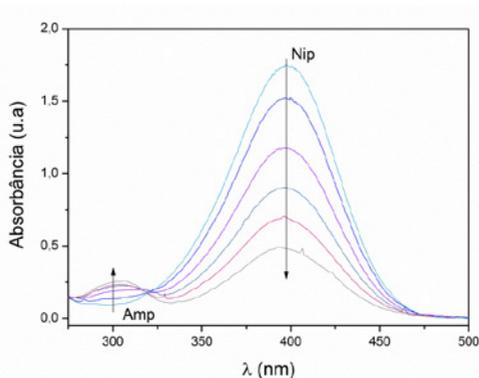


Figura 18. Variação no espectro de UV-Vis com o tempo para a reação de redução do Nip na presença de AgNPs. $[\text{Nip}] = 0,088 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{AgNPs}] = 0,005 \text{ mmol L}^{-1}$ e $[\text{NaBH}_4] = 88 \text{ mmol L}^{-1}$, a 15°C , em água.

Na presença de suspensões coloidais de AgNPs, a banda em 400 nm gradualmente diminui com o tempo, a coloração amarelada da solução de Nip na presença de NaBH_4 desaparece, tornando-se completamente incolor, e uma nova banda apareceu em 310 nm, que é atribuído à absorção do Amp. Qualquer interferência causada por oxigênio foi evitada degaseificando-se o solvente. A degaseificação foi realizada com o auxílio de uma bomba de vácuo e ultrassom. A luz do ambiente foi também controlada realizando-se as reações no escuro.

Devido à similaridade da superfície de resposta obtida para k_{app} e v_0 , apenas a da constante aparente de velocidade é apresentada abaixo (Figura 19), enquanto que a da velocidade inicial está no Anexo B3 ao B5.

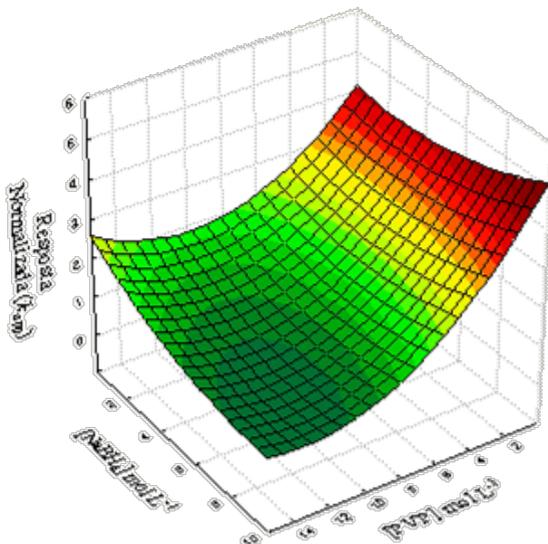


Figura 19. Superfície de Resposta em função da k_{app} da cinética de redução do Nip a Amp, com dois fatores ([PVP] e $[\text{NaBH}_4]$).

Análise similar ao da RFN de variância foi realizada para a superfície de resposta em função da k_{app} , como apresentado no Anexo B2. Para esse sistema, os resultados mostraram que apenas o fator individual [PVP] é estatisticamente significativo. Os resultados para a análise de regressão ($R^2 = 0,968$) para esses dados são apresentados na equação 12:

$$k_{app} = 1,32(\pm 0,13) - 1,43(\pm 0,16)x_1 + 0,71(\pm 0,12)x_1^2 \quad (12)$$

onde x_1 é a concentração de PVP.

Através da análise da Figura 19, pode-se obter o ponto ótimo desta superfície de resposta, ele ocorre quando a concentração de PVP está na faixa de 0 a 2 mmol L^{-1} e de NaBH_4 na faixa de 0 a 10 mmol L^{-1} . Diante disto, fica evidente que apenas a concentração de PVP influencia na k_{app} , enquanto que não há variação significativa quando se varia a concentração de NaBH_4 . Comparando-se as superfícies de respostas das Figuras 17 e 19 fica evidente que as duas respostas não estão diretamente correlacionadas. Desta análise duas suposições poderiam explicar tal diferenciação: (i) não necessariamente a melhor resposta ψ

está relacionada a NPs mais catalítica ou (ii) outros fatores estão influenciando a catálise, como por exemplo a concentração de PVP utilizada para passivar as AgNPs. Esta comparação de RSM evidencia que a utilização correta da resposta, empregada no ajuste da superfície é um fator primordial quando se busca a otimização fatorial no emprego de sistemas catalíticos.

A partir da análise fatorial, as condições que levaram ao ponto ótimo, e conseqüentemente à melhor resposta foram encontradas: $0,12 \text{ mmol L}^{-1}$ de AgNO_3 , $1,44 \text{ mmol L}^{-1}$ de PVP e 1 mmol L^{-1} de NaBH_4 . Esta nanopartícula foi chamada de AgNPs-O.

O espectro de UV-Vis para o ponto ótimo está apresentado na Figura 20, é típico para nanopartículas com geometria esférica e estreita distribuição de tamanho (FWHH pequeno).^[99] As NPs preparadas nessa condição apresentaram boa estabilidade por meses quando armazenadas na geladeira. Vale notar que a manipulação dessas NPs em uma ampla faixa de condições experimentais não gerou precipitação das mesmas nem turbidez da solução.

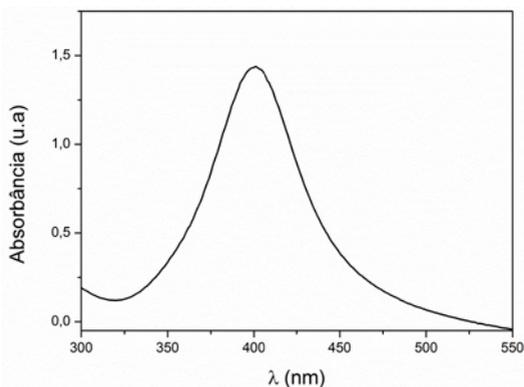


Figura 20. Espectro de UV-Vis para AgNPs-O ($[\text{AgNO}_3] = 0,12 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{PVP}] = 1,44 \text{ mmol L}^{-1}$ e $[\text{NaBH}_4] = 1 \text{ mmol L}^{-1}$).

5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AgNPs

Após a escolha do ponto ótimo, as AgNPs-O foram preparadas em larga escala e caracterizadas por três técnicas diferentes TEM, DLS e SAXS. O formato e distribuição da AgNPs foi determinado por TEM como apresentado na Figura 21. O diâmetro médio foi obtido através do ajuste gaussiano dos histogramas.

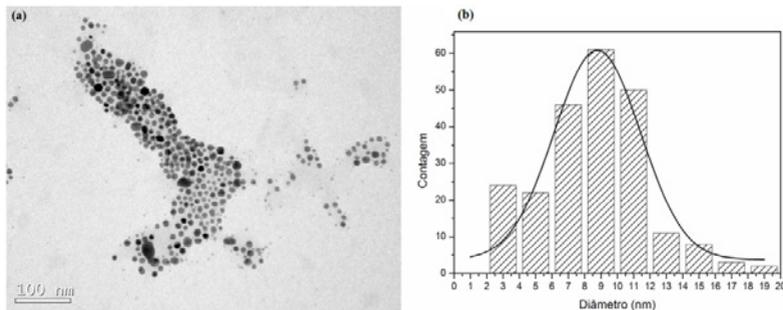


Figura 21. Micrografia de TEM (a) e histograma (b) AgNPs-O ($[AgNO_3] = 0,12 \text{ mmol L}^{-1}$, $[PVP] = 1,44 \text{ mmol L}^{-1}$ e $[NaBH_4] = 1 \text{ mmol L}^{-1}$).

Pela imagem fica nítido que as nanopartículas formadas são esféricas, com diâmetro médio de $8,6 \pm 2,5 \text{ nm}$. A título de comparação, AgNPs obtidas em duas condições fora daquelas consideradas “ótimas” também foram analisadas utilizando-se TEM (micrografias e histogramas estão no Anexo C1 e C2), e os resultados são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13. Diâmetros obtidos por meio da análise de TEM para AgNPs preparadas com e sem a utilização de planejamento fatorial.

[PVP] mmol L ⁻¹	[NaBH ₄] mmol L ⁻¹	[AgNO ₃] mmol L ⁻¹	Condições	D _m (nm)
1,44	1	0,12	AgNPs-O	8,6 ± 2,5
11,52	2,5	0,12	AgNPs-R	7,7 ± 1,7
8,64	6	0,12	AgNPs-R2	7,1 ± 2,1

As AgNPs-R e R2 apresentam morfologia esférica, com tamanhos médios de $7,7 \pm 1,7 \text{ nm}$ e $7,1 \pm 2,1 \text{ nm}$ respectivamente. Estes tamanhos médios apresentados na Tabela 13 demonstram que a formação das AgNPs está correlacionada com a concentração de PVP e NaBH₄, já que em concentrações menores de estabilizante e redutor, caso das AgNPs-O, houve formação de NPs maiores quando comparadas as AgNPs-R e R2. Quando se aumenta a concentração de PVP de 1,44 para 11,52 mmol L⁻¹ e de NaBH₄ de 1 para 2,5 mmol L⁻¹, verifica-se uma diminuição no tamanho das AgNPs, como observado em AgNPs-R comparada a AgNPs-O. Quando a concentração de NaBH₄ passa de 2,5 para 6 mmol L⁻¹ e de PVP de 11,52 para 8,64 mmol L⁻¹, ocorre novamente a diminuição do diâmetro das AgNPs. Essa diminuição ocorre devido à sinergia existente entre estabilizante e

reduzidor o que diminui o tamanho da AgNPs como visualizado entre AgNPs-R em comparação com as AgNPs-R2.

Diante desta análise, fica claro que a RSM em função dos parâmetros cinéticos está relacionada principalmente com a quantidade de estabilizante nas AgNPs e não com a morfologia e tamanho das AgNPs, já que as AgNPs-R e R2 apresentaram pior k_{app} e v_0 do que as AgNPs-O, como pode ser observado pelas superfícies de resposta em função da k_{app} ou v_0 (Figura 19 ou Anexo B3).

A análise de espalhamento de luz dinâmico (DLS, do inglês *Dynamic Light Scattering*) foi realizada como uma caracterização adicional, fornecendo o diâmetro hidrodinâmico aparente (D_H) das AgNPs, já que a medida foi realizada em apenas um ângulo (173°). A dispersidade não pôde ser determinada por meio de análise cumulativa porque ambas as amostras tiveram uma segunda distribuição de agregados maiores ($D_H \sim 35$ nm). Porém, a intensidade do espalhamento de luz foi fortemente influenciada pela massa molecular das partículas. Portanto, levando em consideração o número de partículas, a presença de grandes agregados pode ser negligenciada, como claramente é evidenciado nas micrografias de TEM. Com intuito de verificar se so o agente passivador PVP apresenta espalhamento de luz, três soluções contendo apenas o polímero PVP, nas mesmas concentrações utilizadas na estabilização das AgNPs (1,44, 8,64 e 11,52 mmol L⁻¹ de PVP), não apresentaram espalhamento de luz.

Os valores de D_H foram obtidos a partir do software do aparelho Malvern Nanozetasizer ZS, onde a curva de correlação dos espalhamentos de luz de cada amostra foi ajustada pelo algoritmo de CONTIN (Figura 22). Uma explanação melhor sobre a técnica e tratamento dos dados pode ser encontrada no livro “*Soft Matter Characterization*”.^[100] Os valores de D_H obtidos estão apresentados na Tabela 14.

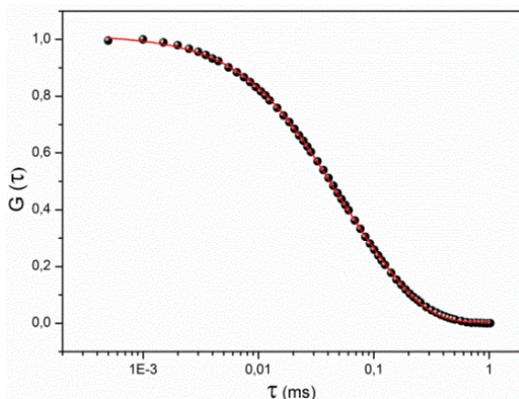


Figura 22. Curva de correlação para o espalhamento de luz dinâmico das AgNPs-O ($R^2 = 0,999$).

Tabela 14. Distribuição de tamanho hidrodinâmico D_H para as AgNPs preparadas com e sem a utilização de planejamento fatorial.

Condições	D_H (nm)
AgNPs-O	$8,29 \pm 0,22$
AgNPs-R	$10,79 \pm 0,45$
AgNPs-R2	$6,32 \pm 0,19$

Como por definição o D_H é o diâmetro de uma esfera sólida que difunde com a mesma taxa que a partícula em estudo, o D_H está diretamente relacionado com a quantidade de PVP, devido a suas interações com o metal, a força iônica do meio (proveniente do NaBH_4), que pode comprimir a PVP, e a interação entre cadeias poliméricas. Estes fatores individualmente ou a combinação deles podem influenciar diretamente na difusão dessas NPs, e assim modificar seu diâmetro hidrodinâmico.

As medidas de SAXS foram realizadas para se dar continuidade ao exame do tamanho das nanopartículas. A intensidade de espalhamento de SAXS $I(q)$ de uma solução isotrópica de NPs incorporada em uma matriz com uma densidade eletrônica constante, após normalização com o espalhamento do fundo atribuído ao solvente, é dada por (equação 13):

$$I(q) = NP(q)S(q) \tag{13}$$

onde N é o número de partículas por unidade de volume, $P(q)$ é o fator forma de uma partícula individual e $S(q)$ é relacionado ao fator interferência da partícula. Para sistemas diluídos, como é o caso, $S(q)$ é aproximadamente 1 e $I(q)$ é função do fator forma $P(q)$ dos objetos espalhados, correlacionado ao tamanho e forma. Nesse caso específico, $P(q)$ das AgNPs foi modelado geometricamente como esferas (equações 14 e 15):

$$I(q) = V_p^2 \Delta \sigma^2 P(q, R) \quad (14)$$

$$I(q) = \left(\frac{4}{3} \pi R^3 \Delta \sigma \right)^2 \left(\frac{3[\sin(qR) - qR \cos(qR)]}{(qR)^3} \right)^2 \quad (15)$$

A dispersidade da amostra foi considerada usando-se a distribuição log-normal, para a qual a função densidade de probabilidade é dada pela equação 16:

$$f(R, \mu, \sigma) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma R} \exp - \frac{\ln(R/\mu)^2}{2\sigma^2} \quad (16)$$

onde R é o raio médio, e os parâmetros μ e σ são a média e desvio padrão da distribuição. O parâmetro σ fornece informação quantitativa da dispersidade das NPs. Essa abordagem no ajuste descreve razoavelmente bem os resultados experimentais.

A Figura 23 apresenta os perfis de SAXS de AgNPs-O. Para a AgNPs-R e R2, os perfis estão no Anexo C7 e C8, assim como a descrição da técnica pode ser obtida no livro “*Soft Matter Characterization*”.^[101]

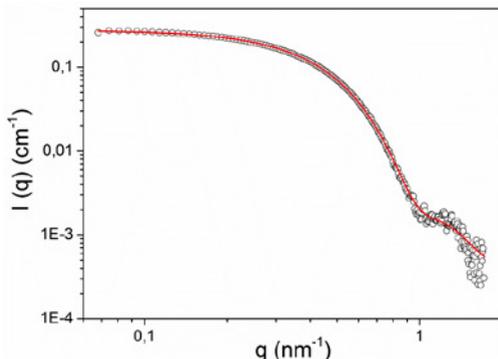


Figura 23. Intensidade de espalhamento ($I(q)$) pela dependência angular (q) de SAXS (círculos) e ajuste correspondente (traço) para AgNPs-O.

Dos ajustes realizados a partir dos dados de SAXS no programa SASfit para esferas, dois parâmetros foram obtidos: o diâmetro das AgNPs e o σ , que fornece informações quantitativas da dispersidade das NPs. O diâmetro e σ das AgNPs obtidas estão apresentadas na Tabela 15.

Tabela 15. Distribuição de tamanho e dispersidade para as AgNPs preparadas com e sem a utilização de planejamento fatorial.

Condições	D_m (nm)	σ
AgNPs-O	8,32	0,18
AgNPs-R	8,06	0,22
AgNPs-R2	5,31	0,27

Estes dados estão em concordância com os obtidos por espectrofotometria de UV-Vis (Figura 20 e Anexo C5 e C6) e por TEM (Figura 21 e Anexo C1 e C2), onde as NPs estudadas apresentaram morfologia esférica, além de uma baixa dispersidade. Devido ao formato esférico das AgNPs, a análise de DLS utilizando o tratamento de Stokes-Einstein-Pecora pode ser aplicada para obter o diâmetro hidrodinâmico aparente dessas AgNPs. A Tabela 16 contém os tamanhos e dispersidade obtidos pelas técnicas de TEM, DLS e SAXS.

Tabela 16. Diâmetros médios e dados de polidispersão para AgNPs utilizando diferentes técnicas de caracterização.

Técnica (nm)	AgNPs-O	AgNPs-R	AgNPs-R2
TEM	8,6 ± 2,5	7,7 ± 1,7	7,1 ± 2,1
SAXS	8,32 ($\sigma = 0,18$)	8,06 ($\sigma = 0,22$)	5,31 ($\sigma = 0,27$)
DLS	8,29 ± 0,22	10,79 ± 0,45	6,39 ± 0,19

A partir da Tabela 16, nota-se que as três técnicas utilizadas na caracterização das AgNPs apresentaram valores concordantes e satisfatórios para os sistemas estudados.

5.3 REDUÇÃO DE COMPOSTOS NITROAROMÁTICOS

Sob condições redutoras, compostos nitroaromáticos (NACs) podem reagir por diferentes caminhos, os quais são apresentados na Figura 24. Muitas destas reações vêm sendo estudadas minuciosamente, quer seja em métodos preparativos sintéticos ou como modelo eletroquímicos e cinéticos de reações.^[21; 63; 64] Na maioria dos casos, o principal processo estudado é a redução do grupo funcional nitro à correspondente amina (Figura 24, etapas I-III). Normalmente, esse processo consiste em uma série de adições de dois elétrons, passando pelo intermediário nitroso e hidroxilamina.^[102; 103] Devido ao fato do intermediário nitroso ser altamente reativo, e com isso raramente ocorrer o acúmulo dele no meio, e os potenciais de redução das etapas I e II serem próximos, sua conversão para hidroxilamina é um processo rápido. Já que sua estabilidade, comparada ao intermediário nitroso, é muito maior, em alguns casos sua detecção é facilmente observada.^[63]

Outro caminho reacional observado para a reação de redução de NACs é a formação dos compostos azoxi e azo (reações IV e V) a partir dos intermediários e produtos de uma reação de condensação. A reação de condensação é frequentemente observada na redução de NACs, com rendimentos consideráveis, o que torna a distribuição de produtos da reação de redução dos compostos de condensação (reações VI-VIII) bastante complicada.

