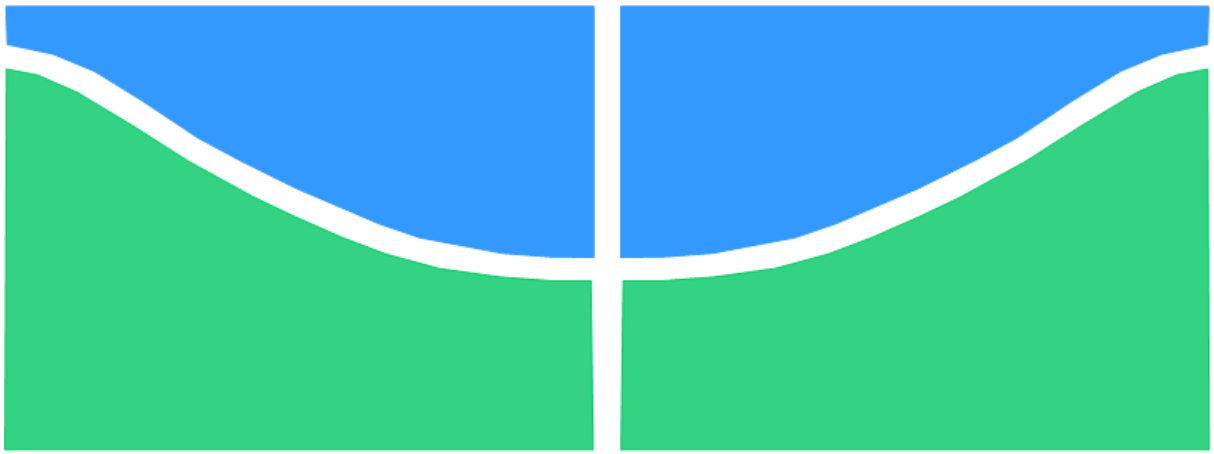


Universidade de Brasília – UnB

Instituto de Química – IQ

Química Tecnológica

Preparação e Caracterização de [Ag(DS)] Para o Desenvolvimento de Rotas Sintéticas de Nanopartículas de Prata

Autora: Bruna Moreira Hoefling

Orientador: Prof. Dr. Julio Lemos de Macedo

Coorientadora: Drª. Lennine Rodrigues de Melo

Brasília, DF

2025



Bruna Moreira Hoefling

Preparação e Caracterização de [Ag(DS)] Para o Desenvolvimento de Rotas Sintéticas de Nanopartículas de Prata

Trabalho de conclusão de curso submetido ao curso de graduação em Química Tecnológica da Universidade de Brasília como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel.

Orientador: Dr. Julio Lemos de Macedo.
Coorientadora: Drª. Lennine Rodrigues de Melo

Brasília, DF
2025

Hoefling, Bruna Moreira.

Preparação e Caracterização de [Ag(DS)] Para o Desenvolvimento de Rotas Sintéticas de Nanopartículas de Prata / Hoefling, Bruna Moreira. Brasília: UnB, 2025. 57 p.: il.; 29,7 cm.

Monografia (Graduação) – Universidade de Brasília, Instituto de Química, Brasília, 2025. Orientação: Dr. Julio Lemos de Macedo.

1. Nanopartículas de prata. 2. [Ag(DS)]. 3. Dodecilsulfato de sódio. 4. Oxidação. 6. Catalisador. 7. Álcool benzílico.

I. de Macedo, Julio Lemos.

CDU Classificação

Bruna Moreira Hoefling

Monografia submetida como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Química Tecnológica da Universidade de Brasília em 19/02/2025 apresentada e aprovada pela banca examinadora abaixo:

Prof. Dr. Julio Lemos de Macedo, IQ/UnB
Presidente

Profª. Drª. Maryene Alves Camargo, IQ/UnB
Membro Titular

Prof. Dr. Gesley Alex Velosos Martins, IQ/UnB
Membro Titular

Profª. Drª. Patricia Regina Sobral Braga, FGA/UnB
Membro suplente

Brasília, DF
2025

"Há tempos tive um sonho,
não me lembro."

Renato Russo

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, à minha mãe, pelo apoio incondicional, paciência, motivação e carinho ao longo de toda a minha trajetória acadêmica. Sem o suporte dela, nada seria possível.

Aos profissionais que compartilharam seus conhecimentos e experiências, contribuindo para a minha formação acadêmica e pessoal. Sou especialmente grata a Drª. Ana Elisa Matias, Drª. Cinthia Bonatto, ao Diego Freitas, Dr. Luciano Paulino, Dr. Lúcio Araujo e ao meu orientador Dr. Julio Lemos e a minha coorientadora Drª. Lennine Rodrigues pela orientação, paciência e conselhos ao longo de toda minha trajetória, a profissional que estou me tornando devo a todos eles.

Aos meus amigos e colegas de curso, pela parceria, momentos de aprendizado conjunto e apoio mútuo nos momentos desafiadores. Principalmente ao Alessandro Almeida por todo o suporte dado durante boa parte dessa trajetória.

Agradeço, ainda, a todos os profissionais e instituições que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste projeto, fornecendo dados, orientações e recursos essenciais para sua conclusão.

Por fim, agradeço a todos que, direta ou indiretamente, fizeram parte desta jornada, deixando sua contribuição e ajudando a tornar possível mais esta conquista. Em especial a Beatriz Sena e ao Carlos Leonardo Queiroz que por vezes acreditaram em mim, mais do que eu mesma.

RESUMO

As nanopartículas de prata (AgNPs) têm atraído grande interesse devido às suas propriedades singulares, como atividade antimicrobiana, condutividade elétrica e térmica, e aplicações em diversas áreas, incluindo biomedicina, sensores e catálise. Este trabalho apresenta a preparação, caracterização e aplicação do composto [Ag(DS)], formado pela interação entre o íon metálico Ag^{+} e o surfactante dodecilsulfato (DS), como um precursor para o desenvolvimento de rotas sintéticas de nanopartículas de prata (AgNPs) e como catalisador na reação de oxidação do álcool benzílico. A síntese do [Ag(DS)] foi realizada por meio da mistura de soluções aquosas de nitrato de prata ($AgNO_3$) e dodecilsulfato de sódio (SDS) seguido de repouso em refrigeração para a formação do precipitado, apresentando um rendimento de 97,4%. O material obtido foi caracterizado por análises térmicas (TG/DTG) e difração de raios X (DRX), que forneceram informações sobre sua estabilidade térmica e estrutura, respectivamente. Os dados de DRX revelaram que o [Ag(DS)] apresenta uma estrutura lamelar com moléculas do surfactante empacotadas em um arranjo bidimensional do tipo cauda-cauda/cabeça-cabeça e espaçamento interlamelar (d_{hkl}) de 2,89 nm. A caracterização por TG/DTG do [Ag(DS)] permitiu o desenvolvimento de uma proposta de decomposição térmica do material, onde o produto final é prata elementar. Como aplicação prática, o [Ag(DS)] foi utilizado como catalisador na reação de oxidação em fase líquida do álcool benzílico (BzOH) com hidroperóxido de *terc*-butila (TBHP). O desempenho catalítico foi avaliado em uma razão molar de 1:1 (BzOH:TBHP), temperatura de 90° C, tempo de reação de 24 h e 10% (m/m) de catalisador. Os resultados mostraram que o [Ag(DS)] apresentou uma conversão de 46% e uma seletividade de 49% para formação de ácido benzóico (BzH), evidenciando seu potencial como catalisador em processos químicos. O presente trabalho buscou contribuir com o desenvolvimento de uma rota sintética de alto rendimento para o [Ag(DS)], com a geração de dados sobre estrutura e decomposição térmica do material, além da investigação de seu potencial catalítico em uma reação de oxidação. Sua aplicação como precursor de AgNPs será investigada posteriormente e é um passo importante para a ampliação das aplicações industriais e tecnológicas de materiais de prata.

Palavras-chave: nanopartículas de prata, [Ag(DS)], dodecilsulfato de sódio, oxidação, catalisador, álcool benzílico.

ABSTRACT

Silver nanoparticles (AgNPs) have attracted great interest due to their unique properties, such as antimicrobial activity, electrical and thermal conductivity, and applications in various fields, including biomedicine, sensors, and catalysis. This study presents the preparation, characterization, and application of the [Ag(DS)] compound, formed by the interaction between the metal ion Ag^+ and the surfactant dodecyl sulfate (DS), as a precursor for the development of synthetic routes for silver nanoparticles (AgNPs) and as a catalyst in the oxidation reaction of benzyl alcohol. The synthesis of [Ag(DS)] was carried out by mixing aqueous solutions of silver nitrate ($AgNO_3$) and sodium dodecyl sulfate (SDS), followed by refrigeration to allow precipitate formation, with a yield of 97.4%. The obtained material was characterized by thermal analysis (TG/DTG) and X-ray diffraction (XRD), which provided information on its thermal stability and structure, respectively. XRD data revealed that [Ag(DS)] exhibits a lamellar structure with surfactant molecules arranged in a two dimensional tail-to-tail/head-to-head configuration, with an interlamellar spacing (dhkl) of 2.89 nm. TG/DTG characterization of [Ag(DS)] enabled the development of a thermal decomposition proposal for the material, in wich the final product is elemental silver. As a practical application, [Ag(DS)] was used as a catalyst in the liquid-phase oxidation reaction of benzyl alcohol (BzOH) with tert-butyl hydroperoxide (TBHP). The catalytic performance was evaluated at a 1:1 molar ratio (BzOH:TBHP), a temperature of 90°C, a reaction time of 24 h, and 10% (w/w) of catalyst. The results showed that [Ag(DS)] achieved a conversion of 46% and a selectivity of 49% for the formation of benzoic acid (BzH), highlighting its potential as a catalyst in chemical processes. This study aimed to contribute to the development of a high-yield synthetic route for [Ag(DS)], generating data on the material's structure and thermal decomposition, as well as investigating its catalytic potential in an oxidation reaction. Its application as a precursor for AgNPs will be further explored, representing an important step toward expanding the industrial and technological applications of silver-based materials.

Keywords: silver nanoparticles, [Ag(DS)], sodium dodecyl sulfate, oxidation, catalyst, benzyl alcohol.

LISTA DE ABREVIATURAS (ordem alfabética)

Abreviação	**Nome**
ABIQUIM	Associação Brasileira de Indústrias Químicas
a.C	Antes de Cristo
CMC	Concentração Micelar Crítica
DRX	Difração de Raios X
EAP	Agência de Proteção Ambiental dos Estado Unidos da América
ISO	Organização Internacional de Padronização
USFDA	Administração de Alimentos e Medicamentos dos Estados Unidos da América
NMs	Materiais nanoestruturados
NPs	Nanopartículas
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
TG/DTG	Termogravimetria e termogravimetria derivada

LISTA DE FIGURAS

***Figura** 1 - Cálice de Licurgo que apresenta cores diferentes.[95] 2*

***Figura** 2 – Diferentes morfologias dos nanomateriais: (A) NPs de paládio não poroso (0D), (B) nanofolhas de grafeno (2D), (C) nanobastões de Ag (1D), (D) nanofibras de óxido de polietileno (1D), (E) nanofios de óxido de zinco (ZnO) (3D), (F) rede de nanofios WO_3 (3D).[16-23] 4*

***Figura** 3 - Aplicações das nanopartículas de prata.[94] 8*

***Figura** 4 – Mecanismo de formação de AgNPs em solução com SDS.[88] 11*

***Figura** 5 - Espectros de UV-Vis das AgNPs sintetizadas em diferentes pHs.[88] 12*

***Figura** 6 - Espectros de UV-Vis registrados para síntese de AgNPs em diferentes temperaturas.[88] 13*

***Figura** 7 – Produtos que podem ser gerados a partir da oxidação do álcool benzílico.[129] 16*

***Figura 8** – Imagem do [Ag(DS)] recém preparado. 18*

***Figura 9** - DRX do surfactante SDS. 22*

***Figura 10** - Arranjo lamelar do tipo cauda-cauda/cabeça-cabeça de moléculas de surfactante, destacando o espaçamento interlamelar (d) e a espessura da bicamada (d_{hc}).[133] 23*

***Figura 11** - Padrão de DRX da amostra [Ag(DS)]. 23*

***Figura 12** - Arranjo lamelar do tipo cauda-cauda/cabeça-cabeça de moléculas de surfactante inclinadas, destacando o espaçamento interlamelar (d) e a espessura da bicamada (d_{hc}).[123] 24*

***Figura 13** - Curvas TG (linha azul) e DTG (linha vermelha) da amostra [Ag(DS)]. 25*

***Figura 14** - Rota de decomposição térmica proposta para o material [Ag(DS)] entre a temperatura ambiente e 1000 °C. 26*

***Figura 15** – Sistema utilizado no teste catalítico. 27*

***Figura 16** – Espectro de RMN resultante da reação oxidação do BzOH com TBHP catalisada pelo [Ag(DS)]. 28*

***Figura 17** - Rota de formação dos produtos da reação de oxidação do BzOH. 28*

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 *- Diversas espécies biológicas utilizadas na síntese de nanopartículas de prata durante o período de 2009 a 2015.*[94] *6*

Tabela 2 *- Toneladas de produtos e resíduos gerados por alguns segmentos industriais.*[120] *14*

Tabela 3 *– Dados de* d_{hkl} *do material [Ag(DS)] calculados a partir dos valores de 2theta obtidos por DRX.* *24*

Tabela 4 *– Dados experimentais e teóricos da decomposição térmica do material [Ag(DS)] entre a temperatura ambiente e 1000 °C.* *26*

Tabela 5 *– Dados de conversão e seletividade da oxidação do BzOH em fase líquida com TBHP utilizando diversos catalisadores nas mesmas condições de reação.*[a] *28*

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS ..... **VI**
RESUMO ..... **VII**
ABSTRACT ..... **VIII**
LISTA DE ABREVIATURAS (ORDEM ALFABÉTICA) ..... **IX**
LISTA DE FIGURAS ..... **X**
LISTA DE TABELAS ..... **XI**
SUMÁRIO ..... **XII**
1. INTRODUÇÃO **1**
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA **2**
2.1. Evolução dos nanomateriais e das nanopartículas. **2**
2.2. Nanopartícula de prata **5**
2.2.1 importância, propriedades e aplicações. *5*
2.2.3. Métodos de síntese *8*
2.2.4. Fatores que afetam o tamanho da partícula *11*
2.2.5. Toxicidade *13*
2.3. Oxidação do álcool benzílico **14**
3. OBJETIVOS **17**
3.1 Objetivo Geral **17**
3.2 Objetivos Específicos **17**
4. EXPERIMENTAL **18**
4.1. Reagentes (ordem alfabética) **18**
4.2. Preparação do [Ag(DS)] **18**
4.3. Técnicas de Caracterização **19**
4.3.1. Análises Térmicas (TG/DTG) *19*
4.3.2. Difração de Raio X de Pó (DRX) *19*
4.4. Reação de Oxidação **19**
4.4.1. Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de 1H *20*
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES **21**
5.1. Síntese do [Ag(DS)] **21**
5.2. Caracterização do [Ag(DS)] por DRX **21**
5.3. Caracterização do [Ag(DS)] por TG/DTG **25**
5.4. [Ag(DS)] como catalisador na reação de oxidação do álcool benzílico **27**
6. CONCLUSÕES & PERSPECTIVAS **29**

7. REFERÊNCIAS.....30

1. INTRODUÇÃO

A nanotecnologia tem revolucionado diversas áreas do conhecimento, trazendo contribuições significativas para o desenvolvimento de materiais avançados, com propriedades singulares e funcionalidades específicas. Desde a descoberta das primeiras nanopartículas metálicas, a pesquisa nessa área tem se expandido rapidamente, impulsionada pela crescente demanda por soluções inovadoras em setores como saúde, energia, eletrônica e meio ambiente. Entre os nanomateriais mais estudados, as nanopartículas de prata (AgNPs) destacam-se pelas suas excepcionais propriedades físico-químicas e biológicas, sendo amplamente aplicadas em produtos antimicrobianos, dispositivos médicos, sensores e catalisadores.

