

UFAL

INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA

**SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS ANISOTRÓPICAS DE OURO E SUA AVALIAÇÃO
COMO CATALISADORES NA REDUÇÃO QUÍMICA DO *p*-NITROFENOL**

FRANCYELLE MOURA DE OLIVEIRA

Universidade Federal de Alagoas

**Campus A. C. Simões
Tabuleiro do Martins
57072-970 - Maceió-AL**

FRANCYELLE MOURA DE OLIVEIRA

**SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS ANISOTRÓPICAS DE OURO E SUA
AVALIAÇÃO COMO CATALISADORES NA REDUÇÃO
QUÍMICA DO *p*-NITROFENOL**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutora em Ciências, Área de Concentração Química Inorgânica.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Monique Gabriella Angelo da Silva
Coorientador: Prof. Dr. Mario Roberto Meneghetti

Maceió - AL
Setembro de 2021

Catálogo na Fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico

Bibliotecário: Marcelino de Carvalho Freitas Neto – CRB-4 – 1767

O48s Oliveira, Francielle Moura de.
Síntese de nanopartículas anisotrópicas de ouro e sua avaliação como catalisadores na redução química do *p*-nitrofenol / Francielle Moura de Oliveira. – 2021.
86 f. : il., grafs., tabs. color.

Orientadora: Monique Gabriella Angelo da Silva.
Coorientador: Maria Roberto Meneghetti.
Tese (doutorado em Ciências) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Química e Biotecnologia. Maceió, 2021.

Bibliografia: f. 66-77.
Apêndice: f. 78-86.

1. Nanobastões de ouro. 2. Sais de amônio. 3. Redução (Química). 4. Nitrofenóis. I. Título.

CDU: 661.52:662.235.5



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA E
BIOTECNOLOGIA



BR 104 Km14, Campus A. C. Simões
Cidade Universitária, Tabuleiro dos Martins
57072-970, Maceió-AL, Brasil
Fone: (82) 3214-1144
Email: ppgqb.ufal@gmail.com

FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da Comissão Julgadora da Defesa de Tese da Doutoranda **Francielle Moura de Oliveira** intitulada: **“SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS ANISOTRÓPICAS DE OURO E SUA AVALIAÇÃO COMO CATALISADORES NA REDUÇÃO QUÍMICA DO p-NITROFENOL”**, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas no dia 03 de setembro de 2021, às 14h, por meio de videoconferência.

Comissão Examinadora:

Prof. Dra. Monique Gabriella Angelo da Silva
Orientador - PPGQB/IQB/UFAL

Prof. Dr. Mario Roberto Meneghetti
Coorientador - PPGQB/IQB/UFAL

Prof. Dra. Cintya D'Angeles do Espírito Santo
Barbosa
PPGQB/IQB/UFAL

Prof. Dra. Rusiche Monteiro de Almeida
PPGQB/IQB/UFAL

Prof. Dr. Antônio Osimar Sousa da Silva
PPGQB/CTEC/UFAL

Dedico...

Aos meus melhores amigos, que tenho a sorte de chamar de pai e mãe. Obrigada por sonhar esse sonho comigo e me ensinar que a educação é a melhor herança que vocês podiam me proporcionar.

AGRADECIMENTOS

À **Deus**, pois Ele é o elemento principal da minha formação.

Aos meus pais, **Marcos e Rivânia**, por exatamente todo amor, compreensão, dedicação, incentivo e torcida. Obrigada por sofrer e comemorar cada etapa da minha vida, eu não estaria aqui se não fosse por vocês!

Ao meu noivo, **Igor Fernando**, por me mostrar que todo cansaço e esforço valeriam a pena e por ser tão crítico todas as vezes que precisei da sua opinião profissional (bônus de ter um noivo que seja da mesma área que você). Obrigada por estar presente em mais uma etapa de minha vida, você sabe que foi e é essencial para mim.

É muito bom chegar a essa etapa profissional e saber que conseguimos fazer amigos que extrapolam as paredes da universidade. Então quero dedicar esse trabalho aos meus companheiros de caminhada inicial, **Lucas e Claudia**, por nossa amizade e todos os momentos de estudos que contribuíram para a construção desse trabalho. Meninos, este trabalho é tão meu quanto de vocês, senti muita falta de vocês nessa reta final! Ainda aqui quero agradecer aos meus amigos **Thatiane Veríssimo, Carol Fradique, Jessika Lane, Maryana Canuto, Ícaro Oliveira, Sarah Moraes e Ábner Magalhães**, por terem sido verdadeiros amigos durante esses longos anos de graduação e pós-graduação, por todos os congressos partilhados, pelas aventuras vividas, foram momentos memoráveis, obrigada por tudo.

Agradeço a Prof^a. Monique, por conseguir enxergar o lado humano de todos os seus alunos. Obrigada por ter me aceitado como aluna e ter me apresentado ao mundo nano, sou muito grata por todos os momentos que vivemos nesses longos 6 anos.

Agradeço ao Prof. Mario, por se manter um coorientador presente em minha formação. Pelas preocupações e puxões de orelha, sei que foi visando grandes oportunidades de avanços e novos conhecimentos para a minha formação.

Agradeço a todos os meus familiares, amigos e colegas (de infância, graduação, nanoteam e do grupo de catálise e reatividade química), que se fizeram presente através de contribuições científicas ou mesmo com palavras de conforto. A vocês, toda gratidão.

Agradeço a banca examinadora: Prof.a Dr.a Rusiene Monteiro de Almeida (PPGQB/IQB/UFAL); Prof. Dr. Antônio Osimar da Silva (CETEC/UFAL) e Prof.a Dr.a Cintya D'Angeles do Espírito Santo Barbosa (PPGQB/IQB/UFAL), pela presença.

Agradeço a Coordenação de Aperfeiçoamento Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela bolsa concedida. Ao Grupo de Catálise e Reatividade Química (GCaR), ao qual eu faço parte. Ao Instituto de Química Biotecnologia (IBQ) e à Universidade Federal de Alagoas (UFAL).

RESUMO

Nanopartículas de ouro (AuNPs) são capazes de catalisar a redução química de nitrocompostos na presença de NaBH_4 em solução aquosa. Grande parte da reatividade destes sistemas catalíticos está relacionada com o tamanho e a forma destas nanopartículas, assim como a natureza e as características dos agentes que em geral recobrem estas nanoestruturas. Neste contexto, este trabalho propõe a utilização de nanobastões de ouro (AuNRs) recobertos com diferentes sais de brometo de tetra-alquilamônio, hidroxilados ou não, como agentes de revestimento; brometo de cetiltrimetilamônio (CTABr), brometo de *N,N*-dimetil-*N*-cetil-*N*-(2-hidroxietila)amônio (HEA16Br) e brometo de *N,N*-dimetil-*N*-cetil-*N*-(2-hidroxipropil)amônio (HPA16Br); e testá-los como nanocatalisadores na redução química do *p*-nitrofenol na presença de NaBH_4 . Os AuNRs produzidos foram caracterizados por espectroscopia de absorção ultravioleta e visível (UV-vis) e microscopia de transmissão eletrônica (MET), apresentando entre eles pequenas diferenças em seus espectros de UV-Vis, tamanho e razão comprimento/largura (C/L). Todos os AuNRs preparados e recobertos com os diferentes sais de brometo de tetra-alquilamônio como agentes de revestimento (AuNRs@CTABr, AuNRs@HEA16Br e AuNRs@HPA16Br) foram ativos na redução química *p*-nitrofenol na presença de excesso de NaBH_4 em meio aquoso, pois sem a presença dos mesmos, a reação não se observa nas condições utilizadas. Entretanto, sob as mesmas condições de reação, diferentes dados cinéticos foram obtidos. Para cada sistema catalítico, foram observados diferentes tempos de indução para a detecção do início da reação. Além disso, para todos os sistemas, foram determinadas as constantes de velocidade aparente (k_{app}) da reação em diferentes temperaturas (20, 25, 30, 35, 40, 45, 50 e 55 °C) e as energias de ativação aparente (E_a), sendo 41, 43 e 50 $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ para os sistemas catalisados por AuNRs@CTABr, AuNRs@HEA16Br e AuNRs@HPA16Br, respectivamente. Esses resultados mostram que pequenas modificações na estrutura química do agente de revestimento são capazes de modificar a reatividade química/catalítica da nanopartícula.

Palavras-chave: Nanobastões de ouro, Sais de amônio, Redução química, *p*-Nitrofenol

ABSTRACT

Gold nanoparticles (AuNPs) are capable of catalyzing the chemical reduction of nitro compounds in the presence of NaBH₄ in aqueous solution. A great part of the reactivity of these catalytic systems are related to the size and shape of these nanoparticles, as well as the nature and characteristics of the agents that generally cover these nanostructures. In this context, this work proposes the use of gold nanorods (AuNRs) coated with different tetra-alkylammonium bromide salts, hydroxylated or not, as coating agents; cetyltrimethylammonium bromide (CTABr), N,N-dimethyl-N-cetyl-N-(2-hydroxyethyl)ammonium bromide (HEA16Br) and N,N-dimethyl-N-cetyl-N-(2-hydroxypropyl) bromide ammonium (HPA16Br) and test them as nanocatalysts in the chemical reduction of p-nitrophenol in the presence of NaBH₄. The AuNRs produced were characterized by ultraviolet and visible absorption spectroscopy (UV-vis) and transmission electron microscopy (TEM), showing between them small differences in their UV-Vis spectra, size and length/width ratio (L/W). All AuNRs prepared and coated with the different tetra-alkylammonium bromide salts as coating agents (AuNRs@CTABr, AuNRs@HEA16Br and AuNRs@HPA16Br) were active in the p-nitrophenol chemical reduction when in the presence of excess NaBH₄ in aqueous medium, because without it, the reaction was not observed under the conditions used. However, under the same reaction conditions, different kinetic data was obtained. For each catalytic system, different induction times were observed to detect the beginning of the reaction for all systems, the apparent velocity constants (k_{app}) of the reaction at different temperatures (20, 25, 30, 35, 40, 45, 50 and 55 °C) and the apparent activation energies (E_a) were determined as 41, 43 and 50 J mol⁻¹ K⁻¹ for the systems catalyzed by AuNRs@CTABr, AuNRs@HEA16Br and AuNRs@HPA16Br, respectively. These results show that small modifications in the chemical structure of the coating agent are able to modify the chemical/catalytic reactivity of the nanoparticle.

Keywords: Gold nanorods, Ammonium salts, Chemical Reduction, p-Nitrophenol

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Ilustração das rotas de produção de nanoestruturas, <i>bottom-up e top-down</i>	17
Figura 2. Ilustração do: a) gráfico da energia livre de Gibbs em função do raio das nanopartículas e b) processo de formação das nanopartículas em solução	19
Figura 3. Esquema do mecanismo generalizado de 3 etapas do crescimento de nanopartículas	19
Figura 4. Ilustração das formas de estabilização das nanopartículas: A) eletrostática, B) estérica e C) eletroestérica	20
Figura 5. Esquema reacional de síntese de AuNPs pelo método de Turkevich usando a estabilização eletrostática	21
Figura 6. Ilustração representativa da estrutura do surfactante: A) catiônico, B) aniônico, C) anfóteros, D) não iônico	22
Figura 7. Ilustração das geometrias das micelas: A) Esférica, B) Globular, C) Esferocilíndrica e D) Vericular	23
Figura 8. Ilustração dos surfactantes: A) não hidroxilados e B e C) hidroxilados	24
Figura 9. Ilustração esquemática: a) LSPR para nanopartícula metálica esférica e b) o espectro de absorção do ultravioleta e visível evidenciando a banda de plásmon correspondente à oscilação de elétrons	26
Figura 10. Diferentes morfologias de nanopartículas anisotrópicas e seus respectivos espectros de absorção do ultravioleta e visível.	27
Figura 11. Planos cristalográficos das nanopartículas anisotrópicas	27
Figura 12. Representações esquemáticas da síntese de AuNRs baseada em Murphy e El-Sayed	30
Figura 13. Ilustração dos 3 mecanismos propostos para o crescimento mediado por semente de nanobastões de ouro: A)	31

Adsorção preferencial do CTABr pelas facetas transversais, B) Micelas do CTABr usadas como moldes e C) Deposição de prata (Ag^+) na faceta transversal.	
Figura 14. Ilustração da LSPR para nanobastões de ouro e o espectro de absorção do ultravioleta e visível	31
Figura 15. Ilustração de diferentes morfologias anisotrópicas como: a) nanoestrelas de ouro, b) nanocaixas de ouro e c) nanogaiolas de ouro	36
Figura 16. Espectro de ultravioleta e visível (UV-vis) para: A) <i>p</i> -nitrofenol, B) íon <i>p</i> -nitrofenolato e C) <i>p</i> -aminofenol	37
Figura 17. Ilustração da síntese de nanobastões de ouro pelo método mediado por semente	40
Figura 18. Ilustração da conversão catalítica do <i>p</i> -nitrofenol em presença de AuNRs	41
Figura 19. Espectro RMN H^1 para a molécula de HEA16Br	46
Figura 20. Espectro RMN H^1 para a molécula de HPA16Br	47
Figura 21. A) Espectros de extinção dos coloides AuNRs@CTABr, AuNR@HEA16Br e AuNR@HPA16Br. Imagens TEM das respectivas partículas coloidais B) AuNRs@CTABr, C) AuNR@HEA16Br e D) AuNR@HPA16Br	50
Figura 22. Séries típicas de espectros de extinção UV-vis obtidas durante a redução química catalítica do <i>p</i> -nitrofenol a 20 °C para: A) AuNRs@CTABr, B) AuNRs@HEA16Br e C) AuNRs@HPA16Br	53
Figura 23. Ilustração do mecanismo de reação para redução química do PNP, em presença de NaBH_4 e catalisado por AuNRs	59

LISTA DE GRÁFICOS

- Gráfico 1.** Número de publicações sobre nanopartículas de ouro, anisotrópicas e catálise dos anos 2017-2021 extraído da plataforma *Web of Science* 34
- Gráfico 2.** Gráficos $\ln [PNP]-\ln [PNP]_0$ versus tempo de reação para a conversão de PNP sob diferentes temperaturas de reação. O sistema catalítico é AuNRs@CTABr. 54
- Gráfico 3.** Gráficos $\ln[PNP]-\ln[PNP]_0$ versus tempo de reação para a conversão de PNP sob diferentes temperaturas de reação. O sistema catalítico é AuNRs@HEA16Br. 55
- Gráfico 4.** Gráficos $\ln [PNP]-\ln [PNP]_0$ versus tempo de reação para a conversão de PNP sob diferentes temperaturas de reação. O sistema catalítico é AuNRs@HPA16Br. 57
- Gráfico 5.** Os respectivos gráficos de lei de Arrhenius de k_{app} versus $1/T$ para calcular o E_a a partir do declive linear para a reação de redução de PNP catalisada por A) AuNRs@CTABr, B) AuNRs@HEA16Br; e C) AuNRs@HPA16Br 61

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Exemplos de conversão de nitrocompostos aromáticos	35
Tabela 2. Reagentes utilizados nos procedimentos experimentais	38
Tabela 3. Resultados do espectro de RMN H^1 para a molécula de HEA16Br (600 MHz, D_2O)	46
Tabela 4. Dados de RMN H^1 para a molécula de HPA16Br (600 MHz, D_2O)	47
Tabela 5. Valores dos comprimentos de onda das duas bandas observadas nos espectros de nanobastões de ouro sintetizados com diferentes surfactantes	51
Tabela 6. Constante aparente (k_{app}) para as reações realizadas em diferentes temperaturas para os sistemas catalíticos AuNRs@CTABr, AuNRs@HEA16Br e AuNRs@HPA16Br como nanocatalisadores, com centrifugação	58
Tabela 7. Tempo de indução para as reações de redução química do PNP, em presença de $NABH_4$ e catalisada por AuNRs, com diferentes temperaturas	59
Tabela 8. Aplicação de nanopartículas anisotrópicas metálicas aplicadas em reação de redução do <i>p</i> -nitrofenol em presença de $NaBH_4$	60

LISTA DE APÊNDICE

APÊNDICE A. Dados experimentais referente ao FTIR dos surfactantes A) HEA16Br e B) HPA16Br	78
APÊNDICE B. Gráficos que indicam a modificação da concentração do <i>p</i> -nitrofenolato ([pnp]) durante a redução de [pnp] versus tempo de reação com diferentes temperaturas de reação e com centrifugação, usando: A) AuNRs@CTABr; B) AuNRs@HEA16Br e C) AuNRs@HPA16Br.	80
APÊNDICE C. Tabela completa da constante de velocidade aparente das reações de redução química do <i>p</i> -nitrofenol	86

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ΔG – Variação da energia livre de Gibbs

ΔH – Variação da entalpia

λ_1 – Comprimento de onda da primeira banda

λ_2 – Comprimento de onda da segunda banda

Abs – Absorbância

AuNPs – Nanopartículas de ouro

AuNRs – Nanobastões de ouro

AuNRs@CTABr – Nanobastões de ouro sintetizados com CTABr

AuNRs@HEA16Br – Nanobastões de ouro sintetizados com HEA16Br

AuNRs@HPA16Br – Nanobastões de ouro sintetizados com HPA16Br

BDAC – Cloreto de benzildimetilamônio

C/L – Razão comprimento x largura

Cetene – Centro de Tecnologia do Nordeste

CMC – Concentração micelar crítica

CTABr – Brometo de cetiltrimetilamônio

CuNPs – Nanopartículas de cobre

D₂O – Água deuterada

E_a – Energia de ativação

FTIR – Espectroscopia no infravermelho

GCaR – Grupo de Catálise e Reatividade Química

HAAnX – *N,N*-dimetil-*N*-cetil-*N*-(hidroxialquil)amônio

HEA16Br – Brometo de *N,N*-dimetil-*N*-cetil-(2-hidroxi)etil)amônio

HPA16Br – Brometo de *N,N*-dimetil-*N*-cetil-(3-hidroxipropil)amônio

IQB – Instituto de Química e Biotecnologia

ISO-TC – *International Organization for Standardization – Technical Committee*

k_{app} – Constante de velocidade aparente

LSPRs – Ressonâncias plásmon de superfície

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão

PAP – p-aminofenol

PdNPs – Nanopartículas de paládio

Pd/C – Nanopartículas de paládio suportadas em carbono

PN – p-nitrofenol

PNP – íon p-nitrofenolato

Pt-Ni bi-MNPs – Nanopartículas bimetálicas platino e níquel

R – Constante de gases

r – Raio das nanopartículas

r* – Raio crítico das nanopartículas

RMN H¹ – Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio

rpm – Rotação por minuto

T – Temperatura

UFAL – Universidade Federal de Alagoas

Uv-vis – Região do Ultravioleta e visível

SUMÁRIO

1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS	13
2 OBJETIVOS	15
2.1 Gerais	15
2.2 Específicos.....	15
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
3.1 Nanopartículas metálicas – propriedades, síntese e aplicações.....	16
3.2 Catálise com nanopartículas de ouro.....	32
4 METODOLOGIA.....	39
4.1 Síntese dos sais de amônio hidroxilado (HEA16Br e HPA16Br)	39
4.2 Síntese de nanobastões de ouro	39
4.3 Teste catalítico de conversão do <i>p</i>-nitrofenol em <i>p</i>-aminofenol	40
4.4 Teste cinético	41
4.5 Técnicas de caracterização	42
4.5.1 Ressonância Magnética Nuclear	42
4.5.2 Tensiometria superficial – Teste da gota	43
4.5.3 Espectroscopia de absorção no ultravioleta e visível.....	43
4.5.4 Posicionador de célula com temperatura controlada – CPS-100	43
4.5.5 Microscopia eletrônica de transmissão	44
4.5.6 Espectroscopia na região do infravermelho médio transformada de Fourier.....	44
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	45
5.1 Síntese dos sais de amônio quaternário (HEA16Br e HPA16Br)	45
5.2 Síntese dos nanobastões de ouro	49
5.3 Teste de conversão do <i>p</i>-nitrofenol.....	52
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	64
REFERÊNCIAS	66
APÊNDICE	78

1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

Apesar da área de nanomateriais ser considerada, popularmente, um campo de pesquisa relativamente novo, sabe-se que a fabricação e aplicação de materiais nanoparticulados pelo homem é secular (VOLLATH, 2013). Na Roma Antiga já empregavam materiais vítreos contendo nanopartículas metálicas, buscando colorações diferenciadas. Um exemplo clássico, é o famoso Cálices de Lycurgo (século IV d. C.) feito de um material vítreo contendo nanopartículas de ouro e prata dispersas na matriz vítrea, ou seja, um sólido coloidal. Este objeto apresenta uma coloração verde opaca ao refletir a luz, mas vermelho translúcido ao transmiti-la (AMENDOLA *et al.*, 2017; OLIVEIRA *et al.*, 2020). Este fenômeno, dicroísmo, pode ser cientificamente explicado pela presença de nanopartículas de ouro e prata, de cerca de 70 nm, presentes no vidro (KHAN; SAEED; KHAN, 2017).