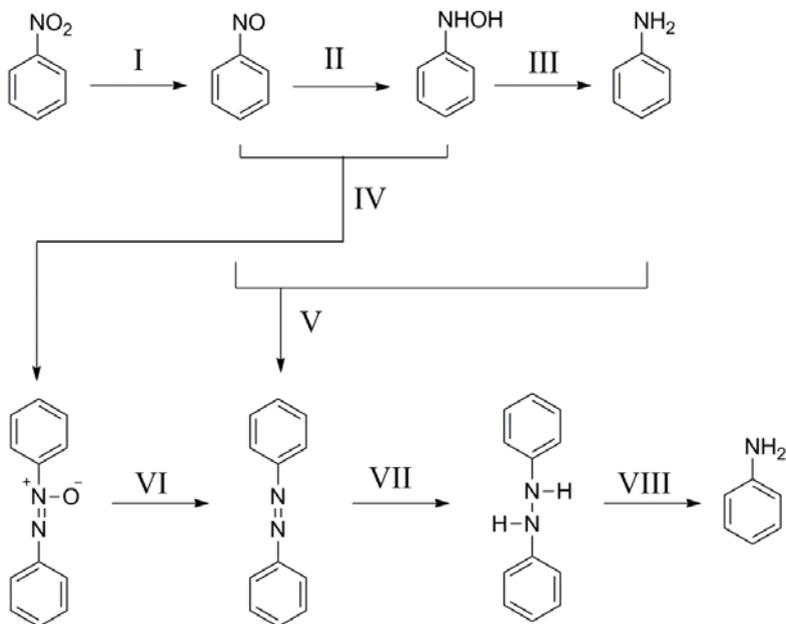


Figura 24. Diagrama esquemático de diversos caminhos reacionais da redução do nitrobenzeno. As etapas I-III e VI-VIII indicam reações de redução, já as etapas IV e V indicam reações de condensação. O caminho dominante da redução do grupo nitro para sua e amina equivalente deve ocorrer sequencialmente via intermediário nitroso e hidroxilamina (reações I-III).

Com o intuito de contribuir na elucidação da redução de NACs catalisada pelas NPs metálicas AgNPs-O, foram realizados estudos cinéticos da reação de cinco substratos nitroaromáticos com BH_4^- na presença das AgNPs, sendo dois NACs com grupos doadores de elétrons (*p*-nitrofenol e *p*-nitroanisol), dois NACs com grupos retiradores de elétrons (*p*-bromonitrobenzeno e *p*-(trifluorometil)nitrobenzeno) além do nitrobenzeno (Figura 25).

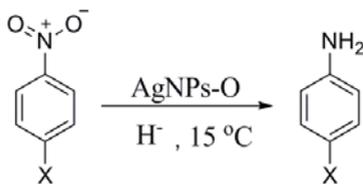


Figura 25. Esquema reacional da reação de redução dos substratos nitroaromáticos utilizados neste trabalho, na presença de NaBH_4 em meio aquoso catalisadas pela AgNPs-O .

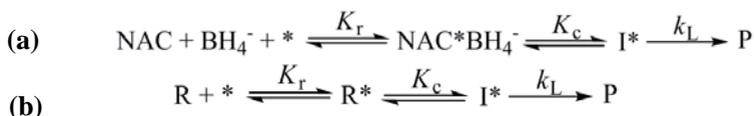
O tratamento cinético que será apresentado mais adiante, para cada um dos substratos, depende de alguns fatores como, por exemplo, o fato de alguns substratos apresentarem mais de uma etapa elementar, uma para formação do intermediário e outra para formação do produto, e da relação entre suas constantes de velocidade. Na literatura, assim como neste trabalho, a redução dos NACs ocorreu por dois caminhos, um pela redução do substrato em seus respectivos intermediários (Figura 24, etapas I-II) e posterior redução do intermediário a produto (Figura 24, etapa III). Apesar da Figura 24 apresentar os compostos nitroso e hidroxilamina como possíveis intermediários, somente este último tem sido reportado na literatura, possivelmente devido à alta reatividade do composto nitroso. Já o segundo caminho observado foi o da redução direta do substrato a produto, sem formação de intermediários. Não foi observada por espectrofotometria do UV-Vis formação de produtos de condensação (Figura 24, etapas IV-V) na redução dos NACs estudados neste trabalho.

5.3.1 MECANISMOSEMI-HETEROGÊNEO

As reações de redução de NACs podem ser tratadas pelo modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood (LH), assumindo que todos os reagentes são adsorvidas na superfície do catalisador de acordo com o Esquema 2a. Contudo, tal esquema mecanístico normalmente leva a uma equação de velocidade complexa e de difícil obtenção dos parâmetros cinéticos, já que a mesma depende da concentração do NAC e do NaBH_4 . Recentemente, nosso grupo de pesquisas desenvolveu uma simplificação do modelo cinético de LH, onde as concentrações de substrato, ou de NaBH_4 , usadas nos experimentos não afetam a

velocidade da reação (ou seja, numa condição de ordem zero) e a superfície das NPs se encontra inicialmente saturada por um dos reagentes. Nestas condições, o tratamento de LH segue o modelo de uma reação monomolecular.^[19]

O esquema 2b demonstra a simplificação do esquema 2^a (modelo de LH), onde o reagente R (BH₄⁻ em altas concentrações de substrato, ou NAC em altas concentrações de BH₄⁻) interage com os sítios ativos na superfície do catalisador * (as AgNPs) para formar as espécies adsorvidas R*, que então reage para formar o intermediário (composto nitroso ou hidroxilamina) adsorvido na superfície da AgNPs (I*). Em seguida, o intermediário adsorvido converte-se no produto P.



Esquema 2. (a) Mecanismo de reação para reações que ocorrem com adsorção de NAC e BH₄⁻ na superfície das NPs, onde $K_r = K_{\text{NAC}} + K_{\text{BH}_4^-}$. (b) Mecanismo de reação para reações que ocorrem com adsorção de um dos reagentes na superfície (NAC ou BH₄⁻) das NPs, já que a mesma se encontra saturada com um dos reagentes (NAC ou BH₄⁻).

Portanto, a lei de velocidade global pode ser expressa pela equação 17:

$$v = k_L [I^*] \tag{17}$$

onde k_L é a constante de velocidade de Langmuir para a formação do produto e $[I^*]$ é a concentração de intermediário adsorvido na superfície de catalisador. Quando se aplicam as relações apropriadas de equilíbrio, elimina-se a concentração do intermediário adsorvido na superfície (equação 17), obtendo a equação simplificada 18:

$$[I^*] = K_c [R^*] \tag{18}$$

E assim:

$$v = k_L K_c [R^*] \tag{19}$$

Para encontrar a $[R^*]$, a relação do equilíbrio de adsorção é utilizado como mostrado na equação 20:

$$K_r = \frac{[R^*]}{[R][*]} \quad [R^*] = [R][*]K_r \quad (20)$$

Aplicando a equação 20 na equação 19, tem-se a equação 21:

$$v = k_L K_c K_r [R][*] \quad (21)$$

A concentração de sítios livres na superfície é derivada do balanço total dos sítios, que é expresso pela equação 22:

$$\begin{aligned} S &= [*] + [R^*] + [I^*] \\ S &= [*] + [R^*] + K_c [R^*] \\ S &= [*] + [R^*] + K_c K_r [R][*] \end{aligned} \quad (22)$$

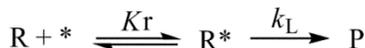
$$[*] = \frac{S}{1 + (K_c + K_c K_r)[R]}$$

Onde S é a área superficial de todas as NPs, que é normalizada pelo volume da reação. Combinando as equações 21 e 22 temos:

$$v = \frac{k_L K_c K_r S [R]}{1 + (K_c + K_c K_r)[R]} \quad (23)$$

Aplicando a equação 23 aos dados experimentais, a constante de velocidade k_L , a constante de adsorção K_c e K_r podem ser calculadas utilizando-se um ajuste não-linear das curvas.

Já quando a reação de redução de NACs passa do substrato diretamente para formação do produto, sem a formação de intermediários, o ajuste cinético de LH aplicado a um modelo reacional monomolecular é apresentado pelo esquema 3.



Esquema 3. Mecanismo de reação para reações monomoleculares que ocorrem na superfície.

A lei de velocidade global para este mecanismo pode ser expressa pela equação 24:

$$v = k_L S \theta_R \quad (24)$$

onde k_L é a constante de velocidade de Langmuir para a formação do produto normalizada por S , a área superficial de todas as NPs, que é normalizada pelo volume da reação, e θ_R que é a fração da superfície do catalisador recoberta pelos reagentes, sendo que θ_R é expresso pela equação 25:

$$\theta_R = \frac{Kr[R]}{1 + Kr[R]} \quad (25)$$

Combinando as equações 24 e 25 temos:

$$v = \frac{k_L SKr[R]}{1 + Kr[R]} \quad (26)$$

Aplicando a equação 26 aos dados experimentais, a constante de velocidade k_L e a constante de adsorção Kr podem ser calculadas utilizando-se um ajuste não-linear das curvas.

5.3.2 MECANISMO QUASI-HOMOGÊNEO

Outra maneira de se comparar a atividade catalítica das NPs se faz numa condição *quasi*-homogênea, a partir da determinação da constante de velocidade de 1ª ordem (k_1) normalizada pela área superficial por volume das NPs. Da mesma maneira que para equação de LH, a determinação dessa constante está diretamente relacionada com a formação ou não do intermediário na reação, contudo, não mais considera a fração da área das NPs ocupadas pelos reagentes, mas sim a

área superficial total. Para substratos que apresentam duas etapas elementares, a constante de velocidade k_2 (constante de velocidade normalizada pela área superficial por volume das NPs) pode ser determinada a partir do ajuste linear da constante de velocidade de 1ª ordem aparente (k_{app}) versus S. O esquema 4 apresenta o mecanismo desta reação:



Esquema 4. Mecanismo de reação para reações em superfície, com tratamento cinético *quasi-homogênea* para reações com duas etapas elementares.

A partir do esquema 4, pode-se montar a equação cinética *quasi-homogênea* como exibido na equação 27.

$$v_0 = k_2[\text{I}] \quad (27)$$

A [I] pode ser expressa pela constante de equilíbrio Kc , como mostrada na equação 28.

$$[\text{I}] = KcS[\text{NaBH}_4][\text{NAC}] \quad (28)$$

Ao aplicarmos a equação 27 na 28, tem-se:

$$v_0 = k_2 Kc S [\text{NaBH}_4] [\text{NAC}] \quad (29)$$

A expressão 29 assume uma condição de catálise *quasi-homogênea*,^[104] sendo reduzida a equação 30 quando o redutor apresenta uma dependência de ordem zero, ou para 31 quando o substrato apresenta uma dependência de ordem zero.

$$v_0 = k_2 S [\text{NAC}] Kc = k_{app} [\text{NAC}] \quad (30)$$

$$v_0 = k_2 S [\text{NaBH}_4] Kc = k_{app} [\text{NaBH}_4] \quad (31)$$

O ajuste dos dados experimentais permite a obtenção do k_{app} , que é constituído do k_2 , do Kc e da S . O limitante deste modelo é que a constante de equilíbrio Kc precisa ser determinada por outras técnicas como, por exemplo, o modelo de superfície de LH.

Quando se aplica o modelo com uma etapa elementar, o modelo cinético se torna mais simples, e a constante de velocidade normalizada pela área superficial por volume das NPs k_1 , é obtida pelo ajuste da curva entre k_{app} e S . O esquema reacional está apresentado no esquema 5.



Esquema 5. Mecanismo de reação para reações em superfície, com tratamento cinético *quasi*-homogênea para reações com uma etapa elementar.

A equação cinética desta reação *quasi*-homogênea está representada pela equação 32.^[39; 55; 56; 59; 66; 105]

$$v_0 = k_1 S [NAC] [NaBH_4] \quad (32)$$

A equação 32 pode ser reduzida à equação 33,^[104] quando o redutor apresenta uma dependência de ordem zero, ou a equação 34 quando o substrato apresenta uma dependência de ordem. A partir do ajuste dos dados experimentais, pelas equações 33 e 34, a constante k_1 é obtida.

$$v_0 = k_1 S [NAC] = k_{app} [NAC] \quad (33)$$

$$v_0 = k_1 S [NaBH_4] = k_{app} [NaBH_4] \quad (34)$$

5.4 PERFIS CINÉTICOS

A literatura descreve que a reação de redução de NACs não ocorre sem a adição da NPs metálica, o catalisador desta reação.^[6; 19; 20] Diante desta referência da literatura, foram realizados experimentos de redução dos NACs sem a presença do catalisador AgNPs-O, como

ilustrado pela Figura 26(a) e (b) para os exemplos do Nip e Nib, respectivamente (as outras curvas estão presentes no Anexo D1 ao D3).

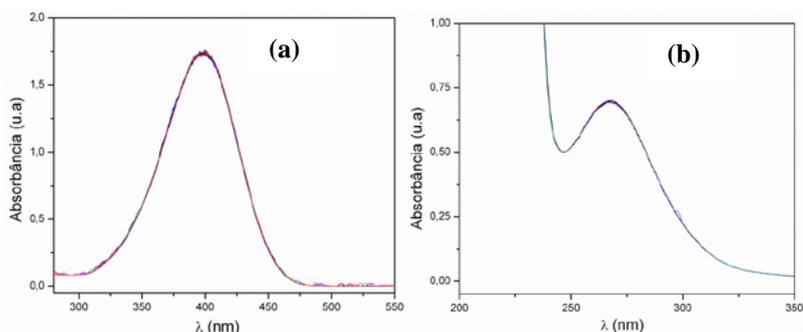


Figura 26. (a) Tentativa de redução do substrato Nip na ausência da AgNPs-O acompanhada por 120 minutos com as seguintes concentrações de reagentes: $[\text{Nip}] = 0,088 \text{ mmol L}^{-1}$ e $[\text{NaBH}_4] = 88 \text{ mmol L}^{-1}$, a $15 \text{ }^\circ\text{C}$. (b) Redução do substrato Nib na ausência da AgNPs-O, acompanhadas por 120 minutos com as seguintes concentrações de reagentes: $[\text{Nib}] = 0,088 \text{ mmol L}^{-1}$, e $[\text{NaBH}_4] = 88 \text{ mmol L}^{-1}$, a $15 \text{ }^\circ\text{C}$.

A Figura 26, juntamente com as do Anexo D1 ao D3, demonstra que a redução dos NACs, utilizados neste trabalho, na presença apenas do redutor NaBH_4 , sem a adição do catalisador AgNPs-O, não ocorre no tempo acompanhado, de 120 minutos, pois não há desaparecimento da banda referente ao reagente de partida (banda do reagente: Nip 400 nm, Nim 318 nm, Nib 250 nm, NiBr 275 nm e NiCF 260 nm) e nem o aparecimento da banda referente ao produto para os substratos estudados (banda do produto: Nip 300 nm, Nim 244 nm, Nib 240 nm, NiBr 243 nm e NiCF 246 nm). O acompanhamento por 120 minutos foi suficiente para reduzir todos os substratos, em todos os experimentos cinéticos estudados, na presença de catalisador, sendo assim, utilizado como tempo padrão para este experimento. Diante do resultado obtido, não há necessidade de se incluir um termo cinético k_0 , constante de velocidade da reação de redução de NACs na ausência de catalisador, nas equações de tratamento dos perfis cinéticos.

Assim, os perfis cinéticos foram obtidos através da análise de espectrofotometria no UV-Vis, e as bandas acompanhadas foram as do decaimento dos reagentes, formação dos produtos e nos casos dos substratos Nim, Nib, NiBr e NiCF, a banda de aparecimento e desaparecimento do intermediário (Figura 27a). Já para o Nip, Figura 27c, a banda do intermediário não foi observada, apenas a do

decaimento do reagente e aparecimento do produto. Como descrito pela literatura, o intermediário detectado nesses experimentos deve ser a hidroxilamina, já que apresenta menor reatividade quando comparado ao intermediário nitroso.^[63] Um exemplo da detecção da banda do reagente, intermediário e produto estão apresentados na Figura 27a para o substrato Nim.

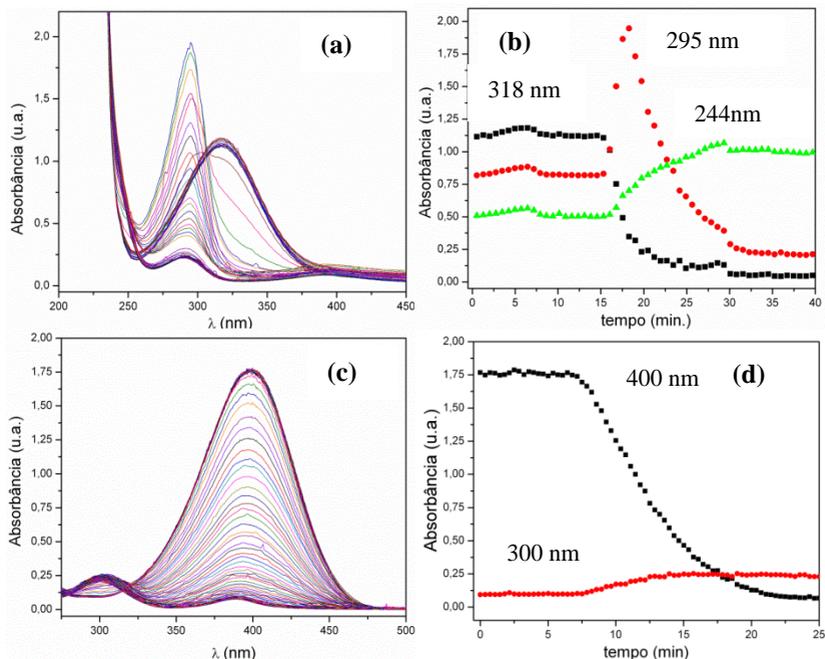


Figura 27. (a) Variação espectral de UV-Vis para a reação de redução de Nim na presença de AgNPs. Em (b), os quadrados pretos representam o decaimento da banda do Nim (318 nm), as circunferências vermelhas o aparecimento do intermediário e sua redução ao produto Am (295 nm) e os triângulos verdes a formação do produto Am (244 nm). [Nim] = 0,088 mmol L⁻¹, [AgNPs] = 0,005 mmol L⁻¹ e [NaBH₄] = 88mmol L⁻¹, a 15 °C. (c) Variação espectral de UV-Vis para a reação de redução de Nip na presença de AgNPs. Em (d), os quadrados pretos representam o decaimento da banda do Nip (400 nm) e as circunferências vermelhas a formação do produto Amp (300 nm). [Nip] = 0,088 mmol L⁻¹, [AgNPs] = 0,005 mmol L⁻¹ e [NaBH₄] = 88mmol L⁻¹, a 15 °C

Através da Figura 27e do Anexo E1 ao E3, fica evidente que alguns substratos apresentam duas etapas elementares (Nim, Nib, NiBr e

NiCF) e apenas o Nip com uma etapa elementar na redução catalisada pela AgNPs-O. Para o caso do Nip, a velocidade da etapa de formação dos intermediários (Figura 24, etapas I-II) deve ser tão rápida, que se torna indetectável pelo espectrofotômetro utilizado nesse trabalho.

Para todos os substratos estudados, foi observado um tempo de indução nas cinéticas de decaimento dos substratos (como demonstrado na Figura 28a para o Nip). Esse é um fenômeno típico de catálise heterogênea, relacionado com o tempo de ativação do catalisador. Todas as concentrações de NaBH_4 estavam em excesso considerável em relação à concentração de Nip, assegurando-se condições de *pseudo*-primeira ordem,^[70; 106] como pode ser observado pelo ajuste linear de $\ln(A/A_0)$ (sendo A a concentração de substrato e A_0 a concentração inicial de substrato) pelo tempo (Figura 28b).

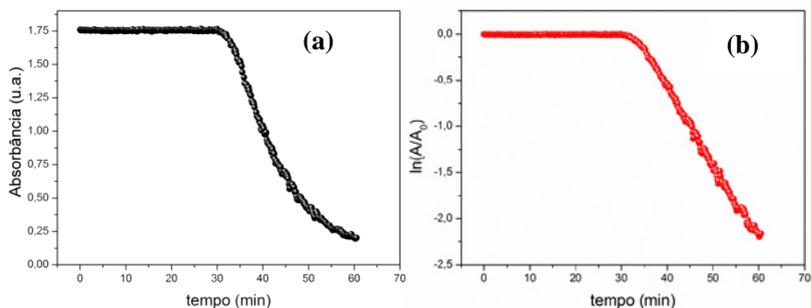


Figura 28. Exemplo da dependência da absorção do Nip em função do tempo em 400 nm (a) com o ajuste linear para as cinéticas de primeira ordem (b). $[\text{Nip}] = 0,088 \text{ mmol L}^{-1}$; $[\text{AgNPs-O}] = 0,005 \text{ mmol L}^{-1}$; $[\text{NaBH}_4] = 40 \text{ mmol L}^{-1}$ a 15°C .