As AgNPs apresentam uma combinação de propriedades notáveis, incluindo atividade antimicrobiana de amplo espectro, alta condutividade térmica e elétrica, além de uma resposta óptica intensa devido ao fenômeno de ressonância de plásmon de superfície. No entanto, a síntese controlada dessas nanopartículas ainda representa um desafio científico, especialmente no que diz respeito ao controle do tamanho, da forma e da estabilidade das partículas, que são parâmetros fundamentais para suas propriedades e aplicações.

Uma estratégia promissora para a síntese de nanopartículas de prata envolve o uso de compostos precursores bem definidos, como o material dodecilsulfato de prata ou [Ag(DS)], formado pela interação entre íons prata (Ag^{+}) e o surfactante dodecilsulfato de sódio (SDS). O SDS desempenha um papel fundamental tanto na estabilização quanto na formação das nanopartículas, atuando como agente redutor e estabilizante simultaneamente. Além de simplificar o processo de síntese, essa abordagem permite um maior controle sobre as propriedades finais das nanopartículas.

Neste trabalho, propõe-se a preparação e caracterização do material [Ag(DS)] como precursor para o desenvolvimento de novas rotas sintéticas de nanopartículas de prata. O processo de síntese foi realizado em condições controladas, com o objetivo de obter um material puro, homogêneo e com alto rendimento. A caracterização do composto foi feita por meio das técnicas: análises térmicas (TG/DTG) e difração de raios X (DRX), visando confirmar a estrutura e as propriedades térmicas do material obtido.

Assim, o presente estudo busca contribuir para o desenvolvimento de métodos sintéticos mais eficientes e sustentáveis de nanopartículas de prata a partir de precursores baseados em surfactantes. Além disso, a investigação do potencial catalítico do [Ag(DS)] e das AgNPs representa um passo importante para a ampliação das aplicações industriais e tecnológicas de materiais de prata, consolidando sua relevância no campo da química tecnológica.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. Evolução dos nanomateriais e das nanopartículas.

O uso de materiais nanoestruturados (NMs) data a milhares de anos, com exemplos espalhados por diversas civilizações antigas. Matrizes cerâmicas já eram reforçadas com nanofibras naturais de amianto há mais de 4.500 anos,[1] enquanto, há mais de 4.000 anos, nanopartículas (NPs) eram quimicamente sintetizadas e utilizadas para tingimento de cabelos no Egito Antigo.[2] Há ainda relatos do primeiro pigmento sintético, conhecido como "azul egípcio", no século III a.C, sinterizado a partir de uma mistura de quartzo e vidro em escala nanométrica.[3] Egípcios e mesopotâmios começaram a fazer vidro com metais por volta dos séculos XIV e XIII a.C, marcando assim o início do uso das NPs metálicas.[4] O Cálice de Licurgo (Figura 1), objeto romano do século IV, é um exemplo famoso do uso de NPs metálicas na antiguidade, apresentando cores diferentes (vermelho ou verde) dependendo da direção da luz.[5]



Figura 1 - Cálice de Licurgo que apresenta cores diferentes.[95]

Na idade média, vitrais e cerâmicas decorativas usavam NPs de ouro (Au), prata (Ag) e cobre (Cu) para criar efeitos ópticos. Técnicas semelhantes foram empregadas no século XIX no Japão para o vidro de Satsuma. Além disso, NMs naturais são utilizados desde a

antiguidade.[6] Em Chipre, por volta de 5.000 a.C, minerais argilosos nanométricos eram utilizados para alvejar tecidos.[7]

A primeira descrição científica de NPs foi feita por Michael Faraday em 1857, quando foi sintetizada uma solução coloidal de NPs de ouro, descrevendo propriedades ópticas distintas dos materiais já estudados até então.[8] Já na década de 1940, as NPs de dióxido de silício (SiO_2) começaram a ser utilizadas como reforço em borrachas.[9] Atualmente, as NPs são amplamente utilizadas, por exemplo, para aprimorar a resistência, a condutividade e a durabilidade dos materiais, sendo um campo de pesquisa em expansão.[10]

Apesar de os NMs não terem uma definição internacionalmente aceita, podem ser descritos como materiais com dimensões entre 1 e 1000 nm. A Agência de Proteção Ambiental dos EUA (EPA) define os NMs como "substâncias que exibem propriedades exclusivas, diferentes das de seus equivalentes em dimensões macroscópicas".[11] Por sua vez, a Administração de Alimentos e Medicamentos dos EUA (USFDA) descreve os NMs como "materiais que possuem pelo menos uma dimensão entre 1 e 100 nm e que manifestam fenômenos dependentes dessa escala".[12] De forma similar, a Organização Internacional de Padronização (ISO) define os NMs como "materiais com dimensões externas na escala nanométrica ou estruturas internas também nessa escala". Termos como nanofibras, nanoplacas, nanofios e pontos quânticos derivam dessa definição.[13,14] Recentemente, o Instituto Britânico de Normas apresentou definições científicas detalhadas para os termos associados a NMs, com o objetivo de promover maior uniformidade terminológica, definindo nanomateriais como um "material com quaisquer estruturas internas ou externas na dimensão nanométrica" e nanopartículas como "nano-objetos com três dimensões externas em escala nanométrica". Os termos *nanorod* (nanobastão) ou *nanoplate* (nanoplaca) são usados em vez de nanopartícula (NP) quando os comprimentos do eixo mais longo e do mais curto de um nano-objeto são diferentes.[15]

Ademais, as NPs e os NMs podem ser classificados e caracterizados de acordo com seu material constituinte, suas dimensões e sua origem. Baseado em seu material, os NMs podem ser divididos em: (i) NMs à base de carbono em diferentes arranjos (nanotubos, nanofibras e fulerenos); (ii) NMs inorgânicos constituídos por compostos metálicos e óxidos metálicos, como NPs de ouro e dióxido de titânio; (iii) NMs orgânicos derivados de materiais orgânicos que utilizam interações não covalentes para auto-organização em estruturas desejadas (dendrímeros, micelas, lipossomas e nanopartículas poliméricas); e (iv) NMs compostos que se caracterizam por estruturas híbridas, combinando materiais em escala nanométricas e

macroscópicas.[16] Os NMs podem apresentar diversas morfologias de acordo com as propriedades exigidas para a aplicação pretendida, vide Figura 2.[16]

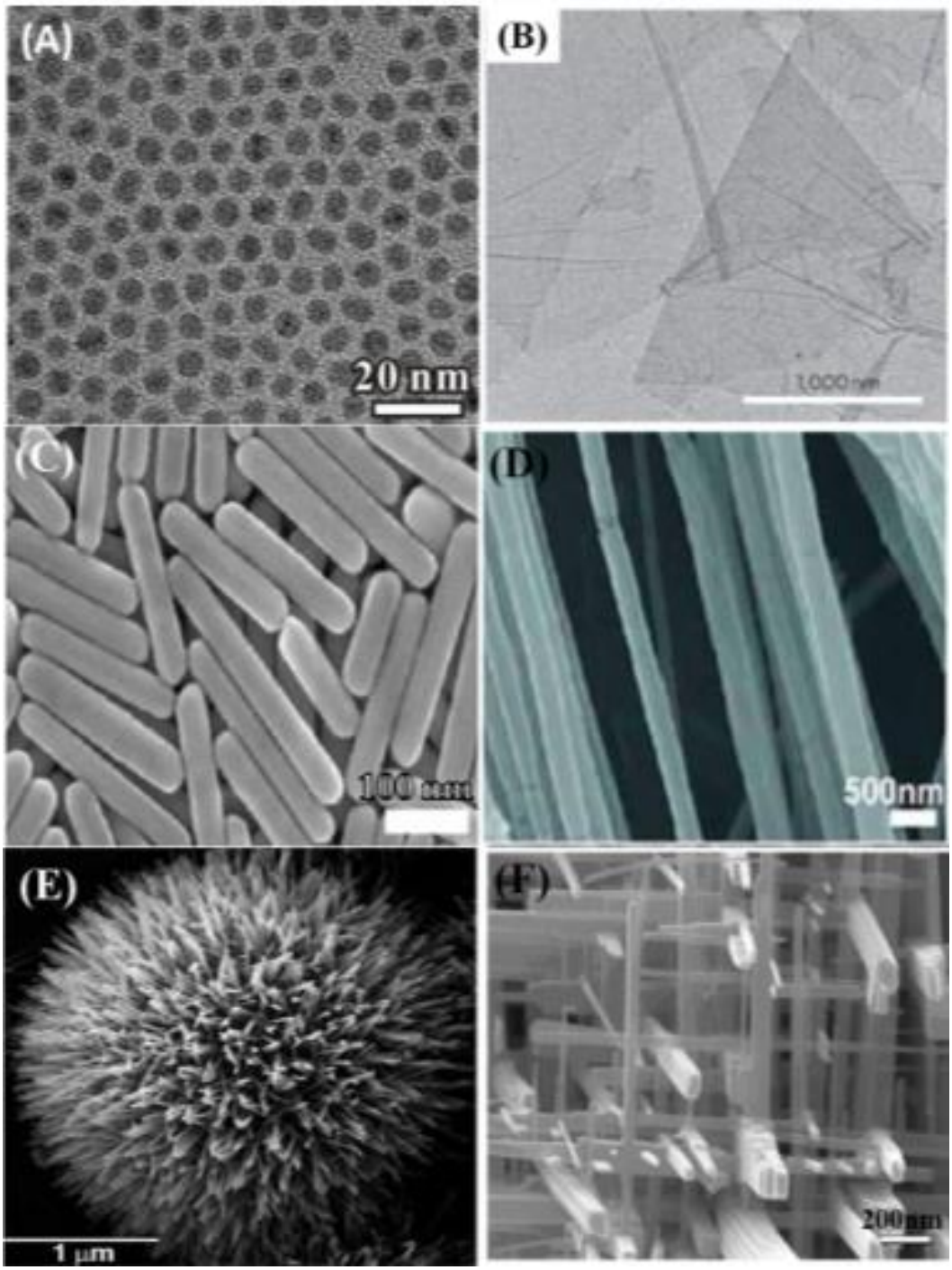


Figura 2 – Diferentes morfologias dos nanomateriais: (A) NPs de paládio não poroso (0D), (B) nanofolhas de grafeno (2D), (C) nanobastões de Ag (1D), (D) nanofibras de óxido de polietileno (1D), (E) nanofios de óxido de zinco (ZnO) (3D), (F) rede de nanofios WO_3 (3D**)**.[16-23]

Define-se ainda NMs baseado no movimento em suas dimensões. A dimensão 0D considera que os elétrons estão confinados em um espaço sem dimensões definidas, sem movimento dimensional, enquanto a dimensão 1D permite movimento eletrônico ao longo do eixo x. Já a dimensão 2D permite movimentos nos eixos x e y, ao passo que a dimensão 3D permite movimentos nos eixos x, y e z, conforme mostrado na Figura 2.[24] Outra classificação refere-se a origem dos nanomateriais.[16] Os NMs naturais são produzidos por processos biológicos ou sem intervenção humana, tais como rochas e solos nanoestruturados, partículas presentes no ar e minerais em oceanos e rios.[25,26] Já os NMs sintéticos são produzidos artificialmente por métodos físicos, químicos, biológicos ou combinados, exigindo o estudo do comportamento desses materiais em diferentes meios e de uma avaliação dos riscos relacionados aos impactos ambientais.[27]

2.2. Nanopartícula de prata

2.2.1 importância, propriedades e aplicações.

Na nanociência e nanotecnologia o desenvolvimento de nanopartículas metálicas tem ganhado destaque. Nesse sentido, as AgNPs chamam atenção devido a suas propriedades antimicrobianas e de ressonância plásmon de superfície,[28-30] aplicações em sensores e materiais biomédicos,[31-33] aplicação em biomarcadores,[34-36] entre outras funcionalidades. Além disso, suas propriedades ópticas, elétricas e térmicas possuem aplicações em diversas indústrias como as de eletrônica, fotônica e catálise.[37-39]

A prata é um importante elemento metálico com uma boa ductilidade e maleabilidade. Com número atômico 47, é um dos elementos básicos que compõem o nosso planeta. Quimicamente, possui quatro estados de oxidação diferentes: Ag^0, Ag^+, Ag^{2+} e Ag^{3+}.[40] A prata apresenta propriedades que fazem dela um excelente condutor de calor e eletricidade, porém, devido ao seu alto custo, suas aplicações na indústria ainda são limitadas.[41] Ultimamente, a prata metálica tem sido amplamente utilizada em próteses cirúrgicas, em talas, moedas e como fungicidas.[42] Além disso, seus sais metálicos, tais como o nitrato de prata ($AgNO_3$) e o cloreto de prata (AgCl), também são utilizados no tratamento de diversas doenças como epilepsia, gonorreia e gastroenterite. Os compostos solúveis da prata podem causar efeitos adversos à saúde por ingestão. No entanto, a prata é considerada relativamente não tóxica e não cancerígena para os sistemas primários do corpo humano, como o sistema nervoso, imunológico, reprodutivo e cardiovascular. Por isso, a demanda por prata tem aumentado nos últimos anos, especialmente nas indústrias médicas, plásticas e têxteis.[43] Diante disso, a prata é

considerada um metal antibacteriano seguro e eficaz. Ela é especialmente tóxica para bactérias como *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus*.[44] Por essa razão, compostos à base de prata têm sido amplamente reconhecidos como agentes antimicrobianos ao longo dos séculos, utilizados para prevenir o crescimento bacteriano em diversas aplicações, incluindo cuidados com queimaduras.[45] Recentemente, a crescente ameaça da resistência aos antibióticos, causada pelo uso excessivo desses medicamentos, tem impulsionado a pesquisa na síntese de nanopartículas de prata, como mostra a Tabela 1.

Tabela 1 - Diversas espécies biológicas utilizadas na síntese de nanopartículas de prata durante o período de 2009 a 2015.[94]

Entidade Biológica	**Tamanho (nm)**
Cycas circinalis, *Ficus amplissima*, *Commelina benghalensis* e *Lippia nodiflora* [96]	13–51
Sinapis arvensis [97]	1–35
Butea monosperma [98]	5–30
Musa balbisiana, *Azadirachta indica* e *Ocimum tenuiflorum* [99]	20–50
Quercus infectoria [100]	40
Schizophyllum commune [101]	51–93
Lantana camara berry [102]	75.2
Pomegranate peel [103]	5–50
Aloe vera [104]	500
Aegle marmelos (Bael) [105]	34.7
Bacillus stearothermophilus [106]	14 ± 4
Sargassum muticum [107]	5–15
Streptomyces sp. LK3 [108]	5
Glycine max [109]	7–29
Schizophyllum radiatum HE863742.1 [110]	10–40
Tinospora cordifolia [111]	3.3–206
Fusarium oxysporum [112]	25–50
Trichoderma reesei [113]	5–50
Sargassum longifolium [114]	30
Gliricidia sepium [115]	10–50

Ainda não se sabe exatamente o mecanismo de ação antibacteriana das nanopartículas de prata, porém existem três principais mecanismos defendidos por Li e colaboradores:[46] (i) por

inibição do crescimento bacteriano, as nanopartículas de prata aderem à parede celular das bactérias alterando a estrutura da sua parede celular, impedindo a adequada proteção do interior celular, inibindo o crescimento e a proliferação bacteriana; (ii) por penetração e dano ao DNA, nesse cenário as nanopartículas de prata penetram na célula bacteriana e causam danos ao DNA alterando o seu funcionamento normal, podendo levar a morte celular; e (iii) interação com proteínas de enxofre, os íons Ag^+ interagem com as proteínas que contêm enxofre presentes na parede celular bacteriana, causando a destruição irreversível desta parede. A eficácia antibacteriana das AgNPs depende de fatores como tamanho, forma e carga superficial das partículas.[47] Neste último, embora existam diferenças nas estruturas de membrana das bactérias gram-positivas e gram-negativas, a maioria possui uma carga negativa em suas superfícies, resultando numa atração eletrostática com as nanopartículas carregadas positivamente.[48,49] Com relação à influência da morfologia das nanopartículas em sua eficácia, estudos indicam que nanopartículas podem exibir atividades antibacterianas distintas devido à diferença nas suas áreas superficiais efetivas e no número de facetas ativas.[47] Por exemplo, as nanoplacas de prata triangulares truncadas têm maior atividade antibacteriana devido à maior relação área superficial/volume e suas estruturas cristalográficas específicas.