O estudo de materiais nanoestruturados abrange o *design*, caracterização, produção e aplicação dessas nanoestruturas (PACHECO, 2017). As aplicações propostas por sistemas nanoestruturados têm provocado o interesse no desenvolvimento de novos materiais em que pelo menos parte de seus componentes se encontrem na faixa dos nanômetros. De acordo com a *International Organization for Standardization – Technical Comitee* (ISO-TC), estruturas, dispositivos ou sistemas de interesse nanotecnológico devem apresentar, pelo menos uma dimensão na escala nanométrica, em geral, entre 1 e 100 nm (JEEVANANDAM *et al.*, 2018).

Na literatura, são encontradas diferentes estratégias e metodologias de síntese de nanoestruturas, especialmente de nanopartículas à base de metais (FELDHEIM; FOSSE J, 2002; PELTON *et al.*, 2008). Estas diferentes metodologias de síntese podem levar a formação de nanopartículas de diferentes tamanhos e formas (KUMAR *et al.*, 2018). Para as nanopartículas de ouro em forma de bastões, a síntese mediada por semente (*Seed Mediated Method*), proposta por Murphy e El-Sayed, é a mais empregada. Com esta metodologia, a síntese dos nanobastões de ouro (AuNRs) é realizada em duas etapas: i) produção das sementes ou núcleos, onde ocorre o processo de nucleação e ii) crescimento das nanopartículas onde ocorre o processo de adsorção atômica/molecular (MURPHY; CHANG, 2018).

Em virtude de suas propriedades físicas e químicas, as nanopartículas de ouro possuem uma gama de aplicações, como biológicas, médicas, catalíticas, entre outras (SEKOAI *et al.*, 2017). A atividade catalítica de nanopartículas, por exemplo, é fortemente dependente de sua morfologia, ou seja, tanto de seu tamanho como de sua forma, despertando consequentemente o interesse por estudos envolvendo a síntese de nanopartículas anisotrópicas. Como exemplo, tem-se os nanobastões de ouro que são nanopartículas anisotrópicas e apresentam diferentes propriedades a depender de seu tamanho e razão comprimento x largura (LI *et al.*, 2014).

Em consonância com o cenário de desenvolvimento de novos materiais e suas frequentes aplicações em catálise, associadas às questões econômicas e ambientais, o estudo minucioso de nanopartículas de ouro (AuNPs) e suas propriedades catalíticas permanecem como objeto de estudos científicos, constituindo assim, o ponto de partida para o desenvolvimento deste trabalho. Portanto, foram realizados experimentos com a proposta de sintetizar nanobastões de ouro com diferentes razões de comprimento x largura mediado por diferentes surfactantes (hidroxilados e não hidroxilados) e, em seguida, comparar as suas reatividades catalíticas na redução química de nitrocompostos, *p.e.* *p*-nitrofenol, sendo essas reações um grande desafio devido à natureza poluente que eles possuem, causado por sua toxicidade e resistência à biodegradação (MACLAUGHLIN, 2006).

2 OBJETIVOS

2.1 Gerais

Avaliar o efeito de surfactantes à base de sais de amônio hidroxilados e não hidroxilados no processo de síntese de nanobastões de ouro e investigar a ação catalítica destas nanopartículas na reação de redução do *p*-nitrofenol em presença de tetra-hidroborato de sódio.

2.2 Específicos

- Sintetizar os surfactantes hidroxilados Brometo de *N,N*-dimetil-*N*-cetil-(2-hidroxietil)amônio (HEA16Br) e brometo de *N,N*-dimetil-*N*-cetil-(3-hidroxipropil)amônio (HPA16Br) com a proposta de ser agentes estabilizantes e direcionadores de crescimento na síntese de nanobastões de ouro;
- Sintetizar nanobastões de ouro de diferentes razões de comprimento/largura de forma controlada, em matriz aquosa; na presença de surfactantes hidroxilados e não hidroxilados;
- Caracterizar os materiais sintetizados por técnicas adequadas: Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN H^1); Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta e Visível (Uv-vis), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Espectroscopia na região do infravermelho médio transformada de Fourier (FTIR);
- Verificar a eficiência catalítica frente a diferentes temperaturas dos nanocatalisadores sintetizados com diferentes surfactantes, no processo de redução química do *p*-nitrofenol.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

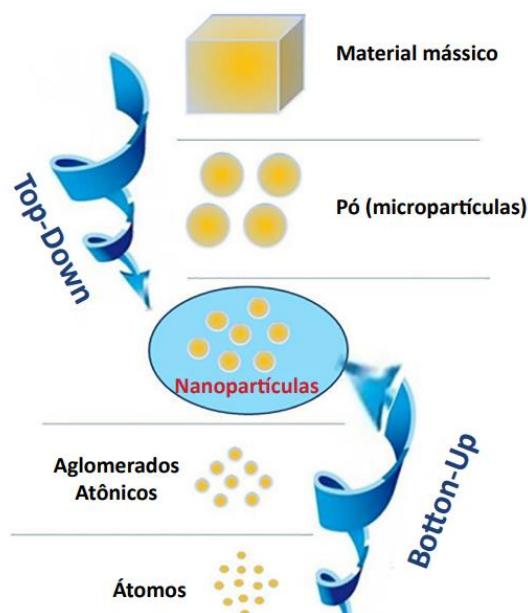
3.1 Nanopartículas metálicas: Propriedades, síntese e aplicações

A literatura apresenta a ciência dos nanomateriais como responsável pelos estudos de caracterização e manipulação de nanoestruturas. Compreende-se então, que nos últimos anos o cenário de pesquisa em nanomateriais vem sendo ampliado, motivando os pesquisadores a compreenderem com maior domínio a dinâmica de formação de nanoestruturas, como exemplo, monitorando aspectos tais como tamanho, forma, distribuição e estabilização no processo de síntese, considerando agentes de revestimentos (OSIBE *et al.*, 2018; TANG e ZHENG, 2018; ADRIAN *et al.*, 2018).

Os métodos de preparação de nanopartículas metálicas são fundamentadas em duas abordagens, são elas: *top-down* (de cima para baixo) e *bottom-up* (de baixo para cima) (CAO e WANG, 2011; SHARMILA, 2019). A técnica *top-down* é geralmente constituída de métodos físicos, realizado em sistemas secos ocorrendo a partir de partículas maiores. A energia física para redução de tamanho pode ser energia mecânica, elétrica ou energia térmica (MUKHERJI *et al.*, 2018; RAWAT, 2015); por outro lado, a *bottom-up*, geralmente é constituída de métodos químicos, por via úmida em meio aquoso ou com solvente orgânico. Nesses casos, as nanopartículas são preparadas a partir de técnicas com precursores atômicos ou moleculares que se ligam quimicamente (SHARMILA, 2019). As nanopartículas obtidas permanecem dispersas formando uma dispersão coloidal, estas duas abordagens estão ilustradas de forma esquemática na Figura 1.

Além dos processos de sínteses citados anteriormente, a literatura explora minoritariamente, outros métodos para síntese de nanopartículas metálicas. Geralmente, a redução destes metais em solução ocorre tipicamente na presença de boro-hidreto de sódio (NaBH_4) (DE OLIVEIRA *et al.*, 2017) ou citrato de sódio ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) (YOU *et al.*, 2017).

Figura 1. Ilustração das rotas de produção de nanoestruturas, *bottom-up* e *top-down*



Fonte: OLIVEIRA *et al.*, 2020.

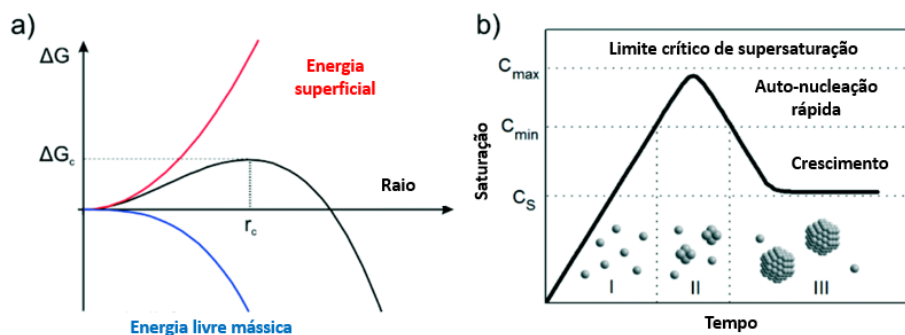
A formação de materiais, em escala nanométrica a partir de soluções, envolve o processo de precipitação. O domínio sobre esse processo viabiliza o controle do crescimento das nanopartículas até que atinjam o tamanho e a forma desejada. Algumas publicações descrevem e ressaltam importantes características sobre a teoria de precipitação, são elas: I) geralmente, produzem produtos pouco solúveis, desta forma ao atingir concentrações de supersaturação serão formadas as nanopartículas sob condições *sine qua non*. II) Na formação controlada de nanopartículas em meio aquoso, duas etapas são fundamentais: a nucleação e o crescimento. III) No monitoramento do crescimento das partículas, possíveis problemas podem ocorrer, como maturação de Ostwald que é um processo secundário na dinâmica de formação onde partículas menores, ou ditas cristais, se dissolvem e são depositadas em partículas, ou cristais, maiores. Além disso, a agregação das nanopartículas, que ocorre indubitavelmente devido a sua instabilidade termodinâmica, pode afetar o controle do seu tamanho e forma (THANH *et al.*, 2015; ALTAVILA e CILIBERTO, 2011; SOUSA FILHO e SERRA, 2015).

Embora as nanopartículas possam ser obtidas por diferentes métodos de preparação, os que são baseados em vias úmidas, ou por reações químicas, são os mais utilizados. Tais métodos produzem nanoestruturas com maior grau de homogeneidade, ou seja, com um maior controle de forma e tamanho, já que sua construção ocorre de forma atômica e molecular, sendo possível manter um controle sobre a síntese. (THANH et al., 2015; WOJNICKI et al., 2016).

A etapa de nucleação consiste na formação de aglomerados de átomos (ou moléculas), que formarão os primeiros núcleos do retículo cristalino. É essencial criar as condições críticas para as moléculas do sistema se aproximarem e darem origem a esses primeiros núcleos. Estas condições direcionam a reação para uma concentração crítica de supersaturação, onde as condições do soluto na reação são maiores do que a concentração de saturação (limite de solubilidade), são essenciais para serem alcançadas. Este estado é naturalmente muito instável, induzindo assim a nucleação (POLTE, 2015; CAMAGO et al., 2015), veja Figura 2.

Na etapa de nucleação, o raio dos núcleos formados irá definir o destino deles, ou seja, os núcleos que possuírem um raio abaixo do raio crítico (r^*) tendem a ser núcleos menos instáveis, portanto eles redissolvem na solução. Já os núcleos com raio maior que o raio crítico ($r > r^*$) tendem a crescer. De fato, o início do processo de nucleação tem uma variação de energia de Gibbs positiva ($\Delta G > 0$) e que deve ser superada antes da geração da nova fase se tornar espontânea ($\Delta G < 0$), a etapa de crescimento (AN e SOMORJAI, 2012; CAO e WANG, 2011; ALTAVILA e CILIBERTO, 2011; ZHANH, 2012).

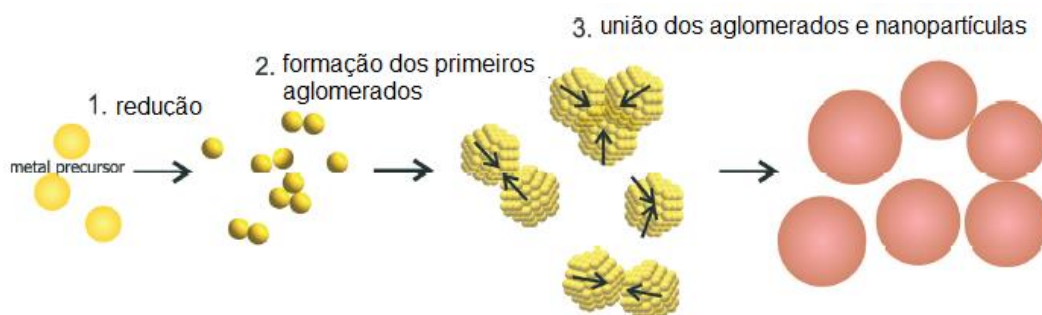
Figura 2. Ilustração do: a) gráfico da energia livre de Gibbs em função do raio das nanopartículas e b) processo de formação das nanopartículas em solução



FONTE: POLTE, 2015.

Quando a concentração cai abaixo do nível crítico, a etapa de nucleação termina, dando início a etapa de crescimento das partículas por adição molecular até que a concentração de equilíbrio da espécie precipitada seja atingida. Neste estágio, as nanopartículas menores crescem mais rapidamente que as maiores, pois a força motriz da energia livre é maior para partículas menores do que para as maiores, se estas forem ligeiramente maiores que o tamanho crítico. Durante a nucleação, o crescimento, Figura 3, também pode ocorrer simultaneamente, portanto, uma fase curta de nucleação e uma cinética de crescimento lenta, são necessárias para garantir a uniformidade de tamanho. Esse mecanismo de precipitação é conhecido como Modelo de Lamer (DE SOUSA FILHO, 2015; BELLONI et al., 2018; POLTE, 2015; BURROWS e VARTANIAN et al., 2016).

Figura 3. Esquema do mecanismo generalizado de 3 etapas do crescimento de nanopartículas



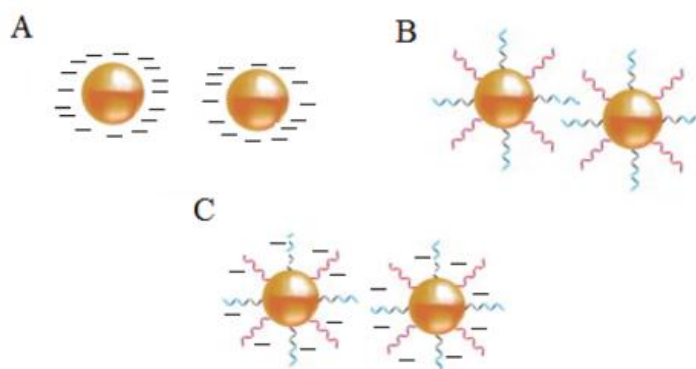
Fonte: POLTE, 2017.

Além do controle dos processos de nucleação e crescimento, deve-se observar a estabilização dessas partículas durante e depois de sua formação, visto que a tendência de crescimento/aglomeração é termodinamicamente favorável (NAGARAJAN; HATTON, 2008).

No seu processo de formação, as nanopartículas estão sujeitas ao movimento browniano (movimento aleatório das partículas suspensas num fluido) portanto, muitas vezes colidem umas com as outras. Elas então, tendem naturalmente, em virtude de sua alta energia superficial e instabilidade termodinâmica, a se associar via ligações fracas (aglomeração) ou ligações fortes (agregação) para formar partículas maiores e diminuir a energia total do sistema. Para evitar tais processos, as colisões entre as partículas devem ser evitadas através da utilização de agentes estabilizantes (JENDRZEJ *et al.*, 2017; ABDELGAWAD *et al.*, 2017).

