

NANOCIÊNCIAS E NANOTECNOLOGIA:

Pesquisa e Aplicações

Juan Ramón Collet-Lacoste
(Organizador)



**EDITORIA
ARTEMIS**

2022

NANOCIÊNCIAS E NANOTECNOLOGIA:

Pesquisa e Aplicações

Juan Ramón Collet-Lacoste
(Organizador)



**EDITORIA
ARTEMIS**

2022



O conteúdo deste livro está licenciado sob uma Licença de Atribuição Creative Commons Atribuição-Não-Comercial NãoDerivativos 4.0 Internacional (CC BY-NC-ND 4.0). Direitos para esta edição cedidos à Editora Artemis pelos autores. Permitido o download da obra e o compartilhamento, desde que sejam atribuídos créditos aos autores, e sem a possibilidade de alterá-la de nenhuma forma ou utilizá-la para fins comerciais.

A responsabilidade pelo conteúdo dos artigos e seus dados, em sua forma, correção e confiabilidade é exclusiva dos autores. A Editora Artemis, em seu compromisso de manter e aperfeiçoar a qualidade e confiabilidade dos trabalhos que publica, conduz a avaliação cega pelos pares de todos manuscritos publicados, com base em critérios de neutralidade e imparcialidade acadêmica.

Editora Chefe	Prof. ^a Dr. ^a Antonella Carvalho de Oliveira
Editora Executiva	M. ^a Viviane Carvalho Mocellin
Direção de Arte	M. ^a Bruna Bejarano
Diagramação	Elisangela Abreu
Organizador	Prof. Dr. Juan Ramón Collet-Lacoste
Imagem da Capa	Liuzishan/123RF
Bibliotecária	Janaina Ramos – CRB-8/9166

Conselho Editorial

Prof.^a Dr.^a Ada Esther Portero Ricol, *Universidad Tecnológica de La Habana “José Antonio Echeverría”*, Cuba
Prof. Dr. Adalberto de Paula Paranhos, Universidade Federal de Uberlândia
Prof.^a Dr.^a Amanda Ramalho de Freitas Brito, Universidade Federal da Paraíba
Prof.^a Dr.^a Ana Clara Monteverde, *Universidad de Buenos Aires, Argentina*
Prof.^a Dr.^a Ana Júlia Viamonte, Instituto Superior de Engenharia do Porto (ISEP), Portugal
Prof. Dr. Ángel Mujica Sánchez, *Universidad Nacional del Altiplano, Peru*
Prof.^a Dr.^a Angela Ester Mallmann Centenaro, Universidade do Estado de Mato Grosso
Prof.^a Dr.^a Begoña Blandón González, *Universidad de Sevilla, Espanha*
Prof.^a Dr.^a Carmen Pimentel, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Prof.^a Dr.^a Catarina Castro, Universidade Nova de Lisboa, Portugal
Prof.^a Dr.^a Cirila Cervera Delgado, *Universidad de Guanajuato, México*
Prof.^a Dr.^a Cláudia Padovesi Fonseca, Universidade de Brasília-DF
Prof.^a Dr.^a Cláudia Neves, Universidade Aberta de Portugal
Prof. Dr. Cleberton Correia Santos, Universidade Federal da Grande Dourados
Prof. Dr. David García-Martul, *Universidad Rey Juan Carlos de Madrid, Espanha*
Prof.^a Dr.^a Deuzimar Costa Serra, Universidade Estadual do Maranhão
Prof.^a Dr.^a Dina Maria Martins Ferreira, Universidade Estadual do Ceará
Prof.^a Dr.^a Eduarda Maria Rocha Teles de Castro Coelho, Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, Portugal
Prof. Dr. Eduardo Eugênio Spers, Universidade de São Paulo
Prof. Dr. Eloi Martins Senhoras, Universidade Federal de Roraima, Brasil



Prof.^ª Dr.^ª Elvira Laura Hernández Carballido, *Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo*, México
Prof.^ª Dr.^ª Emilas Darlene Carmen Lebus, *Universidad Nacional del Nordeste/ Universidad Tecnológica Nacional*, Argentina
Prof.^ª Dr.^ª Erla Mariela Morales Morgado, *Universidad de Salamanca*, Espanha
Prof. Dr. Ernesto Cristina, *Universidad de la República*, Uruguay
Prof. Dr. Ernesto Ramírez-Briones, *Universidad de Guadalajara*, México
Prof. Dr. Gabriel Díaz Cobos, *Universitat de Barcelona*, Espanha
Prof.^ª Dr.^ª Gabriela Gonçalves, Instituto Superior de Engenharia do Porto (ISEP), Portugal
Prof. Dr. Geoffroy Roger Pointer Malpass, Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Brasil
Prof.^ª Dr.^ª Gladys Esther Leoz, *Universidad Nacional de San Luis*, Argentina
Prof.^ª Dr.^ª Glória Beatriz Álvarez, *Universidad de Buenos Aires*, Argentina
Prof. Dr. Gonçalo Poeta Fernandes, Instituto Politécnico da Guarda, Portugal
Prof. Dr. Gustavo Adolfo Juarez, *Universidad Nacional de Catamarca*, Argentina
Prof.^ª Dr.^ª Iara Lúcia Tescarollo Dias, Universidade São Francisco, Brasil
Prof.^ª Dr.^ª Isabel del Rosario Chiyon Carrasco, *Universidad de Piura*, Peru
Prof.^ª Dr.^ª Isabel Yohena, *Universidad de Buenos Aires*, Argentina
Prof. Dr. Ivan Amaro, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Brasil
Prof. Dr. Iván Ramon Sánchez Soto, *Universidad del Bío-Bío*, Chile
Prof.^ª Dr.^ª Ivânia Maria Carneiro Vieira, Universidade Federal do Amazonas, Brasil
Prof. Me. Javier Antonio Albornoz, *University of Miami and Miami Dade College*, Estados Unidos
Prof. Dr. Jesús Montero Martínez, *Universidad de Castilla - La Mancha*, Espanha
Prof. Dr. João Manuel Pereira Ramalho Serrano, Universidade de Évora, Portugal
Prof. Dr. Joaquim Júlio Almeida Júnior, UniFIMES - Centro Universitário de Mineiros, Brasil
Prof. Dr. José Cortez Godínez, Universidad Autónoma de Baja California, México
Prof. Dr. Juan Carlos Cancino Diaz, Instituto Politécnico Nacional, México
Prof. Dr. Juan Carlos Mosquera Feijoo, *Universidad Politécnica de Madrid*, Espanha
Prof. Dr. Juan Diego Parra Valencia, *Instituto Tecnológico Metropolitano de Medellín*, Colômbia
Prof. Dr. Juan Manuel Sánchez-Yáñez, *Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo*, México
Prof. Dr. Júlio César Ribeiro, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Brasil
Prof. Dr. Leinig Antonio Perazolli, Universidade Estadual Paulista (UNESP), Brasil
Prof.^ª Dr.^ª Livia do Carmo, Universidade Federal de Goiás, Brasil
Prof.^ª Dr.^ª Luciane Spanhol Bordignon, Universidade de Passo Fundo, Brasil
Prof. Dr. Luis Fernando González Beltrán, Universidad Nacional Autónoma de México, México
Prof. Dr. Luis Vicente Amador Muñoz, *Universidad Pablo de Olavide*, Espanha
Prof.^ª Dr.^ª Macarena Esteban Ibáñez, *Universidad Pablo de Olavide*, Espanha
Prof. Dr. Manuel Ramiro Rodríguez, *Universidad Santiago de Compostela*, Espanha
Prof.^ª Dr.^ª Márcia de Souza Luz Freitas, Universidade Federal de Itajubá, Brasil
Prof. Dr. Marcos Augusto de Lima Nobre, Universidade Estadual Paulista (UNESP), Brasil
Prof. Dr. Marcos Vinicius Meiado, Universidade Federal de Sergipe, Brasil
Prof.^ª Dr.^ª Mar Garrido Román, *Universidad de Granada*, Espanha
Prof.^ª Dr.^ª Margarida Márcia Fernandes Lima, Universidade Federal de Ouro Preto, Brasil
Prof.^ª Dr.^ª Maria Aparecida José de Oliveira, Universidade Federal da Bahia, Brasil
Prof.^ª Dr.^ª Maria Carmen Pastor, *Universitat Jaume I*, Espanha
Prof.^ª Dr.^ª Maria do Céu Caetano, Universidade Nova de Lisboa, Portugal
Prof.^ª Dr.^ª Maria do Socorro Saraiva Pinheiro, Universidade Federal do Maranhão, Brasil
Prof.^ª Dr.^ª Maria Lúcia Pato, Instituto Politécnico de Viseu, Portugal

Prof.ª Dr.ª Maritza González Moreno, *Universidad Tecnológica de La Habana*, Cuba
Prof.ª Dr.ª Mauriceia Silva de Paula Vieira, Universidade Federal de Lavras, Brasil
Prof.ª Dr.ª Odara Horta Boscolo, Universidade Federal Fluminense, Brasil
Prof. Dr. Osbaldo Turpo-Gebera, *Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa*, Peru
Prof.ª Dr.ª Patrícia Vasconcelos Almeida, Universidade Federal de Lavras, Brasil
Prof.ª Dr.ª Paula Arcoverde Cavalcanti, Universidade do Estado da Bahia, Brasil
Prof. Dr. Rodrigo Marques de Almeida Guerra, Universidade Federal do Pará, Brasil
Prof. Dr. Saulo Cerqueira de Aguiar Soares, Universidade Federal do Piauí, Brasil
Prof. Dr. Sergio Bitencourt Araújo Barros, Universidade Federal do Piauí, Brasil
Prof. Dr. Sérgio Luiz do Amaral Moretti, Universidade Federal de Uberlândia, Brasil
Prof.ª Dr.ª Silvia Inés del Valle Navarro, *Universidad Nacional de Catamarca*, Argentina
Prof.ª Dr.ª Solange Kazumi Sakata, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. Universidade de São Paulo (USP), Brasil
Prof.ª Dr.ª Teresa Cardoso, Universidade Aberta de Portugal
Prof.ª Dr.ª Teresa Monteiro Seixas, Universidade do Porto, Portugal
Prof. Dr. Valter Machado da Fonseca, Universidade Federal de Viçosa, Brasil
Prof.ª Dr.ª Vanessa Bordin Viera, Universidade Federal de Campina Grande, Brasil
Prof.ª Dr.ª Vera Lúcia Vasilévski dos Santos Araújo, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Brasil
Prof. Dr. Wilson Noé Garcés Aguilar, *Corporación Universitaria Autónoma del Cauca*, Colômbia

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

N186 Nanociências e nanotecnologia: pesquisa e aplicações /
Organizador Juan Ramón Collet-Lacoste. – Curitiba-
PR: Artemis, 2022.

Formato: PDF

Requisitos de sistema: Adobe Acrobat Reader

Modo de acesso: World Wide Web

Inclui bibliografia

ISBN 978-65-87396-66-8

DOI 10.37572/EdArt_290822668

1. Nanociência. 2. Nanotecnologia. 3. Pesquisa. I.
Collet-Lacoste, Juan Ramón (Organizador). II. Título.

CDD 620.5

Elaborado por Bibliotecária Janaina Ramos – CRB-8/9166



PRÓLOGO

Las propiedades particulares de las Nps, muy diferentes en muchos aspectos a las de sus sólidos masivos, han abierto nuevos campos de estudio e investigación a todo nivel: teóricos y aplicados. Son más inestables que los sólidos masivos de los que se diferencian principalmente por su estructura electrónica que no suele ser continua. Esto es una ventaja a nivel de su reactividad y suelen presentar superficies específicas altas que son muy propicias para los procesos de catálisis, un ingrediente muy importante en los procesos cinéticos. Otra propiedad interesante es que no presentan defectos estructurales en su volumen como vacancias o dislocaciones, a diferencia de sus correspondientes sólidos masivos.