Devido à suas propriedades antibacterianas, as AgNPs são amplamente utilizadas em aplicações médicas, como cateteres e implantes cardiovasculares ou ósseos, para reduzir o risco de infecções.[50] O polietileno de alto peso molecular, comum em articulações artificiais,[51] tem sua resistência ao desgaste aumentada com a adição de AgNPs. Além disso, essas nanopartículas são incorporadas ao polimetilmetacrilato para uso como cimentos ósseos em substituições articulares.[52] Enxertos de nanofibras de poli(3-hidroxibutirato-co-3-hidroxivalerato) (PHBV) contendo AgNPs também auxiliam na regeneração de tecidos ósseos e cutâneos.[53] As nanopartículas de prata são aplicadas em curativos para tratar feridas e infecções hospitalares, melhorando a eficácia de malhas cirúrgicas contra invasões patogênicas e minimizando a resposta inflamatória.[54] Devido às suas propriedades plasmônicas, as AgNPs são amplamente utilizadas em bioimagem para monitorar eventos dinâmicos sem foto-desbotamento[55] e para biossensoriamento, detectando proteínas e doenças como células tumorais e câncer.[51]

As AgNPs também são usadas na indústria química como aditivo em cosméticos devido às suas propriedades antissépticas, atuando como conservantes seguros e componentes em terapias para a pele, como em tratamento da acne,[56] e no papel para preservação de alimentos, prevenindo o crescimento microbiano.[57] Além disso, são incorporadas em tintas para

revestimentos antibacterianos,[58] com técnicas de química verde para produção sem agentes químicos externos.[58]

As AgNPs possuem também atividade catalítica, em um estudo conduzido por Guo e colaboradores[59] foi observado um potencial catalítico superior das AgNPs, quando comparados a nanopartículas de ouro e platina, no sistema de emissão de quimiluminescência do luminol–H_2O_2. Além disso, a redução de corantes por borohidreto de sódio ($NaBH_4$) pode ser significativamente melhorada através do uso de AgNPs imobilizadas em esferas de sílica como catalisadores. Na ausência desse último a reação de redução exibiu pouca ou nenhuma redução dos corantes.[59] A Figura 3 mostra um resumo das aplicações da AgNPs.

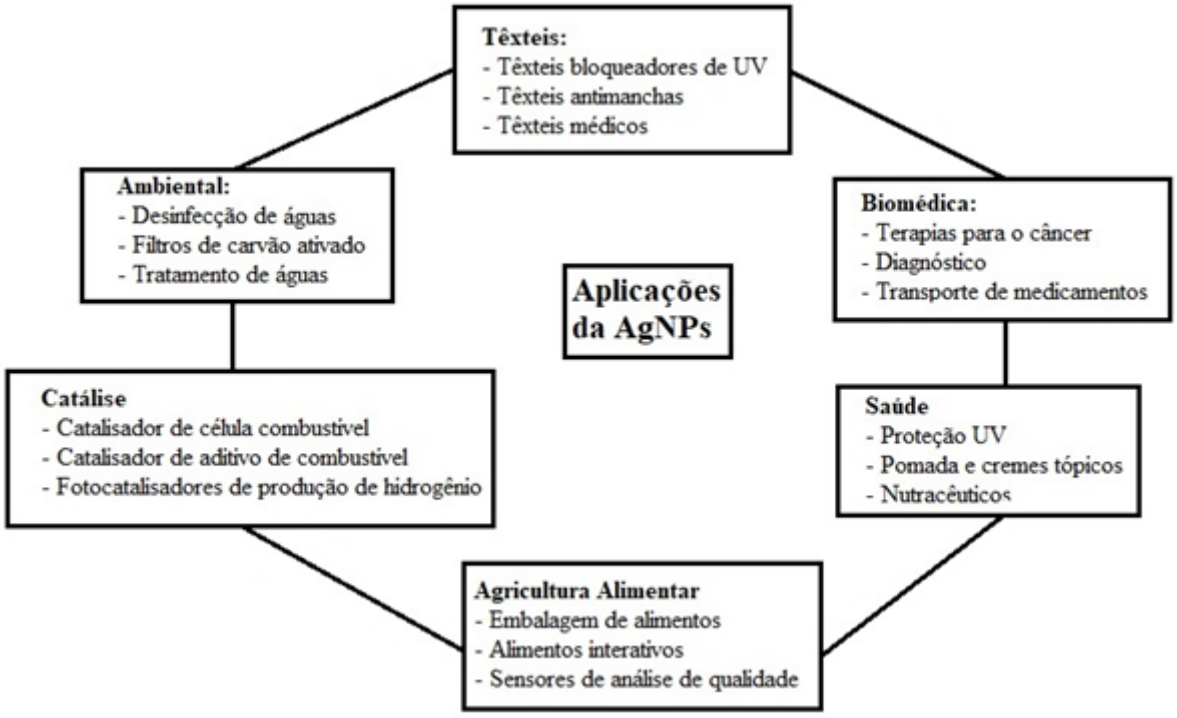


Figura 3 - Aplicações das nanopartículas de prata.[94]

2.2.3. Métodos de síntese

Diversas técnicas e estratégias têm sido desenvolvidas para a síntese de AgNPs, incluindo métodos físicos, fotoquímicos, biológicos e químicos. Embora cada abordagem apresente vantagens específicas, desafios como altos custos de produção, dificuldades de escalonamento industrial, controle preciso do tamanho das partículas e uniformidade na distribuição ainda representam obstáculos significativos.[60-64] Consequentemente, com o intuito

de aprimorar o controle do tamanho, estrutura e composição química, várias técnicas de síntese de nanomateriais vêm sendo exploradas.

Em uma abordagem física, a evaporação-condensação em forno tubular sob pressão atmosférica é amplamente utilizada, onde o material metálico é vaporizado e transportado por um gás de arraste, formando as nanopartículas.[65-67] Contudo, esta técnica apresenta como desvantagens alto consumo de energia, exigência de longos tempos de pré-aquecimento e estabilização térmica.[68] Outra técnica física é a ablação a laser,[69-71] que comparada a outras técnicas não utiliza reagentes químicos e resulta na produção de coloides metálicos puros.[72] De forma geral, através dos métodos físicos, grandes quantidades de nanopartículas com tamanhos uniformes podem ser sintetizadas, sendo especialmente úteis para a produção de pó de AgNPs. No entanto, os altos custos iniciais com equipamentos se apresentam como um obstáculo para a adoção dos métodos em larga escala.[68]

Já para uma abordagem fotoquímica, as nanopartículas de prata são sintetizadas por fotorredução de $AgNO_3$ em suspensões de argilas inorgânicas. Essas argilas atuam como estabilizantes para evitar a agregação das nanopartículas e a formação de partículas ainda menores até que atinjam uma distribuição de tamanho estável.[73] Essa técnica exige equipamentos de alto custo e condições experimentais controladas.[68]

Para métodos biológicos, a produção de nanopartículas ocorre utilizando agentes redutores naturais como polissacarídeos, microrganismos (bactérias e fungos) ou extratos de plantas. As bactérias têm a capacidade de produzir materiais inorgânicos, tanto dentro quanto fora das células, o que as torna candidatas ideais para atuar como biofábricas na síntese de nanopartículas.[68] Exemplos de estudos incluem o uso de extrato de chá verde (*Camellia sinensis*) como redutor e estabilizante para preparar nanopartículas de prata ou ouro, e a utilização *Bacillus licheniformis* para reduzir íons Ag^+ em solução aquosa,[74,75] gerando AgNPs altamente estáveis. Esse método apresenta vantagens sobre técnicas convencionais, por ser mais ecológico, de baixo custo e por utilizar um organismo não patogênico. Contudo, a produção em grande escala de AgNPs por síntese biológica ainda é um desafio devido à dificuldade de obtenção de grandes quantidades de nanopartículas.[68]

Além dos métodos reportados acima, sabe-se que as nanopartículas de prata podem ser sintetizadas por meio de reação química, proporcionando baixo custo e alta eficiência de produção. Nesse sentido, a redução química é o método mais comum para a síntese de AgNPs. De modo geral, o processo de síntese química de AgNPs em solução envolve três componentes

principais: (i) precursores metálicos; (ii) agentes redutores; e (iii) agentes estabilizantes ou de revestimento.[76-78]

Nas últimas duas décadas, vários estudos descreveram a síntese de nanoestruturas de prata por meio da abordagem de crescimento mediado por sementes, utilizando diferentes tipos de moldes para controlar o tamanho e a forma das nanopartículas.[80-82] Moldes rígidos, como alumina porosa, sílica mesoporosa hexagonal (SBA-15) e nanotubos de hidroquinona foram empregados para direcionar o crescimento das partículas. Paralelamente, moldes flexíveis, como surfactantes, têm sido utilizados com sucesso, proporcionando maior flexibilidade no controle estrutural das nanopartículas.[83-86]

Os surfactantes utilizados como moldes flexíveis podem ser catiônicos ou aniônicos, eles formam micelas de diferentes tamanhos e formas que servem como um nanorreator para o crescimento das NPs, além de estabilizá-las na solução.[87] Micelas são agregados de moléculas de surfactantes que se formam quando a concentração do surfactante ultrapassa a concentração crítica de micelas (CMC). Nessas estruturas, as regiões hidrofóbicas se orientam para o interior, enquanto as hidrofílicas ficam voltadas para o meio aquoso. A organização das micelas depende da concentração do surfactante, formando micelas esféricas, tubos alongados ou estruturas lamelares conforme a CMC aumenta. Em meios não aquosos, formam-se micelas reversas, com a orientação oposta. O tamanho e a forma das nanopartículas sintetizadas são diretamente influenciados pelo tipo de surfactante utilizado como molde.[87]

A forma e o tamanho das micelas variam de acordo com fatores como temperatura, pH e força iônica. Estudos de Sharifi e colaboradores[79] sobre nanopartículas de $CoFe_2O_4$ sintetizadas por coprecipitação, mostraram que micelas normais e reversas geraram diferentes estruturas. Além disso, as propriedades magnéticas mostraram-se diretamente influenciadas pelo tamanho das partículas.[79] O estudo de Sinha e colaboradores[88] demonstrou que o dodecilsulfato de sódio (SDS) possui dupla função na síntese de AgNPs, atuando tanto como agente estabilizante quanto como agente redutor. Isso elimina a necessidade de utilizar agentes redutores convencionais (*e.g.*, $NaBH_4$, hidrazina e glicose) em combinação com agentes estabilizantes.[88] A formação de AgNPs ocorre em uma solução de SDS através de micelas, conforme demonstrado na Figura 4. A adição de uma solução de $AgNO_3$ substituiu os íons Na^+ por Ag^+ e o aquecimento do sistema a 70 °C rompeu ligações hidrogênio entre moléculas de água. Quando o sistema foi resfriado logo em seguida, novas interações foram formadas entre os íons Ag^+ e as moléculas de água, resultando em um equilíbrio dinâmico. Na interface, os íons Ag^+ e ânions de dodecilsulfato (DS) participam de uma reação de oxirredução, permitindo

o crescimento das nanopartículas. À medida que as nanopartículas crescem, elas atraem íons carregados positivamente (Ag^+ ou H^+) e atraem moléculas do surfactante não oxidadas para formar uma micela inversa que serve como proteção. Com o aumento da densidade, as nanopartículas se depositam no fundo do recipiente, enquanto os surfactantes oxidados ficam em solução.[88]

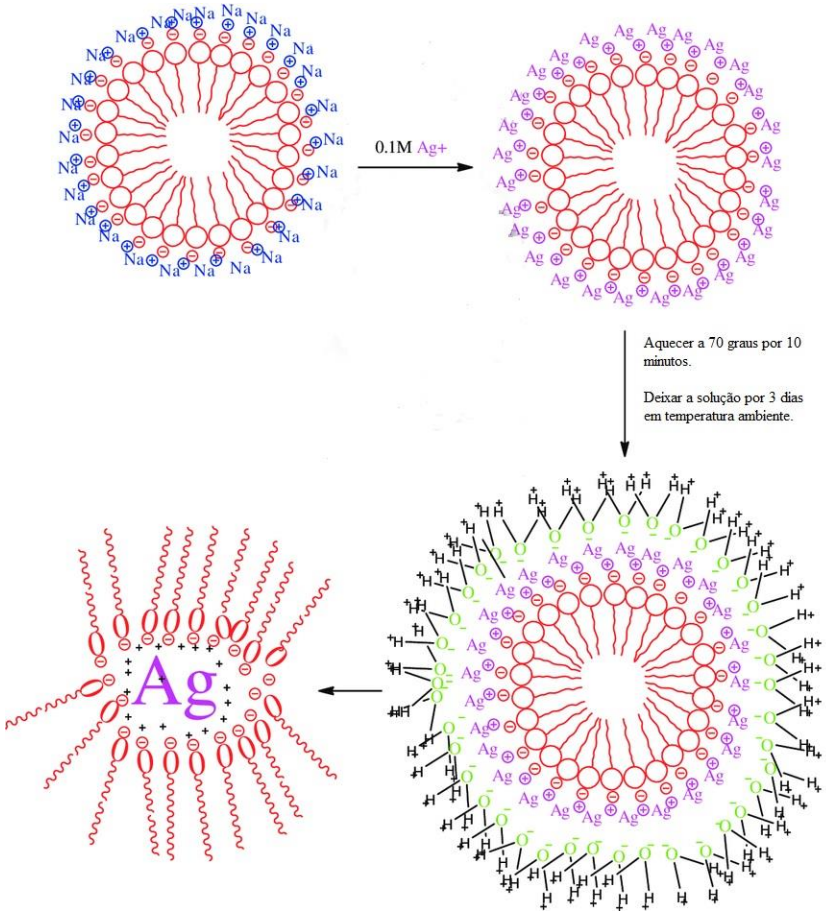


Figura 4 – Mecanismo de formação de AgNPs em solução com SDS.[88]

2.2.4. Fatores que afetam o tamanho da partícula

O tamanho das AgNPs é influenciado pela quantidade do agente químico utilizado em sua síntese, quantidades pequenas podem contribuir para que ocorra aglomeração, enquanto o excesso pode aumentar o tamanho das nanopartículas. Em contrapartida, uma proporção adequada pode contribuir para a formação de AgNPs de tamanho pequeno.[89] O gluconato de sódio pode ser citado como exemplo de agente dispersante aniônico que forma uma camada protetora na superfície das partículas metálicas, impedindo a aglomeração. Estudos têm mostrado que as cargas na superfície das nanopartículas não aumentam com a quantidade

utilizada desse agente dispersante, ao passo que para agentes neutros, como o polivinilpirrolidona (PVP), o tamanho da partícula é afetado pela quantidade do agente dispersante devido ao impedimento estérico.[90]

Outro parâmetro importante é o pH da solução de síntese. O estudo de Sinha e colaboradores[88] analisou espectros de UV-Vis das soluções resultantes das misturas de volumes iguais de $AgNO_3$ (0,1 M) e SDS (60 mM), visto que nanopartículas de prata apresentam uma banda característica em 428 nm (Figura 5). As soluções variaram em pH, de 0,5 a 4,0, e foi observado que a formação de AgNPs ocorreu apenas em soluções com pH 3 e 4, mostrando ainda que a morfologia e o tamanho das nanopartículas variaram conforme o pH.[88] Um aumento do pH resultou em aumento no tamanho das partículas e em pH muito baixo não foi observada a formação de AgNPs, resultando em cristais brancos de ácido dodecilsulfônico devido à alta concentração de íons H^+ na superfície micelar.[88]