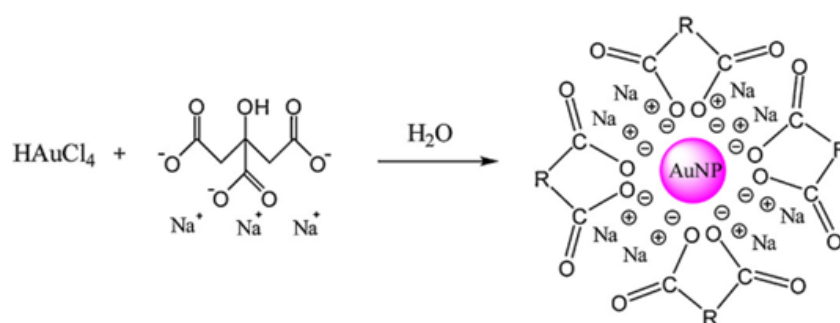
Trabalhos desenvolvidos por Ostwald e Turkevich permitiram compreender melhor os processos de nucleação, crescimento e a aglomeração associada a preparação de nanopartículas metálicas. Na maioria dos casos, esta aglomeração conduz a perda das propriedades associadas ao estado coloidal destas partículas metálicas. Desta forma, o sistema nanoparticulado deverá ser estabilizado para que não haja aglomeração. Em geral, há três formas de estabilizar nanopartículas como sistemas coloidais: i) estabilização eletrostática, ii) estabilização estérica e iii) estabilização eletroestérica, veja Figura 4 (YU e XIE, 2012).

Figura 4. Ilustração das formas de estabilização das nanopartículas: A) eletrostática, B) estérica e C) eletroestérica



Na estabilização eletrostática (Figura 4A) utiliza-se compostos iônicos. A adsorção destes compostos na superfície das nanopartículas irá gerar uma dupla camada elétrica em torno das partículas, que implicará na repulsão Coulômbica. Se o potencial elétrico associado à dupla camada está suficientemente elevado, então a repulsão eletrostática entre as partículas vai impedir a sua agregação. Nanopartículas de ouro esféricas podem ser obtidas por estabilização eletrostática; como pode ser visto no método de Turkevich, que envolve a estabilização através do citrato de sódio ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$), veja Figura 5.

Figura 5. Esquema reacional de síntese de AuNPs pelo método de Turkevich, usando a estabilização eletrostática



Fonte: Adaptado de ZHAO, 2013

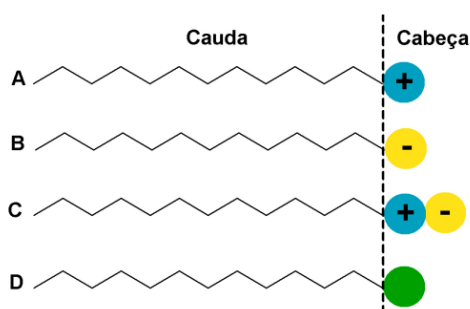
A estabilização de partículas coloidais, geralmente nanopartículas metálicas pode ocorrer também através da ancoragem de macromoléculas, como polímeros ou surfactantes na superfície das mesmas, chamada de estabilização por impedimento estérico (Figura 5B). A adsorção destas moléculas na superfície das partículas irá proporcionar uma camada protetora, promovendo uma repulsão através do impedimento estérico. (ROUCOUX, 2002).

Quando existe a combinação entre a estabilização eletrostática e estérica, resultará no que chamamos de estabilização eletroestérica (Figura 4C), como a que ocorre, por exemplo, com o uso de brometo de cetiltrimetilamônio (CTABr) e dos surfactantes hidroxilados na síntese de nanopartículas de ouro deste trabalho. Neste caso os agentes estabilizantes são providos de uma parte polar e uma parte composta de uma cadeia

lipofílica, sendo assim capazes de gerar uma dupla camada elétrica repulsiva e promover uma repulsão estérica (ALDEWACHI, 2018).

Então, os responsáveis pela estabilização no processo de síntese de nanopartículas de ouro abordado neste trabalho, são os surfactantes. Os surfactantes, definidos como anfifílicos, são compostos que possuem duas regiões com características distintas: uma polar hidrofílica e outra apolar hidrofóbica. A região polar (hidrofílica) pode apresentar grupos iônicos (cátions ou ânions), não iônicos ou anfóteros; a região apolar (hidrofóbica) é constituída por uma cadeia de hidrocarboneto, veja Figura 6 (GALGANO, *et al.*, 2012; FELIPE e DIAS, 2017).

Figura 6. Ilustração representativa da estrutura do surfactante: A) catiônico, B) aniônico, C) anfóteros, D) não iônico



Fonte: FELIPE e DIAS, 2017.

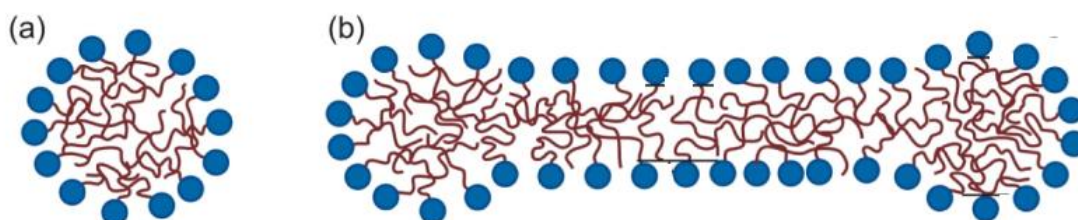
Os surfactantes podem se organizar em micelas, esse processo ocorre espontaneamente dependendo da condição do meio, esse fenômeno é conhecido como micelização. As micelas formadas em solução aquosa têm a cabeça dos surfactantes localizadas em sua superfície, mantendo o contato com o solvente da solução, e sua parte interna é composta pelas caudas dos surfactantes, esse tipo de micela é conhecido como micela de fase normal (SANTOS, 2014).

A depender das condições do meio em que os surfactantes se encontram, eles podem assumir diferentes formas e tamanhos. Dentre os formatos mais conhecido na literatura tem-se as formas esféricas, globulares, esferocilíndricas e vesiculares. A sua geometria dependerá da concentração micelar crítica (CMC), que é a concentração onde dá-se início a formação de agregados micelares, então se temos a concentração do surfactante próximo

da CMC haverá a formação de micelas no formato esférico e globulares menores, mas em concentrações mais elevadas, há a formação de micelas com formatos complexos, como a esferocilíndrica e vesiculares (DANOV *et al.*, 2018) Figura 7.

A presença das micelas no sistema pode causar mudanças nas propriedades físicas e químicas, no entanto alguns fatores podem influenciar na CMC, tais como efeito da temperatura, natureza do contra-íon, estrutura do grupo hidrofóbico e natureza do grupo hidrofílico (ROSEN, 2004 e MYERS, 2006).

Figura 7. Ilustração das geometrias das micelas: A) Esférica e B) Esferocilíndrica



Fonte: DANOV *et al.*, 2018.

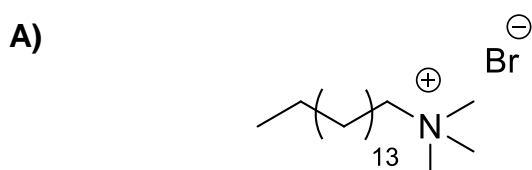
O efeito da temperatura, tem uma grande influência principalmente sobre surfactantes não-iônicos, quando aquecidos irá ser observado uma característica que é chamada de ponto de turbidez, isso ocorre devido a separação da solução em duas fases, chamadas de coacervato e diluída, onde apresentam alta e baixa concentração de tensoativos, respectivamente, esse efeito afeta na diminuição da CMC (FLORENCE e ATTWOOD, 2003). O contra-íon apresenta um efeito significativo, pois além de influenciar na CMC ele também influencia no tamanho da micela, quando os contra-íons são modificados apresenta uma variação na CMC, por exemplo para os sais de amônio HEA16X, com a variação do contra-íon halogenado, observa-se a diminuição da CMC (BILÉ *et al.*, 2011; ROUCOUX *et al.*, 2002). Nos tipos mais comum de surfactantes o grupo hidrofóbico é constituído por cadeias de hidrocarbonetos, com essas características, quanto maior a cadeia carbônica,

menor é a CMC, no entanto se o grupo hidrofóbico apresentar anéis aromáticos rígidos ou heteroaromáticos, não haverá CMC, pois não ocorre o processo de micelização, mas sim o empilhamento. A natureza do grupo hidrofílico influencia na CMC, exemplo das cargas ou do tamanho da cadeia, pois a literatura reporta que surfactantes não iônicos apresentam CMC menor quando comparados aos iônicos, já observando o tamanho da cadeia, compreende-se que com o aumento da cadeia proporcionará a diminuição da CMC (FLORENCE e ATTWOOD, 2003).

Visto que um dos fatores que influenciam na CMC é a natureza do grupo hidrofílico, pode-se ressaltar a classificação de acordo com sua estrutura, eles podem ser ditos como não hidroxilados e hidroxilados. Essa definição está associada à presença de uma ramificação na cabeça do surfactante acompanhada de uma cadeia com hidroxila (OH) na extremidade. A exemplo de surfactante não hidroxilado tem-se o clássico brometo cetiltrimetilamônio (CTABr) (Figura 8A), que não apresenta a hidroxila em sua estrutura. Já os exemplos vistos na Figura 8B e 8C são ditos surfactantes hidroxilados, da família de sais de amônio *N,N*-dimetil-*N*-cetil-*N*-(hidroxialquil)amônio, já que existe a presença de uma cadeia com hidroxila na extremidade (DA SILVA, 2014).

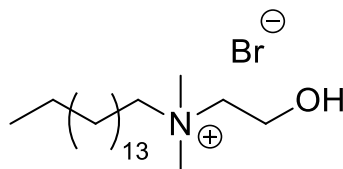
A síntese da família de sais de amônio *N,N*-dimetil-*N*-cetil-*N*-(hidroxialquil)amônio (HAA n X), Figuras 8B e 8C. pode ser explorada de forma que alguns parâmetros estruturais sejam modificados, como o comprimento da cadeia carbônica lipofílica ($n = \text{C12, C16, C18}$) (DENICOURT-NOWICKI *et al.*, 2008), a natureza do contra-íon ($\text{X}^- = \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{BF}_4^-, \text{e HCO}_3^-$) (BILÉ *et al.*, 2011) e mais particularmente o tamanho da cadeia do grupo polar hidroxilado ($m = \text{C2, C3, C4}$) (SILVA *et al.*, 2013).

Figura 8. Ilustração dos surfactantes: A) não hidroxilados e B e C) hidroxilados

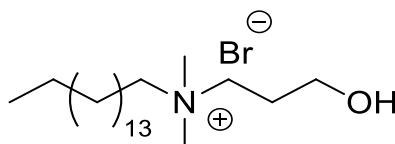


Brometo de cetiltrimetilamônio – CTABr

B)



Brometo de *N,N*-dimetil-*N*-cetil-*N*-(2-hidroxietil)amônio - HEA16Br



Brometo de *N,N*-dimetil-*N*-cetil-*N*-(3-hidroxiopropil)amônio - HPA16Br

Fonte: Autora, 2021.

O uso de surfactantes hidroxilados e não hidroxilados tem se mostrado altamente favorável no emprego da síntese de nanopartículas com o objetivo de atuar como estabilizante e agente direcionador de crescimento. Pode-se citar o caso do processo de obtenção de partículas anisotrópicas, no qual, tais surfactantes atuam como principais responsáveis por proporcionar diferentes tamanhos estruturais e morfologias (DE OLIVEIRA et al., 2016; DA SILVA, 2014).

Nanoestruturas anisotrópicas como nanobastões, nanoprismas, nanocubos e nanoestrelas, especialmente sintetizadas com metais nobres são notadamente atraentes devido às suas propriedades elétricas e ópticas diferenciadas, sendo exploradas em uma ampla variedade de áreas incluindo a catálise. (BURROWS, 2016; PARAMASIVAM et al. 2017).

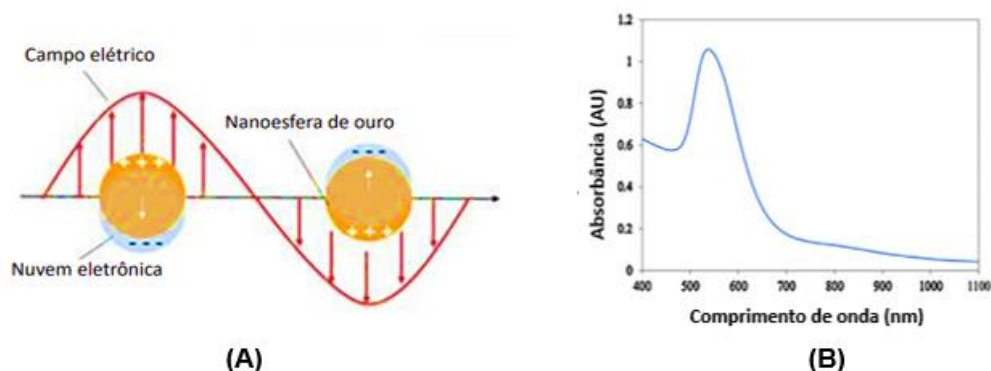
No início do século XX, cientistas já haviam notado a existência de nanopartículas metálicas anisotrópicas. No ano de 1912 foi observado que as partículas não esféricas absorvem em um comprimento de onda maior que as partículas esféricas de tamanho comparável (LI et al., 2014). No entanto, somente nas últimas duas décadas que os químicos ganharam a capacidade de sintetizar nanopartículas metálicas anisotrópicas de forma controlada e reprodutível, começando a apreciar verdadeiramente suas propriedades

dependentes da forma e do tamanho das partículas metálicas, especialmente de ouro (PARAMASIVAM *et al.*, 2017; CHEN *et al.*, 2019).

Estas propriedades derivam-se das ressonâncias plásmom de superfície (LSPRs), sofrido pelas nanopartículas metálicas, podendo gerar absorção na região do ultravioleta e visível (MARTINSSON, 2016; AMENDOLA *et al.*, 2017). Ressonância de plásmons de superfície são oscilações coletivas de elétrons livres na superfície dos metais estimuladas através da onda eletromagnética, ou seja, ela ocorre através da densidade de carga existente na superfície da nanopartícula metálica. (AMENDOLA *et al.*, 2017), ver Figura 9. Assim, o interesse científico tornou-se especial em relação as novas possibilidades observadas na ressonância de plásmom diferenciada de acordo com as diferentes morfologias, ver Figura 10.

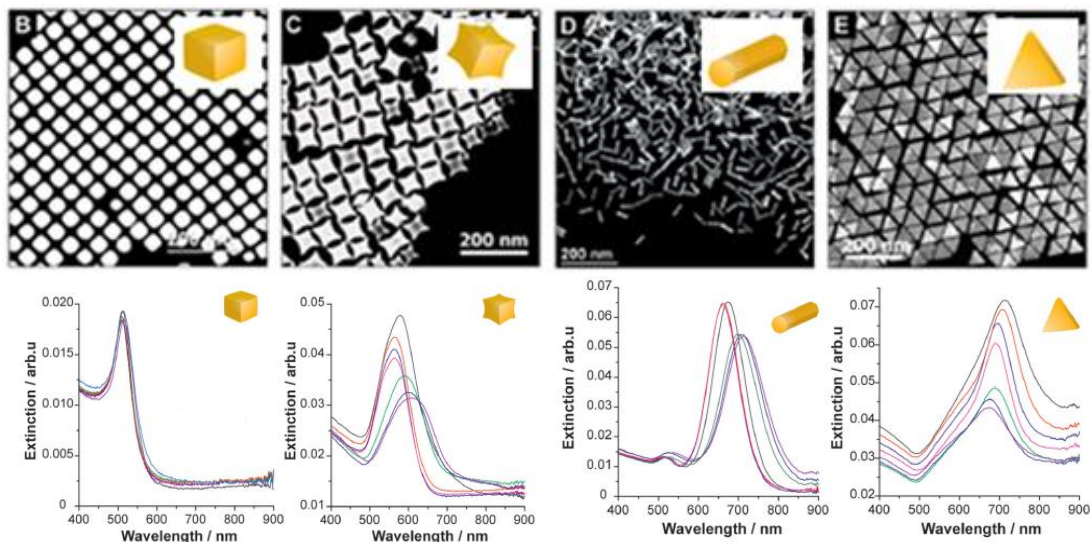
A Figura 10 apresenta diferentes espectros de Uv-vis para as amostras correspondentes, compreende-se então que devido ao deslocamento do comprimento de onda apresentado, haverá diferentes plásmons de superfície e como consequência apresentarão morfologias distintas, podendo possuir uma única faceta curva, chamada de isotrópica ou diferentes facetas, chamada de anisotrópica.

Figura 9. Ilustração esquemática: a) LSPR para nanopartícula metálica esférica e b) o espectro de absorção do ultravioleta e visível evidenciando a banda de plásmom correspondente à oscilação de elétrons



Fonte: A) OLIVEIRA *et al.*, 2020; B) CAO *et al.*, 2014.

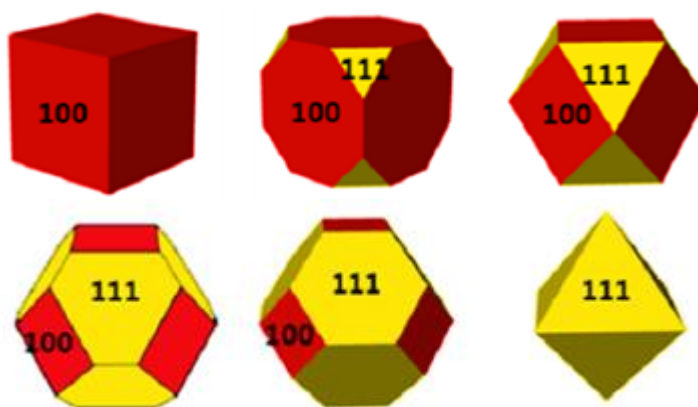
Figura 10. Diferentes morfologias de nanopartículas anisotrópicas e seus respectivos espectros de absorção do ultravioleta e visível.



Fonte: Adaptada de MARTINSSON et al., 2016.

Desta forma, as nanopartículas metálicas anisotrópicas possuem diferentes facetas, elas podem ser controladas, na maioria dos casos, por surfactantes, gerando um controle sobre o crescimento destas. Desse modo, pode-se produzir nanopartículas multifacetada com planos cristalográficos específicos, veja Figura 11, e delimitados através do surfactante. (LEE et al., 2011; ABDELGAWAD *et al.*, 2017).

Figura 11. Planos cristalográficos das nanopartículas anisotrópicas



Fonte: Adaptada de LEE et al., 2011.

Assim, observando a Figura 11, nota-se a presença de duas facetas, $\{100\}$ e $\{111\}$, nas diferentes morfologias apresentadas, de forma comparativa

compreende-se que a taxa de crescimento de nanopartículas facetadas são diferentes, dependendo da morfologia, isso ocorre devido os índices de Miller (conjunto de números inteiros que indicam a orientação do plano da faceta) ao longo da direção cristalográfica. Por exemplo, a estrutura octaédrica, quando a taxa de crescimento da faceta {100} é mais rápido do que a {111}, originam-se formas octaédricas. Se o surfactante está ligado na faceta {100} do plano, os cubos podem ser transformados em octaedro, originando outra forma anisotrópica (LEE *et al.*, 2011).