O tempo de indução, como apresentado na Figura 28, tem sido observado por vários autores, em diferentes sistemas catalíticos, e é geralmente interpretado como sendo o tempo requerido para que o reagente difunda para a superfície das partículas.^[73] De acordo com Zeng e colaboradores,^[70] a velocidade de adsorção do substrato na superfície do catalisador é o fator predominante no tempo de indução. Ainda, Saha *et al.*^[71] alegam que o tempo de indução geralmente é associado à presença de oxigênio dissolvido na água, que reagiria mais rapidamente com o borohidreto de sódio do que com o substrato. Neste trabalho, essa possibilidade pôde ser excluída, já que o solvente usado para o preparo das soluções foi cuidadosamente degaseificado antes do uso. Além disso, a presença de um período de indução também foi relacionada a uma etapa inicial envolvendo a reação com o borohidreto

de sódio, tal como o transporte das espécies de hidrogênio para a superfície das M-NPs (Figura 11).^[73]

A partir dos perfis cinéticos da redução dos NACs, avaliou-se o efeito do substrato e do redutor nestas reações. Inicialmente verificou-se a influência do NaBH_4 na redução dos NACs, catalisada pela AgNPs-O, mantendo-se as concentrações do substrato e catalisador fixas. Em seguida a concentração do NaBH_4 foi mantida constante, assegurando uma condição de *pseudo*-primeira ordem em relação ao redutor, variando-se a concentração de substrato. Neste segundo experimento a concentração de NPs foi mantida constante.

5.4.1 PERFIS CINÉTICOS POR CONCENTRAÇÃO (SEMI-HETEROGÊNEA)

Todos os cinco substratos estudados apresentaram perfis de saturação em relação à concentração dos reagentes, tanto para variação de redutor quanto para variação de substrato, o que possibilitou a utilização do tratamento de Langmuir-Hinshelwood (LH), já que ambos os reagentes devem adsorver na superfície do catalisador (Figura 29). Como já discutido, a equação de LH dependerá de qual etapa elementar da reação de redução é a determinante. Os valores das constantes de velocidade aparente para redução dos compostos Nip, Nim, Nib, NiBr e NiCF estão apresentados no Anexo E, para variação de NaBH_4 e substrato. Diante destes valores, foi possível avaliar qual etapa reacional procede com velocidade menor (etapa limitante), e assim determinar qual equação cinética aplicar para o tratamento de cada substrato.

Pelos valores das constantes aparentes de velocidade, tanto para variação de NaBH_4 , quanto para o substrato, os compostos Nib, Nim e NiCF apresentaram a segunda etapa elementar como a de menor velocidade de reação. Assim o tratamento através da equação 23 foi ajustado para estes três substratos. A Figura 29 mostra o ajuste não linear de LH da equação 23 para o substrato Nib, os ajustes para os substratos Nim e NiCF estão no Anexo E4 e E5.

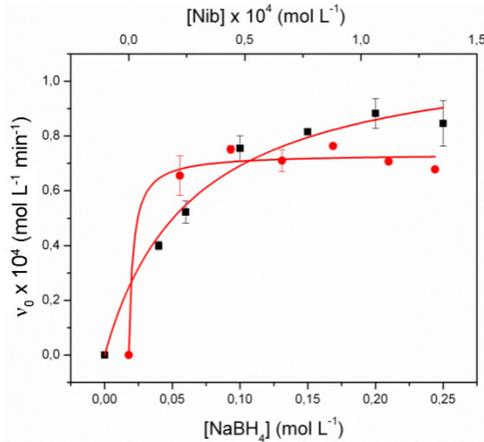


Figura 29. Velocidade inicial (v_0) em função da $[\text{NaBH}_4]$ (quadrados pretos) com $[\text{Nib}] = 0,088 \text{ mmol L}^{-1}$ ($R^2 = 0,976$, banda acompanhada 250 nm) e velocidade inicial (v_0) em função da $[\text{Nib}]$ (círculos vermelhos) com $[\text{NaBH}_4] = 200 \text{ mmol L}^{-1}$ ($R^2 = 0,975$, banda acompanhada 250 nm), para o ajuste não linear da equação 23, sendo que a área superficial da AgNPs-O, nos dois experimentos, é $0,0352 \text{ m}^2 \text{ L}^{-1}$.

Os valores da constante de velocidade de Langmuir normalizada pela área superficial por volume das AgNPs-O (k_L), além das constantes de adsorção para o redutor (K_{BH_4}), substrato (K_{sub}) e intermediário (K_{int}) foram obtidas pelo ajuste das curvas de variação da concentração de NaBH_4 e substrato pela equação 23 e estão apresentadas na Tabela 17.

Tabela 17. Constantes de velocidade e de adsorção de substrato e BH_4^- e intermediário para AgNPs-O. k_L é a constante de velocidade de Langmuir normalizada pela área superficial total das NP por volume. K_{BH_4} , K_{sub} e K_c são as constantes de adsorção de Langmuir, para o BH_4^- , substrato e intermediário.

Substrato	k_L ($\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$)	K_{BH_4} (L mol^{-1})	K_{sub} (L mol^{-1})	K_c (L mol^{-1})
Nim	$0,00219 \pm 1,5$	$0,84 \pm 5801$	$5349 \pm (7,7 \times 10^7)$	$14,5 \pm (1,5 \times 10^5)$
Nib	$0,00255 \pm 23,2$	$2,38 \pm 6259$	$93512 \pm (6,7 \times 10^9)$	$5,2 \pm (2,5 \times 10^5)$
NiCF	$0,00327 \pm 0,6$	$0,08 \pm 840$	$228 \pm (2,2 \times 10^6)$	$56,5 \pm (6,1 \times 10^5)$

Diante dos resultados obtidos, para o ajuste dos perfis de v_0 por concentração de substrato e redutor, fica evidente que o ajuste não linear da equação 23 apresenta valores de desvio padrão muito altos, fora dos limites aceitáveis para NPs que fica em torno de 20%.^[107] Este valor acentuado do desvio padrão está relacionado ao número elevado de variáveis da equação 23 (K_{BH_4} , $K_{sub.}$, K_c e k_L), utilizada para ajuste das curvas, devido ao fato destas variáveis estarem correlacionadas e assim gerarem um erro de magnitudes consideráveis.

Com intuito de diminuir o erro associado ao ajuste não linear dos perfis cinéticos por concentração, foi considerado que a constante de velocidade da primeira etapa elementar da redução dos substratos Nim, Nib e NiCF é menor que a da segunda. Esta simplificação permite assim a utilização da equação de LH monomolecular 26, onde a etapa elementar determinante na reação é a redução do grupamento. O emprego da equação 26 utiliza um número menor de variáveis, quando comparada à equação 23, o que diminui consideravelmente o erro associado, gerando assim, resultados mais confiáveis. A Figura 30 mostra o ajuste não linear de LH com a equação 26, para o substrato NiBr. Os ajustes para os substratos Nip, Nim, Nib e NiCF estão no Anexo E6 ao E9.

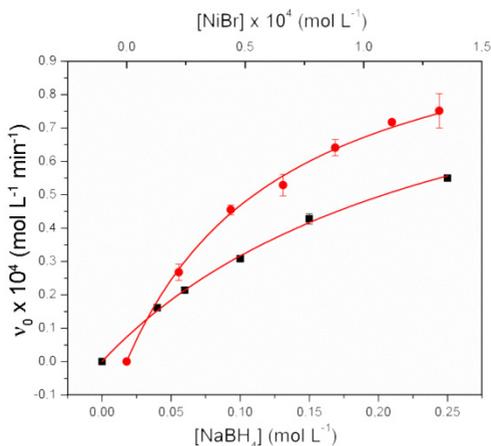


Figura 30. Velocidade inicial (v_0) em função da $[NaBH_4]$ (quadrados pretos) com $[NiBr] = 0,088 \text{ mmol L}^{-1}$ ($R^2 = 0,997$, banda acompanhada 275 nm) e velocidade inicial (v_0) em função da $[NiBr]$ (círculos vermelhos) com $[NaBH_4] = 250 \text{ mmol L}^{-1}$ ($R^2 = 0,998$, banda acompanhada 275 nm), para o ajuste não linear da equação 26, sendo que a área superficial da AgNPs-O, nos dois experimentos, é $0,0352 \text{ m}^2 \text{ L}^{-1}$.

Os valores da constante de velocidade de Langmuir normalizada pela área superficial por volume das AgNPs-O (k_L), além das constantes de adsorção para o redutor (K_{BH_4}) e substrato (K_{sub}) foram obtidas pelo ajuste das curvas de variação da concentração de $NaBH_4$ e substrato usando a equação 26, são mostradas na Tabela 18.

Tabela 18. Constantes de velocidade e de adsorção de Substrato e BH_4^- para AgNPs-O, k_L é a constante de velocidade de Langmuir normalizada pela área superficial total das NPs por volume. K_{BH_4} e K_{sub} são as constantes de adsorção de Langmuir.

Substrato	k_L ($mol\ m^{-2}\ s^{-1}$)x 10^3	K_{BH_4} ($L\ mol^{-1}$)	K_{sub} ($L\ mol^{-1}$)
Nip	1,34 ± 0,34	8,45 ± 1,34	20058 ± 2442
Nim	2,14 ± 0,21	12,67 ± 3,21	56876 ± 6620
Nib	2,46 ± 0,15	36,66 ± 9,53	98489 ± 22907
NiBr	3,19 ± 0,16	4,20 ± 0,39	13396 ± 1310
NiCF	5,73 ± 0,86	6,68 ± 1,87	19958 ± 1589

Como pode ser observado na Tabela 18, a constante de velocidade de Langmuir normalizada pela área superficial total das NP por volume (k_L) apresentou aumento de sua magnitude, quanto menor for a capacidade doadora de elétrons do grupo substituinte na posição *para* ao grupo nitro. Esses resultados serão abordados com maiores detalhes no tópico 5.4.3 (Relações Lineares de Energia Livre).

Outro fator interessante a ser discutido, é o fato das constantes de adsorção para os substratos estudados serem muito maiores do que a constante para BH_4^- . Essa diferença nas constantes de adsorção do redutor comparada ao substrato fica evidenciada pelos gráfico do perfil do tempo de indução dos reagentes pelas concentrações de redutor e substrato. A Figura 31 mostra o gráfico para os substratos Nip e NiCF (os perfis para Nim, Nib e NiBr estão apresentados no Anexo E24 ao 26).

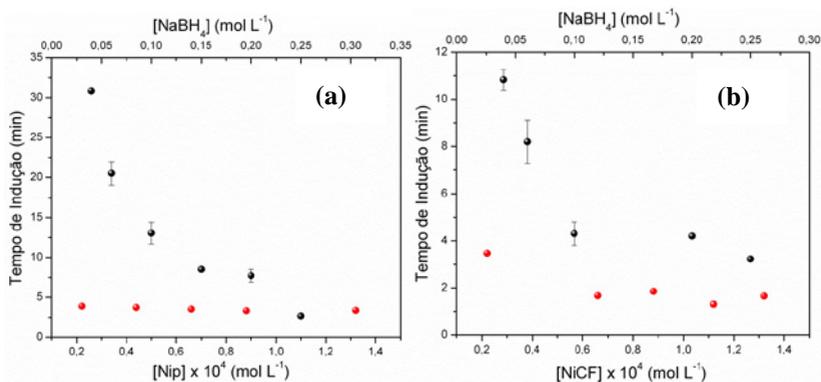


Figura 31. (a) Tempo de indução em função da $[\text{NaBH}_4]$ (esferas pretas) com $[\text{NiP}] = 0,088 \text{ mmol L}^{-1}$, (banda acompanhada 400 nm) e tempo de indução em função da $[\text{NiP}]$ (esferas vermelhas) com $[\text{NaBH}_4] = 200 \text{ mmol L}^{-1}$ (banda acompanhada 400 nm), sendo que a área superficial da AgNPs-O, nos dois experimentos, é $0,0352 \text{ m}^2 \text{ L}^{-1}$. (b) tempo de indução em função da $[\text{NaBH}_4]$ (esferas pretas) com $[\text{NiCF}] = 0,088 \text{ mmol L}^{-1}$, (banda acompanhada 260 nm) e Tempo de indução em função da $[\text{NiCF}]$ (esferas vermelhas) com $[\text{NaBH}_4] = 200 \text{ mmol L}^{-1}$ (banda acompanhada 260 nm), sendo que a área superficial da AgNPs-O, nos dois experimentos, é $0,0352 \text{ m}^2 \text{ L}^{-1}$.

Pelos gráficos da Figura 31 e do Anexo E24 ao 26, pode-se notar uma tendência clara para todos os substratos, onde o tempo de indução varia de forma significativa para variação de NaBH_4 (esferas pretas), enquanto que para variação de substrato (esferas vermelhas), não há uma variação significativa. Essa diferença dos perfis de variação da concentração de substrato e redutor pelo tempo de indução ocorre, justamente pela diferença na constante de adsorção dos reagentes.

No caso do tempo de indução do substrato, esferas vermelhas da Figura 31 e Anexo E24 ao 26, a superfície do catalisador AgNPs-O está inicialmente recoberta pelo NaBH_4 , e ao adicionar o substrato, devido ao K_{sub} ser muito maior que a K_{BH_4} , ocorre a troca de moléculas de redutor pelas de substrato de forma rápida, e assim não ocorre diferença do tempo de indução significativa com aumento da concentração de substrato. Já para o caso do tempo de indução da variação de NaBH_4 , esferas pretas, devido ao fato da superfície catalítica estar inicialmente recoberta de substrato, ao adicionar-se o redutor, a troca de moléculas de substrato por redutor na superfície do catalisador se torna lenta, devido à diferença das K_{BH_4} e K_{sub} , o que leva à rápida diminuição no tempo de indução com o aumento da concentração de NaBH_4 .

5.4.2 PERFIS CINÉTICOS POR ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA (QUASI-HOMOGÊNEA)

Outra forma de se comparar as atividades catalíticas dos dois sistemas com outros relatados na literatura é a determinação de k_1 , que é a constante catalítica normalizada pela área superficial por unidade de volume. Essa constante de velocidade pode ser determinada a partir do ajuste linear da constante de velocidade aparente (k_{app}) versus S , ou seja, k_{app} é proporcional à área superficial total de todas as M-NPs.

Da mesma maneira que para equação de LH, a equação *quasi*-homogênea dependerá de qual etapa elementar da reação de redução é a determinante. Como já visto anteriormente, os compostos Nib, Nim e NiCF apresentaram a segunda etapa elementar como sendo a determinante, tanto para variação de NaBH_4 , quanto para a do substrato. Com isso, a utilização da equação *quasi*-homogênea 30 ou 31 deveria ser utilizada para ajustar os perfis cinéticos de k_{app} em função da S .

Contudo, não foi possível ajustar os perfis cinéticos pela equação 30 ou 31, já que o termo Kc , constante de equilíbrio para formação do intermediário, determinado pelo ajuste da equação 23, apresentou valores de desvios padrões muito altos.

Logo, com intuito de simplificar a equação 30 ou 31, foi considerado que a constante de velocidade da primeira etapa elementar da redução dos substratos Nim, Nib e NiCF é mais lenta que a segunda, e assim pôde-se utilizar a equação 33 ou 34 para o ajuste linear dos gráficos de k_{app} em função da S , como apresentado na Figura 32 para os substratos Nip e NiBr (os perfis para os substratos Nim, Nib e NiCF estão mostrados no Anexo F).

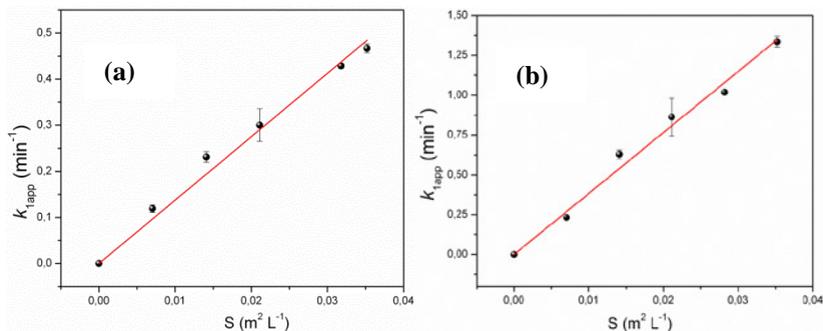


Figura 32. (a) Constante de velocidade aparente para o Nip (k_{1app} , banda acompanhada 400 nm) em função da área superficial normalizada por unidade de volume (S) para AgNPs-O, $[NaBH_4] = 200\text{mmol L}^{-1}$, $[Nip] = 0,044\text{mmol L}^{-1}$, $R^2 = 0,995$. (b) Constante de velocidade aparente para o NiBr (k_{1app} , banda acompanhada 275 nm) em função da área superficial normalizada por unidade de volume (S) para AgNPs-O, $[NaBH_4] = 250\text{ mmol L}^{-1}$, $[NiBr] = 0,044\text{ mmol L}^{-1}$, $R^2 = 0,995$.

A partir do coeficiente angular das curvas (Figura 32 e do Anexo F), os valores encontrados para as constantes de velocidade catalíticas k_1 foram reportados na Tabela 19.

Tabela 19. Constantes de velocidade catalíticas k_1 para os NACs Nip, Nim, Nib, NiBr e NiCF ajustados pela equação *quasi-homogênea* 30.

Substrato	k_1 ($L\ m^{-2}\ s^{-1}$)
Nip	0,229
Nim	0,179
Nib	0,856
NiBr	0,638
NiCF	2,641

O tratamento cinético quasi-homogêneo ajustado para obtenção das constantes k_1 da Tabela 22 não apresentou o mesmo comportamento

das constantes de Langmuir k_L , que apresentou aumento da magnitude de k_L com a menor capacidade doadora de elétrons do substituinte. No tópico 5.4.3 as relações lineares de energia livre serão exploradas para esses sistemas, possibilitando assim uma discussão mais aprofundada do assunto.

A partir da Figura 32 e do Anexo F, pode-se verificar que k_{1app} é realmente proporcional à área superficial total das NPs; portanto, pode-se concluir que a catálise ocorre na superfície das NPs. Outro fator interessante é o perfil cinético da constante de velocidade aparente do Nib (k_{app}) versus S (Figura 33), onde houve dois perfis lineares, um para área superficial de 0 até 0,0141 $m^2 L^{-1}$ e outro de 0,0141 até 0,0352 $m^2 L^{-1}$. Esses dois perfis indicam que a redução do Nib é prejudicada quando o valor da área superficial das AgNPs-O é baixa, provavelmente devido à grande constante de adsorção do Nib na superfície da AgNPs quando comparada ao redutor (Tabela 18). Ainda, o fato desta redução ocorrer com ordem zero em relação à concentração de Nib (Anexo E8), ou seja, a superfície do catalisador está completamente recoberta de Nib e, ao adicionar $NaBH_4$, o redutor precisa adsorver na superfície para que ocorra a transformação de Nib em Ab. Como a diferença entre K_{BH_4} e K_{sub} é muito grande, a adsorção de uma molécula de $NaBH_4$ na superfície se torna muito lenta quando há poucos sítios catalíticos na reação.