Las presentes monografías forman parte del título: “Nanociências e Nanotecnologia: Pesquisa e Aplicações”. Los artículos están ordenados de lo más general (e.g., producción y caracterización de las Nps) a los relacionados con aplicaciones prácticas (e.g., foto catálisis y a su relación principalmente con aplicaciones de origen biológico).

Estos muestran la potencialidad de las nanotecnologías en la comprensión de nuevas aplicaciones en campos tan variados como la catálisis, fotocatálisis, bio-remediación, contaminantes, ambientes acuáticos, antisépticos, bactericidas, virucidas, compuestos bio-activos, biosíntesis extracelular e intracelular, estudio de suelos, vegetales y probióticos, etc.

Juan Ramón Collet-Lacoste

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1..... 1

THE FOLLOWING NEW CONSIDERATIONS ON THE FINKE CHEMICAL MECHANISM OF NANOPARTICLE SYNTHESIS FOR TRANSITION METALS

Juan Ramón Collet-Lacoste

Jorge Javier Acosta

Pablo César Favilla

 https://doi.org/10.37572/EdArt_2908226681

CAPÍTULO 2.....28

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DE NANOESTRUTURAS DE $Ce_{1-x}Pr_xO_2$

Ana Cristina Tolentino Cabral

Isabela Cristina Fernandes Vaz

Francisco Moura Filho

 https://doi.org/10.37572/EdArt_2908226682

CAPÍTULO 3..... 39

SÍNTESE E SEPARAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE PRATA USANDO POLIVINILPIRROLIDONA EM DIMETILFORMAMIDA

Celly Mieko Shinohara Izumi

Beatriz Rocha de Moraes

 https://doi.org/10.37572/EdArt_2908226683

CAPÍTULO 4..... 49

REDUÇÃO DO ÓXIDO DE GRAFENO VIA RADIAÇÃO IONIZANTE

Solange Kazumi Sakata

Raynara Maria Silva Jacovone

 https://doi.org/10.37572/EdArt_2908226684

CAPÍTULO 5..... 61

APLICAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS E BIMETÁLICAS EM FOTOCATÁLISE

Luelc Souza da Costa

Rômulo Batista Vieira

Diego Rodrigues de Carvalho

Elayne Valério Carvalho

 https://doi.org/10.37572/EdArt_2908226685

CAPÍTULO 6.....87

COMPLEX OXIDATION OF TMB CATALYZED WITH PEROXIDASE-LIKE AU NANOPARTICLES

Zhiming Liu

Wenjian Wu

 https://doi.org/10.37572/EdArt_2908226686

CAPÍTULO 7..... 98

USE OF NANOPARTICLES IN THE DEGRADATION OF CONTAMINANTS IN AQUATIC ENVIRONMENTS

Janet Jan-Roblero

Juan A. Cruz-Maya

Axel A. Treviño-Trejo

Oliver Navarrete-Godínez

Hugo A. Álvarez-Hernández

 https://doi.org/10.37572/EdArt_2908226687

CAPÍTULO 8..... 108

SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE SULFURO DE CADMIO MEDIANTE UN SISTEMA ACUOSO DE BIOMASA FÚNGICA

Norma Gabriela Rojas Avelizapa

María Oliva Hernández Jiménez

Luz Irene Rojas Avelizapa

Héctor Paul Reyes Pool

 https://doi.org/10.37572/EdArt_2908226688

CAPÍTULO 9..... 116

ESTUDIO DE LAS NANOPARTÍCULAS DE SULFURO DE CADMIO OBTENIDAS A PARTIR DE BIOMASA Y EXTRACTOS FÚNGICOS DE *Fusarium oxysporum*

Diana Alexandra Calvo Olvera

José Daniel Aguilar Loa

Norma Gabriela Rojas Avelizapa

 https://doi.org/10.37572/EdArt_2908226689

CAPÍTULO 10.....126

ELABORATION OF AN ANTISEPTIC GEL BASED ON BIOACTIVE COMPOUNDS OF *ORIGANUM VULGARE* AND *ALOE VERA* ENCAPSULATED IN SiO₂ Y ZnO-SnO₂ NANOPARTICLES FOR CONTROLLED RELEASE

Guadalupe Luna Cedillo

Francisco Javier Tzompantzi Morales

Sandra Luz Hernández Valladolid

Juan Manuel Padilla Flores

 https://doi.org/10.37572/EdArt_29082266810

CAPÍTULO 11.....135

Bacillus thuringiensis AND *Micromonospora echinospora* IN *Lactuca sativa* OPTIMIZE NITROGENOUS FERTILIZER WITH A CRUDE EXTRACT OF CARBON NANOPARTICLES

Juan Luis Ignacio-De la Cruz

Juan Manuel Sánchez-Yañez

 https://doi.org/10.37572/EdArt_29082266811

SOBRE EL ORGANIZADOR.....143

ÍNDICE REMISSIVO 144

CAPÍTULO 5

APLICAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS E BIMETÁLICAS EM FOTOCATÁLISE

Data de submissão: 10/06/2022

Data de aceite: 28/06/2022

Luelc Souza da Costa

Grupo de Química de
Materiais Avançados (GQMat)
Departamento de Química
Analítica e Físico-Química
Universidade Federal do Ceará – UFC
Campus do Pici
Fortaleza - CE, Brasil
<http://lattes.cnpq.br/5863988822917521>

Rômulo Batista Vieira

Universidade do Estado da Bahia – UNEB
Departamento de Tecnologia e
Ciências Sociais – DTCS – Campus III
Juazeiro – BA
<http://lattes.cnpq.br/7235526332495510>

Diego Rodrigues de Carvalho

Faculdade de Irecê – FAI
Centro Territorial de Ensino
Profissional de Irecê – CETEP
Irecê – BA
<http://lattes.cnpq.br/7216399042471205>

Elayne Valério Carvalho

Grupo de Química de
Materiais Avançados (GQMat)
Departamento de Química
Analítica e Físico-Química
Universidade Federal do Ceará – UFC
Campus do Pici
Fortaleza - CE, Brasil
<http://lattes.cnpq.br/2569065731662929>

RESUMO: Sabe-se que processos catalíticos são considerados a força motriz que mantém o estilo de vida da sociedade mundial atual. Desde processos industriais complexos até produtos de consumo diário que estão nas prateleiras de supermercados. Dessa forma, a busca por catalisadores mais eficientes, ambientalmente amigáveis e economicamente acessíveis tem sido estudado de forma sistemática pela comunidade científica em todo o globo. Tendo o processo de fotossíntese como modelo dos atributos mencionados anteriormente, a busca de catalisadores que possam ter seu desempenho melhorado sobre a incidência da luz tem ganhado cada vez mais demanda, dando origem aos fotocatalisadores. Nesse contexto, esta breve revisão apresenta aspectos teóricos sobre fotocatalise, fotocatalisadores, bem como conceitos teóricos sobre os mesmos, mostrando a importância desse tipo de processo para indústria química. Em seguida, apresentamos a aplicação e contextualização acerca da fotocatalise; como este processo ocorre e quais as vantagens de se utilizar tal estratégia. Dentre os inúmeros materiais aplicados a fotocatalise, esta revisão enfatiza a utilização das nanopartículas (NPs) metálicas e bimetalicas baseadas em metais nobres ou a combinação com outros elementos, e como as características fundamentais destes que surgem a partir da escala nanométrica influenciam sobre suas propriedades catalíticas. Devido às propriedades plasmônicas das NPs baseadas em metais

nobres, tais como Au, Pd, Ag e Pd ou liga metálicas como AuCu, PtFe, AuPd ou AuAg, o uso da luz promove este fenômeno de superfície e torna possível a utilização desta em processos catalíticos. Ao fim, serão apresentadas algumas aplicações do processo plasmônico em fotocatalise, mostrando que esse tipo de abordagem, de maneira crítica e como a aplicação de NPs metálicas e ligas metálicas, está dando início a uma nova família de fotocatalisadores com aplicações das mais diversas possíveis.

PALAVRAS-CHAVE: Catálise. Fotocatalise. Nanopartículas Metálicas. Metais Nobres. Efeito Plasmônico.

APPLICATION OF METALLIC AND BIMETALLIC NANOPARTICLES IN PHOTOCATALYSIS

ABSTRACT: It is known that catalytic processes are considered the driving force that maintains the lifestyle of today's world society. From complex industrial processes to everyday consumer products that are on supermarket shelves. In this way, the search for more efficient, environmentally friendly and economically accessible catalysts has been systematically studied by the scientific community across the globe. Having the photosynthesis process as a model of the attributes mentioned above, the search for catalysts that can have their performance improved under the incidence of light has gained more and more demand, giving rise to photocatalysts. In this context, this brief review presents theoretical aspects about photocatalysis, photocatalysts, as well as theoretical concepts about them, showing the importance of this type of process for the chemical industry. Then, we present the application and contextualization about photocatalysis; how this process occurs and what are the advantages of using such a strategy. Among the numerous materials applied to photocatalysis, this review emphasizes the use of metallic and bimetallic nanoparticles (NPs) based on noble metals or in combination with other elements, and how the fundamental characteristics of these that arise from the nanometric scale influence their catalytic properties. Due to the plasmonic properties of NPs based on noble metals, such as Au, Pd, Ag and Pd or metallic alloys such as AuCu, PtFe, AuPd or AuAg, the use of light promotes this surface phenomenon and makes it possible to use it in catalytic processes. At the end, some applications of the plasmonic process in photocatalysis will be presented, showing that this type of approach, in a critical way and how the application of metallic NPs and metallic alloys, is starting a new family of photocatalysts with the most diverse possible applications.

KEYWORDS: Catalysis. Photocatalysis. Metallic Nanoparticles. Bimetallic Nanoparticles. Plasmonic Effect.

1 INTRODUÇÃO

A catálise é de importância vital para a economia do mundo, e que nos permite converter matérias-primas em valiosos produtos químicos e combustíveis de forma econômica, eficiente e ambientalmente amigável. Os catalisadores heterogêneos, por exemplo, têm numerosas aplicações industriais, em diversas áreas tais como na química, alimentar, farmacêutica, de automóveis e petroquímica, estima-se que 90%

de todos os processos químicos usam catalisadores heterogêneos. A utilização de sólidos nanoestruturados tem sido cada vez mais aplicado em setores emergentes além da catálise propriamente dita, tais como as células de combustível, química verde, nanotecnologia e biotecnologia. Na verdade, as pesquisas em catálise heterogênea são necessárias para nos permitir resolver problemas ambientais e energéticos cada vez mais complexos enfrentados pela nossa sociedade industrializada (DUMESIC; HUBER; BOUDART, 2008).

Do ponto de vista histórico, a catálise foi inicialmente reconhecida como um fenômeno natural e o termo “catálise” definido por volta de 1835 por *Jöns Jakobe Berzelius*, para descrever reações que ocorriam mais rapidamente quando se usavam certos compostos que não se consumiam no decorrer da reação. (CHORKENDORFF; NIEMANTSVERDIET, 2003).

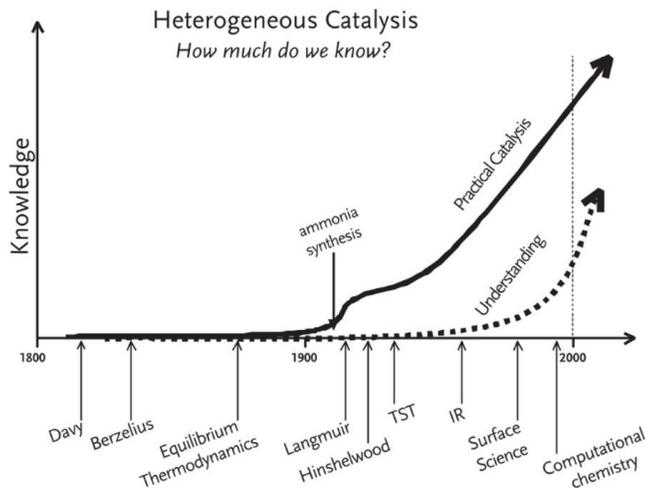
Desta forma, como esse fenômeno promovia um aumento na velocidade de reação, por muitas décadas a catálise fundamental tornou-se sinônimo de análise cinética (CHORKENDORFF; NIEMANTSVERDIET, 2003). Com o aprimoramento das técnicas de caracterização tornou-se possível relacionar as propriedades catalíticas com a composição química e estrutura dos materiais. Além disso, com o avanço das técnicas computacionais foi possível estudar catalisadores sob diversas condições. Atualmente, a catálise se tornou uma especialidade científica com uma base conceitual firme. Diante disso, a IUPAC definiu a noção de catálise e catalisador como se segue:

“catálise é a ação de um catalisador”, e um “catalisador é uma substância que aumenta a velocidade da reação, sem alterar a variação de energia total de Gibbs padrão na reação” (PARMON; EMELINE; SERPONE, 2002).