Dentre as diversas formas anisotrópicas já sintetizadas, nanobastões de ouro (AuNRs) atraíram maior atenção por parte da comunidade científica devido ao seu comportamento óptico, explicado pela LSPR, possibilitando sua aplicação em terapia fototermal, biossensores, detecção de metais tóxicos, revestimento de vidros solares, entre outras (CAO *et al.*, 2014; DA SILVA, 2016).

As primeiras sínteses de nanobastões de ouro (AuNRs) foram realizadas por redução eletroquímica dentro dos poros de moldes pré-fabricados de sílica e alumina em presença de uma solução de surfactante, como o brometo de cetiltrimetilamônio (CTABr). Os surfactantes utilizados nesta metodologia foram inicialmente escolhidos por serem eletrólitos efetivos. No entanto, era conhecido na época que o CTABr formava micelas cilíndricas acima da concentração micelar crítica e já se suspeitava que o CTABr pudesse influenciar a direção do crescimento dos AuNRs desde estas primeiras sínteses (LOHSE e MURPHY, 2013).

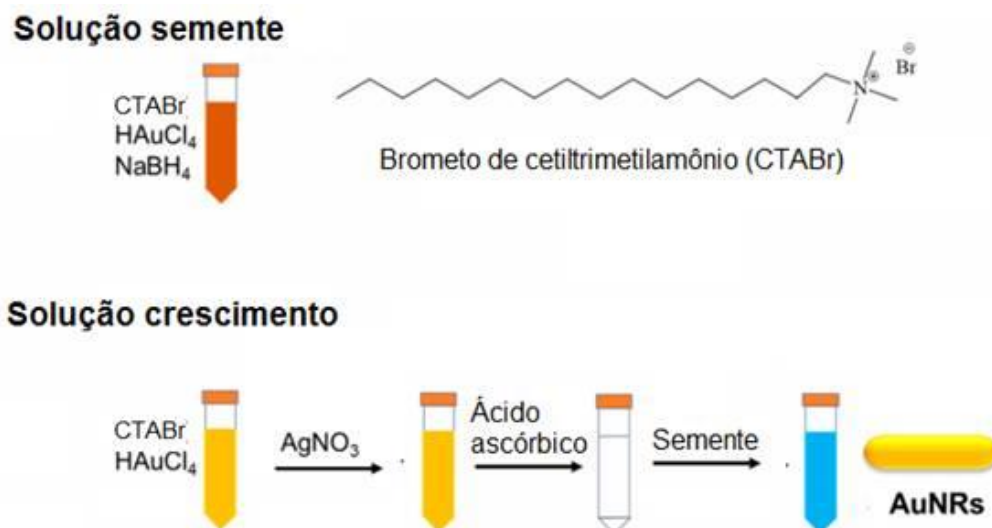
A partir dessa observação, novos métodos de redução eletroquímica e fotorredução foram desenvolvidos utilizando as micelas cilíndricas do CTABr como direcionadores de crescimento, conseqüentemente gerando AuNRs com todas as dimensões em escala nanométricas. Contudo, essas sínteses também eram bastante laboriosas em seus processos, difíceis de aumentar sua escala e levavam a uma mistura de diferentes formas de nanopartículas de ouro (esferas, bastões, cubos, placas e prismas), caindo então em desuso com o advento do método mediado por semente que oferece benefícios comparados aos demais métodos, como a simplicidade de reprodução, controle do tamanho e forma das nanopartículas e sua homogeneidade (LOHSE e MURPHY, 2013).

Murphy *et al.* propôs o método mediado por semente, que ocorre em de duas etapas: na primeira etapa, ocorre a formação de sementes (*seed*), elas são preparadas pela redução do ácido tetracloroáurico (HAuCl_4) com borohidreto de sódio (NaBH_4) e um agente estabilizante, pois são termodinamicamente instáveis. Na segunda etapa, as sementes são adicionadas a uma solução de crescimento contendo ácido tetracloroáurico (HAuCl_4), agente estabilizante e redutor (p.e. ácido ascórbico - $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ - AA). O ouro reduzido na segunda etapa cresce na superfície da semente para formar nanopartículas de ouro com diferentes morfologias (LI *et al.*, 2014).

O AA reduz o Au^{3+} a Au^0 na presença das sementes (*seed*), agindo como catalisadores. Na ausência do catalisador (semente), o ácido ascórbico (agente redutor moderado comparado ao NaBH_4), tipicamente utilizado na síntese de nanobastões por este método, reduz o Au^{3+} para Au^+ . Assim, o Au^0 reduzido na solução de crescimento só pode aderir à superfície das sementes, e não ocorre formação de novos núcleos. Como consequência do uso de um agente redutor moderado, o segundo passo é muito mais lento que o primeiro. O tamanho, a forma e a superfície das partículas podem ser controlados pela quantidade e natureza do agente redutor e estabilizador, bem como sua proporção com o precursor metálico (LI *et al.*, 2014).

Embora a metodologia da síntese mediada por semente tenha seu procedimento moderno creditado ao grupo de Murphy pela síntese de nanobastões de ouro derivados de nanopartículas sementes estabilizadas por citrato, o grupo de El-Sayed aperfeiçoou a metodologia com a adição de nitrato de prata (AgNO_3) à solução de crescimento, proporcionando um aumento considerável no rendimento e na homogeneidade dos AuNRs obtidos, veja Figura 12. Este método se tornou o modelo para quase todas as sínteses de AuNRs posteriormente (EL-SAYED, 2001; CHANG e MURPHY, 2018; TONG *et al.*, 2017).

Figura 12. Representações esquemáticas da síntese de AuNRs baseada em Murphy e El-Sayed



Fonte: Adaptada de CHANG e MURPHY, 2018.

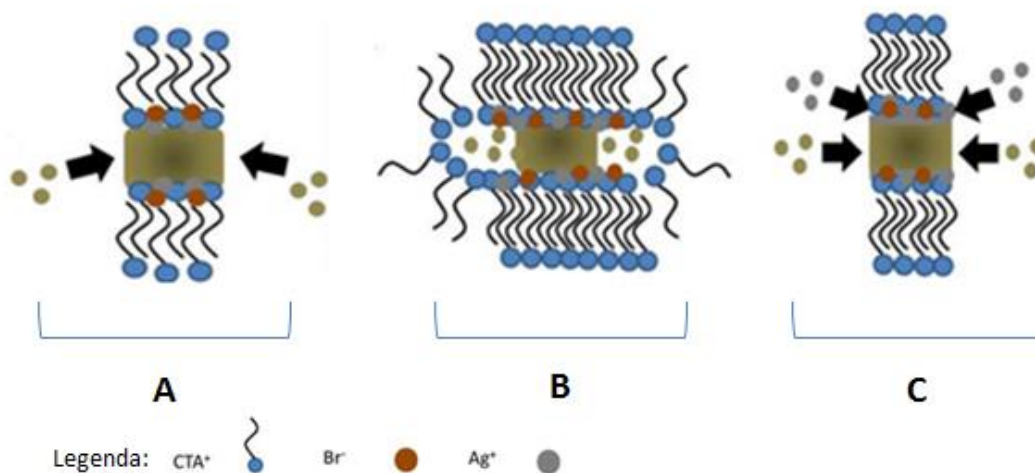
É visto na síntese mediada por semente que a aglomeração de partículas e o controle de crescimento podem ser monitorados através da adição de agentes estabilizantes e agentes de direcionamento, como por exemplo através da adição de CTABr, Figura 13, o qual pode atuar como ambos. O CTABr atua como um modelo flexível para direcionar a formação de nanobastões à medida que os íons de metal em solução são adicionados, de forma direcionada, à superfície das sementes de ouro, e também propõe um bom controle morfológico na obtenção de diferentes proporções, atuando como bom agente estabilizante de nanopartículas anisotrópicas (LOHSE e MURPHY, 2013).

Lohse e Murphy (2013), assim como Li et al. (2014) propõe três diferentes mecanismos para a quebra de simetria e o crescimento direcionado dos nanobastões, são eles:

- i) O CTABr liga-se preferencialmente com as facetas {110} e {100} (Figura 13A);
- ii) As micelas cilíndricas do CTABr funcionam como molde guiando o crescimento (Figura 13B);

iii) A prata se reduz e se deposita preferencialmente na faceta {110}, impedindo portanto o crescimento nessas facetas (Figura 13C).

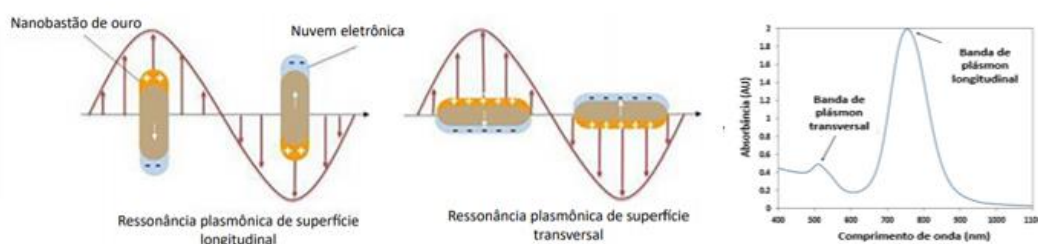
Figura 13. Ilustração dos 3 mecanismos propostos para o crescimento mediado por semente de nanobastões de ouro: A) Adsorção preferencial do CTABr pelas facetas transversais, B) Micelas do CTABr usadas como moldes e C) Deposição de prata (Ag^+) na faceta transversal.



Fonte: Adaptado de LOHSE e MURPHY, 2013

Após sua formação, os nanobastões de ouro podem ser caracterizados por espectro de absorção na região Uv-vis. Esse tipo de caracterização se torna possível devido a ressonância de plasmon de superfície (apresentada na seção anterior) que apresentam duas bandas, veja Figura 14, uma banda para o plasmon transversal (eixo curto) e uma banda para o plasmon longitudinal (eixo longo).

Figura 14. Ilustração da LSPR para nanobastões de ouro e o espectro de absorção do ultravioleta e visível



Fonte: OLIVEIRA *et al.*, 2020; CAO *et al.*, 2014

De forma ampla, encontra-se uma vasta aplicação para as nanobastões de ouro, tais como a detecção de doenças através de imagens (WEI *et al.*, 2018) e pode ser usado também como possível agente de terapia antitumoral (NUNES *et al.*, 2019). No entanto, especificamente vislumbramos a aplicação na área de catálise, sendo possível devido ao grande número de átomos presentes em sua superfície, ou seja, grandes proporções para superfície/volume (NARAYAN *et al.*, 2004).

3.2 Catálise com nanopartículas de ouro

A catálise, palavra originada do grego “*katálysis*”, é uma área do conhecimento que traz inúmeros benefícios para a sociedade, pois estuda as velocidades das reações químicas. A importância do seu estudo deve-se ao grande número de aplicações dos processos catalíticos que existem atualmente (cerca de 90%), considerando pesquisas acadêmicas ou mesmo as grandes indústrias (POLSHETTIWAR e ASEFA, 2013).

Deste modo, a catálise tem papel fundamental no desenvolvimento industrial e econômico, apresentando novas tendências quanto ao desenvolvimento de catalisadores. Os catalisadores são substâncias químicas usadas para diminuir a barreira de energia de ativação (E_a), fornecendo assim um caminho alternativo de reação, com energia de ativação menor que o caminho convencional, conseqüentemente aumentará a velocidade da reação (DIAS *et al.*, 2012).

Eles podem ser classificados como homogêneo, quando reagentes e catalisador encontram-se solubilizados na mesma fase ocasionando melhores rendimentos para as reações; heterogêneo, quando se apresentam em fases distintas, sendo mais eficiente a separação entre o catalisador e produto; biocatálise, quando há modificação da estrutura molecular de uma substância catalisada por meios biológicos, como enzimas e micro-organismos; e organocatálise, quando utilizam compostos orgânicos como catalisadores na ausência de metais, por exemplo, aminocatalisadores (AMARANTE e COELHO, 2009; SANTOS e KAISER, 2008; YURYEV e LIESE, 2010; WOHLGEMUTH, 2010).

Alguns catalisadores encontram-se na interface de suas características, ou seja, possuem vantagens de diferentes tipos de catalisadores, como exemplo têm-se os nanocatalisadores, que possuem vantagens dos catalisadores homogêneos, p. e. seletividade e atividade, assim como dos catalisadores heterogêneos, p. e. a facilidade de separação, principalmente quando são suportados (BARBARO, *et al.*, 2010; KALIDINDI e JAGIRDAR, 2012).

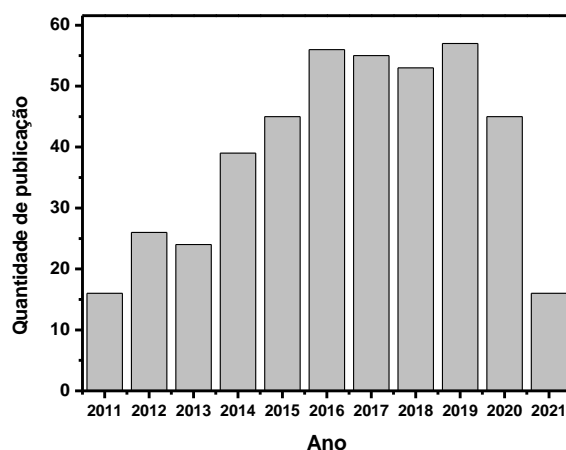
O aumento da atividade catalítica e a presença de atividade em reações químicas são propriedades adquiridas por catalisador em escala nanométrica, como exemplo têm-se o ouro, que não possui na sua forma mássica (*bulk*). O ouro é muito popular por ser um dos metais mais inerte e resistente à oxidação. Contudo, esta propriedade do ouro modifica-se quando nanoparticulado, exibindo amplas aplicações e até mesmo apresentando excelente atividade catalítica (MAIER, 2007; PEREIRA *et al.*, 2007).

Dentre as reações catalíticas, daremos destaque a redução química de nitrocompostos, que através do uso de nanocatalisadores metálicos, suportados, poliméricos ou compósitos, conseguem realizar a formação do produto de reação (TRUPPI *et al.*, 2017; GUL *et al.*, 2017; LU *et al.*, 2017). Dentre tantas outras formas de aplicação da nanocatálise, também encontramos o uso de nanocatalisadores para degradação de corantes em água através da luz, chamado de fotodegradação (GOUDARZ *et al.*, 2017).

Visto algumas aplicações dos nanocatalisadores, é conhecido que muitos artigos sobre nanocatálise foram publicados nos últimos 10 anos, veja Gráfico 1. A sua construção deu-se através da pesquisa das palavras chaves nanopartículas de ouro, redução catalítica e *p*-nitrofenol.

Visto o Gráfico 1, nota-se um considerável número de cientistas que ao longo dos anos tem seguido estas linhas, pesquisando, e organizando diversos artigos de revisão, especialmente no sentido de elaborar mecanismos para as reações catalíticas testadas e comparar a atividade catalítica em função do metal, da forma, tamanho, agente estabilizante, faces cristalinas expostas, entre outras características das nanopartículas que afetam seu comportamento catalítico (DE OLIVEIRA *et al.*, 2016).

Gráfico 1. Número de publicações sobre nanopartículas de ouro, redução catalítica e *p*-nitrofenol dos anos 2011-2021 extraído da plataforma *Web of Science*



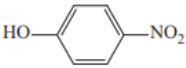
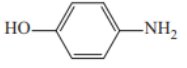
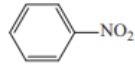
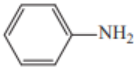
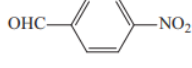
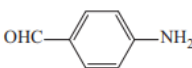
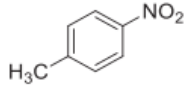
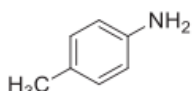
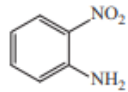
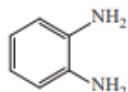
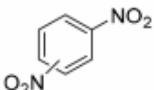
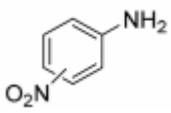
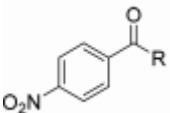
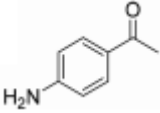
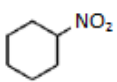
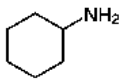
Fonte: *Web of science*, 2021.

Assim, destacando os resultados vistos no Gráfico 1, o aumento do interesse de nanopartículas de ouro na redução catalítica de nitrocompostos e corroborando com as perspectivas deste trabalho, será abordado amplamente sobre o uso de nanobastões de ouro na redução química do *p*-nitrofenol. Reações de redução química estão entre as transformações mais simples em química orgânica, e são amplamente utilizadas tanto em laboratório como em processos industriais (SMITH e WHUMAN, 2014). Habitualmente as reações de redução química são realizadas utilizando o substrato, o redutor, que usa excesso de quantidades reagentes de hidreto, podendo ser o hidreto de alumínio e lítio (LiAlH_4) ou o borohidreto de sódio (NaBH_4), e o catalisador (SMITH e WHUMAN, 2014).

A redução de derivados nitrocompostos é um grande desafio devido à natureza poluente deles, estando classificado entre os contaminantes ambientais mais graves devido aos seus efeitos nocivos à saúde humana, causando distúrbios no carreamento de oxigênio pela hemoglobina, danos aos rins e fígado, irritações cutâneas e oculares, além de câncer em concentrações abaixo de $20 \mu\text{g L}^{-1}$, além dos impactos causados sobre a fauna e flora (ALIZADEH *et al.*, 2009; SAINI *et al.*, 2017; FATIMA *et al.*, 2019). Assim, a redução química de nitrocompostos é uma rota fácil para se produzir

aminoaromáticos, veja Tabela 1, que são substratos orgânicos, extensivamente usadas no setor de química fina, usada para a manufatura de uma diversidade de fármacos, inseticidas, pigmentos e cosméticos. Dentre essas reações, a redução do *p*-nitrofenol é especialmente importante, pois minimiza os impactos causados pelo substrato em questão (ADITYA *et al.*, 2015; LAMEI *et al.*, 2017; ZHANG *et al.*, 2019).