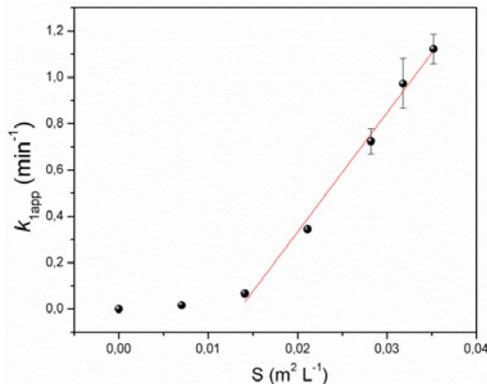


Figura 33. Constante de velocidade aparente para o Nib (k_{1app} , banda acompanhada em 250 nm) em função da área superficial normalizada por unidade de volume (S) para AgNPs-O, $[NaBH_4] = 60 \text{ mmol L}^{-1}$, $[Nib] = 0,112 \text{ mmol L}^{-1}$, $R^2 = 0,990$.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Devido ao fato da redução do Nip ser uma reação modelo, e que tem sido amplamente utilizada para a quantificação e comparação da atividade catalítica de diferentes M-NPs imobilizadas em diferentes suportes,^[68; 73; 108; 109] a constante catalítica k_1 para redução do Nip foi comparada às reportadas na literatura. A Tabela 20 apresenta os valores de k_1 para diversas AgNPs reportadas na literatura.

Tabela 20. Comparação entre a atividade catalítica de AgNPs obtidas em diferentes sistemas na redução do Nip. *versus* AgNPs obtidas neste trabalho.

Estabilizante	D_m , nm ^a	k_1 , (s ⁻¹ m ⁻² L) ^b
PEI linear derivatizada ^{c[19]}	34 ± 9	1,66
Dextrana ^[20]	6,1 ± 1,3	1,41
PEI ramificada derivatizada ^[6]	24,5 ± 4,1	0,57
PEI linear derivatizada ^{c[19]}	30 ± 10	0,37
PVP ^{c *}	8,6 ± 2,5	0,27
Microgel de carboximetil quitosana ^[110]	3,45 ± 0,65	0,20
Aminossilicato ^[111]	~3,6	0,19
Quitosana ^[98]	~3	0,15
Microgel de carboximetil quitosana ^[110]	2,81 ± 0,62	0,12
Polieletrólito aniônico ramificado ^[55]	3,0 ± 1,20	0,08

^aDiâmetro das nanopartículas metálicas. ^b Constante de velocidade normalizada para área superficial das nanopartículas de prata por unidade de volume. ^c Experimentos realizados a 15,0 °C.*AgNPs obtidas neste trabalho

A Tabela 20 demonstra que dos 10 sistemas catalíticos de AgNPs mais eficientes já reportados na literatura, 5 pertencem ao nosso grupo de trabalho.^[6; 19; 20] Outro fato a ser destacado, é que a seleção do

catalisador AgNPs-O através da análise fatorial e RSM mostrou-se uma ferramenta importantíssima quando empregada de forma adequada, pois resultou na obtenção de um catalisador com excelente atividade catalítica.

5.4.3 RELAÇÕES LINEARES DE ENERGIA LIVRE

Diante dos valores de constantes de velocidade obtidos a partir da equação de Langmuir-Hinshelwood (Tabela 18) e da equação *quasi*-homogênea (Tabela 19) para os cinco substratos estudados (Nip, Nim, Nib, NiBr e NiCF), os gráficos de Hammett puderam ser obtidos para as diferentes escalas de substituinte σ_p , σ^+ e σ^- . A Figura 34 (a) apresenta o gráfico do $\log(k_{LX})$ em função do σ^- , (b) apresenta o gráfico de $\log(k_{1X})$ em função do σ^- . Os outros gráficos estão apresentados no Anexo G.

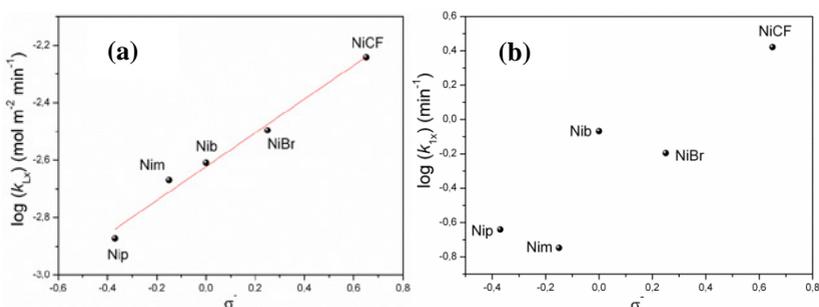


Figura 34. (a) $\log(k_{LX})$ em função da constante do substituinte σ^- relativa a cada grupo substituinte do anel aromático. A linha vermelha representa o ajuste linear da equação de Hammett, onde $R^2 = 0,979$ e o valor de $\rho = 0,588$. (b) $\log(k_{1X})$ em função do σ^- relativo a cada grupo substituinte do anel aromático.

As Figuras 34 (a) e (b), juntamente com o Anexo G, evidenciam que os gráficos de Hammett do $\log(k_{LX})$ (constante de velocidade de Langmuir) em função das constantes de grupo σ^- , σ_p e σ^+ apresentam relações lineares, enquanto que os gráficos de $\log(k_{1X})$ (constante de velocidade *quasi*-homogênea) em função das constantes de grupo σ^- , σ_p e σ^+ não apresentam relações lineares.

Diversos fatores podem desviar a linearidade da equação de Hammett, como, por exemplo, a mudança do mecanismo de acordo com o grupo substituinte presente no anel aromático, mudanças na posição do estado de transição (em alguns casos os substituintes podem favorecer o aparecimento do estado de transição prematuro ou tardio no

mecanismo da reação) e a mudança na etapa determinante da velocidade de reação, ou seja, a etapa determinante muda conforme a natureza do substituinte.^[78]

Diante da linearização da curva do $\log(k_{LX})$ em função das constantes de grupo σ^- , σ_p e σ^+ , fica claro que o desvio da linearidade dos gráficos de Hammett empregando a constante de velocidade *quasi*-homogênea (k_1) não foi causado por mudanças do mecanismo ou do estado de transição e nem pela mudança da etapa determinante da velocidade da reação, mas provavelmente pela simplificação da equação *quasi*-homogênea 30 para 33 aplicada na obtenção dos k_1 .

Através dos gráficos de Hammett do $\log(k_{LX})$ em função das constantes de grupo σ^- , σ_p e σ^+ (Figura 29(a) e Anexo G), foi possível obter o valor da ρ . A Tabela 21 apresenta o valor do ajuste da equação de Hammett, juntamente com o valor de *rho* (ρ) para os gráficos de $\log(k_{LX})$ em função das constantes de grupo σ^- , σ_p e σ^+ .

Tabela 21. Valores do ajuste da equação de Hammett (R^2), juntamente com o valor de *rho* (ρ) para os gráficos de $\log(k_{LX})$ em função das constantes de grupo σ^- , σ_p e σ^+ .

Constante do substituinte	R^2	ρ
σ_p	0,927	0,440
σ^+	0,774	0,185
σ^-	0,979	0,588

Diante da Tabela 24, avaliando o coeficiente de determinação R^2 pode-se observar a melhor correlação linear com a constante do substituinte σ^- . O coeficiente da reação $\rho = 0,588$ indica que substituintes retiradores de elétrons estão favorecendo a reação de redução de NACs, além de uma possível carga negativa ser formada no estado de transição ou uma diminuição de carga positiva durante o decorrer da reação. Estudos mais detalhados deverão ser realizados, para assim fornecer dados suficientes para realização de uma proposta mecanística da reação de redução de NACs catalisadas pelas AgNPs.

Outra LFERs realizada neste trabalho foi entre a constante de adsorção do substrato (K_{subs}) em função do logaritmo do coeficiente de partição ($\log P$) dos substratos Nip, Nim, Nib, NiBr e NiCF (Figura 35). Por definição, o coeficiente de partição de uma determinada espécie

química é a razão entre as concentrações que se estabelecem nas condições de equilíbrio de uma substância química, quando dissolvida em um sistema constituído por uma fase orgânica e outra fase aquosa, e está associado à mudança de energia livre provocada pela substância sobre o equilíbrio termodinâmico do sistema.^[77] Esta relação está expressa pela equação 35:

$$P = \frac{[\text{Orgânica}]}{[\text{Aquosa}]} \quad (35)$$

onde P é o coeficiente de partição do composto analisado; $[\text{Orgânica}]$ a concentração do composto na fase orgânica nas condições de equilíbrio; $[\text{Aquosa}]$ a concentração da substância na fase aquosa nas condições de equilíbrio.

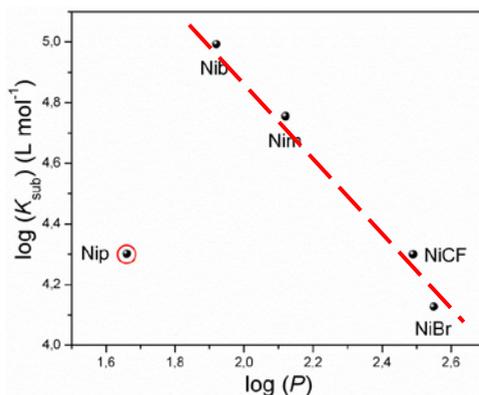


Figura 35. Gráfico da relação linear de energia livre do $\log(K_{\text{sub}})$ em função do $\log(P)$, a linha tracejada vermelha é apenas um guia.

Os valores de $\log(P)$ da Figura 35 foram obtidos através do cálculo utilizando o software Desenvolvimento de Química Avançada (ACD/Labs) V11.02 (© 1994-2012 ACD/Labs). Observando-se a Figura 36, nota-se que o ponto marcado com a circunferência vermelha (substrato Nip) foge da linearidade. Isto ocorre, pois a reação de redução do Nip foi monitorada por meio da intensidade de absorção no UV-Vis do Nip, que apresenta uma banda de absorção bem característica em 317 nm em água, mas que, na presença de NaBH_4 , gera uma nova banda em 400 nm, atribuída à absorção do *p*-nitrofenolato,^[97; 98] como apresentado

na Figura 18. Como, por definição, o coeficiente de partição é a partição de uma espécie neutra não carregada em uma fase lipídica, sendo um processo não dependente do pH,^[112] o valor de $\log(P)$ para o *p*-nitrofenol não é válido, já que no meio reacional, ele se apresenta na forma de uma espécie carregada, o *p*-nitrofenolato.

A PVP, utilizada na estabilização das AgNPs, em solução se enovela formando domínios hidrofóbicos,^[113] que interagem com maior intensidade com os substratos hidrofóbicos do que com os hidrofílicos. Essa tendência é observada no gráfico da Figura 35, onde substratos com menores valores de coeficiente de partição (N_{ib} e N_{im}) apresentam maiores valores de constante de adsorção na superfície da AgNPs-O, ou seja, quanto menor for sua hidrofobicidade, mais facilmente o substrato difunde a camada polimérica passivadora, adsorvendo-se na superfície metálica. No caso dos substratos NiBr e NiCF, devido a maior afinidade aos domínios hidrofóbicos do polímero estabilizante, a difusão até a superfície metálica é dificultada gerando assim menores valores de K_{sub} .

Estes resultados da LFERs do $\log(K_{sub})$ em função do $\log(P)$ tornam-se bastante promissores, pois poder-se-ia modular a atividade catalítica de futuras M-NPs a partir da afinidade dos substratos ao agente passivador das M-NPs, gerando sistemas catalíticos específicos a um determinado substrato.

6 CONCLUSÃO

Neste trabalho foi desenvolvida uma metodologia eficiente de preparação de AgNPs passivadas pela PVP para aplicação na catálise de reações de redução de compostos nitroaromáticos, que seguissem alguns dos preceitos da química verde (utilizando-se água como solvente e condições reacionais brandas, como temperatura e pressão ambiente). As AgNPs obtidas apresentaram excelente catálise frente à reação modelo de redução do Nip. Além disso, as LFERs foram realizadas com os parâmetros de Hammett ($\log(k_{Lx})$ em função de σ^-) e com o coeficiente de partição ($\log(K_{sub})$ em função do $\log(P)$) para os substratos estudados (*p*-nitroanisol, nitrobenzeno, *p*-bromonitrobenzeno e *p*-(trifluorometil)nitrobenzeno).

Para tanto, algumas etapas foram cumpridas:

-A utilização da análise multivariada associada à superfície de resposta mostrou-se uma técnica extremamente eficiente, para determinação das condições ideais de preparo das AgNPs catalíticas. Ficou evidente que a função resposta, utilizada na confecção da RSM, é o fator determinante na obtenção das AgNPs catalíticas, como pode ser observado quando comparou-se a superfície de resposta em função dos parâmetros de formação das AgNPs, a partir da banda SPR, com a RSM em função dos parâmetros cinéticos k_{app} ou v_0 , onde as AgNPs formadas com menor tamanho e menor dispersidade não necessariamente correspondem às mais catalíticas.

- Caracterização completa da PVP-AgNPs utilizando-se as técnicas de UV-Vis, MET, SAXS e DLS.

- A AgNPs-O foi utilizada como catalisador na reação de redução de diferentes NACs, utilizando-se NaBH_4 como agente redutor. Foi efetuado um estudo cinético detalhado baseado no mecanismo de Langmuir-Hinshelwood, fornecendo assim, algumas informações importantes: (i) as moléculas de substrato têm uma afinidade de adsorção no catalisador muito maior do que as moléculas de BH_4^- ; (ii) com o aumento do caráter retirador de elétrons do grupo substituinte dos NACs, maior foi a constante de velocidade de Langmuir; (iii) quanto maior a hidrofobicidade do substrato, menor será o valor da constante de adsorção do substrato na superfície da nanopartícula, para a AgNPs-O; (iv) as constantes de velocidade normalizadas pela área superficial da AgNPs-O por unidade de volume (k_1), para a reação modelo de redução do Nip foi de $0,27 \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ L}$. Esse valor está entre os mais altos reportados na literatura.

CONCLUSÃO

- As relações lineares de energia livre para as constantes de velocidade de Langmuir em função das constantes dos substituintes de Hammett, bem como a LFERs para a constante de adsorção do substrato em função do coeficiente de partição foram estudadas, provendo informações relevantes como: (i) a K_{sub} aumenta linearmente com a diminuição do coeficiente de partição, o que possibilita em experimentos futuros modular a atividade catalítica das AgNPs em função da afinidade do substrato ao agente estabilizante, criando sistemas cada vez mais específicos; (ii) para a k_{Lx} a melhor correlação linear a constante do substituinte σ^- , com um coeficiente da reação $\rho = 0,588$ indicando que substituintes retiradores de elétrons estão favorecendo a reação de redução de NACs, provavelmente pela diminuição de carga positiva durante a formação do estado de transição da reação.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] GOIA, D. V.; MATIJEVIC, E. *Preparation of monodispersed metal particles*. **New Journal of Chemistry**, v. 22, n. 11, p. 1203-1215, 1998.
- [2] TOSHIMA, N. *Metal Nanoparticles for Catalysis*. In: Liz-Marzán, L. M. e Kamat, P. V. (Ed.). **Nanoscale Materials**. USA: Springer, 2007. v.Capítulo 3, p.79-96.
- [3] ASTRUC, D. *Transition-metal nanoparticles in catalysis: from historical background to the state-of-the art*. In: Astruc, D. (Ed.). **Nanoparticles and Catalysis**: Wiley Interscience, 2008, p.1-48.
- [4] VIRKUTYTE, J.; VARMA, R. S. *Green synthesis of metal nanoparticles: Biodegradable polymers and enzymes in stabilization and surface functionalization*. **Chemical Science**, v. 2, n. 5, p. 837, 2011.
- [5] JIA, C.-J.; SCHUTH, F. *Colloidal metal nanoparticles as a component of designed catalyst*. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 13, n. 7, p. 2457-2487, 2011.
- [6] SIGNORI, A. M.; SANTOS, K. D. O.; EISING, R.; ALBUQUERQUE, B. L.; GIACOMELLI, F. C.; DOMINGOS, J. B. *Formation of Catalytic Silver Nanoparticles Supported on Branched Polyethyleneimine Derivatives*. **Langmuir**, v. 26, n., p. 17772 - 17779, 2010.
- [7] BÖNNEMANN, H.; RICHARDS, R. M. *Nanosopic metal particles – synthetic methods and potential applications*. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 10, n., p. 2455 - 2480, 2001.
- [8] DUPONT, J.; SCHOLTEN, J. D. *On the structural and surface properties of transition-metal nanoparticles in ionic liquids*. **Chemical Society Reviews**, v. 39, n., p. 1780-1804, 2010.

- [9] YAN, J.; TAO, H.; ZENG, M.; TAO, J.; ZHANG, S.; YAN, Z.; WANG, W.; WANG, J. *PVP-Capped Silver Nanoparticles as Catalyst for Oxidative Coupling of Thiols to Disulfides*. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 30, n. 9, p. 856-858, 2009.
- [10] SARKAR, A.; MUKHERJEE, T.; KAPOOR, S. *PVP-Stabilized Copper Nanoparticles: A Reusable Catalyst for "Click" Reaction between Terminal Alkynes and Azides in Nonaqueous Solvents*. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 9, p. 3334-3340, 2008.
- [11] NARAYANAN, R.; EL-SAYED, M. A. *Effect of Catalysis on the Stability of Metallic Nanoparticles: Suzuki Reaction Catalyzed by PVP-Palladium Nanoparticles*. **Journal of the American Chemical Society**, v. 125, n. 27, p. 8340-8347, 2003.
- [12] MOHAPATRA, S.; KUMAR, R. K.; MAJI, T. K. *Green synthesis of catalytic and ferromagnetic gold nanoparticles*. **Chemical Physics Letters**, v. 508, n. 1-3, p. 76-79, 2011.
- [13] SCHEEREN, C. W. *Líquidos iônicos aplicados na síntese e estabilização de nanopartículas de Pt (0) e Pd/Pt (0), caracterização e estudos em reações de hidrogenação catalítica*. Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.
- [14] CASTRO, E. G. D. *Nanopartículas de Platina e seus Nanocompósitos com Nanotubos e Outras Formas de Carbono: Preparação, Caracterização e Propriedades*. . Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná Curitiba, 2005. 181 p.
- [15] SANTOS, K. D. O. *Nanopartículas de prata e prata-paládio estabilizadas pela polietilenoimina linear funcionalizada: formação, caracterização e aplicações catalíticas* Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina Florianópolis - SC 2012. 153 p.