Atualmente os catalisadores não são utilizados apenas com o interesse no aumento da cinética, mas com o aumento na seletividade dos processos catalíticos.

Desta maneira, as pesquisas no ramo da catálise estão avançando de forma exponencial, várias questões relativas ao papel do catalisador, tais como a influência de tamanho, formato e composição do catalisador, dentre outros fenômenos nas reações que ainda não estão totalmente esclarecidos nas pesquisas e requerem estudos mais aprofundados, tanto experimentais quanto teóricos. Neste sentido, um panorama do desenvolvimento da catálise é apresentado por Chorkendorff e Niemantsverdriet (CHORKENDORFF; NIEMANTSVERDIET, 2003) na **Figura 1**.

Figura 1: Gráfico indicando o aumento dos processos catalíticos e do conhecimento em função do tempo. (Adaptado de Chorkendorff, 2003).



De acordo com gráfico pode-se observar que o durante muitos anos os fundamentos da catálise não foram bem compreendidos, porém com o advento de novas técnicas de caracterização seu desenvolvimento teve um crescimento considerável e atualmente, aliado à química computacional, a área está em constante ascensão.

Dentro deste contexto exposto, este trabalho apresentará uma breve definição sobre catalisadores e alguns conceitos teóricos sobre os mesmos, mostrando a importância desse tipo de processo para indústria química. O foco principal do trabalho será sobre a fotocatalise; como este processo ocorre e quais as vantagens de se utilizar tal estratégia. Dentre as inúmeras aplicações da fotocatalise será abordada focando na aplicação de nanopartículas (NPs) mono e bimetalicas e como suas características fundamentais influenciam suas propriedades catalíticas. Ao fim serão apresentadas algumas aplicações atuais das NPs em fotocatalise, mostrando que esse tipo de abordagem está dando início a uma nova família de fotocatalisadores.

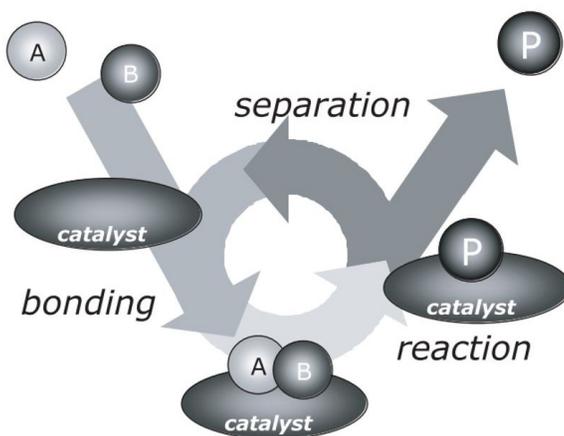
2 CATALISADORES: IMPORTÂNCIA E TIPOS DE CATÁLISE UTILIZADA

Um catalisador é um composto, normalmente sólido, que promove o desenvolvimento de uma determinada reação química. Isso é possível, pois o mesmo atua através da formação de ligações com as moléculas dos reagentes, permitindo que estes reajam para a formação de um produto, o qual se separa do catalisador, e deixa o mesmo inalterado de tal forma que esteja disponível para a reação seguinte. Todo processo catalítico é termodinamicamente favorável, ou seja, a reação a ser catalisada é sempre passível de ocorrer, no entanto o catalisador altera a cinética do processo,

fazendo com que este fenômeno ocorra em taxas mais elevadas, com menor energia ou maior seletividade (ZHANG; XU; WANG, 2014).

Em outras palavras, pode-se descrever a reação catalítica como um evento cíclico no qual o catalisador participa e conseqüentemente é recuperado na sua forma original no final do ciclo. Resumidamente considerando uma reação catalítica entre duas moléculas A e B formando um produto P, como ilustrado na **Figura 2**.

Figura 2: Esquema ilustrativo mostrando que qualquer reação catalítica é uma seqüência de etapas elementares onde moléculas de reagentes se ligam a superfície do catalisador, reagem e quando o produto desejado é formado, o mesmo é liberado pelo o catalisador o qual retorna para o ciclo para a próxima reação. (Adaptado de Chorkendorff, 2003).



O ciclo inicia-se com a ligação de moléculas A e B com o catalisador. Então A e B reagem dentro deste complexo para produzir um produto P, que também está ligado ao catalisador. Na etapa final, P separa-se do catalisador deixando o ciclo catalítico e o catalisador permanece no ciclo de reação no seu estado original.

A química do século XX não poderia ter se desenvolvido até o seu estado atual sem o advento dos catalisadores. Reações químicas, em geral, podem ser controladas através da temperatura, concentração, pressão e tempo de contato. O aumento da temperatura e da pressão permite que reações estequiométricas prossigam em uma taxa de produção elevadas, no entanto, para manter os reatores em tais condições com segurança tornam-se cada vez mais caro e desfavorável. Além disso, os parâmetros termodinâmicos podem limitar a formação dos produtos, como por exemplo, a conversão de N_2 e H_2 em NH_3 requer temperaturas acima de $600\text{ }^\circ\text{C}$, pois a alta temperatura é necessária para quebrar a forte ligação do N_2 , dificultando o processo. Portanto, na ausência de catalisadores, muitas reações que são comuns na química industrial não seriam possíveis e economicamente inviáveis.

3 A FOTOCATÁLISE E PRINCIPAIS RAMOS ONDE ATUA

O termo “fotocatálise” foi introduzido no início dos anos 1930. Desde então, este termo tem sido frequentemente utilizado na literatura científica. Nos primeiros trabalhos não se viu necessidade de abordar a nomenclatura até que o termo tivesse amadurecido o suficiente. O termo foi feito para representar a área da química com foco em reações catalíticas que ocorrem sob a ação da luz, conseqüentemente, a totalidade dos fenômenos relacionados tanto com a fotoquímica e catálise foi considerado domínio da fotocatalise. Tais fenômenos pareciam bastante exóticos e de interesse apenas para um grupo restrito de especialistas, diferentemente dos dias atuais, onde a busca de processos mais “limpos” têm se tornado intenso.

Os recentes interesses e estudos na fotoquímica ambiental, baseados na fotossíntese (DE *et al.*, 2016; PARMON; EMELINE; SERPONE, 2002), e em métodos químicos para transformações de energia solar têm contribuído grandemente para o conhecimento e compreensão dos vários fenômenos relacionados com a fotoquímica e a catálise. Muitos desses fenômenos diferem qualitativamente pela sua natureza e, em geral, são frequentemente encontrados em diferentes campos da química.

Algumas tentativas foram feitas para definir o termo “fotocatálise”. Com efeito, uma das comissões da IUPAC definiu fotocatalise como “*uma reação catalítica envolvendo a absorção de luz por um catalisador ou um substrato*” (BRASLAVSKY; HOUK, 1988; VERHOEVEN, 1996). Em um glossário posteriormente revisto também foi proposta uma definição complementar de uma fotocatalise assistida como: “*uma reação catalítica envolvendo a produção de um catalisador de absorção de luz*”.

Assim como nas reações catalíticas tradicionais, a fotocatalise pode ocorrer em fase homogênea ou heterogênea. Um dos exemplos mais conhecido envolvendo uma reação fotocatalítica homogênea é a fotossíntese, onde a clorofila das plantas é um fotocatalisador natural. A clorofila capta a luz solar para transformar a água e dióxido de carbono em oxigênio e glicose. No fotocatalisador heterogêneo, assim como na catálise heterogênea, o catalisador e os reagentes estão em fases distintas. Diferentemente de como processo catalítico pares elétrons/buraco (e^-/h^+) são formados e atuam em reações de redução e oxidação respectivamente. A formação dessas entidades, (e^-/h^+), se dão a partir da interação da luz com a superfície do material com características semicondutoras, que por sua vez irão atuar como agentes redutores e oxidativos e promover a transformação da a matéria em energia e/ou produtos com maior valor agregado (TILLEY, 2019; YANG *et al.*, 2019).

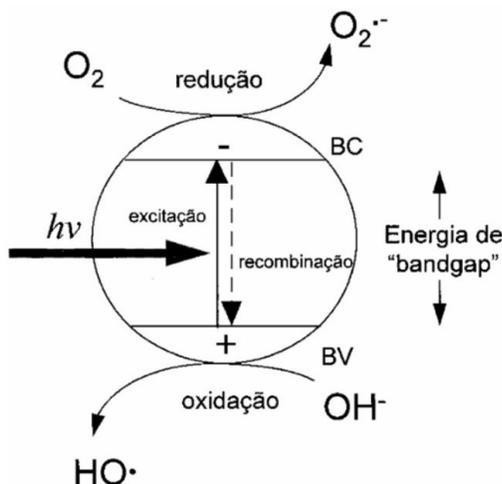
Nos últimos anos o número de trabalhos na literatura utilizando a fotocatalise vem crescendo. No entanto, a grande maioria desses trabalhos foca na utilização da

fotocatálise em Processos Oxidativos Avançados (POAs) como uma alternativa para o tratamento de efluentes contaminados (PINEDO ESCOBAR; MOCTEZUMA; SERRANO ROSALES, 2020). Apesar de algumas peculiaridades, os mecanismos de ação dos POAs na degradação dos contaminantes já são bem conhecidos, principalmente quando se trata de catálise heterogênea, nas quais a utilização de semicondutores, como o TiO_2 , são os mais explorados. Além da titânia, outros semicondutores podem ser utilizados como fotocatalisadores, porém o TiO_2 é considerado o mais fotoativo.

Como mencionado brevemente anteriormente, os materiais semicondutores possuem potencial para serem utilizados como fotocatalisadores. Boa parte dessas características advém estruturas eletrônicas possuírem por uma banda de valência (BV) preenchida e uma banda de condução (BC) vazia. Quando um fóton incide sobre a superfície de um semicondutor com energia $h\nu$, igual ou maior à energia de *band gap* (E_{bg}) do semicondutor, um elétron (e^-) é promovido da BV para BC, gerando um buraco (h^+) na banda de valência, como ilustrado na **Figura 3**.

O elétron e o buraco podem recombinar-se, liberando a energia investida em forma de calor, ou reagir com aceptores e doadores de elétrons, respectivamente, que estejam adsorvidos na superfície do semicondutor (WANG; DOMEN, 2020). Tal fenômeno é apontado como o principal limitante para o rendimento do processo catalítico. Dentre as alternativas que se têm buscado para evitar a recombinação, a incorporação de cátions e nanopartículas (NPs) metálicas na estrutura têm sido visto como uma solução apropriada (GALANTE *et al.*, 2021). Adiante será mostrado como tal modificação pode melhorar a atividade dos semicondutores.

Figura 3. Esquema ilustrativo da partícula de um semicondutor. BV: banda de valência; BC: banda de condução. (Adaptado de Pinedo e colaboradores, 2020)



Uma alternativa que está sendo recentemente abordada é a utilização de NPs metálicas de metais nobres (MN) em fotocatalise. Essas partículas possuem propriedades óticas únicas o que gera uma oportunidade para explorar seus aspectos fotoquímicos e fotofísicos. Dessa forma, esses compostos possuem um enorme potencial para serem amplamente aplicados em processos fotocatalíticos. Para se ter uma ideia de como as NPs podem ser utilizadas em fotocatalise, é necessária uma melhor compreensão sobre as propriedades destas. Portanto, uma breve abordagem dos conceitos sobre as vantagens das NPs será descrita adiante.