Tabela 1. Exemplos de conversão de nitrocompostos aromáticos

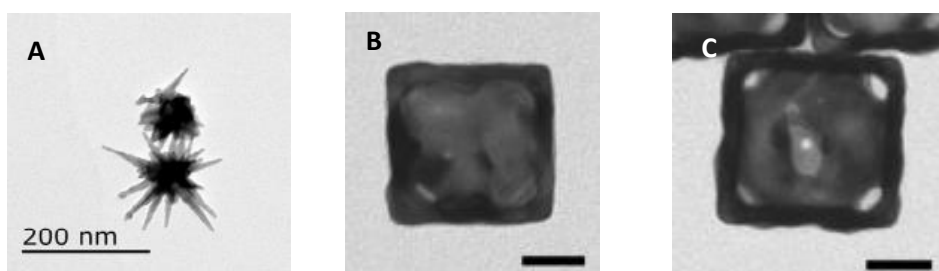
SUBSTRATO	CATALISADOR	REDUTOR	PRODUTO	REFERÊNCIA
	Pt–Ni bi-MNPs	NaBH ₄		GOUSH <i>et al.</i> , 2004
	CuNPs	HCOONH ₄		SAHA e RANU, 2008
	PdNPs	NaBH ₄		NASROLLAHZADEH <i>et al.</i> , 2016
	Pd/C	N ₂ H ₄		CHEN <i>et al.</i> , 2018
	MnFe ₂ O ₄ @SiO ₂ @Ag	NaBH ₄		KURTAN <i>et al.</i> , 2016
	Co-Mo-S NPs	H ₂		FORMENTI <i>et al.</i> , 2019
	Co ₃ O ₄ @ Al ₂ O ₃ /SiO ₂	N ₂ H ₄		FORMENTI <i>et al.</i> , 2019
	Co TPA MOF@C-800	H ₂		MURUGESAN <i>et al.</i> , 2018

Fonte: Autora, 2019.

A redução química do *p*-nitrofenol (PN) a *p*-aminofenol (PAP), por borohidreto de sódio na presença de nanopartículas de ouro, Esquema 1, é um sistema padrão para se estudar a atividade catalítica de nanopartículas de ouro. Consta na literatura, alguns trabalhos que abordam catalisadores com

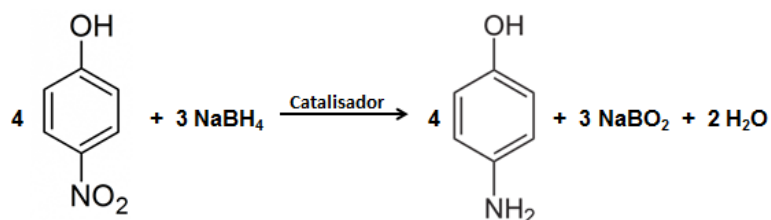
diferentes morfologias anisotrópicas na catálise do PN, por exemplo, Ma e colaboradores (2017) utilizaram nanoestrelas de ouro, enquanto Zeng e colaboradores (2010) abordaram nanocaixas e nanogaiolas de ouro, entre outros, veja Figura 15. Visto isso, a conversão desse substrato é um importante processo químico, largamente utilizado, destacando-se por oferecer grande aplicabilidade e simplicidade experimental (HUTCHINGS, 2008).

Figura 15. Ilustração de diferentes morfologias anisotrópicas como: a) nanoestrelas de ouro, b) nanocaixas de ouro e c) nanogaiolas de ouro



FONTE: Adaptada de: Ma et. Al, 2017; Adaptada de Zeng et. Al, 2010.

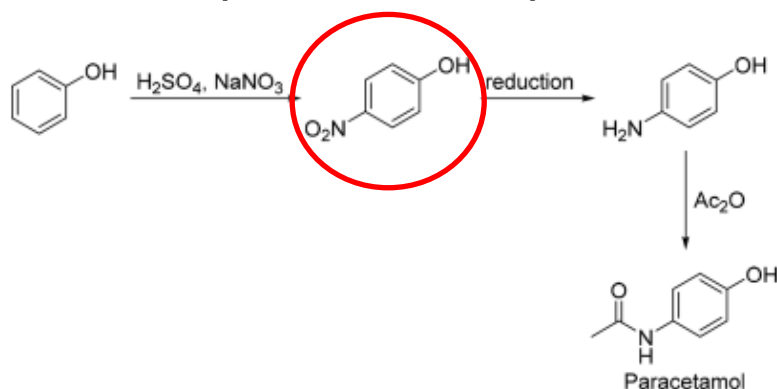
Esquema 1. Reação de redução do *p*-nitrofenol



Apesar de sua simplicidade experimental, o *p*-nitrofenol é um composto antropogênico, tóxico e causa danos ao sistema nervoso central, fígado e rins. Já seu produto de reação, *p*-aminofenol, é um intermediário importante na produção e sínteses de vários produtos químicos, incluindo corantes, produtos farmacêuticos, como o paracetamol (Esquema 2), e lubrificantes anticorrosivos (FORMENTI *et al.*, 2019; JAVAID *et al.*, 2013; LAMEI *et al.*, 2017; ZHAO *et al.*, 2015).

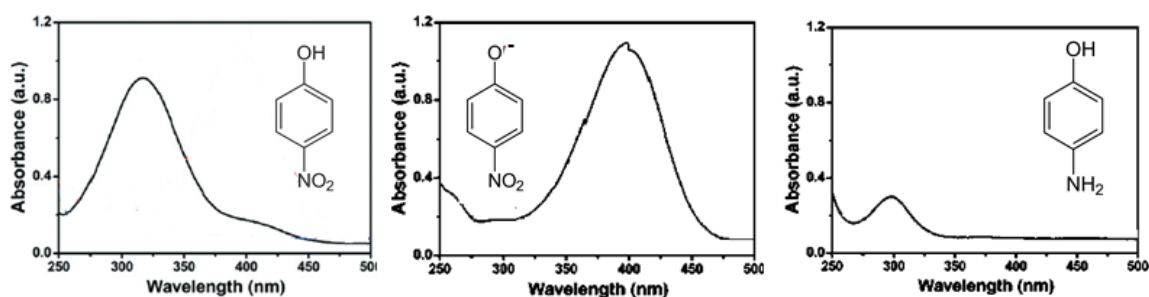
De acordo com Sun *et al.*, pode-se averiguar a absorção no espectro de ultravioleta e visível das três espécies químicas encontrada no processo de conversão do *p*-nitrofenol, veja Figura 16.

Esquema 2. Síntese do paracetamol



Fonte: FORMENTI et al., 2019

Figura 16. Espectro de ultravioleta e visível (UV-vis) para: A) p-nitrofenol, B) íon p-nitrofenolato e C) p-aminofenol



Fonte: Adaptada de SUN *et al.*, 2014

Então, de acordo com o cenário de desenvolvimento de novos materiais e sua aplicabilidade catalítica em sinergia com questões econômicas e ambientais, a síntese de nanopartículas anisotrópicas de ouro podem contribuir no incremento do estudo de suas aplicações em catálise, como objeto de estudos científicos, constituindo assim, o ponto de partida para o desenvolvimento deste trabalho. Portanto foram realizados experimentos com a proposta de sintetizar nanobastões de ouro com tamanhos diferentes e em seguida, comparar as suas reatividades catalíticas na redução química de *p*-nitrofenol.

4 METODOLOGIA

Esta seção apresenta a metodologia de síntese e caracterização dos sais de amônio hidroxilados (surfactantes), síntese dos nanocatalisadores (nanobastões de ouro) e os testes de conversão do p-nitrofenol à p-aminofenol. No teste de conversão foram avaliadas diferentes temperatura (20, 25, 30, 35, 40, 45, 50 e 55 °C), sendo realizado os cálculos cinéticos, como constate aparente de velocidade e energia de ativação para as reações envolvendo os diferentes catalisadores.

Os experimentos foram realizados utilizando diferentes reagentes. Todas as etapas experimentais foram realizadas no Grupo de Catálise e Reatividade Química (GCaR) do Instituto de Química e Biotecnologia (IQB), na Universidade Federal de Alagoas (UFAL).

A Tabela 2 apresentam os reagentes utilizados nos procedimentos experimentais realizados neste trabalho.

Tabela 2. Reagentes utilizados nos procedimentos experimentais

Reagente	Fórmula molecular	Fabricante	Impureza
Etanol P. A.	C ₂ H ₆ O	Dinâmica	95%
Bromohexadecano	C ₁₆ H ₃₃ Br	Sigma-Aldrich	97%
2-dimetilamina etanol	C ₄ H ₁₁ NO	Fluka	98%
3-dimetilamino-1-propanol	C ₅ H ₁₃ NO	Alfa Aesar	99%
Ácido tetracloroáurico trihidratado	HAuCl ₄ .3H ₂ O	Sigma-Aldrich	49%
Brometo cetiltrimetilamônio	C ₁₉ H ₄₂ BrN	Sigma-Aldrich	99%
Borohidreto de sódio	NaBH ₄	Sigma-Aldrich	98%
Nitrato de prata	AgNO ₃	Dinâmica	99,8%
Ácido ascórbico	C ₆ H ₈ O ₆	Isofar	99%
p-nitrofenol	C ₆ H ₅ NO ₃	Sigma-Aldrich	-

Fonte: Autora, 2021.

4.1 Síntese dos sais de amônio hidroxilados (HEA16Br e HPA16Br)

Os sais de amônio hidroxilados foram sintetizados de acordo com o procedimento descrito por Roucoux et al. (2013). Os surfactantes são sintetizados em uma única etapa. Para o HEA16Br, em um balão adicionou-se 15 mL de etanol PA, 10,7 mL de bromohexadecano e 3 mL de 2-dimetilamina etanol, mantidos em refluxo a 80 °C, deixados sob agitação por 48 horas. O mesmo procedimento foi realizado para a síntese de HPA16Br, neste caso, aplicando 3,5 mL de 3-dimetilamino-1-propanol.

4.2 Síntese de nanobastões de ouro (AuNRs)

Os nanocatalisadores, ou seja, os AuNRs, foram preparados pelo método mediado por semente (NIKOBAKHT e EL-SAYED, 2003; SILVA *et al.*, 2013). Resumidamente, duas soluções foram preparadas:

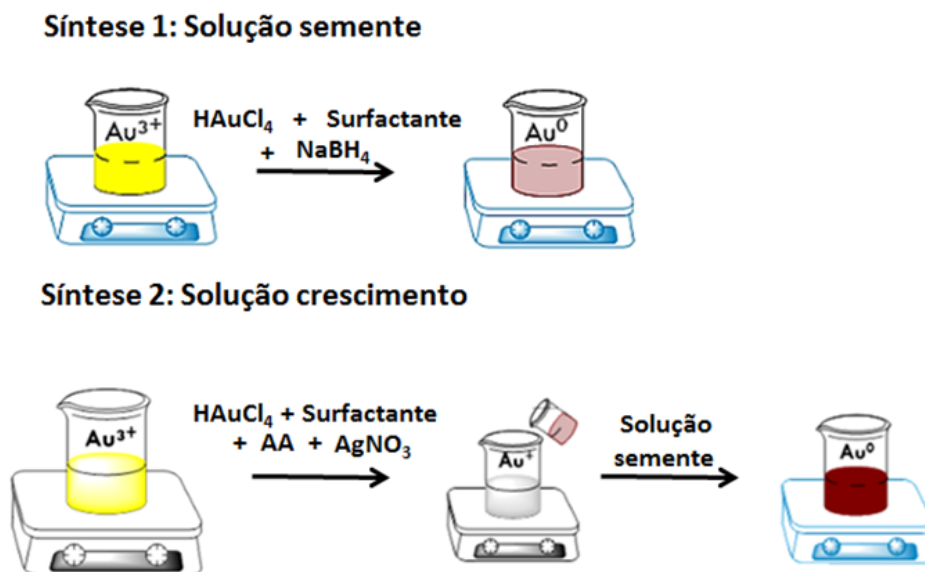
(i) A solução de sementes:

Em um frasco de 25 mL, uma solução aquosa de HAuCl_4 0,025 mol.L⁻¹, (0,1 mL; 0,0025 mmol) foi misturado com uma solução aquosa do surfactante (CTABr, HEA16Br, HPA16Br) 0,067 mol.L⁻¹ (7,4 mL; 0,5 mmol). Em seguida, adicionou-se solução aquosa gelada de NaBH_4 0,01 mol.L⁻¹ (0,6 mL; 0,006 mmol). A cor da solução ficou imediatamente marrom. Após 2 min, o sistema foi deixado por pelo menos 2 h sem agitação antes do uso.

(ii) A solução de crescimento:

Em um balão de 25 mL, adicionou-se uma solução aquosa de HAuCl_4 0,025 mol.L⁻¹ (0,2 mL; 0,005 mmol) a uma solução aquosa do surfactante (CTABr, HEA16Br, HPA16Br) 0,068 mol.L⁻¹ (7,3 mL; 0,5 mmol). Em seguida, 0,15 mL de uma solução aquosa de AgNO_3 a 0,004 mol. L⁻¹ foi adicionado sob agitação, seguido pela adição de uma solução aquosa de ácido ascórbico 0,0788 mol.L⁻¹ (0,070 mL). O sistema tornou-se incolor, comprovando a redução do Au^{3+} para Au^+ , Figura 17.

Figura 17. Ilustração da síntese de nanobastões de ouro pelo método mediado por semente



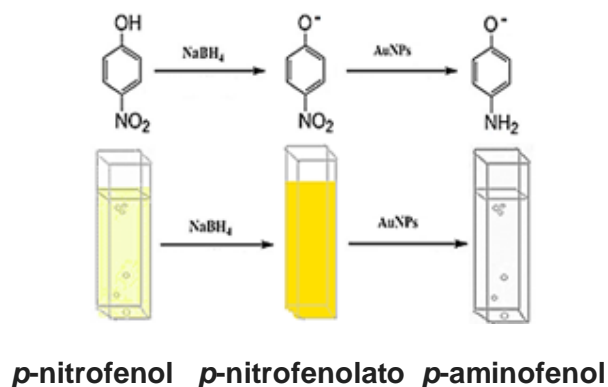
Fonte: Autora, 2019.

O processo de crescimento dos nanobastões foi iniciado pela adição de uma alíquota (0,060 mL) da solução sementes na solução crescimento, preparada no momento da adição. A solução foi mantida sob agitação durante apenas 10 segundos e depois deixada em repouso durante pelo menos 4 horas sem agitação. Antes da aplicação dos nanobastões de ouro nas reações catalíticas, em 24 horas, os AuNRs obtidos foram separados por centrifugação (13.500 rpm, 15 minutos, 25 ° C) e redispersos em água deionizada (8,0 mL).

4.3 Teste catalítico de conversão do p-nitrofenol em p-aminofenol

A conversão catalítica de PN ocorre de forma estática e foi analisada por espectroscopia UV-Vis. Todas as reações foram realizadas em uma cubeta de vidro óptico de 4 mL, colocada dentro do próprio Uv-vis para que o sistema estivesse na temperatura desejada. As temperaturas específicas (20, 25, 30, 35, 40, 45, 50 e 55°C) foi inserida para cada reação através do acessório de controle de temperatura CPS-100, permitindo o aquecimento no próprio equipamento.

Figura 18. Ilustração da conversão catalítica do *p*-nitrofenol em presença de AuNRs



FONTE: Autora, 2021.

A Figura 18 ilustra a adição dos reagentes na cubeta obedecendo essa sequência: 2,0 mL da solução aquosa PNP (1 mmol.L^{-1}), 1,0 mL da solução aquosa de NaBH_4 em concentração ($0,25 \text{ mol.L}^{-1}$) e 0,05 mL da solução AuNRs (catalisador) ($2,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$).

4.4 Teste cinético

Com os valores obtidos na etapa de avaliação catalítica de variação da temperatura da reação é possível realizar um experimento cinético com essa variável. Utilizando o mesmo sistema reacional para as mesmas condições, alterando o catalisador (AuNRs@CTABr, AuNRs@HEA16Br, AuNRs@HPA16Br) e variando a temperatura do sistema (20, 25, 30, 35, 40, 45, 50 e 55°C).

Os dados experimentais obtidos no Uv-vis são fornecidos em absorbância pelo tempo da reação, entretanto os cálculos cinéticos são realizados em termos da concentração pelo tempo para obtenção da constante de velocidade de reação aparente (k_{app}). Assim, realizou-se uma reação padrão para reação do *p*-nitrofenol em diferentes concentrações, para obtenção da equação padrão, ver Equação 3.

$$[PN] = \frac{Abs-0,0838214}{11,5611} \quad \text{(Equação 1)}$$

Após a conversão das absorvâncias em concentração, calculou-se o In [PNP] e posteriormente plotou-se o gráfico para acompanhar o consumo do PNP em função do tempo. A conversão do PNP apresenta perfil cinético de pseudo primeira ordem (LI *et. al*, 2017). Desta forma, a constante de velocidade da reação é calculada a partir da velocidade de primeira ordem, ver Equação 4.

$$[PN] = [PNP]_0 - k \cdot t \quad \text{(Equação 2)}$$

Onde, [PNP] = Concentração do íon *p*-nitrofenolato (mol.L⁻¹); [PNP]₀ = Concentração inicial do *p*-nitrofenolato (mol.L⁻¹); k = constante de velocidade (s⁻¹); e t = tempo (s).

Como a temperatura e a velocidade de reação estão diretamente ligadas, pode-se calcular a energia de ativação, através da equação de Arrhenius, ver Equação 5.

$$k = A \cdot e^{-Ea/RT} \quad \text{(Equação 3)}$$

Onde, k = Constante de velocidade (s⁻¹); A = Constante de Arrhenius; Ea = Energia de ativação; R = Constante geral dos gases e T = Temperatura (K).

4.5 Técnicas de caracterização

Os surfactantes hidroxilados foram sintetizados e analisados através de Ressonância Magnética Nuclear (RMN H¹) e Tensiometria Superficial. Os nanobastões de ouro preparados em via úmida foram analisados por espectroscopia de absorção no ultravioleta e visível e microscopia eletrônica de transmissão. Já as reações catalíticas do *p*-nitrofenol foram caracterizadas por espectroscopia de absorção no ultravioleta visível.