- [16] PÂRVULESCU, V. I.; HARDACRE, C. *Catalysis in Ionic Liquids*. **Chemical Reviews**, v. 107, n. 6, p. 2615-2665, 2007.
- [17] ZHANG, G.; ZHOU, H.; HU, J.; LIU, M.; KUANG, Y. *Pd nanoparticles catalyzed ligand-free Heck reaction in ionic liquid microemulsion*. **Green Chemistry**, v. 11, n. 9, p. 1428, 2009.
- [18] CASSOL, C. C.; UMPIERRE, A. P.; MACHADO, G.; WOLKE, S. I.; DUPONT, J. *The Role of Pd Nanoparticles in Ionic Liquid in the Heck Reaction*. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, n. 10, p. 3298-3299, 2005.
- [19] SANTOS, K. D.; ELIAS, W. C.; SIGNORI, A. M.; GIACOMELLI, F. C.; YANG, H.; DOMINGOS, J. B. *Synthesis and Catalytic Properties of Silver Nanoparticle-Linear Polyethylene Imine Colloidal Systems*. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 7, p. 4594-4604, 2012.
- [20] EISING, R.; SIGNORI, A. M.; FORT, S.; DOMINGOS, J. B. *Development of Catalytically Active Silver Colloid Nanoparticles Stabilized by Dextran*. **Langmuir**, v. 27, n. 19, p. 11860-11866, 2011.
- [21] WUNDER, S.; LU, Y.; ALBRECHT, M.; BALLAUFF, M. *Catalytic Activity of Faceted Gold Nanoparticles Studied by a Model Reaction: Evidence for Substrate-Induced Surface Restructuring*. **Acs Catalysis**, v. 1, n. 8, p. 908-916, 2011.
- [22] ZHOU, Q.; QIAN, G.; LI, Y.; ZHAO, G.; CHAO, Y.; ZHENG, J. *Two-dimensional assembly of silver nanoparticles for catalytic reduction of 4-nitroaniline*. **Thin Solid Films**, v. 516, n. 6, p. 953-956, 2008.
- [23] ROUCOUX, A.; SCHULZ, J.; PATIN, H. *Reduced transition metal colloids: A novel family of reusable catalysts?* **Chemical Reviews**, v. 102, n. 10, p. 3757-3778, 2002.
- [24] HONG, H.-K.; GONG, M.-S.; PARK, C.-K. *A Facile Preparation of Silver Nanocolloids by Hydrogen Reduction of a*

- Silver Alkylcarbamate Complex*. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, v. 30, n. 11, p. 2669-2674, 2009.
- [25] SARMA, L. S.; CHEN, C.-H.; KUMAR, S. M. S.; WANG, G.-R.; YEN, S.-C.; LIU, D.-G.; SHEU, H.-S.; YU, K.-L.; TANG, M.-T.; LEE, J.-F.; BOCK, C.; CHEN, K.-H.; HWANG, B.-J. *Formation of Pt–Ru Nanoparticles in Ethylene Glycol Solution: An in Situ X-ray Absorption Spectroscopy Study*. **Langmuir**, v. 23, n. 10, p. 5802-5809, 2007.
- [26] CHEN, Y.; LIEW, K. Y.; LI, J. *Size-controlled synthesis of Ru nanoparticles by ethylene glycol reduction*. **Materials Letters**, v. 62, n. 6-7, p. 1018-1021, 2008.
- [27] OJEA-JIMÉNEZ, I.; ROMERO, F. M.; BASTÚS, N. G.; PUNTES, V. *Small Gold Nanoparticles Synthesized with Sodium Citrate and Heavy Water: Insights into the Reaction Mechanism*. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 4, p. 1800-1804, 2010.
- [28] NAIRN, J. J.; SHAPIRO, P. J.; TWAMLEY, B.; POUNDS, T.; VON WANDRUSZKA, R.; FLETCHER, T. R.; WILLIAMS, M.; WANG, C. M.; NORTON, M. G. *Preparation of ultrafine chalcopyrite nanoparticles via the photochemical decomposition of molecular single-source precursors*. **Nano Letters**, v. 6, n. 6, p. 1218-1223, 2006.
- [29] FUJIMOTO, T.; TERAUCHI, S.; UMEHARA, H.; KOJIMA, I.; HENDERSON, W. *Sonochemical preparation of single-dispersion metal nanoparticles from metal salts*. **Chemistry of Materials**, v. 13, n. 3, p. 1057-1060, 2001.
- [30] MIAO, F.; HUA, W.; HU, L.; HUANG, K. *Magnetic Fe₃O₄ nanoparticles prepared by a facile and green microwave-assisted approach*. **Materials Letters**, v. 65, n. 6, p. 1031-1033, 2011.

- [31] BÖNNEMANN, H.; NAGABHUSHANA, K. S. *Metal Nanocluster: Synthesis and Strategies for their Size Control*. In: Toshima, N., Schmid, G. e Corain, B. (Ed.). **Metal Nanoclusters in Catalysis and Materials Science: The Issue of Size control** Netherlands: Elsevier, 2008, p.21-48.
- [32] LU, X. M.; RYCENGA, M.; SKRABALAK, S. E.; WILEY, B.; XIA, Y. N. *Chemical Synthesis of Novel Plasmonic Nanoparticles*. **Annual Review of Physical Chemistry**, v. 60, n., p. 167-192, 2009.
- [33] XU, G.; CHEN, Y.; TAZAWA, M.; JIN, P. *Surface Plasmon Resonance of Silver Nanoparticles on Vanadium Dioxide*. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 5, p. 2051-2056, 2006.
- [34] BASTYS, V.; PASTORIZA-SANTOS, I.; RODRIGUEZ-GONZALEZ, B.; VAISNORAS, R.; LIZ-MARZAN, L. M. *Formation of silver nanoprisms with surface plasmons at communication wavelengths*. **Advanced Functional Materials**, v. 16, n., p. 766 - 773, 2006.
- [35] SCHUBERT, O. *Optical properties of Plasmonic Nanoparticles* secondary title, 2009.
- [36] DUPONT, J.; SCHOLTEN, J. D. *On the structural and surface properties of transition-metal nanoparticles in ionic liquids*. **Chemical Society Reviews**, v. 39, n. 5, p. 1780, 2010.
- [37] HIERREZUELO, J.; SADEGHPOUR, A.; SZILAGYI, I.; VACCARO, A.; BORKOVEC, M. *Electrostatic Stabilization of Charged Colloidal Particles with Adsorbed Polyelectrolytes of Opposite Charge*. **Langmuir**, v. 26, n. 19, p. 15109-15111, 2010.
- [38] ROUCOUX, A.; SCHULZ, J.; PATIN, H. *Reduced transition metal colloids: a novel family of reusable catalysts?* **Chem Rev**, v. 102, n. 10, p. 3757-3778, 2002.
- [39] AIKEN, J. D.; FINKE, R. G. *A review of modern transition-metal nanoclusters: their synthesis, characterization, and*

- applications in catalysis. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 145, n. 1-2, p. 1, 1999.
- [40] HANG, J.; SHI, L.; FENG, X.; XIAO, L. *Electrostatic and electrosteric stabilization of aqueous suspensions of barite nanoparticles. Powder Technology*, v. 192, n. 2, p. 166-170, 2009.
- [41] KUO, P.-L.; CHEN, C.-C.; JAO, M.-W. *Effects of polymer micelles of alkylated polyethylenimines on generation of gold nanoparticles. The Journal of Physical Chemistry B*, v. 109, n. 19, p. 9445-9450, 2005.
- [42] FISCHER, F.; BAUER, S. *Polyvinylpyrrolidon. Ein Tausendsassa in der Chemie. Chemie in Unserer Zeit*, v. 43, n. 6, p. 376-383, 2009.
- [43] HAAF, F.; SANNER, A.; STRAUB, F. *Polymers of N-Vinylpyrrolidone - Synthesis, Characterization and Uses. Polymer Journal*, v. 17, n. 1, p. 143-152, 1985.
- [44] MALET, F.; KARSENTI, D.; POULIQUEN, P. *Preservative-free ocular hydrating agents in symptomatic contact lens wearers: saline versus PVP solution. Eye Contact Lens*, v. 29, n. 1, p. 38-43, 2003.
- [45] ADACHI, A.; FUKUNAGA, A.; HAYASHI, K.; KUNISADA, M.; HORIKAWA, T. *Anaphylaxis to polyvinylpyrrolidone after vaginal application of povidone-iodine. Contact Dermatitis*, v. 48, n. 3, p. 133-136, 2003.
- [46] THIELE, H.; VON LEVERN, H. S. *Synthetic protective colloids. Journal of Colloid Science*, v. 20, n. 7, p. 679-694, 1965.
- [47] ZHANG, Z.; ZHAO, B.; HU, L. *PVP Protective Mechanism of Ultrafine Silver Powder Synthesized by Chemical Reduction Processes. Journal of Solid State Chemistry*, v. 121, n. 1, p. 105-110, 1996.

- [48] MDLULI, P. S.; SOSIBO, N. M.; MASHAZI, P. N.; NYOKONG, T.; TSHIKHUDO, R. T.; SKEPU, A.; VAN DER LINGEN, E. *Selective adsorption of PVP on the surface of silver nanoparticles: A molecular dynamics study*. **Journal of Molecular Structure**, v. 1004, n. 1–3, p. 131-137, 2011.
- [49] AIKEN, J. D.; FINKE, R. G. *A review of modern transition-metal nanoclusters: their synthesis, characterization, and applications in catalysis*. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 145, n. 1–2, p. 1-44, 1999.
- [50] KÖHLER, J. M.; ABAHMANEA, L.; WAGNER, J.; ALBERT, J.; MAYER, G. *Preparation of Metal Nanoparticles with Varied Composition for Catalytical Applications in Microreactors*. **Chemical Engineering Science**, v. 63, n., p. 5048 – 5055, 2008.
- [51] ROUCOUX, A.; SCHULZ, J.; PATIN, H. *Reduced Transition Metal Colloids: A Novel Family of Reusable Catalysts?* **Chemical Reviews**, v. 102, n. 10, p. 3757, 2002.
- [52] TABOR, C.; NARAYANAN, R.; EL-SAYED, M. A. *Catalysis with Transition Metal Nanoparticles in Colloidal Solution: Heterogeneous or Homogeneous?* In: Rioux, R. (Ed.). **Model Systems in Catalysis**. New York: Springer, 2009, p.395 - 414.
- [53] TABOR, C.; NARAYANAN, R.; EL-SAYED, M. A. *Catalysis with Transition Metal Nanoparticles in Colloidal Solution: Heterogeneous or Homogeneous?* In: Rioux, R. (Ed.). **Model Systems in Catalysis**. Springer, New York, 2009, p.395-414.
- [54] BÖNNEMANN, H.; RICHARDS, R. M. *Nanoscope metal particles – synthetic methods and potential applications*. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 10, n., p. 2455-2480, 2001.
- [55] MEI, Y.; LU, Y.; POLZER, F.; BALLAUFF, M.; DRECHSLER, M. *Catalytic Activity of Palladium Nanoparticles Encapsulated in Spherical Polyelectrolyte Brushes and Core-Shell Microgels*. **Chemistry of Materials**, v. 19, n. 5, p. 1062, 2007.

- [56] MEI, Y.; SHARMA, G.; LU, Y.; BALLAUFF, M.; DRECHSLER, M.; IRRGANG, T.; KEMPE, R. *High Catalytic Activity of Platinum Nanoparticles Immobilized on Spherical Polyelectrolyte Brushes*. **Langmuir**, v. 21, n. 26, p. 12229, 2005.
- [57] PRADHAN, N.; PAL, A.; PAL, T. *Silver Nanoparticle Catalyzed Reduction of Aromatic Nitro Compounds*. **Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 196, n. 2-3, p. 247, 2002.
- [58] PANIGRAHI, S.; BASU, S.; PRAHARAJ, S.; PANDE, S.; JANA, S.; PAL, A.; GHOSH, S. K.; PAL, T. *Synthesis and size-selective catalysis by supported gold nanoparticles: Study on heterogeneous and homogeneous catalytic process*. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 12, p. 4596-4605, 2007.
- [59] SCHRINNER, M.; BALLAUFF, M.; TALMON, Y.; KAUFFMANN, Y.; THUN, J.; MÖLLER, M.; BREU, J. *Single Nanocrystals of Platinum Prepared by Partial Dissolution of Au-Pt Nanoalloys*. **Science**, v. 323, n. 5914, p. 617-620, 2009.
- [60] MEI, Y.; SHARMA, G.; LU, Y.; BALLAUFF, M.; DRECHSLER, M.; IRRGANG, T.; KEMPE, R. *High Catalytic Activity of Platinum Nanoparticles Immobilized on Spherical Polyelectrolyte Brushes*. **Langmuir**, v. 21, n. 26, p. 12229-12234, 2005.
- [61] WUNDER, S.; POLZER, F.; LU, Y.; MEI, Y.; BALLAUFF, M. *Kinetic Analysis of Catalytic Reduction of 4-Nitrophenol by Metallic Nanoparticles Immobilized in Spherical Polyelectrolyte Brushes*. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 19, p. 8814-8820, 2010.
- [62] ROTHENBERG, G. *Catalysis - Concepts and Green Applications* WILEY-VCH Verlag, 2008. 279 p.

- [63] AGRAWAL, A.; TRATNYEK, P. G. *Reduction of Nitro Aromatic Compounds by Zero-Valent Iron Metal*. **Environmental Science & Technology**, v. 30, n. 1, p. 153-160, 1996.
- [64] ZUMAN, P.; SHAH, B. *Addition, Reduction, and Oxidation Reactions of Nitrosobenzene*. **Chemical Reviews**, v. 94, n. 6, p. 1621-1641, 1994.
- [65] SWATHI, T.; BUVANESWARI, G. *Application of NiCo₂O₄ as a catalyst in the conversion of p-nitrophenol to p-aminophenol*. **Materials Letters**, v. 62, n. 23, p. 3900-3902, 2008.
- [66] PRADHAN, N.; PAL, A.; PAL, T. *Silver nanoparticle catalyzed reduction of aromatic nitro compounds*. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 196, n. 2-3, p. 247-257, 2002.
- [67] LARSON, R. A.; MILLER, P. L.; CROWLEY, T. O. *Borohydride photoreduction of nitroaromatic compounds related to military ordnance constituents*. **Environmental Science & Technology**, v. 30, n. 4, p. 1192-1197, 1996.
- [68] ESUMI, K.; ISONO, R.; YOSHIMURA, T. *Preparation of PAMAM- and PPI-Metal (Silver, Platinum, and Palladium) Nanocomposites and Their Catalytic Activities for Reduction of 4-Nitrophenol*. **Langmuir**, v. 20, n. 1, p. 237, 2004.
- [69] ZHANG, H.; LI, X.; CHEN, G. *Ionic liquid-facilitated synthesis and catalytic activity of highly dispersed Ag nanoclusters supported on TiO₂*. **Journal of Materials Chemistry**, v. 19, n. 43, p. 8223, 2009.
- [70] ZENG, J.; ZHANG, Q.; CHEN, J.; XIA, Y. *A Comparison Study of the Catalytic Properties of Au-Based Nanocages, Nanoboxes, and Nanoparticles*. **Nano Letters**, v. 10, n. 1, p. 30, 2010.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [71] SAHA, S.; PAL, A.; KUNDU, S.; BASU, S.; PAL, T. *Photochemical Green Synthesis of Calcium-Alginate-Stabilized Ag and Au Nanoparticles and Their Catalytic Application to 4-Nitrophenol Reduction*. **Langmuir**, v. 26, n. 4, p. 2885, 2010.
- [72] KHALAVKA, Y.; BECKER, J.; SONNICHSEN, C. *Synthesis of Rod-Shaped Gold Nanorattles with Improved Plasmon Sensitivity and Catalytic Activity*. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, n. 5, p. 1871, 2009.
- [73] WUNDER, S.; POLZER, F.; LU, Y.; MEI, Y.; BALLAUFF, M. *Kinetic Analysis of Catalytic Reduction of 4-Nitrophenol by Metallic Nanoparticles Immobilized in Spherical Polyelectrolyte Brushes*. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 19, p. 8814, 2010.
- [74] WARSHEL, A.; SCHWEINS, T.; FOTHERGILL, M. *Linear Free Energy Relationships in Enzymes. Theoretical Analysis of the Reaction of Tyrosyl-tRNA Synthetase*. **Journal of the American Chemical Society**, v. 116, n. 19, p. 8437-8442, 1994.
- [75] WILLIAMS, A. *The Equations*. In: (Ed.). **Free Energy Relationships in Organic and Bioorganic Chemistry**. UK: The Royal Society of Chemistry, 2003, p.17-54.
- [76] HAMMETT, L. P. *Physical organic chemistry: reaction rates, equilibria, and mechanisms*: McGraw-Hill Book Company, inc., 1940
- [77] TAVARES, L. C. *QSAR: a abordagem de Hansch*. **Química Nova**, v. 27, n. 4, p. 631-639, 2004.
- [78] ANSLYN, E. V.; DOUGHERTY, D. A. *Experiments Related to Thermodynamics and Kinetics*. In: (Ed.). **Modern Physical Organic Chemistry**. USA: University Science Books, 2004. v.Capítulo 8, p.445-451.
- [79] FERREIRA, M. M. C.; ANTUNES, A. M.; MELGO, M. S.; VOLPE, P. L. O. *Quimiometria I: calibração multivariada, um tutorial*. **Química Nova**, v. 22, n. 5, p. 724-731, 1999.

- [80] DUTRA, R. L. *Desenvolvimento de metodologias analíticas para determinação de zinco (II) em plasma, eritrócitos e urina de 24 horas por espectrometria de absorção atômica em chama e posterior correlação com atividade física e dislipidemia usando análise quimiométrica*. Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.
- [81] MARTENDAL, E. *Aplicação de Planejamento Fatorial Fracionário e Box-Behnken para Otimização de Extração com Microgota para Determinação de Tricloroanisol e Tribromoanisol de Amostras de Vinho por Cromatografia a Gás*. Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.
- [82] BRUNS, R. E. B.; SCARMINIO, I. S.; BARROS NETO, B. D. *Planejamento e Otimização de Experimentos*. Campinas - SP: Editora da UNICAMP, 1995
- [83] LUNDSTEDT, T.; SEIFERT, E.; ABRAMO, L.; THELIN, B.; NYSTRÖM, Å.; PETTERSEN, J.; BERGMAN, R. *Experimental design and optimization*. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 42, n. 1-2, p. 3-40, 1998.
- [84] UNTERLEIDER, C. E. A. *Otimização Multivariada de um Processo Químico através do uso de Projeto de Experimentos*. Departamento de Engenharia de Produção Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.
- [85] NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. B. *Como fazer experimentos, Pesquisa e desenvolvimento na Ciência e na indústria*. Campinas - SP: Editora da UNICAMP, 2001
- [86] GRUM, J.; SLABE, J. M. *The use of factorial design and response surface methodology for fast determination of optimal heat treatment conditions of different Ni-Co-Mo surfaced layers*. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 155-156, n. 0, p. 2026-2032, 2004.
- [87] CALADO, V.; MONTGOMERY. *Planejamento de Experimentos usando o Statistica*. Rio de Janeiro: e-papers, 2003

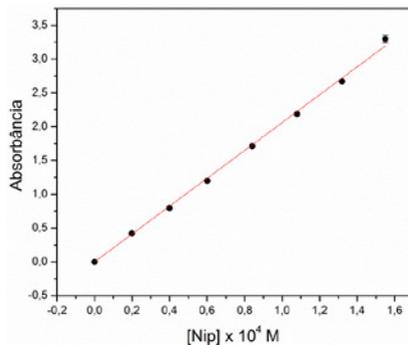
- [88] CAVALCANTI, L. P.; TORRIANI, I. L.; PLIVELIC, T. S.; OLIVEIRA, C. L. P.; KELLERMANN, G.; NEUENSCHWANDER, R. *Two new sealed sample cells for small angle x-ray scattering from macromolecules in solution and complex fluids using synchrotron radiation*. **Review of Scientific Instruments**, v. 75, n. 11, p. 4541-4546, 2004.
- [89] LEE, J.-W.; RODRIGUES, R. C. L. B.; JEFFRIES, T. W. *Simultaneous saccharification and ethanol fermentation of oxalic acid pretreated corncob assessed with response surface methodology*. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 24, p. 6307, 2009.
- [90] WILCOXON, J. P.; ABRAMS, B. L. *Synthesis, structure and properties of metal nanoclusters*. **Chemical Society Reviews**, v. 35, n., p. 1162-1194, 2006.
- [91] LINK, S.; EL-SAYED, M. A. *Size and Temperature Dependence of the Plasmon Absorption of Colloidal Gold Nanoparticles*. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, n., p. 4212 - 4217, 1999.
- [92] CHANG, Y.-C.; CHEN, D.-H. *Catalytic reduction of 4-nitrophenol by magnetically recoverable Au nanocatalyst*. **Journal of Hazardous Materials**, v. 165, n. 1-3, p. 664, 2009.
- [93] HARISH, S.; MATHIYARASU, J.; PHANI, K.; YEGNARAMAN, V. *Synthesis of Conducting Polymer Supported Pd Nanoparticles in Aqueous Medium and Catalytic Activity Towards 4-Nitrophenol Reduction*. **Catalysis Letters**, v. 128, n. 1, p. 197, 2009.
- [94] BEAIRD, A. M.; DAVIS, T. A.; MATTHEWS, M. A. *Deliquescence in the Hydrolysis of Sodium Borohydride by Water Vapor*. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 49, n. 20, p. 9596-9599, 2010.