4 NANOPARTÍCULAS METÁLICAS E BIMETÁLICAS

Nos últimos anos, materiais nanoestruturados têm atraído um crescente interesse devido às suas propriedades únicas que diferem dos materiais *bulk* e as suas elevadas potencialidades para serem utilizadas no desenvolvimento de novas tecnologias. No regime nanométrico, as propriedades magnéticas, ópticas, catalíticas e de transporte de cargas energéticas dos materiais dependem fortemente da sua morfologia, isto é, do tamanho e forma devido à elevada relação superfície/volume e as propriedades eletrônicas únicas (COSTA *et al.*, 2021; COSTA; ZANCHET, 2017; KHAN *et al.*, 2018; LIMA *et al.*, 2020; TANCREDI *et al.*, 2019).

Enquanto os efeitos de tamanho foram intensivamente estudados nas últimas décadas (TANCREDI *et al.*, 2019), a dependência com a forma passou a ser explorada apenas recentemente, devido à dificuldade intrínseca de produzir nanoestruturas com formas bem definidas e em grandes quantidades. No entanto, nos últimos anos, o aprimoramento de métodos de produção, em especial a síntese coloidal de NPs, propiciou a produção de amostras de alta qualidade, motivando o estudo experimental sistemático dos efeitos de forma e o desenvolvimento de novas aplicações (RODRIGUES; DA SILVA; CAMARGO, 2019).

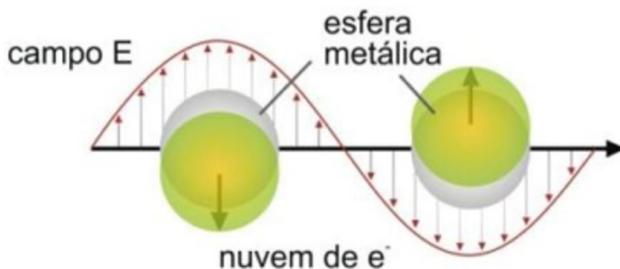
A fotocatalise com NPs vem tomando espaço na comunidade científica, pois baseia-se principalmente nas características fundamentais da resposta ótica de nanoestruturas metálicas após a emissão de luz. A manipulação da luz abaixo do limite de difração por meio de nanoestruturas metálicas tem se consolidado como uma nova área denominada plasmônica (ATWATER, 2007; SARDAR *et al.*, 2009). Uma das grandes perspectivas da plasmônica é a integração de componentes fotônicos nanométricos com as fontes de radiação macroscópicas convencionais e também a atuação como interface entre dispositivos fotônicos e eletrônicos (SARDAR *et al.*, 2009).

4.1 PROPRIEDADES ÓTICAS

Uma característica marcante de NPs coloidais de metais nobres, MN, é a forte coloração da solução. Faraday foi o primeiro a verificar as propriedades ópticas dos metais em solução (FARADAY, 1857), no entanto, a compreensão mais aprofundada sobre estas propriedades só foi possível com o formalismo desenvolvido por Mie (1908). A teoria de Mie descreve o espectro de extinção, resultado da absorção e espalhamento da luz pelas partículas, levando em consideração o meio em que se encontram (sua constante dielétrica), tamanho, forma, e vizinhança química das NPs em solução (NOGUEZ; GONZÁLEZ, 2012).

As NPs metálicas como Au e Ag dispersas em solução exibem uma forte banda de absorção na região do UV-Vis, que é atribuída à banda de ressonância de *plasmon* de superfície (SPR, do inglês *Surface Plasmon Resonance*) das NPs. A origem física para essa absorção de luz pelas NPs metálicas é a oscilação coletiva dos elétrons de condução induzida pela interação com um campo eletromagnético em uma frequência específica, conhecida como LSPR (do inglês, *localized surface plasmon resonance*), como ilustrado na **Figura 4**.

Figura 4: Esquema ilustrativo da SPR em NPs esféricas. (Adaptado de Santos, 2012)



Esta frequência é muito sensível às mudanças no ambiente, ou seja, a densidade eletrônica, o formato da partícula, o tamanho, a constante dielétrica do meio determinam o número, a frequência e a largura das bandas LSPR, portanto a modificação na composição e/ou formato das NPs podem deslocar a banda de absorção característica (LIN *et al.*, 2018; SANTOS, 2012).

Esta característica é uma grande ferramenta na caracterização de NPs metálicas, pois pequenas variações nas estruturas iniciais podem ser observadas e acompanhadas utilizando um espectrofotômetro que abrange a região de UV-Vis e Infravermelho próximo, uma técnica rápida, simples e precisa.

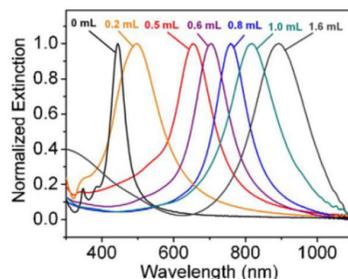
A facilidade no ajuste do comprimento de onda da SPR de NPs metálicas faz com que estas estruturas tenham muitas potencialidades. Por exemplo, a solução coloidal

de Au possui sua SPR localizada no visível, em torno em uma faixa de 520 até 650 nm, dependendo do tamanho e o formato das partículas em solução, podendo então, ser utilizado em sensores e exercendo um papel de destaque na fotocatalise, pois é possível ajustar o comprimento de onda ótimo a ser utilizado no sistema em estudo.

Além do tamanho e formato, é relatado que a variação na composição das nanopartículas pode fortemente influenciar a SPR, ou seja, a formação de NPs bimetálicas, do tipo liga (DESTRO *et al.*, 2018). ou de estrutura heterogênea, onde não há mistura entre os componentes, como por exemplo, as estruturas do tipo casca-carçoço, *core@shell*, proporcionam também o ajuste do comprimento de onda para ótimo.

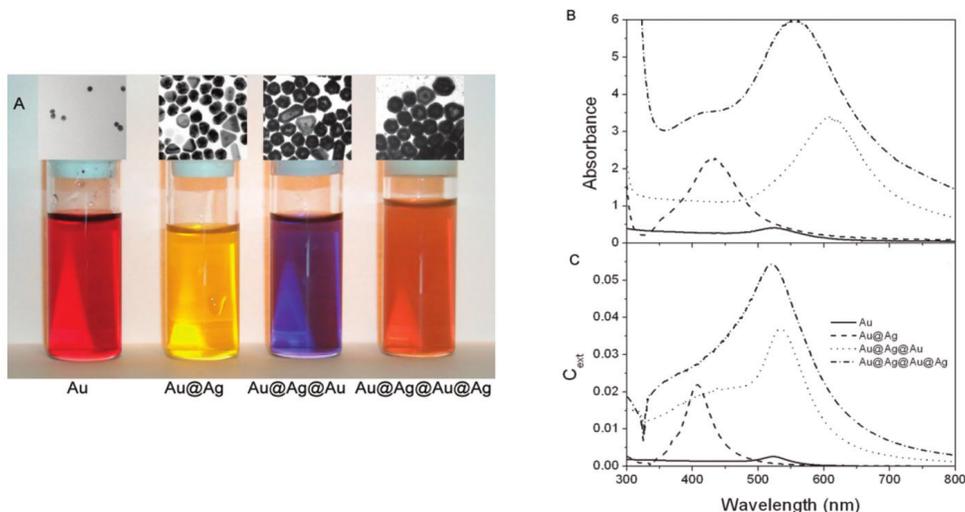
Especialmente Skrabalak e colaboradores (SKRABALAK *et al.*, 2007; XIA *et al.*, 2009) que investigaram a influência de incorporação de ouro em nanocubos de prata. Os autores relataram que conforme é adicionado um maior volume da solução de Au são formadas nanocaixas de paredes finas da liga entre Ag e Au, tendo uma grande influência no espectro de absorção das NPs produzidas. A **Figura 5** apresenta as imagens das soluções após adição de Au e seus respectivos espectros de absorção, comprovando que pequenas variações na composição/ estrutura dessas NPs acarretam alterações de suas propriedades ópticas.

Figura 5: (Esquerda) *Vials* preparados com a solução de 5 mL de 0,2 nmol L⁻¹ de nanocubos de Ag (40 nm) com diferentes volumes de uma solução 0,1 mmol L⁻¹ de HAuCl₄. (Direita) os espectros de absorção correspondentes a cada volume adicionado. (Adaptada de Skrabalak, 2007)



Da mesma forma quando se tem nanoestruturas bimetálicas, por exemplo, do tipo *core@shell* que são compostas por MN, as mesmas irão apresentar variação no SPR quando comparado com seus componentes isolados. Marzán e colaboradores (RODRÍGUEZ-GONZÁLEZ *et al.*, 2005), sintetizando diferentes nanoestruturas do tipo *core@shell* de Au@Ag observaram o deslocamentos no espectro de absorção conforme pode ser visto na **Figura 6**.

Figura 6. Mudança na coloração das soluções coloidais de Au e Ag (a), espectros de absorção experimental e calculado através da teoria de Mie em (b) e (c) respectivamente. (Adaptado de Marzán e colaboradores, 2005)

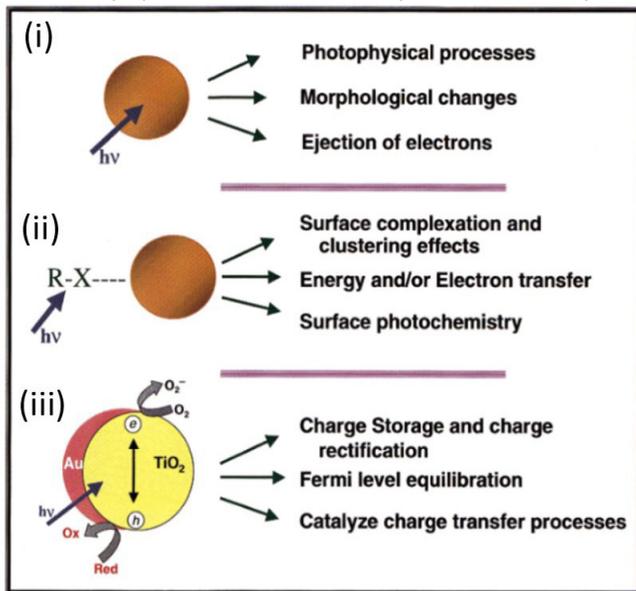


Portanto se as NPs de MN, metálicas e bimetálicas, possuem uma propriedade tão magnífica, como a fotoatividade após a irradiação da luz. Porque não buscar a utilização desse fenômeno em processos fotocatalíticos? Adiante serão descritas as principais contribuições sobre as vantagens de incluir NPs de MN em fotocatalise e mostrar que esse tipo de aplicação criou uma nova família de materiais fotocatalíticos.

5 APLICAÇÕES DAS NPs METÁLICAS E BIMETÁLICAS EM FOTOCATÁLISE

A aplicação das NPs de MN utilizando como base no efeito plasmônico em atividades fotoquímicas pode ser visualizada em três cenários diferentes, conforme mostrados na **Figura 7**. Estas incluem: (i) a excitação direta das NPs metálicas, (ii) a excitação indireta obtida através da ligação de um grupo cromóforo ou uma molécula de corante à superfície (iii) auxiliar processos fotocatalítico através da promoção da transferência de carga interfacial em nanocompósitos semicondutores (KAMAT, 2002). No entanto, um maior enfoque será dado nos fenômenos de excitação direta (i) e no auxílio de processos fotocatalíticos pela transferência de carga interfacial (iii), uma vez que o foco do trabalho é a aplicação de NPs em reações fotocatalisadas.