4.5.1 Ressonância Magnética Nuclear – RMN H1

Os surfactantes foram caracterizados por Ressonância Magnética Nuclear – RMN, usando o espectrômetro da BRUKER 600 MHz e preparados para a análise em D₂O. Os tubos para análise preparados colocando-se 5 mg

do surfactante em 0,5 mL de água deuterada, após a solubilização completa do material, transferimos para um tubo de RMN e realiza-se a análise.

4.5.2 Tensiometria Superficial – Gota pendente

O teste da gota pendente foi realizado no tensiometro óptico *Attension Theta*, sendo controlado pelo computador através do *software One Attension*, as imagens obtidas serão gravadas por uma câmera CCD em uma faixa de 60 frames por segundos. Para dar-se início a caracterização, é necessário realizar a limpeza da mangueira e seringa onde será armazenada a amostra. Foi escolhido os dois meios que será realizada a análise, no caso dos surfactantes foram água (pois eles são solubilizados em meio aquoso) e ar (meio que a gota pendente terá contato). A gota foi injetada pela agulha com o auxílio do *software*, mantendo um volume de 10 microlitros. Após a injeção da gota, ela foi captada pela câmera CCD e analisada através do software.

4.5.3 Espectroscopia de Absorção no ultravioleta – Uv-vis

A caracterização das nanopartículas anisotrópicas e das reações de conversão do *p*-nitrofenol foram realizadas no Uv-vis 2600 da Shimadzu, em que a configuração dela irá depender da análise em questão. Para nanopartículas de ouro há uma correção da linha de base com água deionizada e a faixa de absorção é de 400 a 1000 nm. Já para as reações de conversão do *p*-nitrofenol, foi realizado também uma linha de base com água deionizada e a faixa de absorção é entre 200 a 1000 nm.

4.5.4 Posicionador de célula com temperatura controlada – CPS-100

Essa caracterização está associada ao Uv-2600 da Shimadzu para as reações de conversão do *p*-nitrofenol em *p*-aminofenol. O CPS-100 é um acessório para controle da temperatura do sistema, que tem variação de temperatura de 16 °C até 60 °C, sendo possível usar as temperaturas de 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50 e 55 °C. Ligamos o controlador na temperatura escolhida e deixamos aquecer ou resfriar. Após a estabilização da temperatura, inserimos a cubeta dentro do Uv-vis 2600 para que a mesma absorva o calor do meio e dê início a reação na temperatura escolhida.

4.5.5 Microscopia eletrônica de transmissão – MET

Os nanobastões de ouro foram gotejados em grids e as análises de MET foram realizadas no Centro de Tecnologia do Nordeste – Cetene. No CETENE foi utilizado um microscópio eletrônico de transmissão FEI de 120kV, modelo Tecnai20, emissor LaB₆ ou W, módulo EDAX, tomografia Xplore3D, suporte de aquecimento controlado.

4.5.6 Espectroscopia na região do infravermelho médio transformada de Fourier – FTIR

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos num espectrofotômetro de infravermelho modelo Nicole 200 utilizando o brometo de potássio (KBr) como agente dispersante. Inicialmente as amostras de KBr foram pesadas, para confecção das pastilhas. Foram utilizados os seguintes parâmetros: faixa espectral de 400-4000 cm⁻¹, 65 *scans* em modo transmitância, com resolução de 4 cm⁻¹.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Síntese dos sais de amônio quaternário (HEA16Br e HPA16Br)

Inicialmente foram sintetizados os surfactantes hidroxilados a fim de avaliar seu efeito nas propriedades morfológicas de tamanho e forma dos nanobastões de ouro. Desta forma, a síntese dos surfactantes brometo de N,N-dimetil-N-cetil-(2-hidroxietil)amônio (HEA16Br) e brometo de N,N-dimetil-N-cetil-(3-hidroxietil)amônio (HPA16Br), variou, deste modo, o tamanho da cadeia carbônica polar (veja Esquema 3). Eles possuem boa solubilidade em água devido à presença da hidroxila, e uma boa estabilidade (Silva *et al*, 2013). Os produtos foram caracterizados pela da Ressonância Magnética Nuclear de H^1 (Figura 19 e Tabela 3 para HEA16Br e Figura 20 e Tabela 4 para HPA16Br), utilizando água deuterada (D_2O) como solvente e foram obtidos surfactantes hidroxilados com aspectos físicos de cor branca e em pó, assumindo massa molecular no valor de 314 g.mol^{-1} e 328 g.mol^{-1} para HEA16Br e HPA16Br, respectivamente, e possuindo rendimentos de 90% para o HEA16Br e 92% para o HPA16Br.

Esquema 3. Síntese do HEA16Br e HPA16Br

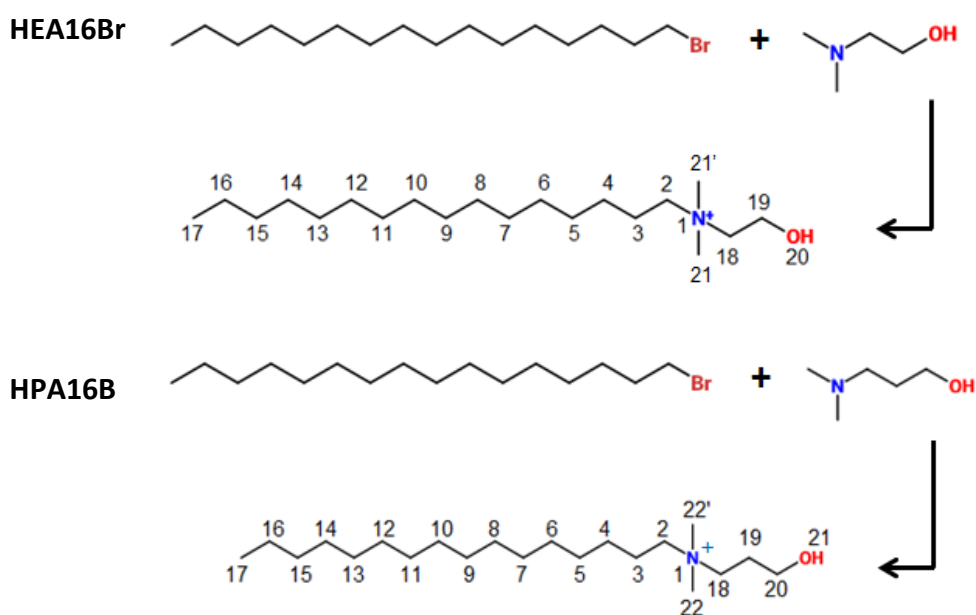


Figura 19. Espectro RMN H^1 para a molécula de HEA16Br

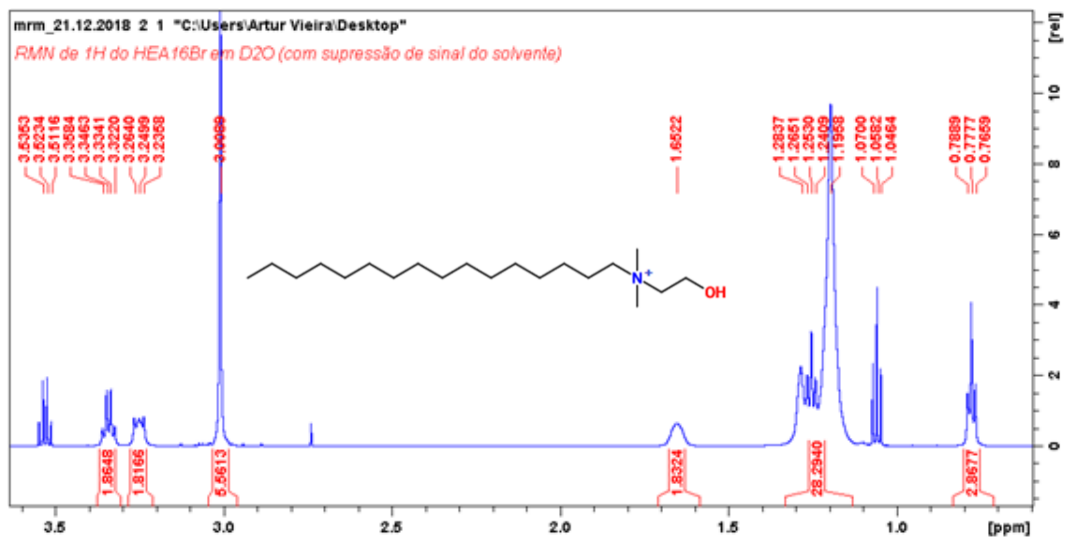
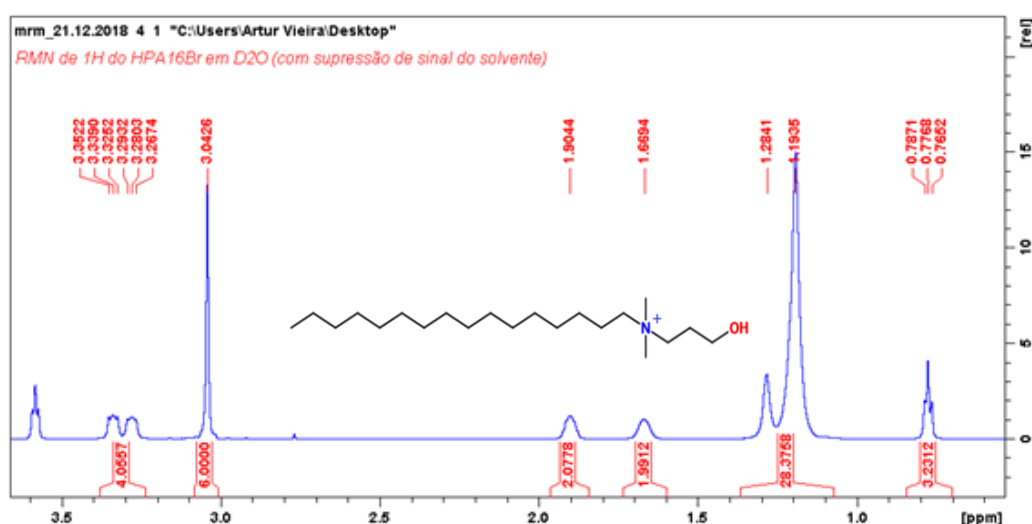


Tabela 3. Resultados do espectro de RMN H^1 para a molécula de HEA16Br (600 MHz, D_2O)

δ (ppm)	Multiplicidade	Integração do sinal	Atribuição
0,77	Tripleto	3H	H_{17}
1,24	Multiplete	28H	H_3 - H_{16}
1,65	br singleto	2H	H_2
3,00	Singleto	6H	H_{21} e H_{21}'
3,24	Tripleto	2H	H_{18}
3,34	Quarteto	2H	H_{19}

Figura 20. Espectro RMN H^1 para a molécula de HPA16Br**Tabela 4.** Dados de RMN H^1 para a molécula de HPA16Br (600 MHz, D_2O)

δ (ppm)	Multiplicidade	Integração do sinal	Atribuição
0,77	Tripleto	3H	H_{17}
1,24	Multiplete	28H	H_3 - H_{16}
1,66	br singleto	2H	H_2
1,90	br singleto	2H	H_{18}
3,04	Singleto	6H	H_{22} e $H_{22'}$
3,28	Tripleto	2H	H_{19}
3,33	Tripleto	2H	H_{20}

A caracterização dos surfactantes hidroxilados via RMN H^1 propõe a formação de ambas as moléculas com elevada pureza, sem sinais adicionais. Comparando as duas estruturas, é visto que a principal diferença está na cadeia hidroxilada, para o HEA16Br temos a presença um etil, enquanto que para o HPA16Br, temos o propil. Desta forma, essa diferença é evidenciada no espectro de RMN, em que o espectro do HPA16Br possui o aparecimento do sinal pertencente ao H_{18} , cujo deslocamento químico tem valor de 1,90 ppm (Veja Tabela 4). Se compararmos com o espectro do HEA16Br (Figura 19 e Tabela 3), esse sinal não é identificado. Além do RMN H^1 , realizamos a

caracterização através de FTIR e os dados apresentados corroboram com a estrutura dos surfactantes hidroxilados, como a presença dos estiramentos característicos, a hidroxila primária, ligação C-N e estiramentos referentes ao CH₂ (cadeia hidrofóbica) (Apêndice A).

Quando um surfactante é solubilizado em meio aquoso, em baixa concentração, suas moléculas tentam rearranjar-se de modo a minimizar a repulsão entre os grupos hidrofóbicos e a água, de modo que os grupos polares permanecem no meio próximo à superfície e os grupos apolares se encontram na interface água-ar (TANFORD, 1980). A partir de certa concentração, chamada concentração micelar crítica (CMC), estas moléculas iniciam um processo de formação de agregados conhecidos como micelas. Diferentemente dos monômeros, estes agregados encontram-se presentes em toda a solução, sendo ela uma propriedade intrínseca de surfactantes (MATA *et al.*, 2005).

Foram realizadas análises de Tensiometria Superficial através do método da gota, com o objetivo de obter a CMC dos dois surfactantes sintetizados. Através da análise foram obtidos os valores de 0,77mmol.L⁻¹, para HEA16Br e HPA16Br . Comparando o resultado obtido com o do CTABr (surfactante não-hidroxilado) que apresenta CMC igual a 0,9 mmol.L⁻¹ (Wei *et al.*, 2006) é visto que a CMC para os surfactantes hidroxilados são menores quando comparados ao do CTABr, havendo primeiramente formação de micelas em meios que utiliza os surfactantes hidroxilados. Propõe-se então que os surfactantes hidroxilados assumam a CMC menor que o CTABr, devido a presença das hidroxilas, favorecendo a ligação de hidrogênio, desta forma os monômeros tendem a interagir mais efetivamente, assumindo, portanto, um menor valor de CMC.

O estudo em questão tem relação com a formação das nanopartículas de ouro, isso pode ser observado na segunda etapa da síntese mediada por semente, onde os surfactantes assumem um importante papel de direcionador de crescimento. Desta forma, a dinâmica de formação das micelas, influenciará na formação dos nanobastões de ouro, sendo que a formação das micelas dependerá da CMC. Visto isso, a proposta da síntese dos surfactantes é utilizá-los como agentes estabilizantes e direcionadores na síntese de nanobastões

de ouro (SILVA *et al.*, 2013; EL-SAYED *et al.*, 2003), como será visto na próxima seção.

5.2 Síntese dos nanobastões de ouro

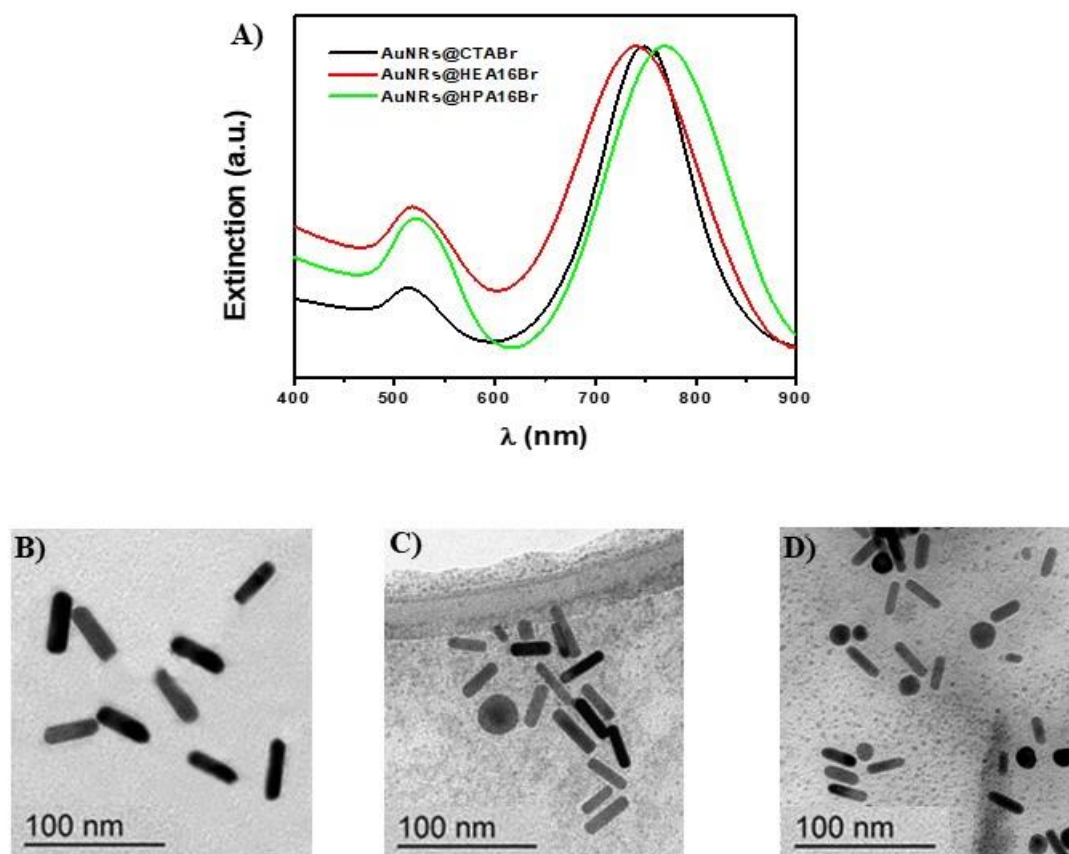
Na presença dos três sais de brometo de amônio, preparamos a síntese coloidal dos AuNRs via método de mediação de sementes, usando a abordagem desenvolvida pelo grupo de El-Sayed *et al.* (EL-SAYED *et al.*, 2003). Desta forma, foi possível obter uma solução coloidal com elevado grau de homogeneidade, além de conseguir controlar a morfologia das nanopartículas, possuindo uma seletividade de cerca de 80%.

Os colóides obtidos contendo AuNRs foram caracterizados por espectroscopia UV-Vis e suas partículas foram analisadas por MET, observando homogeneidade para todos os nanobastões de ouro sintetizados com os diferentes surfactantes (Figura 21). Ambos os espectros de absorção das amostras são típicos de sistemas contendo AuNRs coloidais; isto é, apresentam duas bandas com absorções máximas de cerca de 515 e 700 nm (PEREZ-JUSTE *et al.*, 2005).

Vale ressaltar que a pequena diferença entre os três espectros de extinção, principalmente na segunda banda de absorção máxima (λ_{max2}), pode ser devido a: (i) as pequenas diferenças na razão comprimento/largura (C/L) dos AuNRs produzidos em cada sistema; e (ii) a ligeira diferença na natureza da estrutura química molecular dos agentes de cobertura (ver Figura 21). As imagens MET confirmaram a formação de AuNRs com dimensões semelhantes, ou seja, aproximadamente 30×10 nm (C/L = 3,0). Nos três colóides, encontraram aproximadamente o mesmo número de partículas quase-esféricas (ca. 15%), normalmente geradas usando este método.