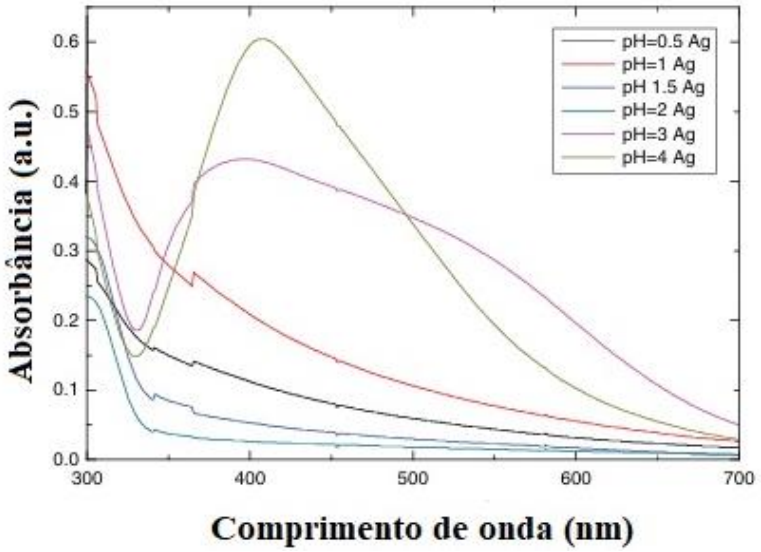


Figura 5 - Espectros de UV-Vis das AgNPs sintetizadas em diferentes pHs.[88]

O estudo de Sinha e colaboradores[88] investigou ainda o efeito da temperatura na síntese de AgNPs através da análise de espectros UV-Vis. Os resultados mostraram que em 80 °C surgiu uma banda em aproximadamente 430 nm, resultante da ressonância de plásmons da superfície das AgNPs, e que com o aumento da temperatura, essa banda deslocou-se para comprimentos de onda menores, ampliando-se em largura e intensidade.[88] Ademais, foi possível constatar que AgNPs sintetizadas a 40 °C apresentavam tamanhos variando entre 18 e 37 nm, enquanto as sintetizadas a 100 °C variavam entre 10 e 25 nm, sendo as partículas predominantemente esféricas com algumas partículas elipsoidais.[88] A redução no tamanho

médio das partículas com o aumento da temperatura sugere que a formação de nanopartículas depende da forma e tamanho das micelas, apresentando modificações estruturais de quase esféricas para formas alongada de bastonetes. Desse modo, ajustes de temperatura durante a síntese pode ser uma ferramenta para modificar as características estruturais e consequentemente funcionais das nanopartículas.[88]

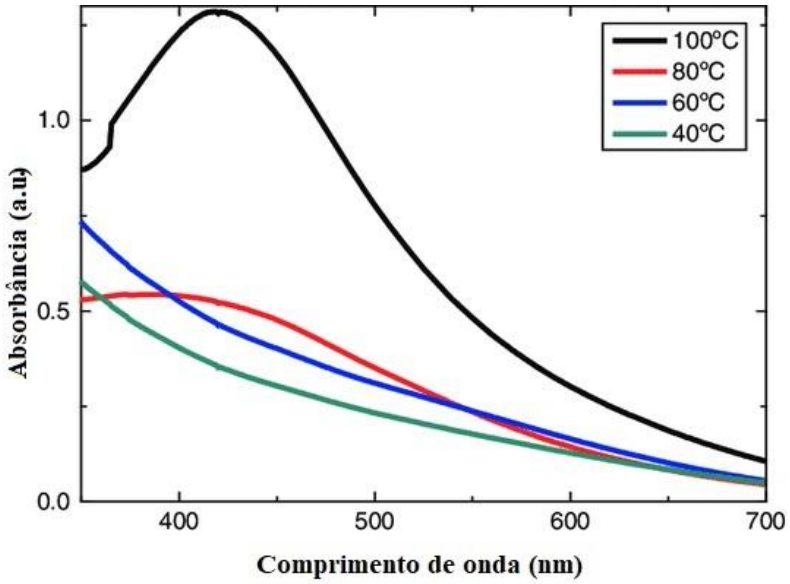


Figura 6 - Espectros de UV-Vis registrados para síntese de AgNPs em diferentes temperaturas.[88]

2.2.5. Toxicidade

Como abordado anteriormente, as nanopartículas de prata são promissoras para diversas aplicações. No entanto, vários estudos apontam efeitos adversos das AgNPs em humanos e no meio ambiente. Um estudo de toxicologia *in vitro* demonstrou que as AgNPs causam estresse oxidativo e cessam a função mitocondrial em células hepáticas de ratos, mesmo em baixas concentrações. Em doses mais altas, as AgNPs mostraram citotoxicidade significativa, causando alterações morfológicas celulares anormais e encolhimento celular.[91] Além disso, as AgNPs podem induzir toxicidade em células-tronco germinativas desses animais, alterando a permeabilidade das membranas celulares a íons de sódio e potássio.

As AgNPs podem induzir espécies reativas de oxigênio (ROS), desencadeando depleção do nível de glutationa, elevação dos níveis de ROS, peroxidação lipídica e aumento da expressão de genes responsivos, causando danos ao DNA, apoptose e necrose.[92] A exposição humana ocorre através de ingestão, inalação ou contato com a pele, podendo chegar ao sistema

circulatório. Pesquisas sugerem que as AgNPs podem atravessar a barreira hemato-testicular, afetando o sistema reprodutivo masculino, além de induzir efeitos tóxicos adversos na proliferação e expressão de citocinas por células mononucleares de sangue periférico.[91]

A investigação da toxicidade genética das AgNPs na medula óssea de ratos machos e fêmeas *in vivo* revelou que não foram observadas mudanças significativas no peso corporal dos ratos em relação às doses de AgNPs ao longo de 28 dias. No entanto, os valores de fosfatase alcalina e colesterol sofreram alterações com a exposição a doses maiores de AgNPs, resultando em danos leves ao fígado.[93]

Embora os estudos mencionados indiquem que as AgNPs podem causar toxicidade adversa aos seres vivos, poucas pesquisas toxicológicas *in vivo* foram conduzidas, apresentando diferenças drásticas em comparação às condições *in vitro*. Assim, é necessário que mais investigações sejam realizadas para avaliar o efeito tóxico das AgNPs em condições *in vivo*, a fim de determinar sua toxicidade exata em humanos e animais.[94]

2.3. Oxidação do álcool benzílico

A utilização de materiais de partida em processos industriais faz da química fina um dos setores mais relevantes da indústria moderna, tendo um impacto econômico expressivo em nossa sociedade. Por definição, os compostos químicos finos são produtos economicamente relevantes fabricados em quantidade limitada (menos de 5.000 toneladas por ano) e com alto valor agregado associado ao seu processo de produção e uso final.[116] No Brasil, a maior parcela da renda deste setor pertence à produção de importantes materiais de partida para as indústrias farmacêutica, cosmética e agropecuária.[117] Segundo dados levantados pela Associação Brasileira de Indústrias Químicas (ABIQUIM), as indústrias farmacêutica, cosmética e agropecuária encerraram o ano de 2021 com um faturamento líquido de aproximadamente US$ 38,2 bilhões, o que corresponde a 26,8% da receita total da indústria química nacional.[118] Vale ressaltar que a sustentabilidade das ações industriais deve ser um motivo importante para investigar rotas alternativas para processos químicos estabelecidos. Essa preocupação surge da principal desvantagem da química fina: a geração de cerca de 5 a 50 kg de resíduos por kg de produto produzido, devido à utilização de condições drásticas de reação, vide Tabela 2.[119,120]

Tabela 2 - Toneladas de produtos e resíduos gerados por alguns segmentos industriais.[120]

Segmento Industrial	Toneladas de Produto[a]	kg de resíduo/kg de produto[b]
Refino de Petróleo	10^6 -10^8	<0,1
Produtos Químicos Diversos	10^4 -10^6	<1 – 5
Química Fina	10^2 -10^4	5 - > 50
Farmacêutica	10 -10^3	25 - > 100

[a]Representa o volume de produção anual. [b]Definido como tudo que foi produzido exceto o produto desejado.

A catálise é extremamente importante na economia mundial e muito dos produtos produzidos na indústria química moderna usam catalisadores em algum estágio do processo de produção. Materiais com propriedades oxirredutoras têm demonstrado serem catalisadores viáveis na produção de compostos importantes em química fina. Dentre eles, o benzaldeído e o ácido benzóico são compostos altamente relevantes indústria química, podendo ser produzidos a partir de uma reação de oxirredução.[121]

A receita de mercado do benzaldeído em 2023 foi de US$ 0,30 bilhões, sendo projetado um crescimento para US$ 0,39 bilhões em 2032.[122] A crescente demanda está relacionada a um aumento na utilização de benzaldeído na indústria farmacêutica.[122] Vale destacar ainda que o mercado global de derivados do benzaldeído, que inclui ácido cinâmico, ácido benzóico, benzoato de sódio e álcool benzílico, foi avaliado em US$ 1,30 bilhões em 2024, com projeção de crescimento para US$ 2,39 bilhões em 2031 (taxa de crescimento anual de 3,89% previsto para o período entre 2024 e 2031).[123] Com relação ao ácido benzóico, a receita de mercado foi avaliado em US$ 717,10 milhões em 2023, com crescimento estimado para US$ 890,59 milhões até 2030 (taxa de crescimento anual de 3,26% previsto para o período entre 2024 e 2030). O ácido benzóico é utilizado na indústria química como material de partida para síntese de cloreto de benzoíla e fenol, além de encontrar aplicação nas indústrias de alimentação e farmacêutica como conservante.[124]

Os processos industriais de produção do benzaldeído apresentam várias desvantagens, tais como: alta geração de resíduos (hidrólise alcalina do diclorometilbenzeno) e baixa conversão (oxidação aeróbica do tolueno).[121,125] Já a produção industrial de ácido benzóico ocorre principalmente através da oxidação parcial do tolueno com O_2 utilizando naftenato de cobalto ou manganês como catalisador.[126] A conversão é de cerca de 45% e o ácido benzóico produzido apresenta diversas impurezas (benzaldeído, ésteres de benzila, alcatrão e outros compostos oxigenados), de forma que diversos métodos de purificação do ácido benzóico têm

sido reportados.[127] A oxidação do álcool benzílico a benzaldeído é uma alternativa tecnológica mais eficiente e ecologicamente correta, pois utiliza condições mais brandas e gera baixos níveis de efluentes.[128] A Figura 7 mostra os principais produtos que podem ser produzidos através dessa reação.

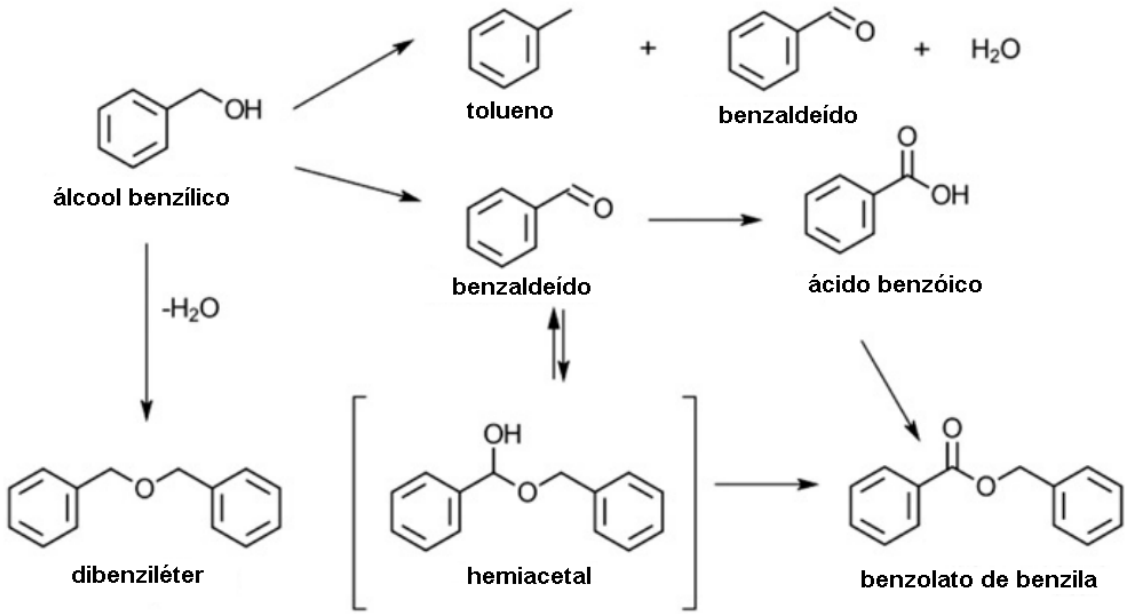


Figura 7 – Produtos que podem ser gerados a partir da oxidação do álcool benzílico.[129]

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

Este projeto propõe a síntese e caracterização do material [Ag(DS)] para aplicação como catalisador em reação de oxidação e como precursor na preparação de nanopartículas de prata.

3.2 Objetivos Específicos

- Síntese do material [Ag(DS)];
- Caracterização do material obtido por DRX e Análises Térmicas (TG/DTG);
- Aplicação do material [Ag(DS)] como catalisador na reação de oxidação do álcool benzílico em fase líquida.
- Utilização do [Ag(DS)] como material de partida na síntese de nanopartículas de prata.

4. EXPERIMENTAL

4.1. Reagentes (ordem alfabética)

- Água Milli-Q tipo 1, 18,2 MΩ cm^{-1}, Direct 8 da Merck Millipore;
- Álcool benzílico, $C_6H_5CH_2OH$ ou BzOH, pureza 99,7%, Quimex;
- Ar sintético 5.0, pureza ≥ 99,999 %, White Martins;
- Dodecilsulfato de sódio, [$Na(C_{12}H_{25}O_4S)$] ou SDS, pureza, 98%, Aldrich;
- Hidroperóxido de *terc*-butila, $C_4H_{10}O_2$ ou TBHP, solução 70%, Aldrich;
- Nitrato de prata, $AgNO_3$, pureza 98%, CRQ.

4.2. Preparação do [Ag(DS)]

Foram preparadas duas soluções em 50 mL de água (Mili-Q tipo 1): uma contendo nitrato de prata ($AgNO_3$) a uma concentração de 0,30 mol L^{-1} e outra contendo dodecilsulfato de sódio (SDS) a uma concentração de 0,20 mol L^{-1}. As soluções foram então submetidas a um banho ultrassônico a 40 °C durante 480 s, com o objetivo de garantir a completa solubilização dos reagentes e a homogeneização da temperatura. Em seguida, a solução de $AgNO_3$ foi transferida para um balão de 250 mL, onde foi mantida sob agitação constante. A solução de SDS foi adicionada lentamente à solução de $AgNO_3$, garantindo uma mistura homogênea. A agitação foi mantida por 30 min para assegurar a completa interação entre os reagentes. Após esse período, a mistura foi armazenada sob refrigeração por uma semana, permitindo a formação do precipitado desejado. O precipitado branco (Figura 8) resultante da síntese foi então separado por filtração a vácuo e lavado cuidadosamente com água Mili-Q tipo 1 para remover quaisquer impurezas residuais. Finalmente, o sólido obtido foi colocado em um dessecador para desidratação completa (uma semana), garantindo a obtenção de um material seco e pronto para as etapas subsequentes de caracterização.



Figura 8 – Imagem do [Ag(DS)] recém preparado.

4.3. Técnicas de Caracterização

Os equipamentos utilizados neste trabalho fazem parte da infraestrutura da Central Analítica (CAIQ) do Instituto de Química (IQ) da Universidade de Brasília (UnB).

4.3.1. Análises Térmicas (TG/DTG)

As curvas de termogravimetria (TG) e termogravimetria derivada (DTG) foram obtidas em um analisador termogravimétrico (modelo DTG-60H da Shimadzu) utilizando ar sintético como gás de purga (50 mL min^{-1}). As análises foram realizadas da temperatura ambiente até 1000 ºC numa taxa de aquecimento de 10 ºC min^{-1}. O software utilizado para ler os dados e gerar os gráficos foi o Origin (versão 8.0724 da OriginLab Corporation).