Figura 7. Esquema de como que pode ocorrer a atividade fotoquímica das NPs. (Adaptado de Kamat, 2002)

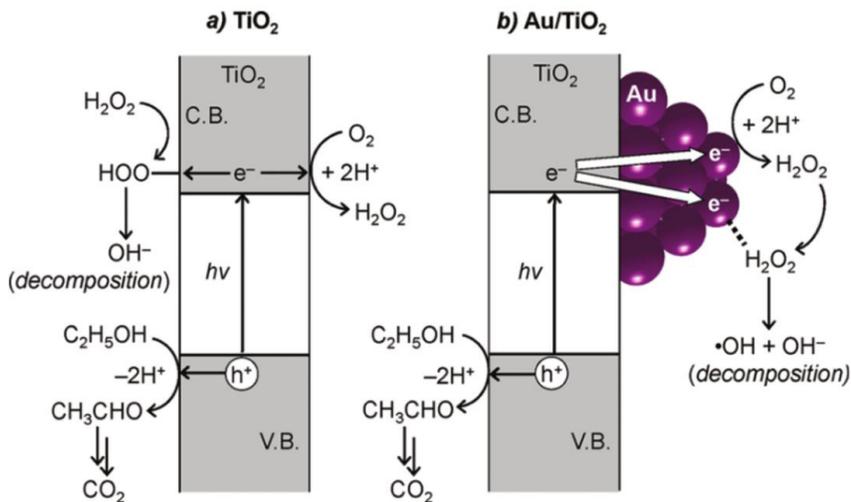


Em ambientes inertes, ou seja, não reativos, o SPR pode relaxar por re-emissão dos fótons ressonantes por espalhamento ou transportando cargas energéticas através da superfície nanoestruturada. Na presença de adsorbatos o SPR da NP pode relaxar pela a transferência de densidade eletrônica diretamente para o adsorbato em um mecanismo conhecido por CID (*chemical interface damping*). Dessa forma transferência temporária de elétrons de um metal plasmônico excitado para adsorbatos, diretamente através CID ou indiretamente pelo adsorbato capturar elétrons energéticos formados através do relaxamento dos plasmons de superfície, pode resultar em uma fotocatalise orientada de elétrons em nanoestruturas plasmônicas ou simplesmente auxiliando a fotocatalise em si (LINIC *et al.*, 2013).

5.1 UTILIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS NA SUPERFÍCIE DE SEMICONDUTORES

O peróxido de hidrogênio, H_2O_2 , é considerado um oxidante limpo por produzir apenas a água como subproduto e é usado principalmente na indústria. No entanto, o método de produção do H_2O_2 é considerado “não verde”, pois requer alta energia para produção além de várias etapas de reação. Hirai e Colaboradores (TSUKAMOTO *et al.*, 2012) levantaram a hipótese que a reação de produção de H_2O_2 pode ser realizada utilizando o fotocatalisador TiO_2 em água supersaturada com O_2 juntamente com um doador de elétrons, como um álcool como pode ser visto na Figura 8a.

Figura 8. Formação e decomposição do H_2O_2 fotocatalisada em (a) TiO_2 e (b) Au/TiO_2 (Adaptado de Hirai e colaboradores, 2012)



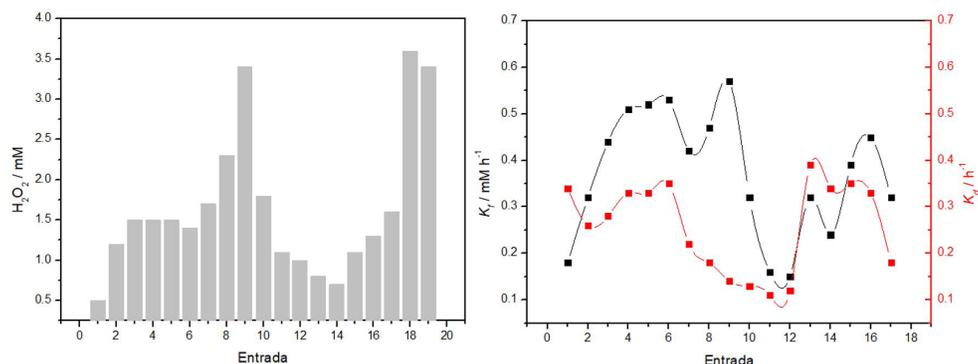
A reação de formação do H_2O_2 ocorre em temperatura ambiente sem gás H_2 ($\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$). No entanto a quantidade de H_2O_2 formada é pequena, pois o que é formado reage com os grupos Ti-OOH superficiais da titânia que por sua vez se decompõe por redução para Ti-OH ($\text{Ti-OOH} + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ti-OH} + \text{OH}^-$) (LI; CHEN; ZHAO, 2001). Com a inserção de partículas de Au na superfície da titânia como ilustrado na Figura 9b, os elétrons que são promovidos para a banda de condução são capturados pela a NP de Au devido a formação da barreira de Schottky na heterojunção do Au/TiO_2 (LINSEBIGLER; LU; YATES, 1995). Esse efeito evita a formação do Ti-OOH que decompõe o H_2O_2 .

A presença das partículas de Au na titânia faz com que a redução do O_2 seja seletiva e que ocorra na superfície do Au . Porém o H_2O_2 formado fica fortemente adsorvido na superfície do Au fazendo com que ocorra a decomposição do mesmo com e^- ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{e}^- \rightarrow \cdot\text{OH} + \text{OH}^-$) (MIAH; OHSAKA, 2006; TSUKAMOTO *et al.*, 2012). Portanto, as partículas de Au promovem a formação e decomposição de H_2O_2 de forma simultânea. Portanto a alternativa seria então promover a formação H_2O_2 e instantaneamente suprimir a sua decomposição.

Portanto, os autores realizaram a incorporação de ligas bimetálicas contendo Au-Ag na superfície do TiO_2 . Os efeitos dessa combinação foi uma maior eficiência na redução fotocatalítica do O_2 e conseqüentemente uma maior produção de H_2O_2 devido eficiência na separação no par (e^-/h^+) outro fato extremamente importante foi à diminuição da degradação do H_2O_2 que se deu através da fraca adsorção na superfície da liga.

A Figura 9 apresenta a concentração de H_2O_2 em solução após a fotoirradiação por 12 h no comprimento de onda 280 nm em 5 mL de água contendo 4% de etanol juntamente com 5 mg de catalizador a temperatura ambiente e atmosfera de O_2 . Os resultados mostram que a reação contendo apenas a titânia, linha 1, mostrou conversão baixa de H_2O_2 . Em contraste, a linha 2 mostra uma amostra de catalisador contendo NPs de Au de 9,1 nm, a taxa de conversão mais que dobrou em relação ao experimento anterior. Isso prova que a taxa de grupos Ti-OOH diminuem, levando a uma menor degradação de H_2O_2 .

Figura 9. Resultados da produção de H_2O_2 fotocatalisada em vários catalisadores. (Adaptado de Miah e colaboradores, 2012)



Os autores mostram que com a utilização da liga Au-Ag, (entrada 7), observa-se um aumento significativo quando comparado com o experimento da entrada 2, onde foi utilizado a mesma proporção de Au (0,1) em relação ao semiconductor. A taxa de conversão continua a aumentar com o aumento da dosagem de Ag até alcançar o valor máximo de 3,4 mM de H_2O_2 . Estas proporções de Au e Ag se mostraram as ideais para a reação fotocatalítica. Outros experimentos foram realizados utilizando Pt e Pd não apresentando valores representativos para produção de H_2O_2 fotocatalisada. Os valores de constante de formação, K_f , e de decomposição, K_d , são apresentados na Figura 9. Os dados mostram que a K_f para o catalisador Au/ TiO_2 é maior quando comparado com apenas o TiO_2 e comparavelmente elevada para K_d , confirmando que o catalisador a base de Au/ TiO_2 é termodinamicamente favorável tanto para a formação quanto para a decomposição de H_2O_2 . Entretanto para o catalisador que se mostrou ter a maior taxa de conversão (entrada 9), mostrou a maior valor de K_f e um valor de quatro vezes menor de K_d , indicando que este catalisador nessa proporção de Au e Ag é altamente eficiente para produção de H_2O_2 e ao mesmo tempo suprime a decomposição do mesmo.

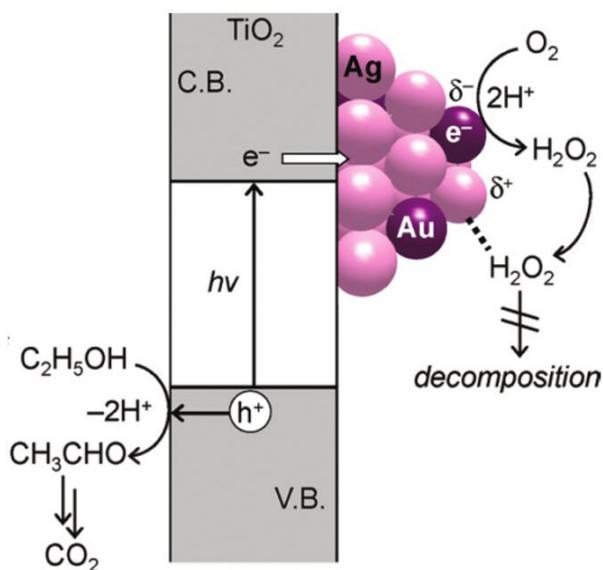
Os autores realizaram cálculos teóricos a fim de esclarecer como que o mecanismo da reação ocorre. Como a proporção de Ag é mais elevada em relação

ao Au ocorre uma doação de densidade eletrônica da Ag para o Au devido a elevada eletronegatividade do Au. Isto sugere que a Ag efetivamente aumenta a carga negativa nos átomos de Au na liga.

As energias de adsorção entre o H_2O_2 e cada metal foram calculadas. Os dados mostraram que a energia de adsorção entre o H_2O_2 e o átomo de Au na liga foi de $-13,7 \text{ kcal mol}^{-1}$ e entre o H_2O_2 e o átomo de Ag foi de $-17,4 \text{ kcal mol}^{-1}$. Isso sugere que o H_2O_2 é adsorvido preferencialmente nos átomos de Ag.

Portanto a redução fotocatalítica na liga Au-Ag ocorre principalmente no átomo de Au, onde o mesmo se encontra negativamente carregado, como mostrado no mecanismo proposto na **Figura 10**. Os átomos de Ag, positivamente carregados, são inativos para a redução do H_2O_2 adsorvido. Devido a isso que a quantidade de H_2O_2 adsorvido em Au diminui e conseqüentemente diminuindo a decomposição do mesmo.

Figura 10. Mecanismo de reação de produção de H_2O_2 fotocatalisada utilizando AuAg/ TiO_2 (Adaptado de Hirai de colaboradores, 2012)



Nesse trabalho se observa que os autores mostraram um trabalho bem aprimorado com resultados sólidos sobre a eficiência da utilização das NPs na superfície do TiO_2 . A utilização de NPs bimetálicas, Au-Ag/ TiO_2 se mostrou altamente eficiente na reação de produção de H_2O_2 e evitando a decomposição do mesmo, complementando com estudos experimentais e teóricos para a o mecanismo proposto.

5.2 UTILIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS COLOIDAIS E SUPORTADAS

Scaiano e colaboradores (WEE; SCHMIDT; SCAIANO, 2012) avaliaram a fotoxidação do 9-antraldeído para formação de antraquinona iniciada pela o efeito plasmônico na superfície das NPs de Au coloidais (AuNP) e suportadas sobre nanocristais de diamante (AuNCD). Os autores acompanharam a formação de antraquinona por meio de cromatografia gasosa acoplada à espectrômetro de massas (GC-MS) em diferentes condições experimentais, conforme apresentado na **Tabela 1**.