A influência dos surfactantes no crescimento dos nanobastões de ouro foram estudadas, e compreendeu-se que os nanobastões de ouro sintetizados com CTABr e HEA16Br possuem um crescimento rápido. No entanto, quando sintetizados na presença de HPA16Br, possuem crescimento mais lento ao ser comparado com os demais, essa tendência pode ser explicada devido ao impedimento estérico presente na síntese de nanobastões de ouro na presença de HPA16Br.

Figura 21. A) Espectros de extinção dos coloides AuNRs@CTABr, AuNR@HEA16Br e AuNR@HPA16Br. Imagens TEM das respectivas partículas coloidais B) AuNRs@CTABr, C) AuNR@HEA16Br e D) AuNR@HPA16Br



Fonte: Autora, 2021.

Murphy et al. (2001) e El-Sayed et al. (2002), propuseram em seus estudos uma rota sintética para síntese de AuNRs, avaliando a influência dos surfactantes CTABr e cloreto de benzildimetilamônio (BDAC). Nesta rota, obtiveram espectros semelhantes ao proposto na literatura para nanobastões de ouro. Com base nesses estudos, Silva *et al.* (2013), utilizou os surfactantes hidroxilados, já bem definidos na literatura através dos estudos de Schulez e Roucoux (2000), para a síntese de nanobastões de ouro. Desta forma, de acordo com a Figura 20, tem-se que os espectros obtidos corroboram os estudos encontrados na literatura.

O artigo de Silva *et al.* (2013) avalia o comportamento das bandas de comprimento dos nanobastões e verifica a influência das partículas sementes no processo de crescimento dos nanobastões de ouro. Adicionalmente, mostram ainda que a primeira banda (λ_1) do espectro de absorção encontra-se entre 509 à 516 nm, enquanto que a segunda banda (λ_2) está entre 650 à 784 nm. De acordo com a Tabela 5, observa-se que os resultados obtidos neste trabalho e que os valores dos comprimentos de onda encontram-se dentro da faixa estabelecida por Silva (2013).

Tabela 5. Valores dos comprimentos de onda das duas bandas observadas nos espectros de nanobastões de ouro sintetizados com diferentes surfactantes

Nanopartícula	λ_1 (nm)	λ_2 (nm)
AuNRs@CTABr	510	750
AuNRs@HEA16Br	510	740
AuNRs@HPA16Br	514	771

É notório que os dois comprimentos de onda decorrente da ressonância de plásmon de superfície, observados na Figura 20 A, variam de acordo com os surfactantes utilizados, deslocando-se mais para direita (maior comprimento de onda) ou para esquerda (menor comprimento de onda). O deslocamento da segunda banda (λ_2) para direita está associado ao tamanho da nanopartícula, quanto mais deslocado para direita maior será a taxa de proporção do AuNRs, esses efeitos apresentados coalescem influenciando no deslocamento da banda (HUANG *et al.*, 2006).

A partir da Tabela 5, compreendemos que a ordem crescente do segundo comprimento de onda observada através do Uv-vis, ocorre da seguinte forma: HPA16Br > CTABr > HEA16Br. Com isso, é sugerido que os bastões sintetizados com HPA16Br são maiores que os sintetizados com CTABr e HEA16Br, esse resultado pode ser confirmado devido as pequenas diferenças na razão comprimento/largura (C/L) dos AuNRs produzidos em cada sistema; e a ligeira diferença na natureza da estrutura química molecular dos

agentes de cobertura, podendo ser observadas através do MET apresentados na Figura 20 B-D.

Desta maneira, o estudo de síntese de nanobastões de ouro com os diferentes surfactantes (CTABr, HEA16Br e HPA16Br), preparados através da metodologia mediada por semente, demonstram que esta é altamente eficiente para produção das nanopartículas com alta homogeneidade, morfologia controlada (nanobastões) e seletividade.

5.3 Teste de conversão do *p*-nitrofenol

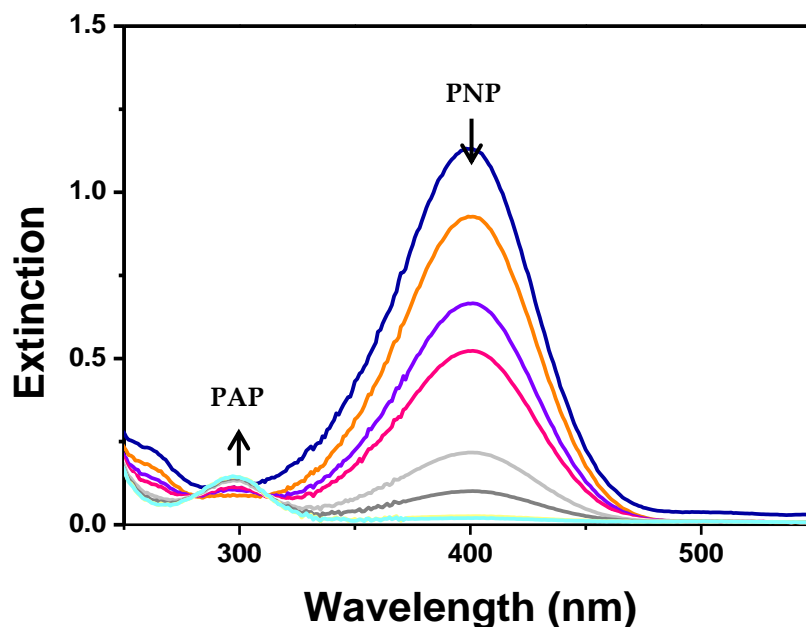
Uma sequência de reações foi realizada para comparar a atividade catalítica de nanobastões de ouro (AuNRs) sintetizados com três diferentes agentes de crescimento baseados em sais de brometo de amônio, CTABr, HEA16Br e HPA16Br. Parâmetros físico-químicos, como constante de velocidade aparente (k_{app}) e energia de ativação aparente (E_a) das reações, foram obtidos para todos os sistemas.

A redução catalítica de *p*-nitrofenol (PN) a *p*-aminofenol (PAP) com o NaBH_4 como fonte de hidrogênio, foi escolhido como uma reação modelo para avaliar as atividades catalíticas dos sistemas AuNRs@CTABr, AuNRs@HEA16Br, e AuNRs@HPA16Br. Espectros de extinção UV-vis foram registrados ao longo do tempo para acompanhar a reação química (Figura 21). Em todos os casos, a banda máxima de extinção a 400 nm está relacionada à presença do sal de sódio do PNP, formado em condições alcalinas, logo após a adição de NaBH_4 , no meio. Neste momento, a cor da mistura muda imediatamente de amarelo claro para amarelo escuro. A redução química começa efetivamente com a adição do catalisador (AuNRs) no meio, o que é notado pela diminuição da banda da forma iônica de PNP (400 nm) e o surgimento de uma nova banda a 300 nm devido a formação do produto da reação, ou seja, a forma iônica da PAP. Esta reação também é facilmente confirmada pela mudança da cor da solução, de amarelo brilhante para incolor.

Para a reação catalítica, é importante salientar que em nosso estudo, assumimos que o mesmo número de partículas de AuNRs foram adicionados às misturas de reação, uma vez que para cada solução coloidal o mesmo número de partículas de sementes (que crescem e formam AuNRs) foi

adicionado. Este controle garantido que o número de partículas formadas nas três soluções é praticamente o mesmo. Antes das reações catalíticas, todos os AuNPs foram isolados da solução coloidal mãe para eliminar o excesso de agente de cobertura e todos os traços de espécies de ouro solúvel, que pode interferir no processo catalítico (ORENDORFF e MURPHY, 2006).

Figura 22. Séries típicas de espectros de extinção UV-vis obtidas durante a redução química catalítica do *p*-nitrofenol

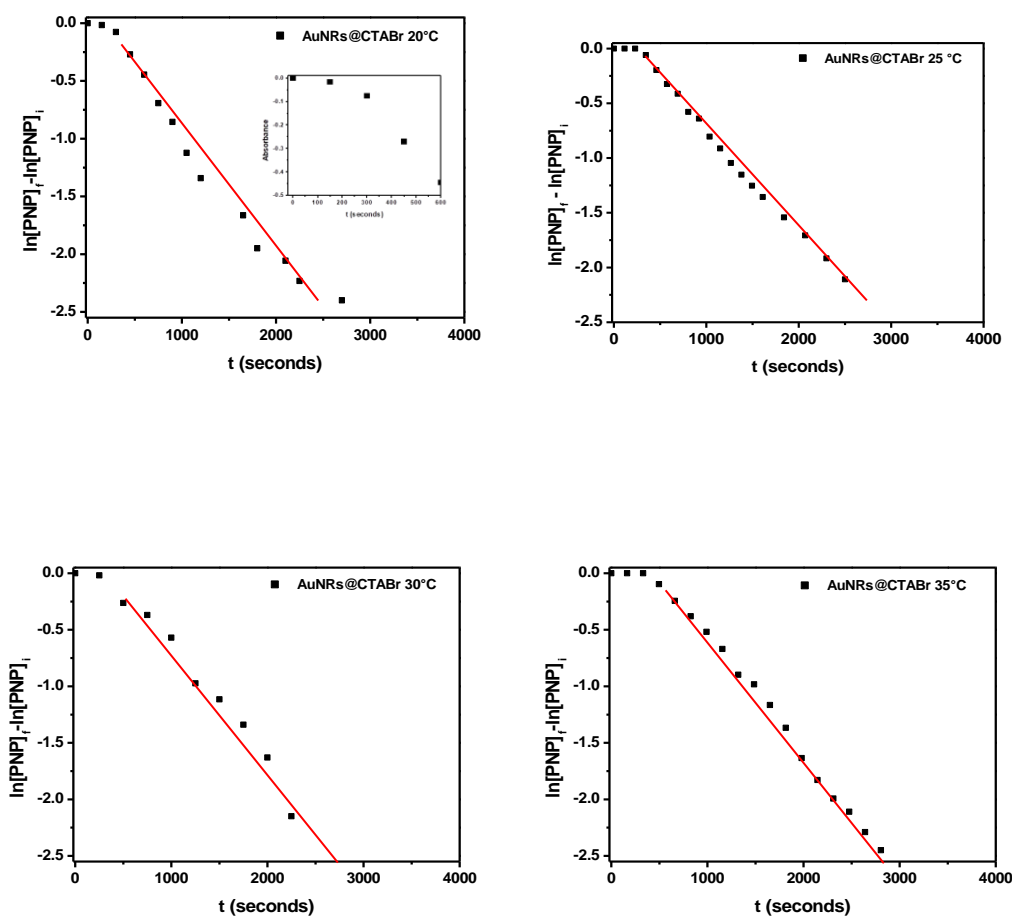


Afim de obter os parâmetros cinéticos relacionados à redução química de PNP para os três sistemas catalíticos, realizamos uma sequência de reações em diferentes temperaturas, veja Apêndice B. A avaliação destes dados pode ajudar a estimar se existe uma relação entre a natureza do agente de cobertura, usados para sintetizar os AuNRs e as atividades catalíticas dos sistemas para a redução química de PNP a PAP.

A partir dos dados, pode-se traçar o gráfico $\ln [PNP] - \ln [PNP]_0$ versus tempo de reação para todas as temperaturas de reação para cada sistema catalítico (ver Gráfico 2, 3 e 4). Como estamos sob um regime de reação de pseudo-primeira ordem para todas as reações, devido a concentração de borohidreto de sódio empregado ter sido maior que a quantidade estequiométrica necessária para reduzir PNP, era razoável supor que a concentração de BH_4 permaneceu constante durante a reação; a linearidade

deve ser observada para cada conjunto de condições de reação. A partir da inclinação, calculamos a constante de velocidade aparente (k_{app}) de cada reação (ATINKS e PAULA, 2006), que estão resumidas na Tabela 7.

Gráfico 2. Gráficos $\ln [PNP]_t - \ln [PNP]_0$ versus tempo de reação para a conversão de PNP sob diferentes temperaturas de reação. O sistema catalítico é AuNRs@CTABr.



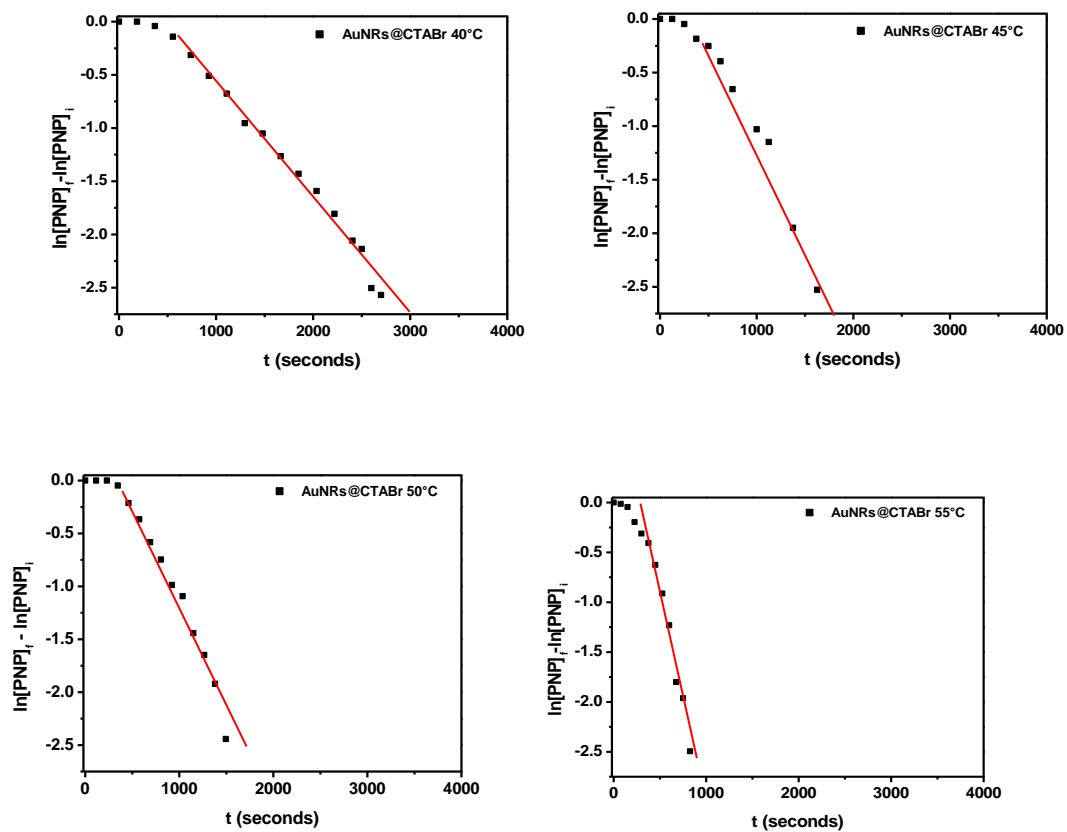
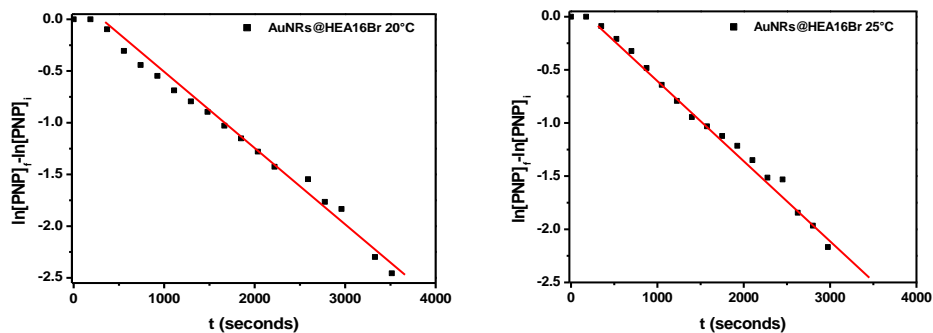


Gráfico 3. Gráficos $\ln[\text{PNP}]_t - \ln[\text{PNP}]_0$ versus tempo de reação para a conversão de PNP sob diferentes temperaturas de reação. O sistema catalítico é AuNRs@HEA16Br.



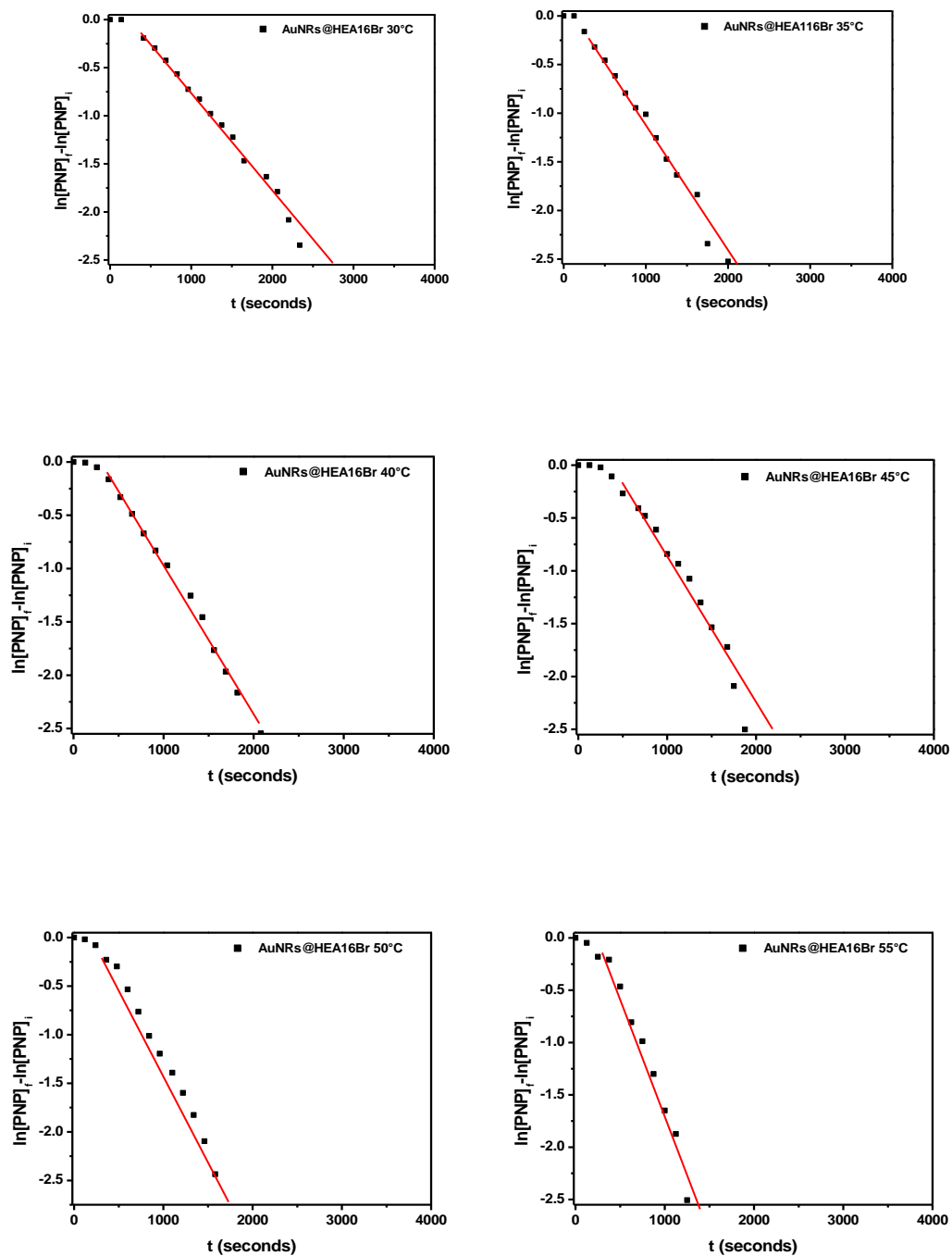


Gráfico 4. Gráficos $\ln [PNP]_t - \ln [PNP]_0$ versus tempo de reação para a conversão de PNP sob diferentes temperaturas de reação. O sistema catalítico é AuNRs@HPA16Br.