4.3.2. Difração de Raio X de Pó (DRX)

Os difratogramas foram obtidos utilizando um difratômetro Bruker modelo D8 Focus, operando com radiação CuKα a 40 kV e 30 mA. A varredura foi realizada a uma taxa de 2° min^{-1} e os valores de 2θ foram analisados na faixa de 2° a 20°. A equação da *Lei de Bragg* (Equação 1) foi aplicada para determinar o espaçamento interlamelar (d_{hkl}) das amostras, onde n é um número inteiro, λ é o comprimento de onda da radiação de raios X e θ é o ângulo de incidência em relação ao plano de interesse. O software utilizado para ler os dados e gerar os gráficos foi o Origin (versão 8.0724 da OriginLab Corporation).

$$d_{hkl} = \frac{n\lambda}{2sen\theta} \qquad \text{(Equação 1)}$$

4.4. Reação de Oxidação

O material de [Ag(DS)] foi aplicado na reação de oxidação do álcool benzílico em fase líquida para avaliar seu potencial catalítico, sendo a conversão e seletividade dessa reação determinado por ressonância magnética nuclear (RMN) de ^{1}H. Os parâmetros de reação foram: razão molar 1:1 (BzOH:TBHP); 10% (m/m) de catalisador; temperatura de 90 °C e tempo de 24 h.

4.4.1. Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ^{1}H

A análise de RMN de ^{1}H foi realizada em um equipamento da Bruker de 600 MHz, modelo Advanced III HD, sendo o espectro obtido com duração de pulso de 3,37 µs, intervalo entre pulsos de 2s e 16 varreduras, $CDCl_3$ como solvente e TMS como referência. Os softwares utilizados para ler os dados foi o Specman (versão 10.00 da ACD/Labs).

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Síntese do [Ag(DS)]

A síntese do material [Ag(DS)] ocorreu numa proporção molar 1,5:1,0 (Ag^+:DS^-), sendo a Ag(I) utilizada em excesso para facilitar a precipitação do material desejado. Essa proporção foi utilizada na síntese do material $[Ce(DS)_3]$[130] e foi replicada no presente trabalho. No entanto, pretende-se estudar a variação das proporções molares da síntese no rendimento do [Ag(DS)], visto que a proporção estequiométrica da reação de síntese é 1:1, vide Equação 2.

$$AgNO_3(aq) + [Na(C_{12}H_{25}O_4S)](aq) \rightleftharpoons [Ag(C_{12}H_{25}O_4S)](s) + NaNO_3(aq) \qquad \text{Equação 2}$$

Sabendo que o SDS é o reagente limitante e que foram utilizadas 2,927 g desse surfactante, a massa esperada de produto em um rendimento de 100% seria 3,789 g. Como visto na seção experimental, o produto [Ag(DS)] foi filtrado, lavado e seco em dessecador por uma semana. Apenas após esse procedimento de secagem é que o material foi pesado, sendo obtido 3,799 g. Como o material ainda pode apresentar moléculas de água de hidratação e/ou coordenadas à prata (I), realizou-se uma análise por TG/DTG. A discussão detalhada das curvas TG/DTG do [Ag(DS)] será feita no item 5.3, mas o resultado relacionado à perda de água de hidratação e/ou coordenação será reportado neste tópico devido à sua relevância na presente discussão. Entre a temperatura ambiente e 140 °C não foi observada perda de massa relativa à água de hidratação, mas uma perda entre 140 e 175 °C, com máximo em 173 °C, pode ser atribuída à evolução de moléculas de água coordenadas à prata e corresponde a 2,91% da massa total do material. Dessa forma, a massa de produto obtida (3,799 g) foi corrigida para remover a massa de água (0,111 g) e apresentou um valor de 3,688 g, correspondendo a um rendimento de 97,4%.

5.2. Caracterização do [Ag(DS)] por DRX

Como visto anteriormente, alguns materiais apresentam uma organização bidimensional no estado sólido conhecida como estrutura lamelar, característica de surfactantes no estado sólido. Por exemplo, o padrão de DRX do surfactante de partida (SDS) exibe intensas reflexões de difração em 2,30, 4,60 e 6,85° que podem ser associadas aos planos (001), (002) e (003), respectivamente (vide Figura 9).

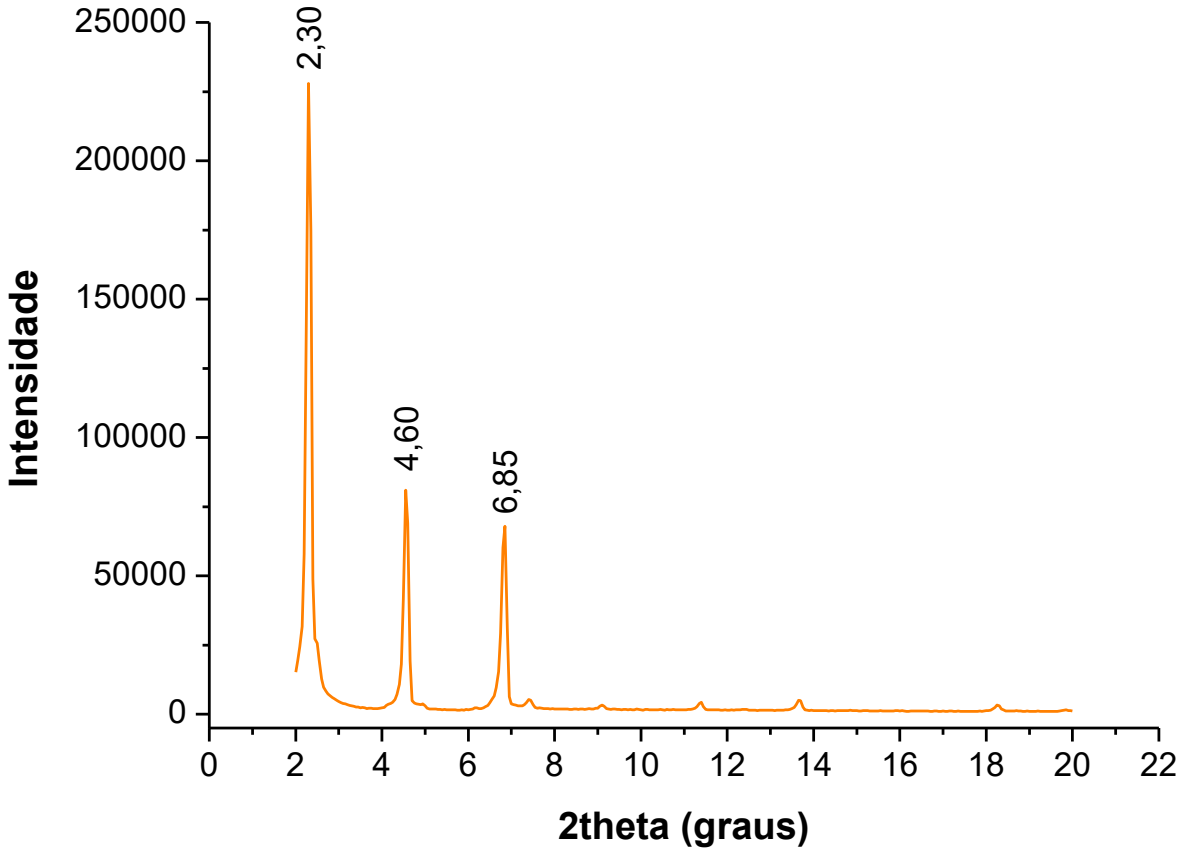


Figura 9 - DRX do surfactante SDS.

A estrutura do SDS já foi extensivamente estudada na literatura, sendo reportadas diferentes fases cristalinas com o teor de água. Os compostos de SDS anidro, 1/8 hidrato e hemihidrato apresentam uma célula monoclínica, enquanto o SDS monohidrato apresenta uma célula triclínica.[131,132]. Todas as estruturas reportadas apresentam camadas de moléculas do surfactante empacotadas em duas direções, formando arranjos do tipo cauda-cauda/cabeça-cabeça, onde na região entre cabeças, encontram-se os íons Na^+ de compensação de carga e moléculas de água,[131,132] vide Figura 10. A técnica de DRX permite a determinação do espaçamento interlamelar (*d* ou d_{hkl}), vide Figura 10, sendo reportado para o SDS · ⅛H_2O um valor de 3,89 nm.[132] No entanto, em algumas fases cristalinas do SDS, assim como de outros surfactantes, as cadeias de hidrocarbonetos podem estar inclinadas resultando em um espaçamento interplanar menor.[130] Por exemplo, nas fases hemi e monohidratadas do SDS os valores reportados para *d* são 3,08 e 2,88 nm, respectivamente.[132] Para o SDS utilizado neste trabalho, a análise por TG/DTG evidenciou 0,125 moles de água de hidratação (⅛H_2O), sendo o valor calculado de *d* por DRX igual a 3,84 nm, bem próximo ao reportado na literatura.

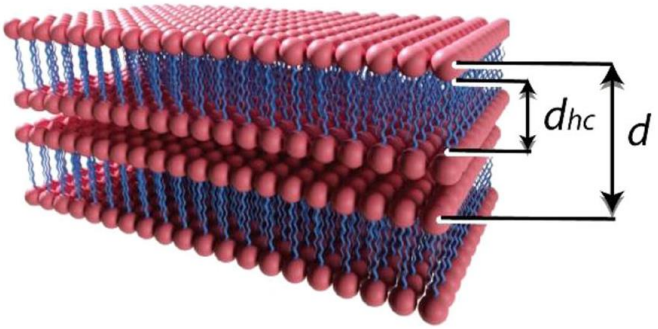


Figura 10 - Arranjo lamelar do tipo cauda-cauda/cabeça-cabeça de moléculas de surfactante, destacando o espaçamento interlamelar (*d*) e a espessura da bicamada (d_{hc}).[133]

A Figura 11 exibe o padrão de DRX da amostra [Ag(DS)], sendo possível visualizar picos de reflexão característicos de uma estrutura lamelar (2theta = 3,05, 6,00, 8,95, 11,95 e 14,95°) que podem ser associados aos planos (001), (002), (003), (004) e (005). A Tabela 3 mostra os valores de d_{hkl} obtidos a partir da equação de Bragg (vide seção experimental) para cada pico de reflexão, sendo possível comprovar que todos apresentam aproximadamente a mesma periodicidade (2,89-2,96 nm), ou seja, os picos estão relacionados a diferentes graus de penetração dos raios X numa mesma camada bidimensional.

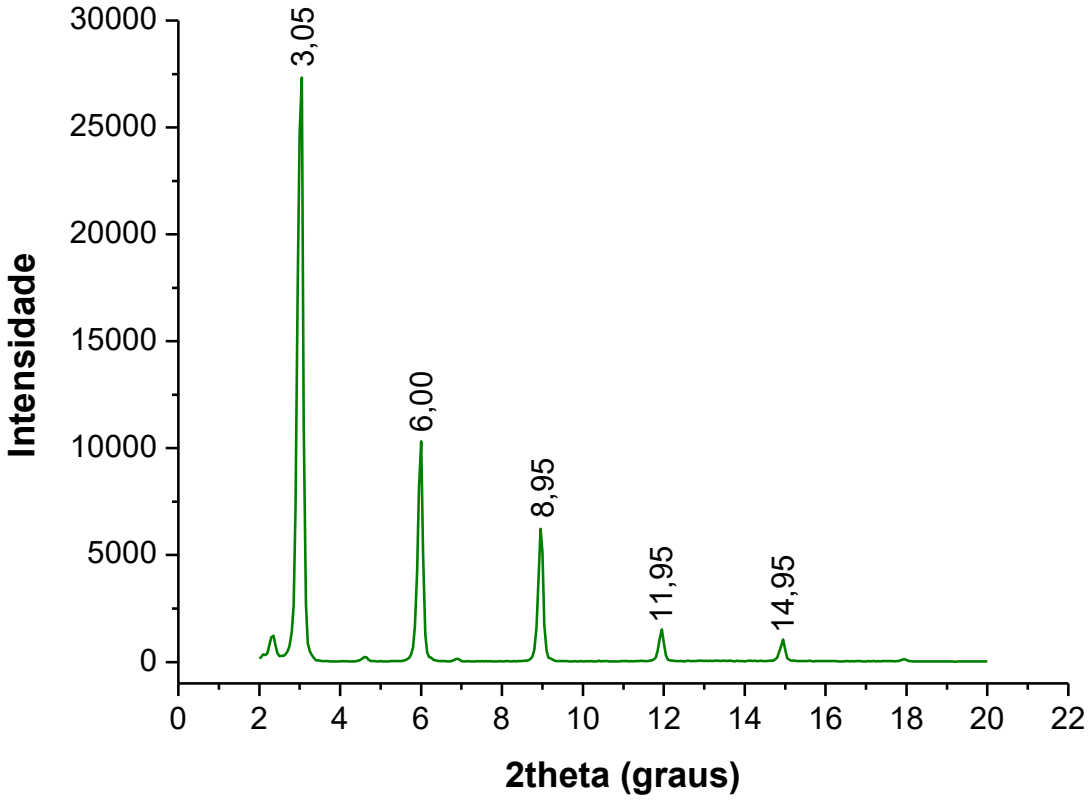


Figura 11 - Padrão de DRX da amostra [Ag(DS)].

Tabela 3 – Dados de d_{hkl} do material [Ag(DS)] calculados a partir dos valores de 2theta obtidos por DRX.

Plano	n	2theta (graus)	d_{hkl} (nm)
(001)	1	3,05	2,89
(002)	2	6,00	2,94
(003)	3	8,95	2,96
(004)	4	11,95	2,96
(005)	5	14,95	2,96

Devido às diferenças de raios iônico entre o Na^+ (r^+ = 102 pm)[120] e Ag^+ (r^+ = 115 pm),[134] seria esperado um aumento no valor do espaçamento interlamelar para o [Ag(DS)] quando comparado ao SDS. No entanto, como discutido anteriormente, o d_{hkl} do SDS das fases hemi e monohidratadas do SDS são menores devido a uma inclinação das cadeias de hidrocarbonetos, a Figura 12 mostra um exemplo de um arranjo lamelar onde as moléculas de surfactante estão inclinadas. Segundo Smith e colaboradores,[132] isso ocorre devido a um crescimento muito rápido da face (001). De fato, os valores calculados de d_{hkl} para o material [Ag(DS)], vide Tabela 3, evidenciaram um menor valor para d_{001}, o que pode indicar uma inclinação das cadeias nesse material. Uma caracterização detalhada por FTIR e Raman da região de hidrocarbonetos pode fornecer mais esclarecimentos sobre o posicionamento das cadeias em materiais contendo surfactantes[128,135] e será utilizado posteriormente na caracterização do [Ag(DS)].

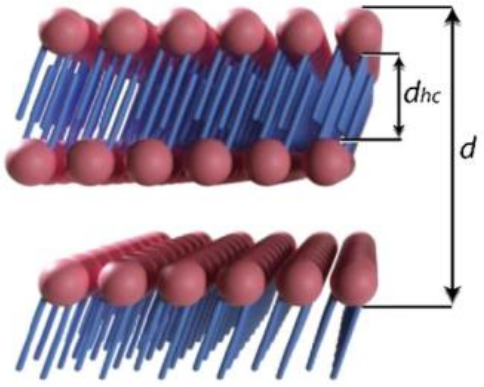


Figura 12 - Arranjo lamelar do tipo cauda-cauda/cabeça-cabeça de moléculas de surfactante inclinadas, destacando o espaçamento interlamelar (d) e a espessura da bicamada (d_{hc}).[123]

5.3. Caracterização do [Ag(DS)] por TG/DTG

A Figura 13 exibe as curvas TG e DTG do material [Ag(DS)], sendo possível observar que não há perda de massa entre a temperatura ambiente e 140 °C, indicando que o material não apresenta água de hidratação. A decomposição térmica do material pode ser descrita nas seguintes etapas: (i) entre 140 e 175°C ocorre a evolução de moléculas de água coordenadas ao íon Ag^+; (ii) entre 175 e 362 °C ocorre a evolução da cadeia de hidrocarbonetos, SO_3 e H_2O, relativos à degradação do surfactante e formação de Ag_2SO_4; (iii) entre 362 e 500 °C ocorre a evolução de SO_3, CO_2 e H_2O, devido à decomposição de parte do Ag_2SO_4 e combustão de resíduos de matéria orgânica; e (iv) entre 800 e 1000 °C ocorre a evolução de SO_3 e O_2, associado com a decomposição de Ag_2SO_4 em Ag. As etapas de decomposição de (i) a (iii) podem ser associadas com o estudo realizado por Sicard e colaboradores[136] da decomposição térmica do SDS, sendo que para a este a etapa final é a formação de Na_2SO_4 devido à sua estabilidade acima 1700 °C.