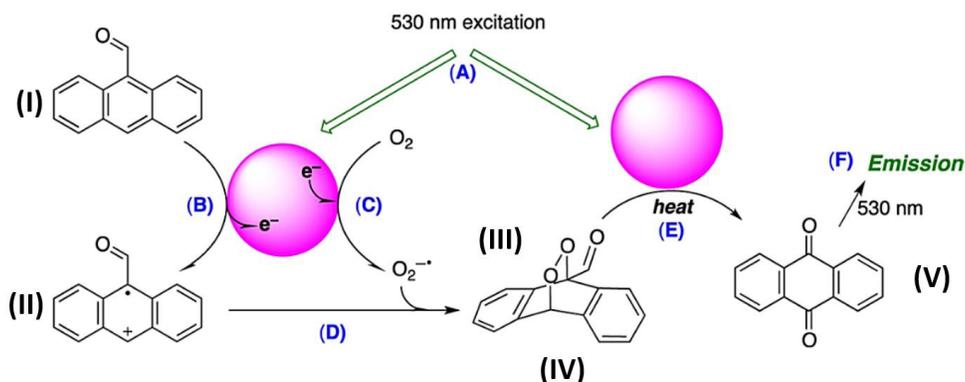
As partículas metálicas apresentaram diâmetro de 8 nm para as NPs coloidais e 23 nm para as NPs suportadas. O experimento com as AuNPs se mostrou 23% de conversão. Enquanto que AuNCD apresentou uma taxa de conversão de 81%, cerca de 3,5 vezes maior em comparação com as AuNP, coloidais, como mostrado na linha 4 e 5 da **Tabela 1**. Um dado interessante é que não se observou conversão de antraquinona na ausência de luz ou de NPs de Au. O fato de se utilizar Ar sintético ou apenas O₂, não apresentou diferença na produção de antraquinona.

Tabela 1. Resultados da fotoxidação de 9-antraldeído através do efeito plasmônico de NPs de Au.

entry	excitation	conditions ^a	catalyst ^b	yield, ^c %
1	530 nm LED	air	—	0
2	dark	air	AuNP	0
3	dark	air	AuNCD	0
4	530 nm LED	air	AuNP	23
5	530 nm LED	air	AuNCD	81
6	530 nm LED	O ₂	AuNCD	82
7	530 nm LED	air/ <i>N,N</i> -dimethylaniline ^d	AuNCD	0
8	530 nm LED	air/ <i>N,N</i> -dimethylaniline	AuNP	0
9	530 nm LED	air/ <i>p</i> -dinitrobenzene	AuNCD	80
10	530 nm LED	air/ <i>p</i> -dinitrobenzene	AuNP	25
11	530 nm LED	N ₂	AuNCD	0

Os autores apontam que o mecanismo da reação ocorre com transferência de elétrons do 9-antraldeído para a NPs. Isso foi comprovado com a presença de *N,N*-dimeteilanilina, que é um doador de elétrons melhor do que a 9-antraldeído. Os resultados na linha 7 e 8 mostraram que não houve formação de antraquinona, uma vez que o mesmo não participou da reação. O mecanismo proposto é mostrado na **Figura 11**.

Figura 11. Mecanismo proposto por Scaiano e colaboradores para a fotoxidação do 9-antraldeído. As esferas de coloração rosa simbolizam as NPs (coloidais ou suportadas). E as letras em azul são as etapas de reação. (Adaptado de Scaiano e colaboradores, 2012)



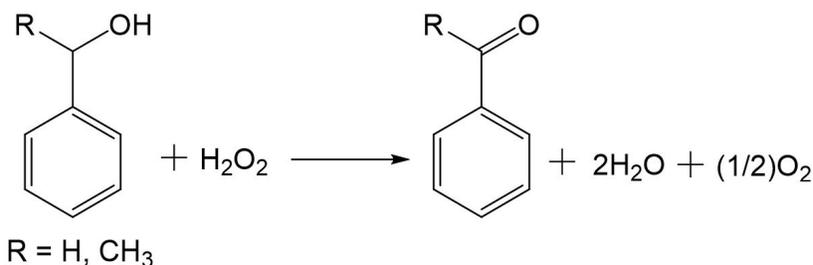
Após a excitação do plasmom de superfície das NPs na etapa A o reagente (I), doa elétrons para a superfície da partícula de Au gerando um cátion radicalar (II). Por sua vez o ambiente contendo O_2 , este entra em contato com a partícula gerando o radical superóxido, (III). Os produtos gerados nas etapas B e C reagem gerando o subproduto endoperoxídeo (IV) que através da decomposição térmica gerada pela a incidência da luz e do efeito plasmônico, acarreta na formação do produto desejado, antraquinona (V) e emissão de luz que foram detectadas por técnicas de fluorescência avançadas.

De fato, foi comprovado que o efeito plasmônico é o responsável pela a fotoxidação do 9-antraldeído. Porém alguns questionamentos surgem, como por exemplo, o efeito do tamanho da partícula de Au sobre a taxa de conversão da reação. Questiona-se que se partículas pequenas, como as partículas colidais de Au que possuem diâmetros de 8 nm, como afirmado pelos os autores, possuem taxas de conversão relativamente baixas quando comparadas com as partículas suportadas de 23 nm. Espera-se que devido a uma elevada área superficial relativa ao volume de partículas menores tenham um melhor desempenho do que partículas grandes.

Portanto uma possível explicação para tamanha diferença seja devido ao tempo em que a reação seja exposta a luz, gerando aquecimentos de aproximadamente 500 °C, levando à sinterização das partículas coloidais. Por sua vez as partículas suportadas resistem mais ao efeito do aquecimento permanecendo com tamanhos similares com o descrito pelos os autores. Uma alternativa simples de se comprovar tal hipótese seria a coleta do espectro antes e depois da reação, ou realizar análises de microscopia eletrônica de transmissão.

Em um segundo trabalho de Scaiano e colaboradores (HALLETT-TAPLEY *et al.*, 2011), foi avaliado a influência da irradiação por diferentes fontes de luz no desempenho

fotocatalítico de NPs de Au coloidais na oxidação de álcoois aromáticos, como o álcool benzílico e o álcool *sec*-fenilico na presença de H_2O_2 como descrito na reação abaixo.



Dessa forma, os autores relatam a utilização de três tipos de fonte de irradiação, *laser*, LED e Micro-ondas. Essas fontes foram aplicadas em uma solução contendo NPs de Au de aproximadamente 15 nm álcool *sec*-fenilico ou benzílico com uma solução 50% de H_2O_2 . A Tabela 3 sumariza os resultados obtidos a reação de oxidação fotocatalizada por NPs de Au.

Tabela 3. Resultados de percentagens de conversão do álcool *sec*-fenilico e benzílicos obtidos usando irradiação do tipo laser, LED e micro-ondas.

method	<i>sec</i> -phenethyl alcohol % conversion ^a	benzyl alcohol % conversion ^b
LD 100 shots/drop	44.3	27.0
LD blank (100 shots/drop)	2.8	1.0
LED 100 s	70.2	54.6
LED 20 min	95.2	66.3
LED blank (25 min)	25.7	9.1
microwave 1 min	81.7	18.4
microwave 10 min	98.2	31.5
microwave blank (10 min)	2.8	2.8

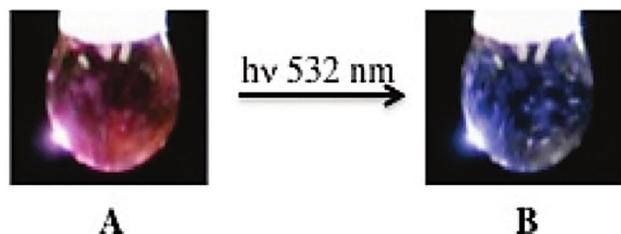
^a Conversion to acetophenone. ^b Conversion to benzaldehyde.

O experimento utilizando o *laser drop*, consistiu de irradiar a solução reacional gota a gota com pulsos de laser de elevada intensidade e avaliar a fotocatalise em pequenos volumes. A mistura foi irradiada com 100 pulsos/gota à 532 nm. Após o disparo do primeiro pulso a cor da solução muda instantaneamente da cor rosa para o azul-violeta, como mostrado na **Figura 12**.

Os autores relatam que a conversão máxima ocorreu com 44 % para acetofenona e 27% para benzaldeído. Estes resultados indicam que a nanoestrutura das NPs de Au e

mais especificamente as o fenômeno de plasmon de superfície é inteiramente responsável pela a reação de oxidação quando exposta a esse tipo de irradiação.

Figura 12. (a) Cor da gota antes (A) e depois (B) do primeiro pulso de laser de 532 nm. (Adaptado de Scaiano e colaboradores, 2011)

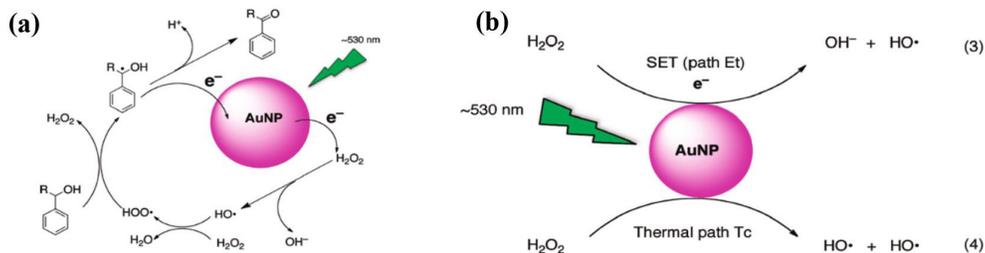


Com relação à irradiação com luz *LED* os autores relatam uma surpreendente conversão de 70% nos primeiros 100 segundos de exposição para a reação de oxidação do álcool sec-fenílico para acetofenona e 55% para o álcool benzílico com mesmo tempo de exposição, Tabela 3. A utilização de luz *LED* a 530 nm provou ser mais eficiente na excitação das NPs de Au e promover a oxidação dos álcoois do que a irradiação laser. Apesar da intensidade da irradiação *LED* ser menos intensa do que o laser, esta pode ser uma alternativa econômica e eficiente do ponto de vista energético para reações mediadas por plasmon de superfície.

Os autores utilizaram a irradiação de micro-ondas para a comparação com as técnicas de fotoexcitação (*laser* e *LED*) para assegurar que a geração de produtos de oxidação não era devido a simples aquecimento do solvente, H_2O . Na presença de NPs de Au, a conversão de 98% de acetofenona e de conversão de 32% de benzaldeído foi observada após 10 min de reação. Na ausência das NPs após a irradiação praticamente não houve conversão, mostrando que a geração de calor no meio devido à irradiação não promove a oxidação dos álcoois indicando que esse fenômeno é atribuído a fotoexcitação do plasmon de superfície das partículas pelo as fontes de luz.

Diante desses dados os autores propuseram o mecanismo da reação que é ilustrado na Figura 13a. O primeiro passo no mecanismo envolve a fotoexcitação do plasmon de superfície das NPs de Au que reage com H_2O_2 para gerar o radical hidroxila, $HO\cdot$. Este poderoso radical pode ser formado por duas vias como ilustrado na Figura 13b, pela transferência de um único elétron para o H_2O_2 ou pela a decomposição térmica de peróxido na superfície do Au (FASCIANI *et al.*, 2011), no entanto os autores não sabem indicar de onde provem este radical.

Figura 13. (a) Mecanismo proposto para a oxidação do álcool sec-fenilílico ($R=CH_3$) e benzílico ($R=H$) através excitação de plasmão de superfície das NPs de Au. (b) Mecanismo de formação do radical hidroxila. (Adaptado de Scaiano e colaboradores, 2011)



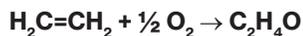
Os radicais HOO^\bullet são consideravelmente mais seletivos nas reações de abstração de H do que os OH^\bullet , permitindo a interação seletiva com os precursores de álcool, sem a formação de derivados indesejáveis. Radicais HOO^\bullet continuam abstraindo átomos de hidrogênio secundário a partir do álcool benzílico favorecendo a formação de um radical intermediário cetila. O radical cetila passa por subseqüentes transferências de elétrons com a superfície de Au, seguido pela rápida perda de H^+ para formar o produto carbonilado desejado.