- [95] DELAY, M.; DOLT, T.; WOELLHAF, A.; SEMBRITZKI, R.; FRIMMEL, F. H. *Interactions and stability of silver nanoparticles in the aqueous phase: Influence of natural organic matter (NOM) and ionic strength.* **Journal of Chromatography A**, v. 1218, n. 27, p. 4206-4212, 2011.
- [96] BADAWY, A. M. E.; LUXTON, T. P.; SILVA, R. G.; SCHECKEL, K. G.; SUIDAN, M. T.; TOLAYMAT, T. M. *Impact of Environmental Conditions (pH, Ionic Strength, and Electrolyte Type) on the Surface Charge and Aggregation of Silver Nanoparticles Suspensions.* **Environmental Science & Technology**, v. 44, n. 4, p. 1260-1266, 2010.
- [97] GHOSH, S. K.; MANDAL, M.; KUNDU, S.; NATH, S.; PAL, T. *Bimetallic Pt-Ni nanoparticles can catalyze reduction of aromatic nitro compounds by sodium borohydride in aqueous solution.* **Applied Catalysis A: General**, v. 268, n. 1-2, p. 61, 2004.
- [98] MURUGADOSS, A.; CHATTOPADHYAY, A. *A 'green' chitosan-silver nanoparticle composite as a heterogeneous as well as micro-heterogeneous catalyst.* **Nanotechnology**, v. 19, n. 1, p. 015603, 2008.
- [99] WILCOXON, J. P.; ABRAMS, B. L. *Synthesis, structure and properties of metal nanoclusters.* **Chemical Society Review**, v. 35, n., p. 1162-1194, 2006.
- [100] CHU, B. *Dynamic Light Scattering.* In: Borsali, R. e Pecora, R. (Ed.). **Soft Matter Characterization:** Springer Science+Business Media, LLC, 2008, p.1-38.
- [101] NARAYANAN, T. *Synchrotron Small-Angle X-Ray Scattering.* In: Borsali, R. e Pecora, R. (Ed.). **Soft Matter Characterization:** Springer Science+Business Media, LLC, 2008, p.899-948.
- [102] SHINDO, H.; NISHIHARA, C. *Detection of nitrosobenzene as an intermediate in the electrochemical reduction of nitrobenzene on Ag in a flow reactor.* **Journal of**

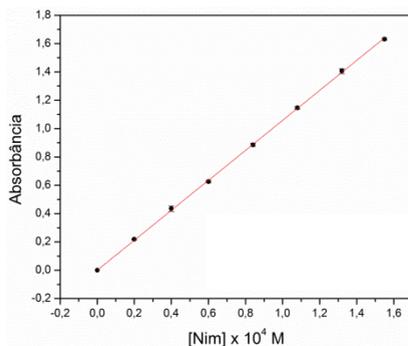
Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, v. 263, n. 2, p. 415-420, 1989.

- [103] MARTIGNY, P.; SIMONET, J.; MOUSSET, G. *On the existence of the intermediate nitroso during the mixed electrochemical reduction of nitro compounds and organic halides.* **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 148, n. 1, p. 51-60, 1983.
- [104] ASTRUC, D.; LU, F.; ARANZAES, J. R. *Nanoparticles as Recyclable Catalysts: The Frontier between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis.* **Angewandte Chemie**, v. 44, n. 48, p. 7852-7872, 2005.
- [105] PANIGRAHI, S.; BASU, S.; PRAHARAJ, S.; PANDE, S.; JANA, S.; PAL, A.; GHOSH, S. K.; PAL, T. *Synthesis and Size-Selective Catalysis by Supported Gold Nanoparticles: Study on Heterogeneous and Homogeneous Catalytic Process.* **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 12, p. 4596-4605, 2007.
- [106] HAYAKAWA, K.; YOSHIMURA, T.; ESUMI, K. *Preparation of Gold⁰ Dendrimer Nanocomposites by Laser Irradiation and Their Catalytic Reduction of 4-Nitrophenol.* **Langmuir**, v. 19, n. 13, p. 5517, 2003.
- [107] FINKE, R. G. *Transition-Metal Nanoclusters: Solution-Phase Synthesis, Their Characterization and Mechanism of Formation, of Polyoxoanion and Tetrabutylammonium Stabilized Nanoclusters.* In: Feldheim, D. L. e Foss Jr., C. A. (Ed.). **Metal Nanoparticles: Synthesis, Characterization and Applications.** USA: Marcel Dekker, 2002, p.17-54.
- [108] LU, Y.; MEI, Y.; SCHRINNER, M.; BALLAUFF, M.; MOLLER, M. W.; BREU, J. *In Situ Formation of Ag Nanoparticles in Spherical Polyacrylic Acid Brushes by UV Irradiation.* **Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 21, p. 7676-7681, 2007.

- [109] CHEN, X.; ZHAO, D.; AN, Y.; ZHANG, Y.; CHENG, J.; WANG, B.; SHI, L. *Formation and catalytic activity of spherical composites with surfaces coated with gold nanoparticles*. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 322, n., p. 414-420, 2008.
- [110] ZHANG, J.-T.; WEI, G.; KELLER, T. F.; GALLAGHER, H.; STÖTZEL, C.; MÜLLER, F. A.; GOTTSCHALDT, M.; SCHUBERT, U. S.; JANDT, K. D. *Responsive Hybrid Polymeric/Metallic Nanoparticles for Catalytic Applications*. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 295, n. 11, p. 1049-1057, 2010.
- [111] HARISH, S.; SABARINATHAN, R.; JOSEPH, J.; PHANI, K. L. N. *Role of pH in the synthesis of 3-aminopropyl trimethoxysilane stabilized colloidal gold/silver and their alloy sols and their application to catalysis*. **Materials Chemistry and Physics**, v. 127, n. 1-2, p. 203-207, 2011.
- [112] KU, M. S. *Preformulation Consideration And Assessment for Oral CR Formulation*. In: Wen, H. e Park, K. (Ed.). **Oral Controlled Release Formulation Design and Drug Delivery: Theory to Practice**. USA: John Wiley & Sons, 2010, p.47-70.
- [113] KIM, J. S. *Reduction of Silver Nitrate in Ethanol by Poly(N-vinylpyrrolidone)*. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 13, n. 4, p. 566-570, 2007.

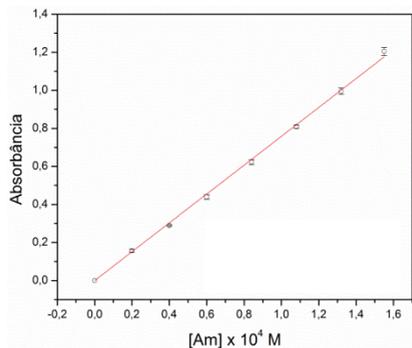
ANEXO A – CONSTANTES DE ABSORTIVIDADE MOLAR (ϵ)***p*-nitrofenol**

Anexo A1. Obtenção do valor de ϵ da banda em 400 nm do Nip na concentração de NaBH_4 de 200 mmol L^{-1} . O valor final ($20611 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) foi obtido em água, a $15 \text{ }^\circ\text{C}$ ($R^2 = 0,999$).

***p*-nitroanisol e *p*-anisidina**

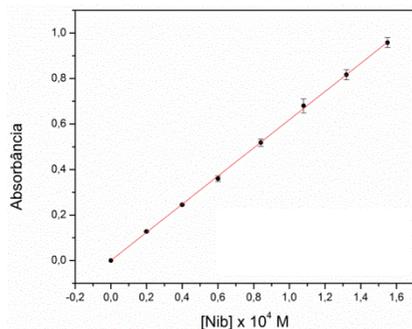
Anexo A2. Obtenção do valor de ϵ em 318 nm do Nim na concentração de NaBH_4 de 200 mmol L^{-1} . O valor final ($10582 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) foi obtido em água, a $15 \text{ }^\circ\text{C}$ ($R^2 = 0,999$).

ANEXO A

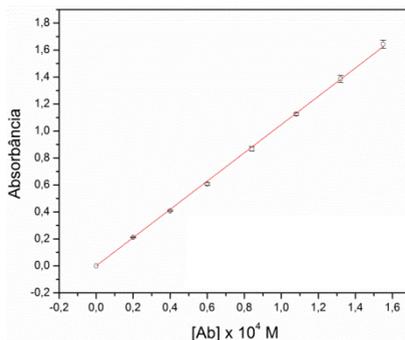


Anexo A3. Obtenção do valor de ϵ em 244 nm do Am na concentração de NaBH_4 de 200 mmol L^{-1} . O valor final ($7584 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) foi obtido em água, a 15°C ($R^2 = 0,999$).

nitrobenzeno e anilina

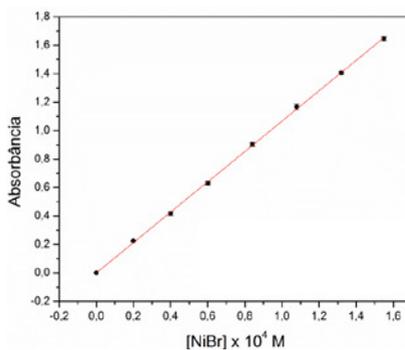


Anexo A4. Obtenção do valor de ϵ em 250 nm do Nib na concentração de NaBH_4 de 200 mmol L^{-1} . O valor final ($6191 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) foi obtido em água, a 15°C ($R^2 = 0,999$).

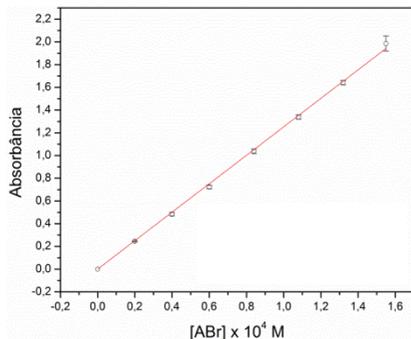


Anexo A5. Obtenção do valor de ϵ em 240 nm do Ab na concentração de NaBH_4 de 200 mmol L^{-1} . O valor final ($10479 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) foi obtido em água, a 15°C ($R^2 = 0,999$).

p-bromonitrobenzeno e *p*-bromoanilina

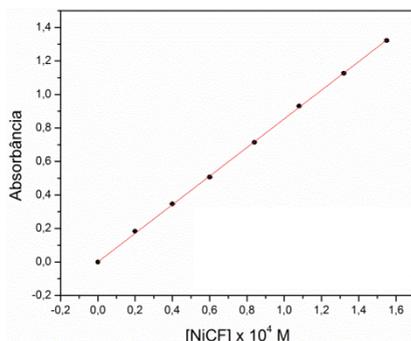


Anexo A6. Obtenção do valor de ϵ em 275 nm do NiBr na concentração de NaBH_4 de 200 mmol L^{-1} . O valor final ($10671 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) foi obtido em água, a 15°C ($R^2 = 0,999$).

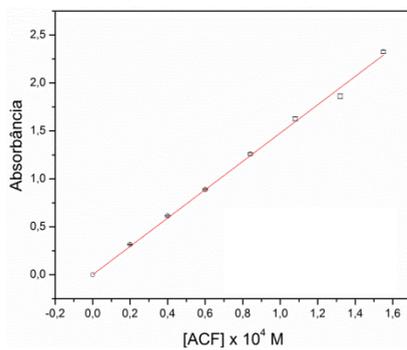


Anexo A7. Obtenção do valor de ϵ em 246nm do ABr na concentração de NaBH_4 de 200 mmol L^{-1} . O valor final ($12529 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) foi obtido em água, a 15°C ($R^2 = 0,999$).

p-(trifluorometil)nitrobenzeno e *p*-(trifluorometil)anilina



Anexo A8. Obtenção do valor de ϵ em 260 nm do NiCF na concentração de NaBH_4 de 200 mmol L^{-1} . O valor final ($8545 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) foi obtido em água, a 15°C ($R^2 = 0,999$).



Anexo A9. Obtenção do valor de ϵ em 243 nm do ACF na concentração de NaBH_4 de 200 mmol L^{-1} . O valor final ($14775 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) foi obtido em água, a $15 \text{ }^\circ\text{C}$ ($R^2 = 0,997$).

ANEXO B – Dados ANOVA e Superfícies de Resposta

Anexo B1. Resultado da análise de variância (ANOVA) do experimento de análise multivariada para a formação das AgNPs. SS: Soma dos quadrados (*Sum of Squares*); df: graus de liberdade (*degree of freedom*); MS: erro quadrático (*Mean Square*); F: F-Statistics e p: valor-p.

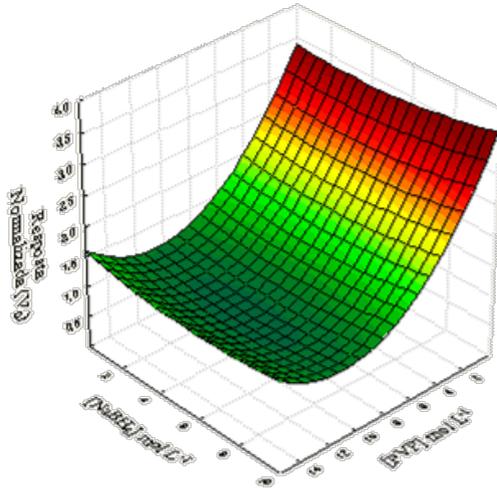
ANOVA; Var.:Resposta; R-sqr=0,80445; Adj:0,6415; 2 factors, 1 Blocks, 12 Runs; MS Pure Error=1,630967 DV: Resposta

	SS	df	MS	F	p
(1)[PVP] mM(L)	7,611	1	7,611	4,6668	0,1195
[PVP] mM(Q)	72,943	1	72,943	44,7238	0,0068
(2)[NaBH ₄] mM(L)	151,813	1	151,813	93,0821	0,0023
[NaBH ₄] mM(Q)	123,301	1	123,303	75,601	0,0032
1L by 2L	46,474	1	46,474	28,4948	0,0128
Lack of Fit	81,520	3	27,173	16,6606	0,0224
Pure Error	4,892	3	1,631		
Total SS	441,907	11			

Anexo B2. Resultado da análise de variância (ANOVA) do experimento de análise multivariada da cinética de redução do *p*-nitrofenol pelas AgNPs, utilizando o parâmetro cinético k_{app} . SS: Soma dos quadrados (*Sum of Squares*); df: graus de liberdade (*degree of freedom*); MS: erro quadrático (*Mean Square*); F: F-Statistics e p: valor-p.

ANOVA; Var.:Resposta k_{app} ; R-sqr=0,9619; Adj:0,93015; 2 factors, 1 Blocks, 12 Runs; MS Pure Error=0,0813998 DV: Resposta k_{app}

	SS	df	MS	F	p
(1)[PVP] mM(L)	6,141	1	6,141	75,449	0,0032
[PVP] mM(Q)	2,658	1	2,658	32,664	0,0106
(2)[NaBH ₄] mM(L)	0,084	1	0,084	1,038	0,3832
[NaBH ₄] mM(Q)	0,276	1	0,276	3,402	0,1623
1L by 2L	0,106	1	0,106	1,303	0,3363
Lack of Fit	0,112	3	0,037	0,460	0,7295
Pure Error	0,244	3	0,081		
Total SS	9,361	11			



Anexo B3. Superfície de Resposta em função cinética de redução do *p*-nitrofenol pelas AgNPs, utilizando o parâmetro cinético v_0 , com dois fatores (PVP e NaBH_4) ($R^2 = 0,915$).

Anexo B4. Resultado da análise de variância (ANOVA) do experimento de análise multivariada da cinética de redução do *p*-nitrofenol pelas AgNPs, utilizando o parâmetro cinético v_0 . SS: Soma dos quadrados (*Sum of Squares*); df: graus de liberdade (*degree of freedom*); MS: erro quadrático (*Mean Square*); F: F-Statistics e p: valor-p.

ANOVA; Var.:Resposta v_0 ; R-sqr=0,91533; Adj:0,84477; 2 factors, 1 Blocks, 12 Runs; MS Pure Error=0,034825 DV: Resposta V_0

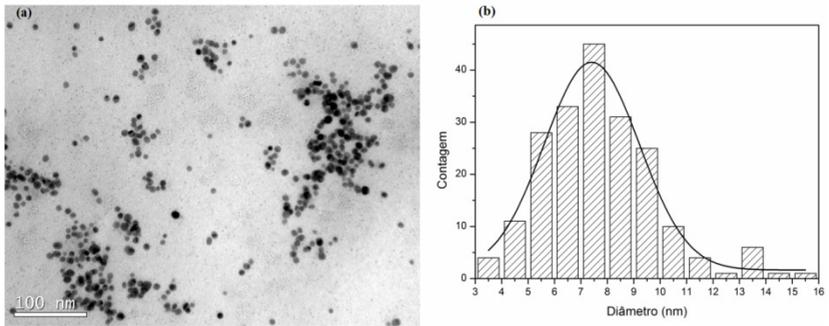
	SS	df	MS	F	p
(1)[PVP] mM(L)	2,903	1	2,903	83,387	0,0027
[PVP] mM(Q)	2,027	1	2,027	58,222	0,0046
(2)[NaBH_4] mM(L)	0,005	1	0,005	0,149	0,7249
[NaBH_4] mM(Q)	0,035	1	0,035	1,014	0,3879
1L by 2L	0,002	1	0,002	0,059	0,8233
Lack of Fit	0,361	3	0,120	3,463	0,1675
Pure Error	0,104	3	0,034		
Total SS	5,503	11			

Anexo B5. Equação analítica para um nível de confiança de 95%, para a otimização multivariada da resposta cinética proveniente da v_0 , demonstra que apenas o coeficiente da [PVP] é estatisticamente significante.

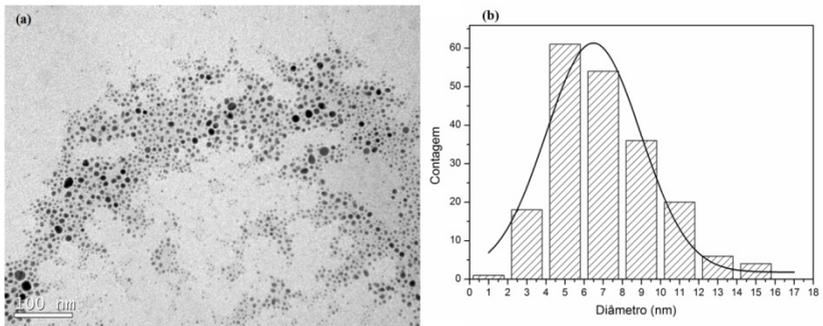
$$\Omega = 1,14 (\pm 0,08) - 0,98(\pm 0,12)x_1 + 0,62(\pm 0,08)x_1^2$$

ANEXO C – CARACTERIZAÇÃO DAS AgNPs

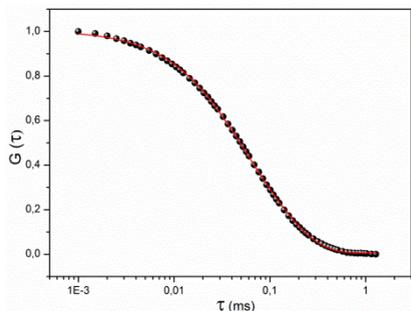
CARACTERIZAÇÃO DAS AgNPs POR MET, DLS E SAX



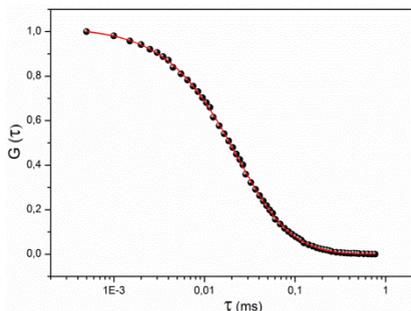
Anexo C1. Micrografia de MET (a) e histograma (b) AgNPs-R ($[AgNO_3] = 0,12 \text{ mmol L}^{-1}$, $[PVP] = 11,52 \text{ mmol L}^{-1}$ e $[NaBH_4] = 2,5 \text{ mmol L}^{-1}$).