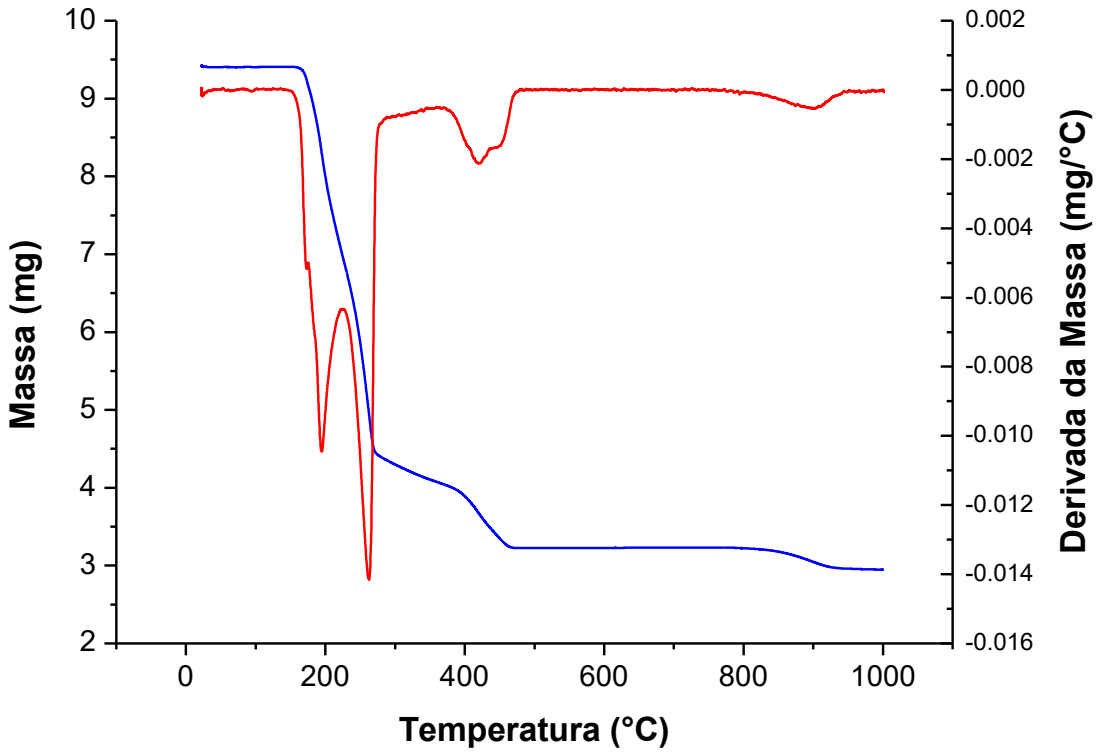


Figura 13 - Curvas TG (linha azul) e DTG (linha vermelha) da amostra [Ag(DS)].

A Figura 14 exibe a decomposição térmica proposta para o material [Ag(DS)] e a Tabela 4 detalha os cálculos de perdas de massa experimentais, determinados através das curvas TG/DTG, e teóricos, calculados com base no perfil de decomposição proposto.

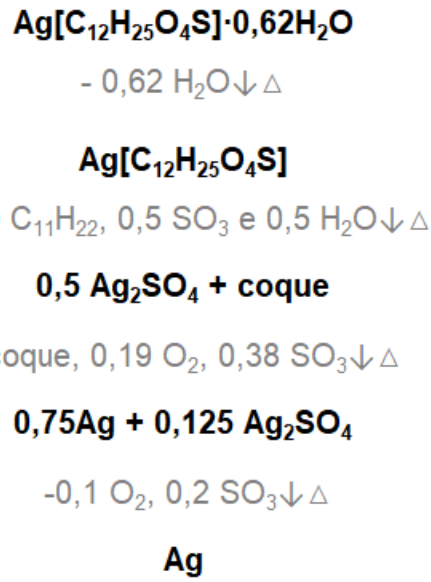


Figura 14 - Rota de decomposição térmica proposta para o material [Ag(DS)] entre a temperatura ambiente e 1000 °C.

Tabela 4 – Dados experimentais e teóricos da decomposição térmica do material [Ag(DS)] entre a temperatura ambiente e 1000 °C.

Etapas	Perda de massa experimental (%)	Perda de massa teórica (%)
(i)	2,9	2,9
(ii)	50,8	52,9
(iii)	12,2	13,1
(iv)	2,9	3,1
resíduo	31,3	27,9

Embora o Ag_2SO_4 apresente estabilidade térmica até 1085 °C,[137] sua decomposição em temperaturas menores pode ocorrer devido a uma reação de oxirredução entre o íon Ag(I) e a matéria orgânica residual (também chamada de coque) formada da dissociação das cadeias de hidrocarbonetos do dodecilsulfato. Esse processo levaria a uma decomposição parcial do Ag_2SO_4, formando prata reduzida com evolução de SO_3 e O_2. Uma caracterização detalhada do processo de decomposição térmica do [Ag(DS)], através de uma combinação de termogravimetria e DRX, será utilizada posteriormente para obter mais informações sobre as espécies geradas em cada etapa.

5.4. [Ag(DS)] como catalisador na reação de oxidação do álcool benzílico

A análise feita por RMN de ^{1}H, demonstrada na Figura 15, mostrou a reação de oxidação do BzOH com TBHP catalisada pelo material [Ag(DS)], vide Figura 16. Os resultados obtidos mostraram uma conversão de 46% do álcool nos produtos benzoato de benzila, benzaldeído (BzD) e ácido benzóico (BzH). O material apresentou uma maior seletividade para o BzH (49%) do que para o aldeído (3%), indicando que o potencial do [Ag(DS)] como catalisador. Vale ressaltar que a formação do BzH passa primeiro pela formação de BzD, ou seja, como a reação foi realizada por 24 h, o aldeído pode ter sido formado inicialmente e depois oxidado para ácido, vide Figura 16. Além disso, a presença de do éster indica uma reação de esterificação entre o BzH e o BzOH (Figura 16), de forma que a seletividade para o BzH pode ser ainda maior e que o material [Ag(DS)] também pode apresentar potencial como um catalisador ácido de Lewis. A Tabela 5 resume os valores obtidos de conversão e seletividade para o [Ag(DS)], além de incluir outros materiais já reportados pelo Grupo de Novos Materiais Para Catálise Química Sustentável na literatura nas mesmas condições de reação.[128,138]

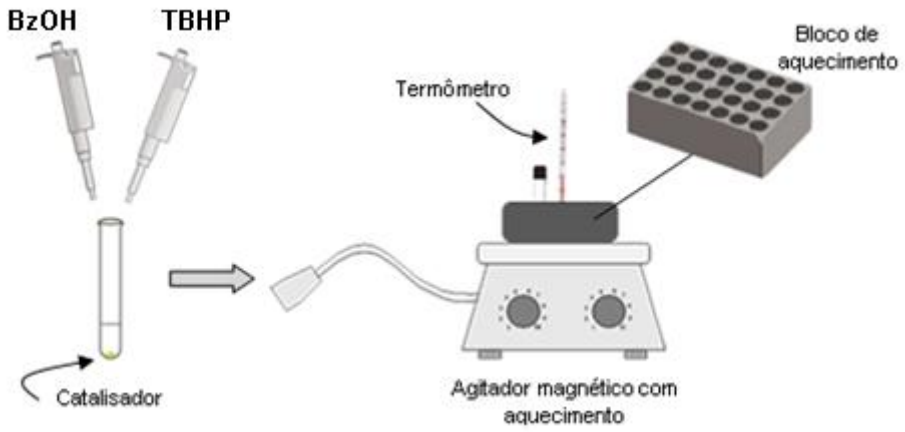


Figura 15 – Sistema utilizado no teste catalítico.

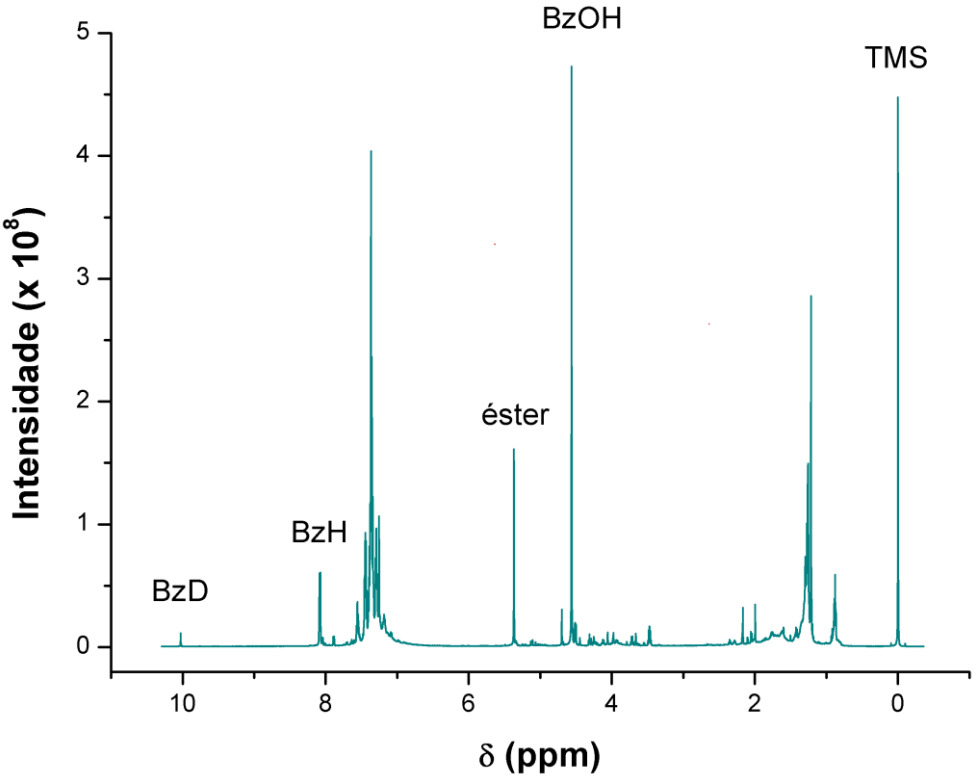


Figura 16 – Espectro de RMN resultante da reação oxidação do BzOH com TBHP catalisada pelo [Ag(DS)].

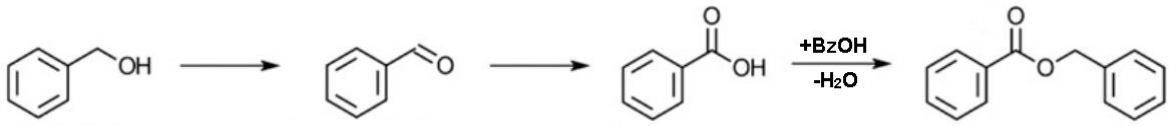


Figura 17 - Rota de formação dos produtos da reação de oxidação do BzOH.

Tabela 5 – Dados de conversão e seletividade da oxidação do BzOH em fase líquida com TBHP utilizando diversos catalisadores nas mesmas condições de reação.[a]

Catalisador	Conversão (%)	Maior Seletividade – BzD ou BzH (%)
[Ag(DS)]	46,3	48,8 (BzH)
Ce-MCM-Cl[b,128]	60,2	41,0 (BzD)
Ce-MCM-NO_3[c,128]	52,5	40,8 (BzD)
Ce-MCM-CAN[d,138]	61,8	38,0 (BzD)

[a]razão molar 1:1 (BzOH:TBHP), temperatura de 90 °C, tempo de 24 h e 10% (m/m) de catalisador. [b]Céria impregnada em MCM-41 à partir do precursor $CeCl_3 \cdot 7H_2O$. [c]Céria impregnada em MCM-41 à partir do precursor $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$. [d]Céria impregnada em MCM-41 à partir do precursor $(NH_4)_2[Ce(NO_3)_6]$.

6. CONCLUSÕES & PERSPECTIVAS

O presente trabalho apresentou a preparação, caracterização e aplicação do composto [Ag(DS)] como catalisador numa reação de oxidação. A síntese do [Ag(DS)] foi realizada em condições brandas e resultou em um rendimento de 97,4%. A caracterização por DRX revelou que o [Ag(DS)] apresenta uma estrutura lamelar com moléculas do surfactante empacotadas em um arranjo bidimensional e espaçamento interlamelar de 2,89 nm. A análise dos dados de TG/DTG gerou uma proposta de mecanismo de decomposição térmica do material, onde o produto final obtido foi prata elementar. O [Ag(DS)] foi utilizado como catalisador na reação de oxidação em fase líquida do BzOH com TBHP, apresentando conversão de 46% e seletividade de 49% para formação do BzH. O presente trabalho contribuiu com o desenvolvimento de uma rota sintética de alto rendimento para o [Ag(DS)], com a geração de dados sobre estrutura e decomposição térmica do material, além da investigação de seu potencial catalítico numa reação de oxidação.

Como perspectivas do trabalho pretende-se finalizar a etapa de caracterização utilizando FTIR e Raman, além de comprovar as etapas de decomposição térmica por termogravimetria e DRX. A continuação do estudo da atividade catalítica do material será realizada através da variação dos parâmetros da reação de oxidação do BzOH (razão molar, temperatura, quantidade de catalisador e tempo), além de testes em reações de esterificação. Por fim, sua aplicação como precursor de AgNPs será investigada em novas rotas sintéticas.

7. REFERÊNCIAS

1. Heiligtag, F. J.; Niederberger, M. Mater. Nanoparticles: Production and Application. *Materials Today*, v. 16, p. 262–271, 2013. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.mattod.2013.07.004.
2. Walter, P.; Welcomme, E.; Hallégot, P.; Zaluzec, N. J.; Deeb, C.; Castaing, J.; et al. Analysis of Ancient Pigments. *Nano Letters*, v. 6, p. 2215–2219, 2006. Disponível em: https://doi.org/10.1021/nl061493u.
3. Johnson-McDaniel, D.; Barrett, C. A.; Sharafi, A.; Salguero, T. T. JOHNSON-MCDANIEL, D.; BARRETT, C. A.; SHARAFI, A.; SALGUERO, T. T. Ceramic Nanoparticles for Catalysis. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 135, p. 1677–1679, 2013. Disponível em: https://doi.org/10.1021/ja310587c.
4. Schaming, D.; Remita, H. Chemical Foundations of Nanomaterials. *Foundations of Chemistry*, v. 17, p. 187–205, 2015. Disponível em: https://doi.org/10.1007/s10698-015-9235-y.
5. Leonhardt, U. Photonics and Optical Metamaterials. *Nature Photonics*, v. 1, p. 207–208, 2007. Disponível em: https://doi.org/10.1038/nphoton.2007.38.
6. Nakai, I.; Numako, C.; Hosono, H.; Yamasaki, K. Ceramic Materials Analysis. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 82, p. 689–695, 1999. Disponível em: https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1999.tb01818.x.
7. Rytwo, G. Nanomaterial Analysis. *La revista Macla*, v.9, p. 15-17, 2008.
8. Mie, G. Theoretical Physics Contributions. *Annalen der Physik*, v. 330, p. 377–445, 1908. Disponível em: https://doi.org/10.1002/andp.19083300302.
9. Rittner, M. N.; Abraham, T. Engineering Trends and Innovations. *JOM*, v. 50, p. 37–38, 1998. Disponível em: https://doi.org/10.1007/s11837-998-0065-4.
10. Samsung and its attractions - Asia's new model company. London, United Kingdom, 2011. Disponível em: http://www.economist.com/node/21530984.
11. United Nations. Questions About Nanotechnology. 2012. Disponível em: https://www.epa.gov/chemical-research/research-nanomaterials.
12. Considering Whether an FDA-Regulated Product Involves the Application of Nanotechnology. Federal Drug Administration: USA, 2011. Disponível em: https://www.fda.gov/RegulatoryInformation/Guidances/ucm257698.ht m.
13. Bleeker, E. A. J.; Cassee, F. R.; Geertsma, R. E.; de Jong, W. H.; Heugens, E. H. W.; Koers-Jacquemijns, M.; et al. Interpretation and Implications of the European Commission's Definition on Nanomaterials. Letter Report 601358001. Bilthoven,

Netherlands: RIVM, 2012. Disponível em: https://www.rivm.nl/bibliotheek/rapporten/601358001.html.