Neste trabalho os autores buscaram variar parâmetros que poderiam influenciar as taxas de conversão na reação fotocatalisada o que deu grande contribuição na área de fotocatalise com utilização de NPs. No entanto, acredito que a sensibilidade das NPs coloidais foi o fator que contribuiu para variação nas taxas de conversão. Pois com a incidência de uma luz mais intensa se espera que a conversão seja alta, mas com a sinterização das partículas devido a elevada temperatura causada pelo o laser causou uma pequena queda com relação à reação excitada com *LED*. Porém a sinterização não foi muito intensa, pois pela a coloração das soluções que os autores relatam, mesmo após a excitação, as soluções continuaram com a cor violeta indicando a presença de NPs.

5.3 NPs UTILIZADA EM REAÇÕES DE INTERESSE INDUSTRIAL

Como mencionado anteriormente às reações catalíticas industriais operam em condições muito agressivas, o que acarreta em mais investimento em segurança, e pesquisa. Nesse ponto de vista, a utilização do efeito plasmônico seria extremamente vantajoso, uma vez que condições reacionais mais brandas poderiam ser alcançadas, em comparação com catalisadores tradicionais. Por exemplo, a reação de epoxidação de etileno é uma reação extremamente importante para indústria, onde este produto é uma importante substância química usada como um intermediário na produção de etilenoglicol

e outros produtos químicos. O catalisador típico para essa reação é Ag, onde a reação é conduzida em temperaturas relativamente elevada.

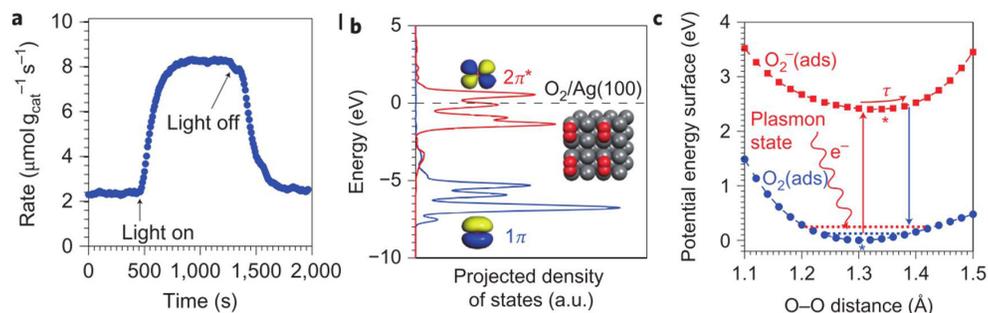


Sabe-se que a estrutura cristalina é um fator importante na catálise, onde planos cristalográficos específicos podem ser mais ativos do que outros. Neste contexto, Lini e colaboradores (LINIC; CHRISTOPHER, 2010) demonstraram a perda de atividade após a reutilização do catalisador em ciclos reacionais e que isso ocorre devido à elevada temperatura, que modifica a morfologia das NPs de Ag mudando assim a rede cristalina e consequentemente alterando suas propriedades catalíticas.

Através da fotocatalise o processo de dissociação do oxigênio pode ser ativado por elétrons energéticos nas NPs de Ag excitados com luz, portanto, a temperatura de funcionamento do processo catalítico poderia ser reduzida sem sacrificar a taxa de reação além de levar a uma maior vida útil as NPs Ag. Dessa forma, o mesmo grupo, Lini e colaboradores (CHRISTOPHER; XIN; LINIC, 2011), realizaram experimentos para confirmar a hipótese de que as NPs de Ag, sendo um metal plasmônico, poderia catalisar a reação de epoxidação de etileno com influência da luz visível, na ordem de intensidade da luz solar, a temperaturas entre 127 e 227 °C e pressão atmosférica.

Os resultados obtidos mostraram que à medida que a luz foi ligada, como indicado na **Figura 14a**, a velocidade da reação em estado estacionário aumentou cerca de quatro vezes em comparação com a do processo térmico tradicional (sem luz). O sistema respondeu de forma instantânea com o desligamento da luz. A velocidade do processo inverso foi na mesma ordem do processo direto, indicando que foi o efeito plasmônico o responsável pela a atividade fotocatalítica.

Figura 14. (a) Taxa de epoxidação de etileno no escuro com iluminação com luz visível. (b) densidade de estados molecular para O₂ adsorvido em na superfície da Ag. O nível de Fermi da Ag é representado com a linha horizontal pontilhada. (c) Excitação de plasmons de superfície de Ag, que permite a transferência de um elétron excitado para o O₂, onde ocorre a formação do O₂⁻ (Adaptado de Lini e colaboradores, 2011)



Para as reações de oxidação nas NPs de Ag aqui discutias, a dissociação molecular do O_2 para formar oxigênio atômico adsorvido na superfície controla as taxas de reação (LINIC; BARTEAU, 2003; STEGELMANN *et al.*, 2004). Nesse caso como após a excitação por luz visível, ocorre uma transferência de elétrons energéticos da Ag para o O_2 , através do efeito plasmônico, os elétrons transferidos ocupam o orbital $2\pi^*$, antiligante, do O_2 resultando na formação do íon O_2^- que facilita a etapa de dissociação. Na **Figura 14b** mostra que a transferência de elétrons do nível de Fermi, E_F , da Ag para os orbitais $2\pi^*$ do O_2 é possível devido a densidade de estados do O_2 estar relativamente próxima do E_F das partículas de Ag.

A energia necessária para preencher o orbital antiligante do O_2 adsorvido em prata é aproximadamente 2,4 eV. Como indicado na **Figura 14c**, esta é a diferença de energia entre a superfície de energia potencial do estado excitado O_2^- (no qual o elétron adicional ocupa orbital $2\pi^*$) e o mínimo de energia potencial superficial do estado fundamental (O_2 na superfície da Ag). Esta energia corresponde à energia de plasmons de superfície de prata e, conseqüentemente, a energia dos elétrons energéticos formado no processo de plasmon de excitação nas nanoestruturas de prata que implica que uma transferência eficiente entre os elétrons da superfície da Ag para o estado antiligante do O_2 .

A interação com da luz visível com as NPs de Ag resultou em um aumento significativo nas taxas de conversão e que os rendimentos nos produtos desejados são comparáveis aos obtidos com o mesmo catalisador operando apenas nas condições térmicas. Além da redução de 40 °C na temperatura de funcionamento tem um forte efeito sobre a estabilidade do catalisador.

Este trabalho contribui fortemente para a química industrial com a utilização da luz visível em um processo catalítico tradicional acarretou em taxas de conversão aceitáveis, com diminuição das condições térmicas e aumento da vida útil do catalisador em dez vezes em comparação com o processo térmico. Os autores poderiam realizar experimentos para determinar qual a temperatura mínima de operação desta reação com incidência da luz para buscar temperaturas de operação ainda menores. A utilização de ligas metálicas ou de estruturas heterogêneas neste caso poderia ser facilmente abordada pelo os autores e que poderia acarretaria em resultados interessantes.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Como apresentado nesta breve revisão, a fotocatalise vem sendo explorada como uma nova alternativa de se catalisar reações. Além de ser muito vantajosa frente aos processos tradicionais pelo o fato de ocorrer através da incidência da luz, uma fonte de

energia que está disponível para nos casos onde a luz solar pode ser utilizada para ativar o catalisador.

Aqui mais especificamente foram destacadas as formas de como as nanopartículas metálicas interagem com a luz através do efeito plasmônico de superfície que é uma característica única dos metais nobres nanoestruturados. Através desse efeito é possível promover transferência de elétrons que podem catalisar reações químicas, gerar aquecimento na superfície ou auxiliar reações catalíticas.

As estruturas bimetálicas apresentam algumas vantagens por ser possível ajustar o efeito plasmônico para um comprimento de onda específico com a mistura de metais formando ligas ou na construção de estruturas heterogêneas. No entanto esse tipo de material ainda está restrito a utilização com semicondutores como no trabalho de Hirai apresentado nesta revisão.

Este tipo de aplicação vem se destacando, já que, pode se aplicar em muitas reações de importância industrial. Apesar de muitas reações já serem conhecidas, se trata de uma nova metodologia a partir de um ponto de vista mais ecológico e que atente melhor os princípios da química verde tais como: boa eficiência, reações mais rápidas em temperaturas baixas e recursos mínimos.

De um ponto de vista pessoal, acredito que os fotocatalisadores com NPs suportadas possuem uma grande vantagem frente às NPs coloidais utilizadas em reação fotocatalisadas, pois a grande vantagem do catalisador é de recuperar o mesmo ao final do processo ser reutiliza-lo em uma reação seguinte e vários ciclos. A etapa de recuperação do catalisador, no caso das NPs coloidais, pode ser crítica do ponto de vista industrial, além da sensibilidade dessas em temperaturas elevadas.

Evidentemente que o futuro da fotocatalise é promissor, a sociedade moderna anseia por processos mais limpos e de grande eficiência. Existem inúmeros tipos de NPs propostos na literatura com diferentes tamanhos formatos e composição e que podem ser aplicados neste novo ramo, que é a fotocatalise mediada por plasmon de superfície e que os presentes trabalhos estão em etapas iniciais da compreensão deste belíssimo efeito.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ATWATER, Harry A. The Promise of Plasmonics. **Scientific American**, [s. l.], v. 296, p. 56, 2007.

BRASLAVSKY, S. E.; HOUK, K. N. GLOSSARY OF TERMS USED IN PHOTOCHEMISTRY. **Pure and Applied Chemistry**, [s. l.], v. 60, n. 7, p. 1055-1106, 1988.

CHORKENDORFF, I.; NIEMANTSVERDRIET, J.W. **Concepts of Modern Catalysis and Kinetics**. [S. l.: s. n.], 2003.

- CHRISTOPHER, Phillip; XIN, Hongliang; LINIC, Suljo. Visible-light-enhanced catalytic oxidation reactions on plasmonic silver nanostructures. **Nature chemistry**, [s. l.], v. 3, n. 6, p. 467–472, 2011.
- COSTA, Luelc Souza da *et al.* Hybrid magneto-luminescent iron oxide nanocubes functionalized with europium complexes: synthesis, hemolytic properties and protein corona formation. **Journal of Materials Chemistry B**, [s. l.], v. 9, n. 2, p. 428–439, 2021.
- COSTA, Luelc Souza da; ZANCHET, Daniela. Pretreatment impact on the morphology and the catalytic performance of hybrid heterodimers nanoparticles applied to CO oxidation. **Catalysis Today**, [s. l.], v. 282, p. 151–158, 2017.
- DE, Sudipta *et al.* Ni-based bimetallic heterogeneous catalysts for energy and environmental applications. **Energy & Environmental Science**, [s. l.], v. 9, n. 11, p. 3314–3347, 2016.
- DESTRO, Priscila *et al.* Formation of Bimetallic Copper-Gold Alloy Nanoparticles Probed by in Situ X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy. **European Journal of Inorganic Chemistry**, [s. l.], p. 1–9, 2018.
- DUMESIC, James A.; HUBER, George W.; BOUDART, Michel. Principles of Heterogeneous Catalysis. In: ERTL, Gerhard *et al.* (org.). **Handbook of Heterogeneous Catalysis**. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008. *E-book*.
- FARADAY, Michael. The experimental relations of gold (and other metals) to light. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London**, [s. l.], v. 147, p. 145–181, 1857.
- FASCIANI, Chiara *et al.* High-temperature organic reactions at room temperature using plasmon excitation: decomposition of dicumyl peroxide. **Organic letters**, [s. l.], v. 13, n. 2, p. 204–207, 2011.
- GALANTE, Miguel T. *et al.* Aminopolysiloxane as Cu₂O Photocathode Overlay: Photocorrosion Inhibitor and Low Overpotential CO₂-to-formate Selectivity Promoter. **ChemCatChem**, [s. l.], v. 13, n. 3, p. 859–863, 2021.
- HALLETT-TAPLEY, Geniece L. *et al.* Plasmon-Mediated Catalytic Oxidation of sec -Phenethyl and Benzyl Alcohols. **The Journal of Physical Chemistry C**, [s. l.], v. 115, p. 10784–10790, 2011.
- KAMAT, Prashant V. Photophysical, Photochemical and Photocatalytic Aspects of Metal Nanoparticles. **Journal of Physical Chemistry B**, [s. l.], v. 106, p. 7729–7744, 2002.
- KHAN, Latif U. *et al.* Red-Emitting Magnetic Nanocomposites Assembled from Ag-Decorated Fe₃O₄ @ SiO₂ and Y₂O₃:Eu³⁺: Impact of Iron-Oxide/Silver Nanoparticles on Eu 3+ Emission. **ChemistrySelect**, [s. l.], v. 3, n. 4, p. 1157–1167, 2018.
- LI, Xiangzhong; CHEN, Chuncheng; ZHAO, Jincai. Mechanism of Photodecomposition of H₂O₂ on TiO₂ Surfaces under Visible Light Irradiation. **Langmuir**, [s. l.], v. 17, p. 4118–4122, 2001.
- LIMA, Carlos C. *et al.* Highly active Ag/C nanoparticles containing ultra-low quantities of sub-surface Pt for the electrooxidation of glycerol in alkaline media. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 279, p. 119369, 2020.
- LIN, Long *et al.* Ag Nanocrystals with Nearly Ideal Optical Quality: Synthesis, Growth Mechanism, and Characterizations. **Journal of the American Chemical Society**, [s. l.], v. 140, n. 50, p. 17734–17742, 2018.
- LINIC, Suljo *et al.* Catalytic and Photocatalytic Transformations Geometric and Plasmonic Properties. **Accounts of Chemical Research**, [s. l.], v. 46, n. 8, p. 1890–1899, 2013.