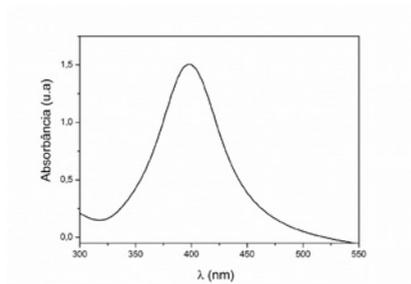
Anexo C2. Micrografia de MET (a) e histograma (b) para AgNPs-R2 ($[AgNO_3] = 0,12 \text{ mmol L}^{-1}$, $[PVP] = 8,64 \text{ mmol L}^{-1}$ e $[NaBH_4] = 6 \text{ mmol L}^{-1}$).



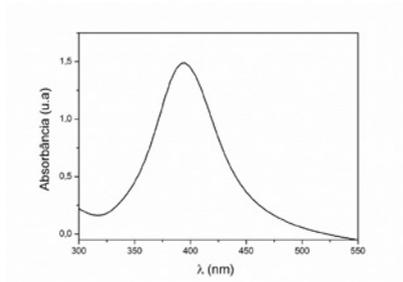
Anexo C3. Curva de correlação para o espalhamento de luz da AgNPs-R ($R^2 = 0,999$).



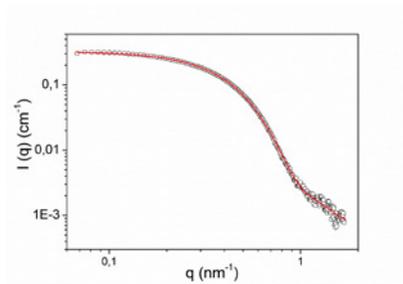
Anexo C4. Curva de correlação para o espalhamento de luz da AgNPs-R2 ($R^2 = 0,999$).



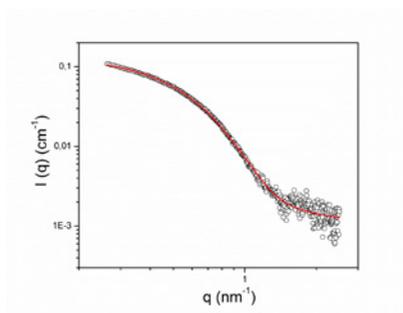
Anexo C5. Espectros de UV-Vis para AgNPs-O ($[AgNO_3] = 0,12 \text{ mmol L}^{-1}$, $[PVP] = 11,52 \text{ mmol L}^{-1}$ e $[NaBH_4] = 2,5 \text{ mmol L}^{-1}$).



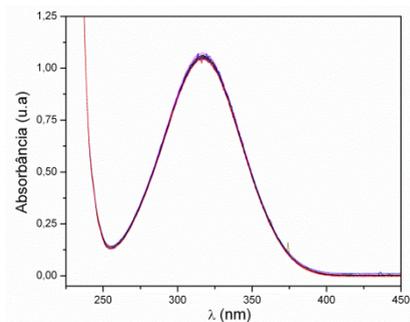
Anexo C6. Espectros de UV-Vis para AgNPs-O ($[\text{AgNO}_3] = 0,12 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{PVP}] = 8,64 \text{ mmol L}^{-1}$ e $[\text{NaBH}_4] = 6 \text{ mmol L}^{-1}$).



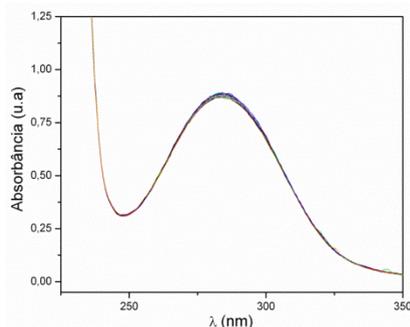
Anexo C7. Dados de SAXS (círculos) e ajuste correspondente (traço) para AgNPs-R.



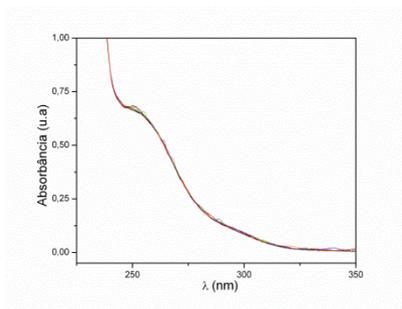
Anexo C8. Dados de SAXS (círculos) e ajuste correspondente (traço) para AgNPs-R2.

ANEXO D – REAÇÃO DE REDUÇÃO DOS SUBSTRATOS NA AUSÊNCIA DE CATALISADOR

Anexo D1. Redução do substrato Nim na ausência da AgNPs-O, acompanhada por 120 minutos nas seguintes concentrações de reagentes: $[\text{Nim}] = 0,088 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{AgNPs-O}] = 0,005 \text{ mmol L}^{-1}$ e $[\text{NaBH}_4] = 88 \text{ mmol L}^{-1}$, a $15 \text{ }^\circ\text{C}$.



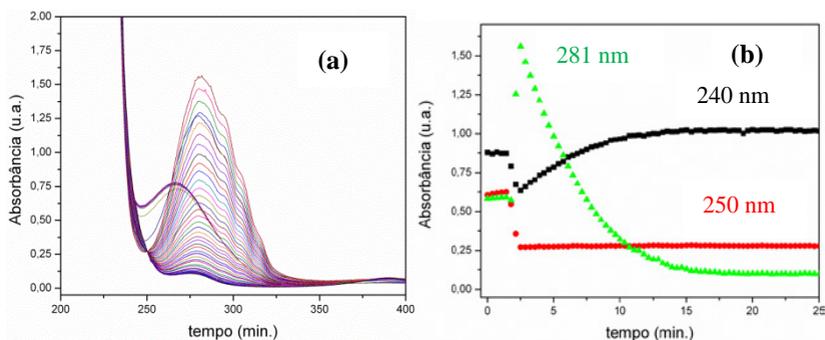
Anexo D2. Redução do substrato NiBr na ausência da AgNPs-O, acompanhadas por 120 minutos nas seguintes concentrações de reagentes: $[\text{NiBr}] = 0,088 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{AgNPs-O}] = 0,005 \text{ mmol L}^{-1}$ e $[\text{NaBH}_4] = 88 \text{ mmol L}^{-1}$, a $15 \text{ }^\circ\text{C}$.



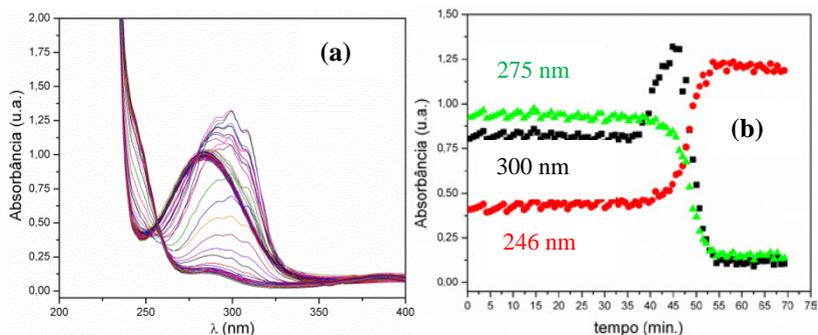
Anexo D3. Redução do substrato NiCF na ausência da AgNPs-O, acompanhadas por 120 minutos nas seguintes concentrações de reagentes: $[\text{NiCF}] = 0,088 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{AgNPs-O}] = 0,005 \text{ mmol L}^{-1}$ e $[\text{NaBH}_4] = 88 \text{ mmol L}^{-1}$, a $15 \text{ }^\circ\text{C}$.

ANEXO E – REDUCAO DE COMPOSTOS NITROAROMÁTICOS

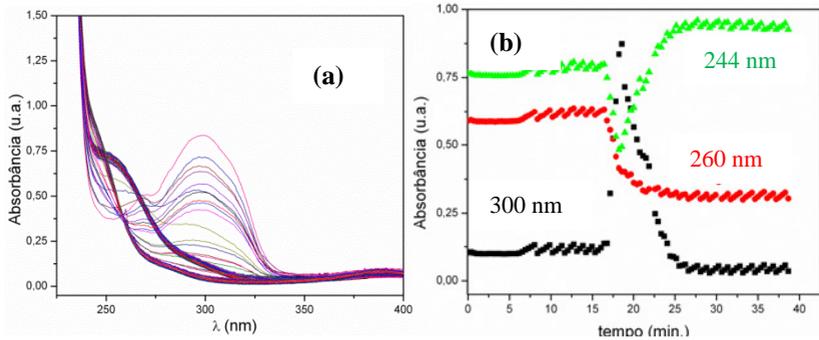
PERFIS CINÉTICOS POR CONCENTRAÇÃO



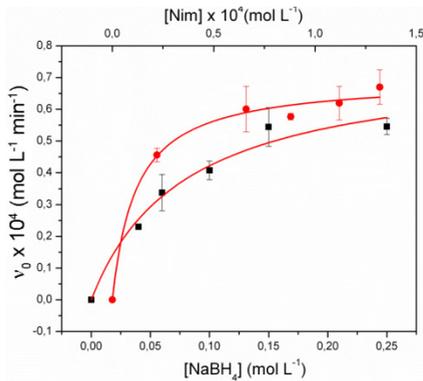
Anexo E1. (a)Variação espectral de UV-Vis para a reação de redução de Nib na presença de AgNPs. Em (b), as circunferências vermelhas representam o decaimento da banda do Nib (250 nm), os triângulos verdes o aparecimento do intermediário e sua redução ao produto Ab (281 nm) e os quadrados pretos a formação do produto Ab (240 nm). $[\text{Nib}] = 0,088 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{AgNPs}] = 0,005 \text{ mmol L}^{-1}$ e $[\text{NaBH}_4] = 88 \text{ mmol L}^{-1}$, a 15°C .



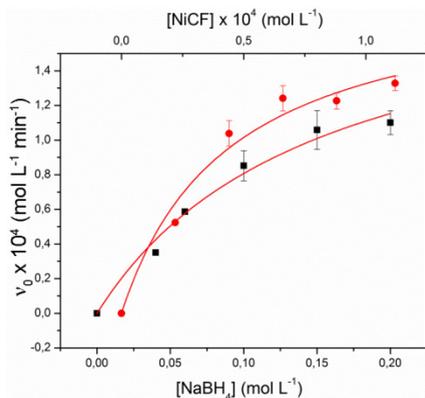
Anexo E2. (a)Variação espectral de UV-Vis para a reação de redução de NiBr na presença de AgNPs. Em (b), os triângulos verdes representam o decaimento da banda do NiBr (275 nm), os quadrados pretos o aparecimento do intermediário e sua redução ao produto ABR (300 nm) e as circunferências vermelhas a formação do produto ABr (246 nm). $[\text{NiBr}] = 0,088 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{AgNPs}] = 0,005 \text{ mmol L}^{-1}$ e $[\text{NaBH}_4] = 88 \text{ mmol L}^{-1}$, a 15°C .



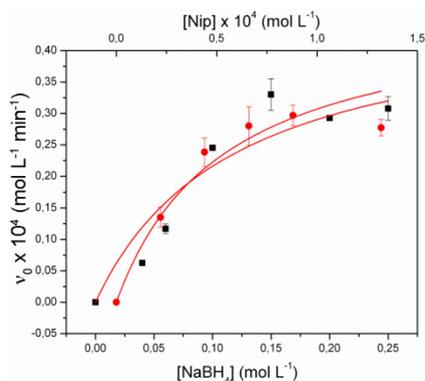
Anexo E3. (a) Variação espectral de UV-Vis para a reação de redução de NiCF na presença de AgNPs. Em (b), as circunferências vermelhas representam o decaimento da banda do NiCF (260 nm), os quadrados pretos o aparecimento do intermediário e sua redução ao produto ACF (300 nm) e os triângulos verdes a formação do produto ACF (244 nm). $[\text{NiCF}] = 0,088 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{AgNPs}] = 0,005 \text{ mmol L}^{-1}$ e $[\text{NaBH}_4] = 88 \text{ mmol L}^{-1}$, a 15°C .



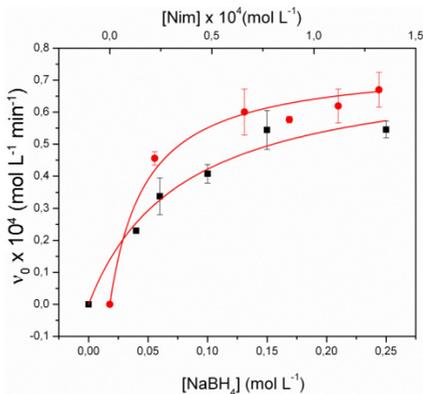
Anexo E4. Velocidade inicial (v_0) em função da $[\text{NaBH}_4]$ (quadrados pretos) com $[\text{Nim}] = 0,088 \text{ mmol L}^{-1}$ ($R^2 = 0,968$, banda acompanhada 318 nm) e velocidade inicial (v_0) em função da $[\text{Nim}]$ (círculos vermelhos) com $[\text{NaBH}_4] = 200 \text{ mmol L}^{-1}$ ($R^2 = 0,986$, banda acompanhada 318 nm), para o ajuste não linear da equação 23, sendo que a área superficial da AgNPs-O nos dois experimentos é $0,0352 \text{ m}^2 \text{ L}^{-1}$.



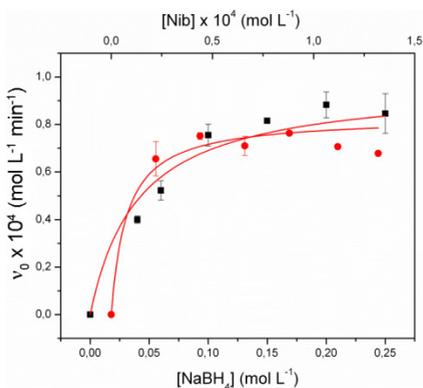
Anexo E5. Velocidade inicial (v_0) em função da $[\text{NaBH}_4]$ (quadrados pretos) com $[\text{NiCF}] = 0,088 \text{ mmol L}^{-1}$ ($R^2 = 0,960$, banda acompanhada 260 nm) e velocidade inicial (v_0) em função da $[\text{NiCF}]$ (círculos vermelhos) com $[\text{NaBH}_4] = 200 \text{ mmol L}^{-1}$ ($R^2 = 0,975$, banda acompanhada 260 nm), para o ajuste não linear da equação 23, sendo que a área superficial da AgNPs-O nos dois experimentos é $0,0352 \text{ m}^2 \text{ L}^{-1}$.



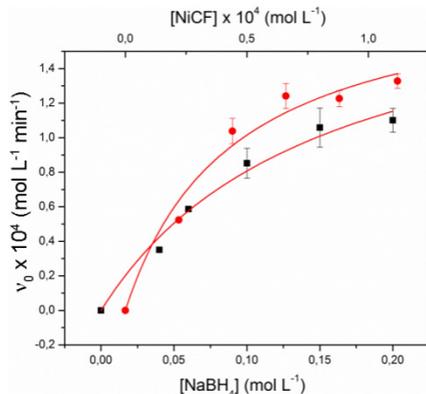
Anexo E6. Velocidade inicial (v_0) em função da $[\text{NaBH}_4]$ (quadrados pretos) com $[\text{Nip}] = 0,088 \text{ mmol L}^{-1}$ ($R^2 = 0,909$, banda acompanhada 400 nm) e velocidade inicial (v_0) em função da $[\text{Nip}]$ (círculos vermelhos) com $[\text{NaBH}_4] = 200 \text{ mmol L}^{-1}$ ($R^2 = 0,939$, banda acompanhada 400 nm), para o ajuste não linear da equação 26, sendo que a área superficial da AgNPs-O nos dois experimentos é $0,0352 \text{ m}^2 \text{ L}^{-1}$.



Anexo E7. Velocidade inicial (v_0) em função da $[\text{NaBH}_4]$ (quadrados pretos) com $[\text{Nim}] = 0,088 \text{ mmol L}^{-1}$ ($R^2 = 0,980$, banda acompanhada 318 nm) e velocidade inicial (v_0) em função da $[\text{Nim}]$ (círculos vermelhos) com $[\text{NaBH}_4] = 200 \text{ mmol L}^{-1}$ ($R^2 = 0,984$, banda acompanhada 318 nm), para o ajuste não linear da equação 26, sendo que a área superficial da AgNPs-O nos dois experimentos é $0,0352 \text{ m}^2 \text{ L}^{-1}$.



Anexo E8. Velocidade inicial (v_0) em função da $[\text{NaBH}_4]$ (quadrados pretos) com $[\text{Nib}] = 0,088 \text{ mmol L}^{-1}$ ($R^2 = 0,964$, banda acompanhada 250 nm) e velocidade inicial (v_0) em função da $[\text{Nib}]$ (círculos vermelhos) com $[\text{NaBH}_4] = 200 \text{ mmol L}^{-1}$ ($R^2 = 0,952$, banda acompanhada 250 nm), para o ajuste não linear da equação 26, sendo que a área superficial da AgNPs-O nos dois experimentos é $0,0352 \text{ m}^2 \text{ L}^{-1}$.



Anexo E9. Velocidade inicial (v_0) em função da $[\text{NaBH}_4]$ (quadrados pretos) com $[\text{NiCF}] = 0,088 \text{ mmol L}^{-1}$ ($R^2 = 0,982$, banda acompanhada 260 nm) e velocidade inicial (v_0) em função da $[\text{NiCF}]$ (círculos vermelhos) com $[\text{NaBH}_4] = 200 \text{ mmol L}^{-1}$ ($R^2 = 0,970$, banda acompanhada 260 nm), para o ajuste não linear da equação 26, sendo que a área superficial da AgNPs-O nos dois experimentos é $0,0352 \text{ m}^2 \text{ L}^{-1}$.

TABELAS DE CONSTANTES APARENTES DE VELOCIDADE PARA AS REAÇÕES DE REDUÇÃO DOS SUBSTRATOS NA PRESENÇA DO CATALISADOR AgNPS-O

p-nitrofenol

Anexo E10. Constantes aparentes do decaimento da banda do Nip em 400 nm (k_{1app}) para variação de NaBH_4 , mantendo-se a concentração de AgNPs fixa em $0,005 \text{ mmol L}^{-1}$.

Experimento	$[\text{Nip}]$ (mmol L^{-1})	$[\text{NaBH}_4]$ (mmol L^{-1})	k_{1app} (min^{-1})
1	0	0	0
2	0,088	0,04	$0,14 \pm 0,002$
3	0,088	0,06	$0,23 \pm 0,014$
4	0,088	0,10	$0,32 \pm 0,035$
5	0,088	0,15	$0,39 \pm 0,041$
6	0,088	0,20	$0,47 \pm 0,019$
7	0,088	0,25	$0,50 \pm 0,024$

Anexo E11. Constantes aparentes do decaimento da banda do Nip em 400 nm (k_{1app}) para variação de Nip, mantendo-se a concentração de AgNPs fixa em 0,005 mmol L⁻¹.

Experimento	[Nip] x 10 ⁴ (mmol L ⁻¹)	[NaBH ₄] (mmol L ⁻¹)	k_{1app} (min ⁻¹)
1	0,022	200	1,61 ± 0,163
2	0,044	200	1,16 ± 0,060
3	0,066	200	0,93 ± 0,127
4	0,088	200	0,55 ± 0,037
5	0,120	200	0,19 ± 0,043
6	0,132	200	0,19 ± 0,005

Anexo E12. Constantes aparentes do decaimento da banda do Nip em 400 nm (k_{1app}) para variação de S, mantendo-se a concentração de Nip e NaBH₄ constantes.