14. Potocnik, J. *Official Journal of the European Communities: Legislation*. v. L275, p. 38–40, 2011. Disponível em: https://doi.org/10.3000/19770677.L_2011.275.eng.
15. British Standards Institution**.** *PAS 71:2011 – Nanoparticles: Vocabulary*. London: BSI, 2011. Disponível em: http://shop.bsigroup.com/ProductDetail/?pid=000000000030214797.
16. Jeevanandam, J.; Barhoum, A.; Chan, Y. S.; Dufresne, A.; Danquah, M. K**.** Review on nanoparticles and nanostructured materials: history, sources, toxicity and regulations. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, v. 9, p. 1050–1074, 2018. Disponível em: https://doi.org/10.3762/bjnano.9.98.
17. Zhang, L.; Wang, L.; Jiang, Z.; Xie, Z. Nanomaterial Research: Advances and Applications. *Nanoscale Research Letters*, v. 7, p. 312, 2012. Disponível em: https://doi.org/10.1186/1556-276X-7-312.
18. Pan, D.; Wang, Q.; An, L. Innovations in Nanotechnology. *Journal of Materials Chemistry*, v. 19, p. 1063–1073, 2009. Disponível em: https://doi.org/10.1039/B810972A.
19. Li, C.; Adamcik, J.; Mezzenga, R. Nanostructures in Nature and Technology. *Nature Nanotechnology*, v. 7, p. 421, 2012. Disponível em: https://doi.org/10.1038/nnano.2012.62.
20. Zhang, J.; Langille, M. R.; Mirkin, C. A. *Nano Letters*, v. 11, p. 2495–2498, 2011. Disponível em: https://doi.org/10.1021/nl2009789.
21. Badrossamay, M. R.; McIlwee, H. A.; Goss, J. A.; Parker, K. K. Nanofiber Applications in Medicine. *Nano Letters*, v. 10, p. 2257–2261, 2010. Disponível em: https://doi.org/10.1021/nl101355x.
22. Gokarna, A.; Parize, R.; Kadiri, H.; Nomenyo, K.; Patriarche, G.; Miska, P.; Lerondel, G. *RSC Advances*, v. 4, p. 47234–47239, 2014. Disponível em: https://doi.org/10.1039/C4RA06327A.
23. Zhou, J.; Ding, Y.; Deng, S. Z.; Gong, L.; Xu, N. S.; Wang, Z. L. Nanowire Growth and Properties. *Advanced Materials*, v. 17, p. 2107–2110, 2005. Disponível em: https://doi.org/10.1002/adma.200500885.
24. Pokropivny, V. V.; Skorokhod, V. V. Materiais Science and Engineering C, v. 27, p. 990–993, 2007. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.msec.2006.09.023.

25. Hochella, M. F., Jr.; Spencer, M. G.; Jones, K. L. Environmental Science: Nano, v. 2, p. 114–119, 2015. Disponível em: https://doi.org/10.1039/C4EN00145A.
26. Sharma, V. K.; Filip, J.; Zboril, R.; Varma, R. S. Green Chemistry in Nanotechnology. *Chemical Society Reviews*, v. 44, p. 8410–8423, 2015. Disponível em: https://doi.org/10.1039/C5CS00236B.
27. Wagner, S.; Gondikas, A.; Neubauer, E.; Hofmann, T.; von der Kammer, F. Angewandte Chemie International Edition, v. 53, p. 12398–12419, 2014. Disponível em: https://doi.org/10.1002/anie.201405050.
28. Franci, G.; Falanga, A.; Galdiero, S.; Palomba, L.; Rai, M.; Morelli, G.; Galdiero, M. Silver nanoparticles as potential antibacterial agents. *Molecules*, v. 20, p. 8856-8874, 2015. Disponível em: https://doi.org/10.3390/molecules20058856.
29. Jana, S.; Pal, T., Synthesis, characterization and catalytic application of silver nanoshell coated functionalized polystyrene beads. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, v. 7, p. 2151-2156, 2007.
30. Stitufuic, R.; Iacovita, C.; Lucaciu, C. M.; Stiufuic, G.; Dutu, A. G.; Braescu, C.; Leopold, N. SER-active silver colloids prepared by reduction of silver nitrate with short-chain polyethylene glycol. *Nanoscale Research Letters*, v. 8, p. 47, 2013.
31. Evtugyn, G. A.; Shamagsumova, R. V.; Padnya, P. V.; Stoikov, I. I.; Antipin, I. S**.** Cholinesterase sensor based on glassy carbon electrode modified with Ag nanoparticles decorated with macrocyclic ligands. *Talanta*, v. 127, p. 9-17, 2014.
32. Thanha, N. T. K.; Green, L. A. W. Functionalisation of nanoparticles for biomedical applications. *Nano Today*, v. 5, p. 213-230, 2010.
33. Alon, N.; Miroshnikov, Y.; Perkas, N.; Nissan, I.; Gedanken, A.; Shefi, O. Substrates coated with silver nanoparticles as a neuronal regenerative material. *International Journal of Nanomedicine*, v. 9, p. 23-31, 2014
34. Bu, Y.; Lee, S. Influence of dopamine concentration and surface coverage of Au shell on the optical properties of Au, Ag, and Ag-core-Au-shell nanoparticles. *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 4, p. 3923-3931, 2012.
35. Luo, Y.; Ma, L.; Zhang, X.; Liang, A.; Jiang, Z**.** SERS detection of dopamine using label-free acridine red as molecular probe in reduced graphene oxide/silver nanotriangle sol substrate. *Nanoscale Research Letters*, v. 10, p. 230, 2015.
36. Rivero, P. J.; Urrutia, A.; Goicoechea, J.; Matias, I. R.; Arregui, F. J. A Lossy Mode Resonance optical sensor using silver nanoparticles-loaded films for monitoring human breathing. *Sensors and Actuators B*, v. 187, p. 40-44, 2013.

37. Tsuruga, S.; Abe, T. Preparation of electro-conductive inkjet inks through silver halide photographic emulsion. *Proceedings of the Pan-Pacific Imaging Conference*, p. 56-59, 2008.
38. Iwama, S.; Sahashi, T. Sintering of ultrafine metal powders. I. Coalescence growth stage of Au and Ag. *Japanese Journal of Applied Physics*, v. 19, p. 1039-1044, 1980.
39. Sondi, I.; Goia, D. V.; Matijevic, E. Preparation of highly concentrated stable dispersions of monodispersed silver nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 260, p. 75-81, 2003.
40. Riedel, S., & Kaupp, M. (2009). The highest oxidation states of the transition metal elements. *Coordination Chemistry Reviews, 253*(5–6), 606–624. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.ccr.2008.07.014
41. Wang, M. Y., Shen, T., Wang, M., Zhang, D., & Chen, J. (2013). One-pot green synthesis of Ag nanoparticles-decorated reduced graphene oxide for efficient nonenzymatic H_2O_2 biosensor. *Materials Letters, 107*, 311–314. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.06.031.
42. Forough, M., & Farhadi, K. (2010). Biological and green synthesis of silver nanoparticles. *Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences, 34*, 281–287. Disponível em: https://doi.org/10.3906/muh-1005-30.
43. Chen, X., & Schluesener, H. J. (2008). Nanosilver: A nanoproduct in medical application. *Toxicology Letters, 176*(1), 1–12. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.toxlet.2007.10.004
44. El-Kheshen, A. A., & El-Rab, S. F. G. (2012). Effect of reducing and protecting agents on size of silver nanoparticles and their anti-bacterial activity. *Scholars Research Library, 4*(1), 53–65.
45. Pasupuleti, V. R., Prasad, T., Shiekh, R. A., Balam, S. K., Narasimhulu, G., Reddy, C. S., Rahman, I. A., & Gan, S. H. (2013). Biogenic silver nanoparticles using *Rhinacanthus nasutus* leaf extract: Synthesis, spectral analysis, and antimicrobial studies. *International Journal of Nanomedicine, 8*, 3355–3364. Disponível em: https://doi.org/10.2147/IJN.S49000
46. Li, Q., Mahendra, S., Lyon, D. Y., Brunet, L., Liga, M. V., Li, D., & Alvarez, P. J. (2008). Antimicrobial nanomaterials for water disinfection and microbial control: Potential applications and implications. *Water Research, 42*(18), 4591–4602.

47. Pal, S., Tak, Y. K., & Song, J. M. (2007). Does the antibacterial activity of silver nanoparticles depend on the shape of the nanoparticle? A study of the Gram-negative bacterium *Escherichia coli*. *Applied and Environmental Microbiology*, *73*(6), 1712–1720.
48. Morones, J. R., Elechiguerra, J. L., Camacho, A., Holt, K., Kouri, J. B., Ramírez, J. T., & Yacaman, M. J. (2005). The bactericidal effect of silver nanoparticles. *Nanotechnology*, *16*(10), 2346.
49. Abbaszadegan A., Ghahramani Y., Gholami A., Hemmateenejad B., Dorostkar S., Nabavizadeh M., Sharghi H. (2015). The effect of charge at the surface of silver nanoparticles on antimicrobial activity against gram-positive and gram-negative bacteria: a preliminary study. Journal of Nanomaterials.
50. Tran, Q. H., Nguyen, V. Q., & Le, A. T. (2013). Silver nanoparticles: Synthesis, properties, toxicology, applications and perspectives. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*. Disponível em: https://doi.org/10.1088/2043-6262-4-3-033001
51. Morley K., Webb P., Tokareva N., Krasnov A., Popov V., Zhang J., Roberts C., Howdle S. (2007). Synthesis and characterisation of advanced UHMWPE/silver nanocomposites for biomedical applications. Eur Polymer J 43(2):307–314.
52. Alt V., Bechert T., Steinrücke P., Wagener M., Seidel P., Dingeldein E., Domann E., Schnettler R. (2004). An in vitro assessment of the antibacterial properties and cytotoxicity of nanoparticulate silver bone cement. Biomaterials 25(18):4383–4391.
53. Xing Z.C., Chae W.P., Baek J.Y., Choi M.J., Jung Y., Kang I.K. (2010). In vitro assessment of antibacterial activity and cytocompatibility of silver-containing PHBV nanofibrous scaffolds for tissue engineering. Biomacromolecules 11(5):1248–1253.
54. Fong J., Wood F. (2006). Nanocrystalline silver dressings in wound management: a review. Int J Nanomed 1(4):441–449.
55. Loo C., Lowery A., Halas N., West J., Drezek R. (2005). Immuno targeted nanoshells for integrated cancer imaging and therapy. Nano Lett 5(4):709–711.
56. Kokura, S.; Handa, O.; Takagi, T.; Ishikawa, T.; Naito, Y.; Yoshikawa, T. Silver nanoparticles as a safe preservative for use in cosmetics. Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine, v. 6, p. 570–574, 2010. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.nano.2009.12.002.
57. Gottesman, R.; Shukla, S.; Perkas, N.; Solovyov, L. A.; Nitzan, Y.; Gedanken, A. Sonochemical coating of paper by microbiocidal silver nanoparticles. Langmuir, v. 27, n. 2, p. 720–726, 2011. Disponível em: https://doi.org/10.1021/la103401z.

58. Kumar, A.; Vemula, P. K.; Ajayan, P. M.; John, G. Silver-nanoparticle-embedded antimicrobial paints based on vegetable oil. Nature Materials, v. 7, n. 3, p. 236–241, 2008. Disponível em: https://doi.org/10.1038/nmat2099.
59. Guo, J.Z.; Cui, H.; Zhou, W.; Wang, W. Ag nanoparticle-catalyzed chemiluminescence reaction between luminol and hydrogen peroxide. Journal of Photochemistry and Photobiology A, v. 193, n. 2–3, p. 89–96, 2008.
60. El-Nour, K. M. M.; Eftaiha, A.; Al-Reda, A.; Ammar, A. A. Synthesis and applications of silver nanoparticles. Arabian Journal of Chemistry, v. 3, p. 135-140, 2010.
61. Smetana, A. B.; Klabunde, K. J.; Sorensen, C. M. Synthesis of spherical silver nanoparticles by digestive ripening, stabilization with various agents, and their 3-D and 2-D superlattice formation. Journal of Colloid and Interface Science, v. 284, p. 521-526, 2005.
62. Wakuda, D.; Kim, K. S.; Suganuma, K. Room temperature sintering of Ag nanoparticles by drying solvent. Scripta Materialia, v. 59, p. 649-652, 2008.
63. Lee, H.; Chou, K. S. Inkjet Printing of Nanosized Silver Colloids. Nanotechnology, v. 16, p. 2436-2441, 2005.
64. Anna, Z.; Ewa, S.; Adriana, Z.; Maria, G.; Jan, H. Preparation of silver nanoparticles with controlled particle size. Procedia Chemistry, v. 1, p. 1560-1566, 2009.
65. Gurav, A. S.; Kodas, T. T.; Wang, L. M.; Kauppinen, E. I.; Joutsensaari, J. Generation of nanometer-size fullerene particles via vapor condensation. Chemical Physics Letters, v. 218, p. 304-308, 1994.
66. Kruis, F.; Fissan, H.; Rellinghaus, B. Sintering and evaporation characteristics of gas-phase synthesis of size-selected PbS nanoparticles. *Materials Science and Engineering B*, v. 69-70, p. 329-334, 2000
67. Magnusson, M. H.; Deppert, K.; Malm, J. O.; Bovin, J. O.; Samuelson, L. Gold nanoparticles: Production, reshaping, and thermal charging. Journal of Nanoparticle Research, v. 1, p. 243-251, 1999.
68. Natsuki, J.; Natsuki, T.; Hashimoto, Y. A review of silver nanoparticles: synthesis methods, properties and applications. *International Journal of Materials Science and Applications*, v. 4, n. 5, p. 325-332, 2015. Disponível em: https://doi.org/10.11648/j.ijmsa.20150405.17.
69. Mafune, F.; Kohno, J.; Takeda, Y.; Kondow, T.; Sawabe, H. Formation and size control of silver nanoparticles by laser ablation in aqueous solution. Journal of Physical Chemistry B, v. 104, p. 9111-9117, 2000.