LINIC, S; BARTEAU, Mark A. Construction of a reaction coordinate and a microkinetic model for ethylene epoxidation on silver from DFT calculations and surface science experiments. **Journal of Catalysis**, [s. l.], v. 214, n. 2, p. 200–212, 2003.

LINIC, Suljo; CHRISTOPHER, Phillip. Overcoming Limitation in the Design of Selective Solid Catalysts by Manipulating Shape and Size of Catalytic Particles: Epoxidation Reactions on Silver. **ChemCatChem**, [s. l.], v. 2, n. 9, p. 1061–1063, 2010.

LINSEBIGLER, Amy L; LU, Guangquan; YATES, John T. Photocatalysis on TiO_n Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. [s. l.], p. 735–758, 1995.

MIAH, Md Rezwan; OHSAKA, Takeo. Cathodic detection of H_2O_2 using iodide-modified gold electrode in alkaline media. **Analytical chemistry**, [s. l.], v. 78, n. 4, p. 1200–1205, 2006.

NOGUEZ, Cecilia; GONZÁLEZ, Ana L. Localized Surface Plasmons of Multifaceted Metal Nanoparticles. In: SAU, Tapan K.; ROGACH, Andrey L. (org.). **Complex-shaped Metal Nanoparticles: Bottom-Up Syntheses and Applications**. Wiley-VCHed. [S. l.: s. n.], 2012. p. 361–393.

PARMON, V; EMELINE, A V; SERPONE, N. GLOSSARY OF TERMS IN PHOTOCATALYSIS AND RADIOCATALYSIS. **International Journal of Photoenergy**, [s. l.], v. 4, p. 91–131, 2002.

PINEDO ESCOBAR, José Alfonso; MOCTEZUMA, Edgar; SERRANO ROSALES, Benito. Heterojunctions for Photocatalytic Wastewater Treatment: Positive Holes, Hydroxyl Radicals and Activation Mechanism under UV and Visible Light. **International Journal of Chemical Reactor Engineering**, [s. l.], v. 18, n. 7, 2020.

RODRIGUES, Thenner S.; DA SILVA, Anderson G.M.; CAMARGO, Pedro H.C. Nanocatalysis by noble metal nanoparticles: Controlled synthesis for the optimization and understanding of activities. **Journal of Materials Chemistry A**, [s. l.], v. 7, n. 11, p. 5857–5874, 2019.

RODRÍGUEZ-GONZÁLEZ, Benito *et al.* Multishell bimetallic AuAg nanoparticles: synthesis, structure and optical properties. **Journal of Materials Chemistry**, [s. l.], v. 15, p. 1755–1759, 2005.

SANTOS, K. DE O. **Nanopartículas de prata e prata-paládio estabilizadas pela polietilenoimina linear funcionalizada: formação, caracterização e aplicações catalíticas**. 2012. - Universidade Federal de Santa Catarina, [s. l.], 2012.

SARDAR, Rajesh *et al.* Gold nanoparticles: past, present, and future. **Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids**, [s. l.], v. 25, n. 24, p. 13840–13851, 2009.

SKRABALAK, Sara E *et al.* Facile synthesis of Ag nanocubes and Au nanocages. **Nature Protocols**, [s. l.], v. 2, p. 2182–2190, 2007.

STEGELMANN, C. *et al.* Microkinetic modeling of ethylene oxidation over silver. **Journal of Catalysis**, [s. l.], v. 221, n. 2, p. 630–649, 2004.

TANCREDI, Pablo *et al.* Exploring the synthesis conditions to control the morphology of gold-iron oxide heterostructures. **Nano Research**, [s. l.], v. 12, n. 8, p. 1781–1788, 2019.

TILLEY, S. David. Recent Advances and Emerging Trends in Photo-Electrochemical Solar Energy Conversion. **Advanced Energy Materials**, [s. l.], v. 9, n. 2, p. 1–13, 2019.

TSUKAMOTO, Daijiro *et al.* Photocatalytic H_2O_2 Production from Ethanol/ O_2 System Using TiO_2 Loaded with Au–Ag Bimetallic Alloy Nanoparticles. **ACS Catalysis**, [s. l.], v. 2, p. 599–603, 2012.

VERHOEVEN, J. W. GLOSSARY OF TERMS USED IN PHOTOCHEMISTRY. **Pure and Applied Chemistry**, [s. l.], v. 68, n. 12, p. 2223–2286, 1996.

WANG, Qian; DOMEN, Kazunari. Particulate Photocatalysts for Light-Driven Water Splitting: Mechanisms, Challenges, and Design Strategies. review-article. **Chemical Reviews**, [s. l.], v. 120, n. 2, p. 919–985, 2020.

WEE, Tse-Luen (Erika); SCHMIDT, Luciana C.; SCAIANO, Juan C. Photooxidation of 9-Anthraldehyde Catalyzed by Gold Nanoparticles: Solution and Single Nanoparticle Studies Using Fluorescence Lifetime Imaging. **The Journal of Physical Chemistry C**, [s. l.], v. 116, n. 45, p. 24373–24379, 2012.

XIA, Younan *et al.* Shape-controlled synthesis of metal nanocrystals: simple chemistry meets complex physics?. **Angewandte Chemie (International ed. in English)**, [s. l.], v. 48, n. 1, p. 60–103, 2009.

YANG, Wooseok *et al.* Strategies for enhancing the photocurrent, photovoltage, and stability of photoelectrodes for photoelectrochemical water splitting. **Chemical Society Reviews**, [s. l.], v. 48, n. 19, p. 4979–5015, 2019.

ZHANG, Zhi-Cheng; XU, Biao; WANG, Xun. Engineering nanointerfaces for nanocatalysis. **Chemical Society reviews**, [s. l.], v. 43, p. 7870–7886, 2014.

SOBRE EL ORGANIZADOR

El Dr. Juan Ramón Collet-Lacoste es licenciado en ciencias químicas de la Universidad de Buenos Aires (UBA) y PhD de la Universidad de Paris Sud (XI). Su especialidad es la físico química, en la rama de la termodinámica de los procesos irreversibles (TPI), especialmente en el estudio de los procesos cinéticos en los sistemas electroquímicos.

Ha desarrollado varios trabajos relacionados a los mecanismos de reacción y transporte de materia sobre electrodos metálicos, así como el desarrollo de electrodos para celdas de combustible de baja temperatura (fuel cells).

Es un especialista en la técnica de impedancia electroquímica, en la cual ha publicado varios artículos en revistas internacionales.

Desde el punto de vista experimental, ha trabajado en el desarrollo de celdas de combustible con Nps de platino y paladio y de electrolizadores alcalinos de baja temperatura.

Actualmente realiza trabajos sobre la oxidación acuosa del aluminio en gradientes de temperatura. Este trabajo esta relacionado a los elementos combustibles de los reactores experimentales multipropósito para la fabricación de radioisótopos de uso médico.

ÍNDICE REMISSIVO

A

Antiseptics 126, 127

Aquatic environment 98, 99, 100, 101

Au Nanoparticle 87, 96

B

Bactericidal 126, 127

Bioremediation 98, 99, 100, 101, 105, 106, 125

Biosíntesis extracelular 116

Biosíntesis intracelular 116

C

Carbon nanoparticles 99, 101, 104, 135, 136, 137, 138, 139, 142

Catálise 29, 62, 63, 64, 66, 67, 81

Cerâmicas funcionais 28

Contaminants 98, 99, 100, 101, 102

Controlled release 126

E

Efeito Plasmônico 62, 71, 76, 77, 80, 81, 82, 83

Extracto 108, 109, 110, 111, 112, 113, 120

F

Feixe de elétrons 49, 52, 53, 54, 55, 56, 57

Filtradhussao extracelular 116

Filtrado libre de células 116, 118, 120, 121, 122, 123, 124

Fotocatálise 61, 62, 64, 66, 67, 68, 70, 71, 72, 78, 80, 81, 82, 83

H

Hidrotermal assistido por micro-ondas 28, 29

Hongo 108, 109, 111, 113, 116, 117, 118, 119, 120, 121, 122, 123, 124

Hybrid film 87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 95

L

Low temperature fuel cells 1, 24

M

Metais nobres 61, 62, 68, 69, 83

N

Nanofiber 48, 87, 88, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 101

Nanomateriais 34, 39, 54, 57

Nanoparticles 1, 2, 23, 24, 25, 26, 27, 29, 38, 39, 40, 48, 58, 59, 62, 84, 85, 87, 88, 93, 94, 95, 98, 99, 100, 101, 102, 103, 104, 105, 106, 107, 109, 114, 115, 116, 124, 125, 126, 127, 128, 129, 130, 131, 132, 133, 134, 135, 136, 137, 138, 139, 140, 142

Nanoparticles synthesis 1, 85

Nanopartículas 28, 34, 37, 39, 40, 41, 42, 43, 46, 47, 54, 61, 64, 67, 68, 70, 72, 76, 83, 85, 108, 109, 110, 111, 112, 113, 114, 116, 117, 118, 119, 121, 122, 123, 124, 125, 134

Nanopartículas Metálicas 39, 40, 54, 61, 62, 68, 83

Nanotechnology 24, 59, 87, 96, 125, 126, 141, 142

Nucleation and growth mechanism 1

O

Óxido de cério 28, 29, 30, 31, 32, 33, 37, 38

Óxido de grafeno reduzido 49, 50, 51, 52, 53, 54, 56

P

Plant probiotics 135

Praseodímio 28, 30, 33, 37

Prata 31, 39, 40, 41, 47, 70, 82, 85

Puntos cuánticos 109, 111

R

Radiação gama 49, 52, 53, 56, 57, 59

Radiação ionizante 49, 52, 53, 54

S

Self-assembly 87, 88, 91, 95, 96

SERS 39, 40, 42, 46, 47, 48

Soil 99, 135, 136, 137, 138, 139, 141

T

Tetramethylbenzidine 87, 96

Thermodynamic properties 1

Transition metals 1, 3, 12, 22

V

Vegetable 135

Virucidal and bioactive compounds 126