Experimento	[Nip] x 10 ⁴ (mmol L ⁻¹)	[NaBH ₄] (mmol L ⁻¹)	S (m ² L ⁻¹)	k_{1app} (min ⁻¹)
1	0	0	0	0
2	0,044	200	0,00704	0,12 ± 0,008
3	0,044	200	0,0141	0,23 ± 0,011
4	0,044	200	0,0211	0,30 ± 0,035
5	0,044	200	0,0318	0,43 ± 0,005
6	0,044	200	0,0352	0,46 ± 0,009

p-nitroanisol

Anexo E13. Constantes aparentes do decaimento da banda do Nim em 318 nm (k_{1app}) e aparecimento do produto Am em 244 nm (k_{2app}) para variação de NaBH₄, mantendo-se a concentração de AgNPs fixa em 0,005 mmol L⁻¹.

Experimento	[Nim] (mmol L ⁻¹)	[NaBH ₄] (mmol L ⁻¹)	k_{1app} (min ⁻¹)	k_{2app} (min ⁻¹)
1	0	0	0	0
2	0,088	0,06	0,34 ± 0,048	0,48 ± 0,09
3	0,088	0,10	0,46 ± 0,029	-
4	0,088	0,15	0,76 ± 0,003	1,17 ± 0,08
5	0,088	0,20	0,94 ± 0,061	1,13 ± 0,05
6	0,088	0,25	0,93 ± 0,048	1,23 ± 0,11

Anexo E14. Constantes aparentes do decaimento da banda do Nim em 318 nm (k_{1app}) e aparecimento do produto Am em 244 nm (k_{2app}) para variação de Nim, mantendo-se a concentração de AgNPs fixa em 0,005 mmol L⁻¹.

Experimento	[Nim] x 10 ⁴ (mmol L ⁻¹)	[NaBH ₄] (mmol L ⁻¹)	k_{1app} (min ⁻¹)	k_{2app} (min ⁻¹)
1	0,022	200	2,47 ± 0,17	2,19 ± 0,16
2	0,066	200	1,16 ± 0,05	0,89 ± 0,09
3	0,088	200	0,84 ± 0,03	0,52 ± 0,01
4	0,120	200	0,63 ± 0,04	0,50 ± 0,04
5	0,132	200	0,64 ± 0,08	0,50 ± 0,02

Anexo E15. Constantes aparentes do decaimento da banda do Nim em 318 nm (k_{1app}) e aparecimento do produto Am em 244 nm (k_{2app}) para variação de S, mantendo-se a concentração de Nim e NaBH₄ constantes.

Experimento	[Nim] x 10 ⁴ (mmol L ⁻¹)	[NaBH ₄] (mmol L ⁻¹)	S (m ² L ⁻¹)	k_{1app} (min ⁻¹)	k_{2app} (min ⁻¹)
1	0	0	0	0	0
2	0,112	60	0,0141	0,14 ± 0,01	0,10 ± 0,01
3	0,112	60	0,0211	0,19 ± 0,004	0,13 ± 0,002
4	0,112	60	0,0282	0,27 ± 0,02	0,18 ± 0,01
5	0,112	60	0,0318	0,35 ± 0,005	0,21 ± 0,01
6	0,112	60	0,0352	0,43 ± 0,006	0,25 ± 0,001

nitrobenzeno

Anexo E16. Constantes aparentes do decaimento da banda do Nib em 250 nm (k_{1app}) e aparecimento do produto Ab em 240 nm (k_{2app}) para variação de NaBH_4 , mantendo-se a concentração de AgNPs fixa em $0,005 \text{ mmol L}^{-1}$.

Experimento	[Nib] (mmol L^{-1})	[NaBH_4] (mmol L^{-1})	k_{1app} (min^{-1})	k_{2app} (min^{-1})
1	0	0	0	0
2	0,088	0,04	$1,42 \pm 0,20$	$0,21 \pm 0,015$
3	0,088	0,06	$2,05 \pm 0,27$	-
4	0,088	0,1	$3,33 \pm 0,18$	$0,24 \pm 0,005$
5	0,088	0,15	$3,46 \pm 0,09$	$0,32 \pm 0,003$
6	0,088	0,2	$3,72 \pm 0,28$	$0,36 \pm 0,020$
7	0,088	0,25	$3,51 \pm 0,23$	$0,42 \pm 0,005$

Anexo E17. Constantes aparentes do decaimento da banda do Nib em 250 nm (k_{1app}) e aparecimento do produto Ab em 240 nm (k_{2app}) para variação de Nib, mantendo-se a concentração de AgNPs fixa em $0,005 \text{ mmol L}^{-1}$.

Experimento	[Nib] $\times 10^4$ (mmol L^{-1})	[NaBH_4] (mmol L^{-1})	k_{1app} (min^{-1})	k_{2app} (min^{-1})
1	0,22	200	$6,11 \pm 0,10$	$0,64 \pm 0,005$
2	0,44	200	$5,03 \pm 0,26$	$0,52 \pm 0,020$
3	0,66	200	$4,52 \pm 0,09$	$0,44 \pm 0,010$
4	0,88	200	$3,42 \pm 0,13$	$0,38 \pm 0,015$
5	1,12	200	$2,25 \pm 0,04$	$0,30 \pm 0,004$
6	1,32	200	$2,04 \pm 0,05$	$0,26 \pm 0,002$

Anexo E18. Constantes aparentes do decaimento da banda do Nib em 250 nm (k_{1app}) e aparecimento do produto Ab em 240 nm (k_{2app}) para variação de S, mantendo-se a concentração de Nib e NaBH_4 constantes.

Experimento	$[\text{Nib}] \times 10^4$ (mmol L^{-1})	$[\text{NaBH}_4]$ (mmol L^{-1})	S ($\text{m}^2 \text{L}^{-1}$)	k_{1app} (min^{-1})	k_{2app} (min^{-1})
1	0	0	0	0	0
2	0,112	60	0,00704	$0,016 \pm 0,001$	-
3	0,112	60	0,0141	$0,067 \pm 0,002$	$0,056 \pm 0,008$
4	0,112	60	0,0211	$0,344 \pm 0,005$	$0,075 \pm 0,001$
5	0,112	60	0,0282	$0,723 \pm 0,055$	$0,133 \pm 0,002$
6	0,112	60	0,0318	$0,973 \pm 0,107$	$0,147 \pm 0,007$
7	0,112	60	0,0352	$1,122 \pm 0,064$	-

p-bromonitrobenzeno

Anexo E19. Constantes aparentes do decaimento da banda do NiBr em 275 nm (k_{1app}) e aparecimento do produto ABr em 246 nm (k_{2app}) para variação de NaBH_4 , mantendo-se a concentração de AgNPs fixa em $0,005 \text{ mmol L}^{-1}$.

Experimento	$[\text{NiBr}]$ (mmol L^{-1})	$[\text{NaBH}_4]$ (mmol L^{-1})	k_{1app} (min^{-1})	k_{2app} (min^{-1})
1	0	0	0	0
2	0,088	0,04	$0,25 \pm 0,003$	$0,32 \pm 0,012$
3	0,088	0,06	$0,34 \pm 0,008$	$0,44 \pm 0,008$
4	0,088	0,1	$0,45 \pm 0,010$	-
5	0,088	0,15	$0,63 \pm 0,034$	$0,82 \pm 0,003$
6	0,088	0,2	$0,78 \pm 0,044$	$1,11 \pm 0,065$
7	0,088	0,25	-	$1,02 \pm 0,024$

Anexo E19. Constantes aparentes do decaimento da banda do NiBr em 275 nm (k_{1app}) e aparecimento do produto ABr em 246 nm (k_{2app}) para variação de NiBr, mantendo-se a concentração de AgNPs fixa em 0,005 mmol L⁻¹.

Experimento	[NiBr] x 10 ⁴ (mmol L ⁻¹)	[NaBH ₄] (mmol L ⁻¹)	k_{1app} (min ⁻¹)	k_{2app} (min ⁻¹)
1	0,22	250	1,58 ± 0,12	2,75 ± 0,14
2	0,44	250	1,42 ± 0,01	1,64 ± 0,17
3	0,66	250	-	1,25 ± 0,12
4	0,88	250	1,04 ± 0,12	1,11 ± 0,08
5	1,12	250	0,83 ± 0,02	-
6	1,32	250	0,79 ± 0,06	0,95 ± 0,07

Anexo E20. Constantes aparentes do decaimento da banda do NiBr em 275 nm (k_{1app}) e aparecimento do produto ABr em 246 nm (k_{2app}) para variação de S, mantendo-se a concentração de NiBr e NaBH₄ constantes.

Experimento	[NiBr] x 10 ⁴ (mmol L ⁻¹)	[NaBH ₄] (mmol L ⁻¹)	S (m ² L ⁻¹)	k_{1app} (min ⁻¹)	k_{2app} (min ⁻¹)
1	0	0	0	0	0
2	0,044	250	0,00704	0,23 ± 0,002	0,27 ± 0,009
3	0,044	250	0,0141	0,63 ± 0,028	0,70 ± 0,037
4	0,044	250	0,0211	0,86 ± 0,117	0,92 ± 0,075
5	0,044	250	0,0282	1,10 ± 0,006	1,24 ± 0,151
6	0,044	250	0,0318	-	-
7	0,044	250	0,0352	1,34 ± 0,033	1,61 ± 0,047

***p*-(trifluorometil)nitrobenzeno**

Anexo E21. Constantes aparentes do decaimento da banda do NiCF em 260 nm (k_{1app}) e aparecimento do produto ACF em 243 nm (k_{2app}) para variação de NaBH_4 , mantendo-se a concentração de AgNPs fixa em $0,005 \text{ mmol L}^{-1}$.

Experimento	[NiCF] (mmol L^{-1})	[NaBH ₄] (mmol L^{-1})	k_{1app} (min^{-1})	k_{2app} (min^{-1})
1	0	0	0	0
2	0,088	0,04	$1,16 \pm 0,020$	$0,38 \pm 0,005$
3	0,088	0,06	$1,57 \pm 0,345$	$0,51 \pm 0,020$
4	0,088	0,1	$2,08 \pm 0,051$	$0,58 \pm 0,008$
5	0,088	0,15	-	$0,79 \pm 0,009$
6	0,088	0,2	$3,10 \pm 0,050$	$0,80 \pm 0,030$
7	0,088	0,25	$3,33 \pm 0,445$	$0,75 \pm 0,006$

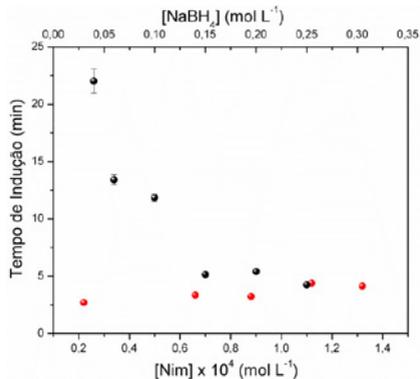
Anexo E22. Constantes aparentes do decaimento da banda do NiCF em 260 nm (k_{1app}) e aparecimento do produto ACF em 243 nm (k_{2app}) para variação de NiCF, mantendo-se a concentração de AgNPs fixa em $0,005 \text{ mmol L}^{-1}$.

Experimento	[NiCF] x 10^4 (mmol L^{-1})	[NaBH ₄] (mmol L^{-1})	k_{1app} (min^{-1})	k_{2app} (min^{-1})
1	0,22	200	$4,81 \pm$ 0,30	$0,79 \pm$ 0,015
2	0,44	200	$3,95 \pm$ 0,35	$0,71 \pm$ 0,025
3	0,66	200	$1,89 \pm$ 0,32	$0,65 \pm$ 0,022
4	0,88	200	$1,65 \pm$ 0,34	$0,58 \pm$ 0,040
5	1,12	200	$1,07 \pm$ 0,08	$0,56 \pm$ 0,031
6	1,32	200	$1,25 \pm$ 0,25	-

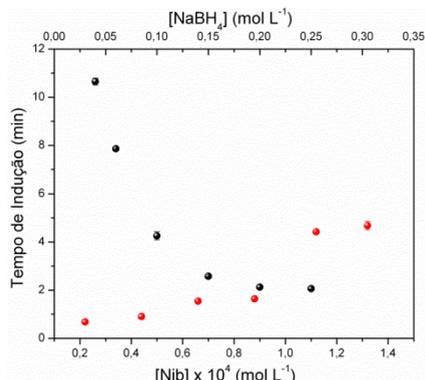
Anexo E23. Constantes aparentes do decaimento da banda do NiCF em 260 nm (k_{1app}) e aparecimento do produto ACF em 243 nm (k_{2app}) para variação de S, mantendo-se a concentração de NiCF e NaBH_4 constantes.

Experimento	$[\text{NiCF}] \times 10^4$ (mmol L^{-1})	$[\text{NaBH}_4]$ (mmol L^{-1})	S ($\text{m}^2 \text{L}^{-1}$)	k_{1app} (min^{-1})	k_{2app} (min^{-1})
1	0	0	0	0	0
2	0,044	200	0,00704	-	-
3	0,044	200	0,0141	$2,75 \pm 0,047$	$0,39 \pm 0,011$
4	0,044	200	0,0211	$3,56 \pm 0,075$	$0,59 \pm 0,065$
5	0,044	200	0,0282	$4,19 \pm 0,089$	$0,67 \pm 0,034$
6	0,044	200	0,0318	$4,98 \pm 0,402$	$0,70 \pm 0,006$
7	0,044	200	0,0352	$5,52 \pm 0,016$	$0,80 \pm 0,014$

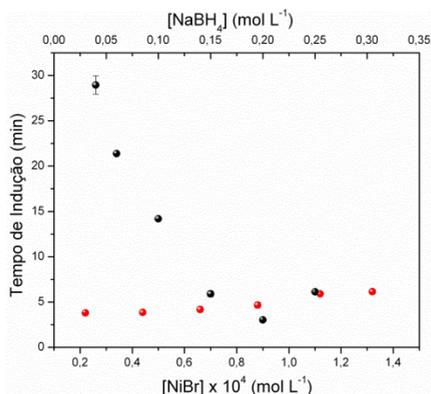
PERFIS DO TEMPO DE INDUÇÃO EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE REDUTOR E SUBSTRATO



Anexo E24. Tempo de indução em função da $[\text{NaBH}_4]$ (esferas pretas) com $[\text{Nim}] = 0,088 \text{ mmol L}^{-1}$, (banda acompanhada 318 nm) e tempo de indução em função da $[\text{Nim}]$ (esferas vermelhos) com $[\text{NaBH}_4] = 200 \text{ mmol L}^{-1}$ (banda acompanhada 318 nm), sendo que a área superficial da AgNPs-O nos dois experimentos é $0,0352 \text{ m}^2 \text{L}^{-1}$.

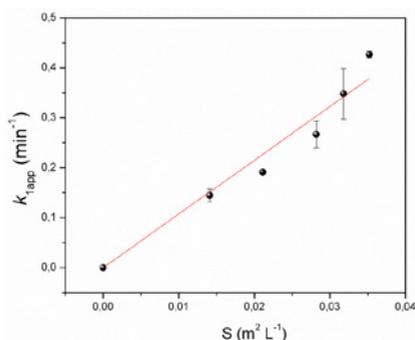


Anexo E25. Tempo de indução em função da $[\text{NaBH}_4]$ (esferas pretas) com $[\text{NiBr}] = 0,088 \text{ mmol L}^{-1}$, (banda acompanhada 250 nm) e tempo de indução em função da $[\text{NiBr}]$ (esferas vermelhos) com $[\text{NaBH}_4] = 200 \text{ mmol L}^{-1}$ (banda acompanhada 250 nm), sendo que a área superficial da AgNPs-O nos dois experimentos é $0,0352 \text{ m}^2 \text{ L}^{-1}$.

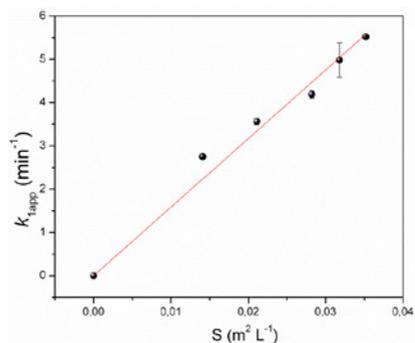


Anexo E26. Tempo de indução em função da $[\text{NaBH}_4]$ (esferas pretas) com $[\text{NiBr}] = 0,088 \text{ mmol L}^{-1}$, (banda acompanhada 275 nm) e tempo de indução em função da $[\text{NiBr}]$ (esferas vermelhos) com $[\text{NaBH}_4] = 200 \text{ mmol L}^{-1}$ (banda acompanhada 275 nm), sendo que a área superficial da AgNPs-O nos dois experimentos é $0,0352 \text{ m}^2 \text{ L}^{-1}$.

ANEXO F – PERFIS CINÉTICOS POR ÁREA SUPERFICIAL DECATALISADOR

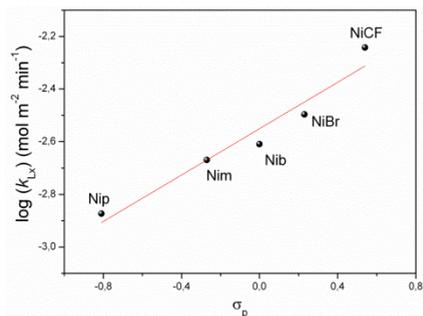


Anexo F1. Constante de velocidade aparente para o Nim (k_{1app} , banda acompanhada 318 nm) em função da área superficial normalizada por unidade de volume (S) para AgNPs-O, $[\text{NaBH}_4] = 60 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{Nim}] = 0,112 \text{ mmol L}^{-1}$, $R^2 = 0,986$.

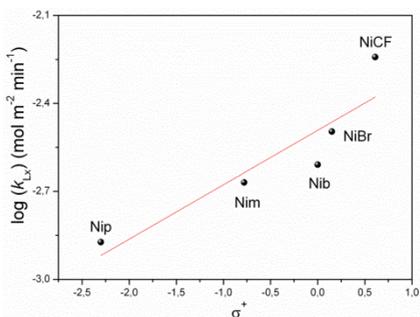


Anexo F2. Constante de velocidade aparente para o NiCF (k_{1app} , banda acompanhada 260 nm) em função da área superficial normalizada por unidade de volume (S) para AgNPs-O, $[\text{NaBH}_4] = 200 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{NiCF}] = 0,044 \text{ mmol L}^{-1}$, $R^2 = 0,995$.

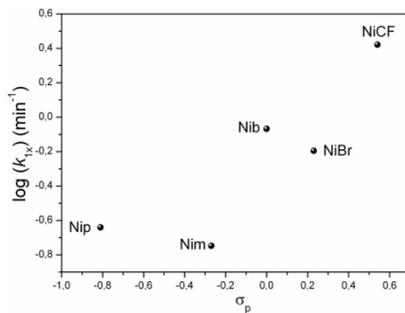
ANEXO G – RELAÇÕES LINEARES DE ENERGIA LIVRE



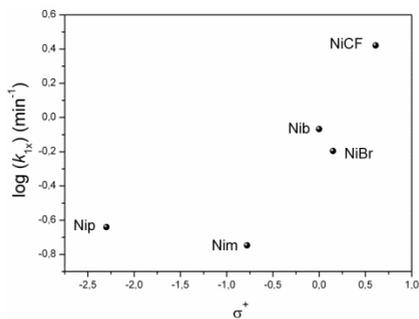
Anexo G1. $\log(k_{LX})$ em função da constante do substituinte σ_p relativo a cada grupo substituinte do anel aromático. A linha vermelha representa o ajuste linear da equação de Hammett, onde o $R^2 = 0,927$ e o valor de $p = 0,440$.



Anexo G2. $\log(k_{LX})$ em função da constante do substituinte σ^+ relativo a cada grupo substituinte do anel aromático. A linha vermelha representa o ajuste linear da equação de Hammett, onde o $R^2 = 0,773$ e o valor de $p = 0,185$.



Anexo G3. $\log(k_{1x})$ em função da constante do substituinte σ_p relativo a cada grupo substituinte do anel aromático.



Anexo G4. $\log(k_{1x})$ em função da constante do substituinte σ^+ relativo a cada grupo substituinte do anel aromático