70. Dolgaev, I.; Simakin, A. V.; Voronov, V. V.; Shafeev, G. A.; Verduraz, F. B. Nanoparticles produced by laser ablation of solids in liquid environments. Applied Surface Science, v. 186, p. 546-551, 2002.
71. Sylvestre, J. P.; Kabashin, A. V.; Sacher, E.; Meunier, M.; Luong, J. H. T. Stabilization and size control of gold nanoparticles during laser ablation in aqueous cyclodextrins. Journal of the American Chemical Society, v. 126, p. 7176-7177, 2004.
72. Tsuji, T.; Iryo, K.; Watanabe, N.; Tsuji, M. Preparation of silver nanoparticles by laser ablation in solution: Influence of laser wavelength on particle size. Applied Surface Science, v. 202, p. 80-85, 2002.
73. Huang, H.; Yang, Y. Preparation of silver nanoparticles in inorganic clay suspensions. Composites Science and Technology, v. 68, p. 2948-2953, 2008.
74. Vilchis-Nestor, A. R.; Sánchez-Mendieta, V.; Camacho-López, M. A.; Gómez-Espinosa, R. M.; Arenas-Alatorre, J. A. Solventless synthesis and optical properties of Au and Ag nanoparticles using Camellia sinensis extract. Materials Letters, v. 62, p. 3103-3105, 2008.
75. Kalishwaralal, K.; Deepak, V.; Ramkumarpandian, S.; Nellaiah, H.; Sangiliyandi, G. Extracellular biosynthesis of silver nanoparticles by the culture supernatant of Bacillus licheniformis. Materials Letters, v. 62, p. 4411-4413, 2008.
76. Chen, S. F.; Zhang, H. Aggregation kinetics of nanosilver in different water condition. Advanced Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology, v. 3, p. 035006-1-7, 2012.
77. Dang, T. M. D.; Le, T. T. T.; Blance, E. F.; Dang, M. C. Influence of surfactant on the preparation of silver nanoparticles by polyol method. Advanced Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology, v. 3, p. 035004-1-4, 2012.
78. Patil, R. S.; Kokate, M. R.; Jambale, C.; Pawar, S. M.; Han, S. H.; Kolekar, S. S. One-pot synthesis of PVA-capped silver nanoparticles: their characterization and biomedical application. Advanced Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology, v. 3, p. 015013-1-7, 2012.
79. Sharifi, I., Shokrollahi, H., Doroodmand, M.M., and Safi, R. (2012) Magnetic and structural studies on CoFe2O4 nanoparticles synthesized by co-precipitation, normal micelles and reverse micelles methods. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 324, pp. 18541861.
80. Qiao, Y.; Lin, Y.; Wang, Y.; Li, Z.; Huang, J. Langmuir, v. 27, p. 1718, 2011.
81. Jana, N. R.; Gearheart, L.; Murphy, C. J. Chemical Communications, p. 617, 2001.

82. Jana, N. R.; Gearheart, L.; Murphy, C. J. Journal of Physical Chemistry B, v. 105, p. 4065, 2001.
83. Tanori, J.; Pileni, M. P. Langmuir, v. 13, p. 639, 1997.
84. Esumi, K.; Matsuhisa, K.; Torigoe, K. Langmuir, v. 11, p. 3285, 1995.
85. Yu, Y.; Chang, S.; Lee, C.; Wang, R. C. Journal of Physical Chemistry B, v. 101, p. 6661, 1997.
86. Chang, S.; Shih, W. C.; Chen, C. D.; Lai, W. C.; Wang, C. R. C. Langmuir, v. 15, p. 701, 1999.
87. Chaudhari, V. R.; Haram, S. K.; Kulshreshtha, S. K.; Bellare, J. R.; Hassan, P. A. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 301, p. 475, 2007.
88. Sinha, T.; Gude, V.; Rao, Nandiraju V. S**.** Synthesis of silver nanoparticles using sodium dodecylsulphate. *Advanced Science, Engineering and Medicine*, v. 4, p. 381–387, 2012. Disponível em: https://doi.org/10.1166/asem.2012.1195.
89. Natsuki, J.; Abe, T. Synthesis of pure colloidal silver nanoparticles with high electroconductivity for printed electronic circuits: The effect of amines on their formation in aqueous media. Journal of Colloid and Interface Science, v. 359, p. 19-23, 2011.
90. Natsuki, J.; Natsuki, T.; Abe, T. Low molecular weight compounds as effective dispersing agents in the formation of colloidal silver nanoparticles. Journal of Nanoparticle Research, v. 15, p. 1483-1-8, 2013.
91. McAuliffe M.E., Perry M.J. Are nanoparticles potential male reproductive toxicants? A literature review. Nanotoxicology v.1, n. 3, p.204–210, 2007.
92. Haider A., Kang I.K. Preparation of silver nanoparticles and their industrial and biomedical applications: a comprehensive review. Adv Mat Sci Eng, 2015.
93. Kim, Y. S. et al. Twenty-eight-day oral toxicity, genotoxicity, and gender-related tissue distribution of silver nanoparticles in Sprague-Dawley rats. Inhalation Toxicology, v. 20, n. 6, p. 575–583, 2008.
94. Keat, C. L.; Aziz, A.; Eid, A. M.; Elmarzugi, N. A. Biosynthesis of nanoparticles and silver nanoparticles. *Bioresources and Bioprocessing*, v. 2, p. 47, 2015. Disponível em: https://doi.org/10.1186/s40643-015-0076-2.
95. O livro de areia**.** Vidros romanos – O Livro de Areia expõe o extraordinário vidro romano. Disponível em: https://olivrodaareia.blogspot.com/2021/02/vidros-romanos-o-livro-de-areia-expoe.html.
96. Johnson, I.; Prabu, H. J. Green synthesis and characterization of silver nanoparticles by leaf extracts of Cycas circinalis, Ficus amplissima, Commelina benghalensis and Lippia

nodiflora. International Nano Letters, v. 5, n. 1, p. 43–51, 2015. DOI: 10.1007/s40089-014-0136-1. Disponível em: https://doi.org/10.1007/s40089-014-0136-1.

97. Khatami, M.; Pourseyedi, S.; Khatami, M.; Hamidi, H.; Zaeifi, M.; Soltani, L. Synthesis of silver nanoparticles using seed exudates of Sinapis arvensis as a novel bioresource, and evaluation of their antifungal activity. Bioresource Bioprocessing, v. 2, n. 1, p. 19, 2015.
98. Chaturvedi, V.; Verma, P. Fabrication of silver nanoparticles from leaf extract of Butea monosperma (Flame of Forest) and their inhibitory effect on bloom-forming cyanobacteria. Bioresource Bioprocessing, v. 2, n. 1, p. 18, 2015.
99. Banerjee, P.; Satapathy, M.; Mukhopahayay, A.; Das, P. Leaf extract mediated green synthesis of silver nanoparticles from widely available Indian plants: synthesis, characterization, antimicrobial property and toxicity analysis. Bioresource Bioprocessing, v. 1, n. 1, 2014.
100. Heydari, R.; Rashidipour, M. Green synthesis of silver nanoparticles using extract of oak fruit hull (Jaft): synthesis and in vitro cytotoxic effect on MCF-7 cells. International Journal of Breast Cancer, 2015. DOI: 10.1155/2015/846743. Disponível em: https://doi.org/10.1155/2015/846743.
101. Arun, G.; Eyini, M.; Gunasekaran, P. Green synthesis of silver nanoparticles using the mushroom fungus Schizophyllum commune and its biomedical applications. Biotechnology and Bioprocess Engineering, v. 19, n. 6, p. 1083–1090, 2014. DOI: 10.1007/s12257-014-0071-z. Disponível em: https://doi.org/10.1007/s12257-014-0071-z.
102. Kumar, B.; Kumari, S.; Cumbal, L.; Debut, A. Lantana camara berry for the synthesis of silver nanoparticles. Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine, v. 5, n. 3, p. 192–195, 2015. DOI: 10.1016/S2221-1691(15)30005-8. Disponível em: https://doi.org/10.1016/S2221-1691(15)30005-8.
103. Shanmugavadivu, M.; Selvam, K.; Ranjithkumar, R. Synthesis of pomegranate peel extract mediated silver nanoparticles and its antibacterial activity. American Journal of Advanced Drug Delivery, v. 2, n. 2, 2014.
104. Sarahibrahim, H.; Ayad, M.; Fadhil, A.; Nk Al-Ani. Production of Ag nanoparticles using Aloe vera extract and its antimicrobial activity. Journal of Al-Nahrain University, v. 17, n. 2, p. 165–171, 2014.
105. Nithya Deva Krupa, A.; Raghavan, V. Biosynthesis of silver nanoparticles using Aegle marmelos (Bael) fruit extract and its application to prevent adhesion of bacteria: a strategy

to control microfouling. Bioinorganic Chemistry and Applications, 2014. DOI: 10.1155/2014/949538. Disponível em: https://doi.org/10.1155/2014/949538.

106. El-Batal, A. I.; Amin, M. A.; Shehata, M. M.; Hallol, M. M. Synthesis of silver nanoparticles by *Bacillus stearothermophilus* using gamma radiation and their antimicrobial activity. *World Applied Sciences Journal*, v. 22, n. 1, p. 01–16, 2013. Disponível em: https://doi.org/10.5829/idosi.wasj.2013.22.01.711.
107. Azizi, S.; Namvar, F.; Mahdavi, M.; Ahmad, M. B.; Mohamad, R. Biosynthesis of silver nanoparticles using brown marine macroalga, *Sargassum muticum* aqueous extract. *Materials*, v. 6, n. 12, p. 5942–5950, 2013. Disponível em: https://doi.org/10.3390/ma6125942.
108. Karthik, L.; Kumar, G.; Kirthi, A. V.; Rahuman, A. A.; Bhaskara Rao, K. V. *Streptomyces* sp. LK3 mediated synthesis of silver nanoparticles and its biomedical application. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, v. 37, n. 2, p. 261–267, 2014. Disponível em: https://doi.org/10.1007/s00449-013-0994-3.
109. Sasikala, D.; Govindaraju, K.; Tamilselvan, S.; Singaravelu, G. Soybean protein: a natural source for the production of green silver nanoparticles. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, v. 17, n. 6, p. 1176–1181, 2012. Disponível em: https://doi.org/10.1007/s12257-012-0021-6.
110. Metuku, R.; Pabba, S.; Burra, S.; Hima Bindu, N. S. V. S. S. S. L.; Gudikandula, K.; Singara Charya, M. A. Biosynthesis of silver nanoparticles from *Schizophyllum radiatum* HE 863742.1: their characterization and antimicrobial activity. *Biotech*, v. 4, n. 3, p. 227–234, 2014. Disponível em: https://doi.org/10.1007/s13205-013-0138-0.
111. Rajathi, K.; Vijaya Raj, D.; Anarkali, J.; Sridhar, S. Green synthesis, characterization and in-vitro antibacterial activity of silver nanoparticles by using *Tinospora cordifolia* leaf extract. *International Journal of Green Chemistry and Bioprocess*, v. 2, n. 2, p. 15–19, 2012.
112. Birla, S. S.; Gaikwad, S. C.; Gade, A. K.; Rai, M. K. Rapid synthesis of silver nanoparticles from *Fusarium oxysporum* by optimizing physicocultural conditions. *The Scientific World Journal*, v. 2013, p. 1–12, 2013. Disponível em: https://doi.org/10.1155/2013/796018.
113. Vahabi, K.; Mansoori, A.; Karimi, S. Biosynthesis of silver nanoparticles by fungus *Trichoderma reesei*. *Insciences Journal*, v. 1, n. 1, p. 65–79, 2011. Disponível em: https://doi.org/10.5640/insc.010165.

114. Saraniya Devi, J.; Valentin Bhimba, B.; Peter, D. M. Production of biogenic silver nanoparticles using *Sargassum longifolium* and its application. *Indian Journal of Geo-Marine Sciences*, v. 42, n. 7, p. 125–130, 2013.
115. Raut, R. W.; Lakkakula, J. R.; Kolekar, N. S.; Mendhulkar, V. D.; Kashid, S. B. Photosynthesis of silver nanoparticle using *Gliricidia sepium* (Jacq.). *Current Nanoscience*, v. 5, n. 1, p. 117–122, 2009.
116. Ciriminna, R.; Pagliaro, M. Green Chemistry in the Fine Chemicals and Pharmaceutical Industries. Organic Process Research & Development, v. 17, p. 1479–1484, 2013.
117. Oliveira, N. B. D. Inovação e Produção na Química Fina. Química Nova, v. 28, p. S79-S85, 2005.
118. Associação Brasileira da Indústria Química. O desempenho da indústria química brasileira em 2021. 2022. Disponível em: https://abiquim.org.br/industriaQuimica.
119. Anastas, P.; Eghbali, N. Green chemistry: Principles and practice. Chemical Society Reviews, v. 39, p. 301-312, 2010.
120. Sheldon, R. A. The E factor: Fifteen years on. *Green Chemistry*, v. 9, p. 1273-1283, 2007. Disponível em: https://doi.org/10.1039/B713736M.
121. Brüne, F.; Wright, E. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011. ISBN 9783527303854.
122. Market Research Future. Global Benzaldehyde Market Overview. 2025. Disponível em: https://www.marketresearchfuture.com/reports/benzaldehyde-market-2040.
123. Verified Market Research. Benzaldehyde Derivatives Market Size And Forecast. 2025. Disponível em: https://www.verifiedmarketresearch.com/product/benzaldehyde-derivatives-market/.
124. Market Research Future. Global Benzoic Acid Market Overview. 2025. Disponível em: https://www.marketresearchfuture.com/reports/benzoic-acid-market-1119.
125. Shearon, W. H.; Hall, H. E.; Stevens, J. E. Fine chemicals from coal. *Industrial & Engineering Chemistry*, v. 41, p. 1812–1820, 1949.
126. Devappa, R. K.; Rakshit, S. K.; Dekker, R. F. H. Forest Biorefinery: Potential of Poplar Phytochemicals as Value-added Co-products. *BioResources*, v. 33, p. 681-716, 2015.
127. Dakka, J.; Amikam, Z.; Sasson, Y. Process for the manufacture of benzoic acid and salts thereof. Patente número US4965406A, 1990.
128. Aiube, C. M.; Oliveira, K. V.; Macedo, J. L. Effect of cerium precursor in the synthesis of Ce-MCM-41 and in the efficiency for liquid-phase oxidation of benzyl alcohol. *Catalysts*, v. 9, p. 377-406, 2019.

129. Elmaci, G.; Özer, D.; Zümreoğlu-Karan, B. Liquid phase aerobic oxidation of benzyl alcohol by using manganese ferrite supported-manganese oxide nanocomposite catalyst. *Catalysis Communications*, v. 89, p. 26-59, 2017.
130. Ghesti, G. F. et al. Synthesis, characterization and reactivity of Lewis acid/surfactant cerium trisdodecylsulfate catalyst for transesterification and esterification reactions. *Applied Catalysis A: General*, v. 355, p. 139-147, 2009.
131. Kartha, V. B.; Leitch, L. C.; Mantsch, H. H. Infrared and Raman spectra of alkali palmityl sulfates. *Canadian Journal of Chemistry*, v. 62, p. 128–132, 1984.
132. Smith, L. A. et al. Crystallisation of sodium dodecyl sulphate from aqueous solution: phase identification, crystal morphology, surface chemistry and kinetic interface roughening. *Journal of Crystal Growth*, v. 263, p. 480–490, 2004.
133. Ferreira, G. A. Geometric features in lyotropic liquid crystalline phase transitions observed in aqueous surfactant systems. *Journal of Dispersion Science and Technology*, v. 43, n. 14, p. 2165-2178, 2021.
134. Atomistic Simulation Group. Database of Ionic Radii. 2025. Disponível em: http://abulafia.mt.ic.ac.uk/shannon/ptable.php.
135. Sperline, R. P. Infrared Spectroscopic Study of the Crystalline Phases of Sodium Dodecyl Sulfate. *Langmuir*, v. 13, p. 3715–3726, 1997.
136. Sicard, L. et al. Investigation of the mechanism of the surfactant removal from a mesoporous alumina prepared in the presence of sodium dodecylsulfate. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 44–45, p. 195–201, 2001.
137. Chemical Book. Silver sulfate (10294-26-5). 2025. Disponível em: https://www.chemicalbook.com/ProductMSDSDetailCB5677261_EN.htm.
138. Aiube, C. M.; Macedo, J. L. Catalytic properties of Ce-MCM-41 prepared with ceric ammonium nitrate in the liquid-phase oxidation of benzyl alcohol. *Microporous and Mesoporous Materials*, 346:112326-112341.