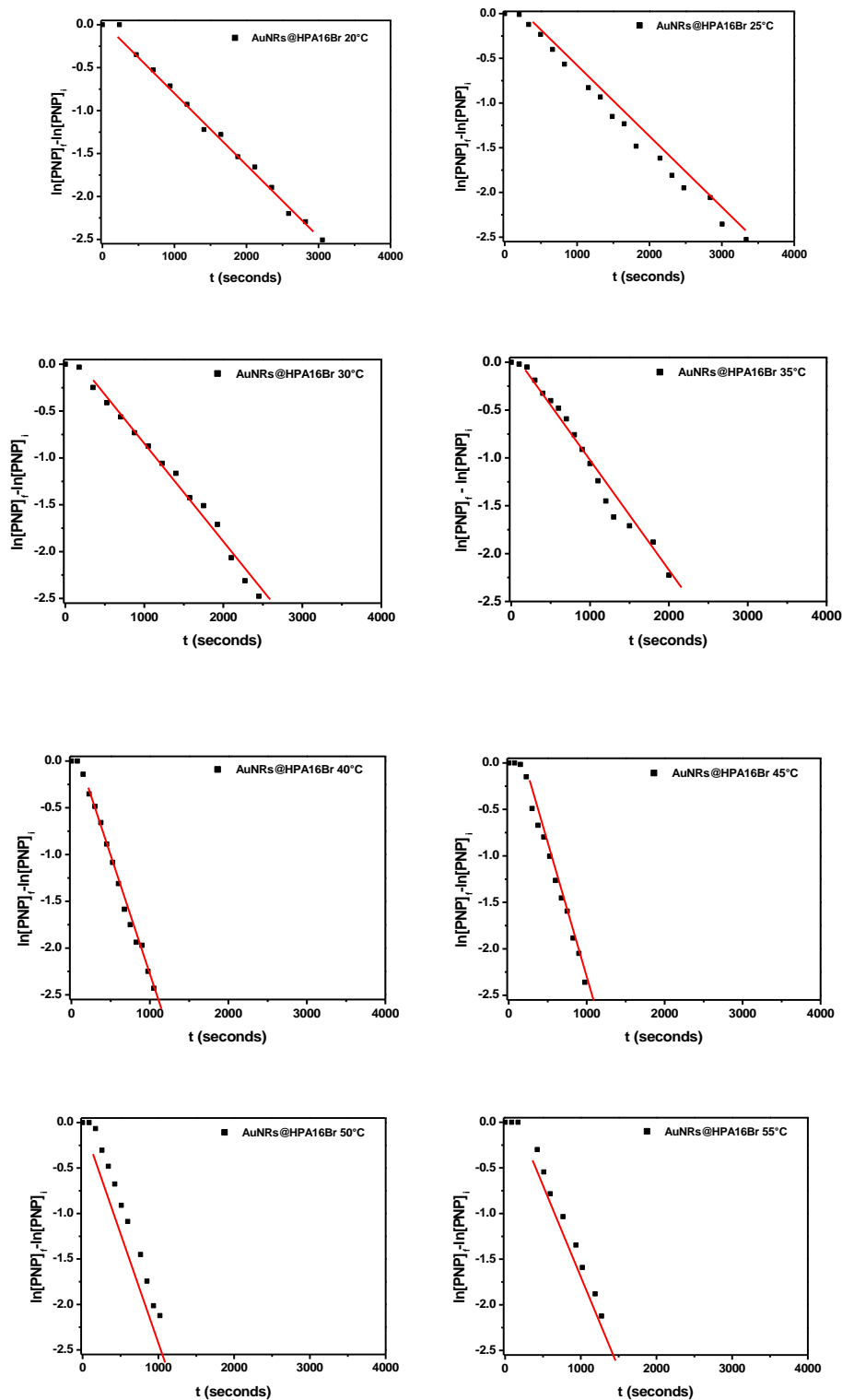


Tabela 6. Constante aparente (K_{app}) para as reações realizadas em diferentes temperaturas para os sistemas catalíticos AuNRs@CTABr, AuNRs@HEA16Br e AuNRs@HPA16Br como nanocatalisadores, com centrifugação.

Temperatura (°C)	k_{app} AuNRs@CTABr (s ⁻¹)	k_{app} AuNRs@HEA16Br (s ⁻¹)	k_{app} AuNRs@HPA16Br (s ⁻¹)
20	0.118	0.109	0.055
25	0.204	0.180	0.125
30	0.387	0.271	0.184
35	0.445	0.331	0.235
40	0.473	0.378	0.345
45	0.625	0.496	0.384
50	0.753	0.649	0.401
55	1.372	1.043	0.600

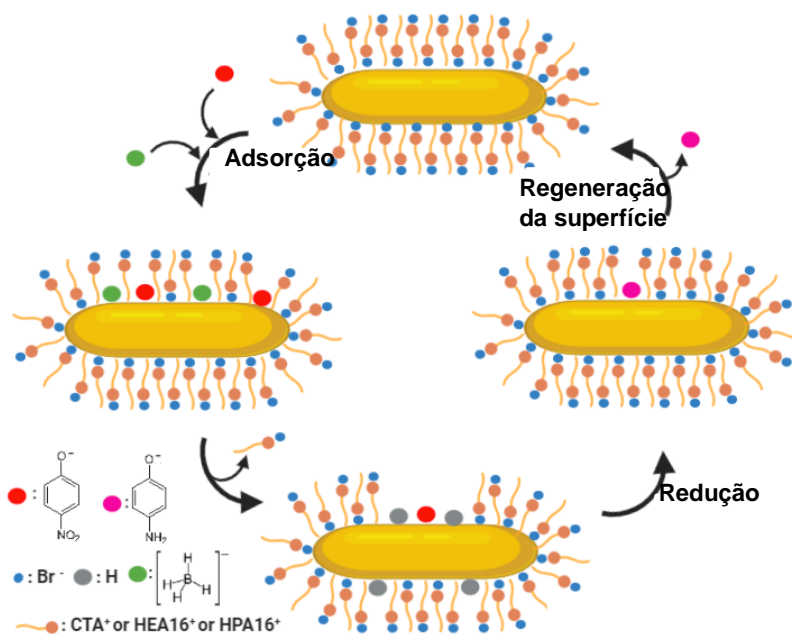
* Tabela completa no apêndice D

A partir dos dados da Tabela 1, pode-se observar que a constante de velocidade aparente para a reação catalisada pelo sistema AuNR@HPA16Br tem o menor valor para todas as temperaturas de reação testadas e os valores mais altos foram obtidos quando o sistema catalítico AuNR@CTABr foi usado. Para esses sistemas, o substrato deve passar através da barreira formada pelos agentes de cobertura (CTABr, HEA16Br ou HPA16Br) que envolve os AuNRs, e sugerimos que o acesso dos substratos ao ouro superfície é diferente para cada sistema, veja o mecanismo na Figura 23.

Para que a reação ocorra, o substrato deve passar pela barreira do surfactante (CTABr ou HEA16Br ou HPA16Br), definido como tempo de indução, pois a reação de redução de PNP ocorre na superfície das nanopartículas (Figura 23 e Tabela 8). Os tempos de indução na reação PNP são dignos de discussão, uma vez que essa característica é notoriamente observada com temperaturas amenas, em temperaturas mais altas esse efeito é minimizado. Três fatos podem explicar esse efeito: (i) a adsorção de reagentes (PNP e NaBH₄) na superfície dos nanobastões, (ii) o oxigênio dissolvido na solução compete com o PNP pelo NaBH₄ e (iii) a lenta reestruturação dos átomos de ouro na superfície dos nanobastões para continuar a redução catalítica. De acordo com os sistemas apresentados, nota-se que os efeitos sugeridos no tempo de indução são identificados para os três catalisadores utilizados, portanto a diferença observada entre eles é o agente alvo (CTABr, HEA16Br e HPA16Br),

ou seja, o efeito do surfactante (WUNDER *et al.*, 2010; KURODA *et al.*, 2009; MEI *et al.*, 2007; YAMAMOTO *et al.*, 2012).

Figura 23. Ilustração do mecanismo de reação para redução química do PNP, em presença de NaBH_4 e catalisado por AuNRs



Fonte: Autora, 2020.

Tabela 7. Tempo de indução para as reações de redução química do PNP, em presença de NaBH_4 e catalisada por AuNRs, com diferentes temperaturas

Temperatura (°C)	AuNRs@CTABr (segundos)	AuNRs@HEA16Br (segundos)	AuNRs@HPA16Br (segundos)
20	400	470	500
25	330	340	400
30	250	280	330
35	200	200	280
40	180	190	200
45	150	165	170
50	115	120	150
55	75	85	100

Ainda na Figura 22, observa-se que no aumento da cadeia hidroxilada (HEA16Br e HPA16Br, respectivamente etil e propil), ocorrem interações intermoleculares mais fortes entre as estruturas micelares, levando a um aumento no empacotamento das micelas responsáveis pela proteção mais eficiente das facetas. Esse efeito de empacotamento dificulta a adsorção de íons PNP e BH_4^- (derivados de NaBH_4) na superfície metálica do nanobastão de ouro, resultando em um tempo de indução mais longo para o HPA16Br. Os resultados apresentados podem ser comparados com outras nanopartículas de ouro encontrados na literatura, que foram reunidos na Tabela 9.

Tabela 8. Aplicação de nanopartículas anisotrópicas metálicas aplicadas em reação de redução do *p*-nitrofenol em presença de NaBH_4

Nanopartícula	Temperatura (°C)	Kapp (s ⁻¹)	Referência
Nanoclusters de ouro	25	15,3 x 10 ⁻³	Sharma et al., J Nanopart Res, 2015.
Nanoestrela de ouro	24	72,7 x 10 ⁻³	Ma et al., Catalysts 2017.
Nanochocalhos de ouro	25	30,8 x 10 ⁻³	Singh et al., J. Phys. Chem. C 2017.
Nanogaiolas de ouro	24	47,2 x 10 ⁻³	Zeng et al. Nano Lett. 2010, 10, 30–35.
Nanopolígonos de ouro	25	11 x 10 ⁻³	Rashid and Mandal, Adv. Funct. Mater. 2008.
Nanocaixas de ouro	24	18 x 10 ⁻³	Zeng et al. . Nano Lett. 2010, 10, 30–35.
Nanocristais pentagonais de ouro	25	2,3 x 10 ⁻³	He et al., Nature communications, 2014.
AuNRs@CTABr	25	204 x10 ⁻³	Este trabalho
AuNRs@HEA16Br	25	180 x10 ⁻³	Este trabalho
AuNRs@HPA16Br	25	125 x10 ⁻³	Este trabalho

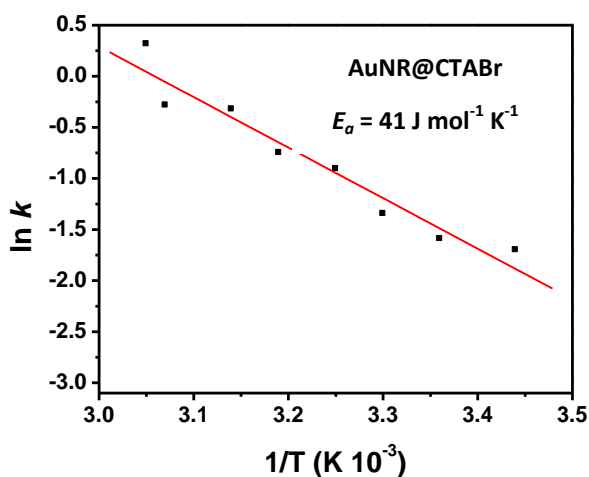
Fazendo um comparativo dos trabalhos reportados na literatura, usando nanopartículas anisotrópicas de ouro é visto que, a uma temperatura de 25 °C (usados na maioria dos artigos), os catalisadores sintetizados e avaliados

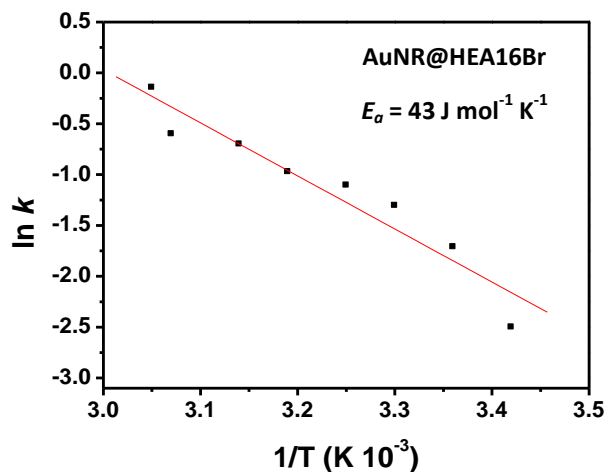
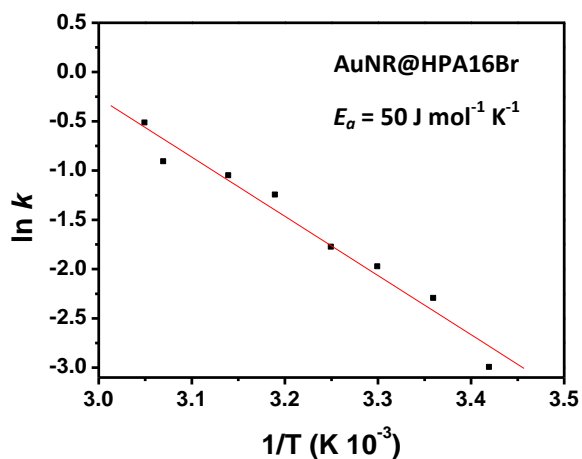
nesse trabalho têm resultados mais expressivos, sendo catalisadores promissores na redução química do p-nitrofenol.

Desta forma, os valores de k_{app} foram correlacionados com o aumento da temperatura, com o propósito de calcular a energia de ativação aparente. Assim, a partir da equação de Arrhenius (ATINKS e PAULA, 2006), pode-se atingir a E_a para a reação de redução química do PNP para cada sistema catalítico. De acordo com os gráficos plotados, veja Gráfico 5, obtivemos os seguintes valores para E_a aparente: 41,1; 43,4 e 50 $J mol^{-1} K^{-1}$ para os sistemas catalíticos baseados em AuNRs@CTABr, AuNRs@HEA16Br e AuNRs@HPA16Br, respectivamente.

Gráfico 5. Os respectivos gráficos de lei de Arrhenius de k_{app} versus $1/T$ para calcular o E_a a partir do declive linear para a reação de redução de PNP catalisada por A) AuNRs@CTABr; B) AuNRs@HEA16Br; e C) AuNRs@HPA16Br

A) AuNRs@CTABr



B) AuNRs@HEA16Br**C) AuNRs@HPA16Br**

Os Gráficos 5 e as constantes aparente de velocidade da Tabela 7, evidenciam uma correlação entre o desempenho do catalisador e o direcionador de crescimento específico. Conforme atingem taxas de proporção maiores no AuNRs, utilizando diferentes surfactantes, observa-se uma diminuição no tempo para extinção da absorção do PNP e, portanto, uma menor atividade desses catalisadores.

Aumentando a cadeia hidroxilada do surfactante, ocorrem interações intermoleculares mais fortes entre as estruturas micelares levando ao aumento do empacotamento das micelas, responsável pela proteção mais eficiente das facetas. Acredita-se que este efeito de empacotamento, do mesmo modo, dificulta a adsorção do substrato e do íon BH_4^- (derivado do NaBH_4) na superfície metálica do nanobastão de ouro, resultando assim em uma menor atividade catalítica.

Desta forma, observa-se que os E_a das reações catalisadas pelos AuNRs@HEA16Br, são menores que os catalisados pelos AuNRs@HPA16Br. Essa tendência já era esperada, uma vez que os sais de amônio HEA16Br e HPA16Br influenciam na formação dinâmica das nanopartículas de ouro, que assumem diferentes tamanhos e quando destinadas à catálise adquirem diferentes atividades catalíticas, refletindo sobre a E_a .

Esses resultados estão em conformidade com trabalhos que observam a influência do tamanho da cadeia de agentes estabilizantes de nanopartículas de ouro, portando grupos tióis em sua estrutura, na atividade catalítica, no qual melhores estabilizantes produzem catalisadores mais lentos (CIGANDA *et al.*, 2014).

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O objetivo deste trabalho foi o de avaliar o efeito de surfactantes à base de sais de amônio hidroxilados e não hidroxilados no processo de síntese de nanobastões de ouro e investigar a ação catalítica destas nanopartículas na reação de redução do *p*-nitrofenol em presença de tetra-hidroborato de sódio. Antese de mais nada, verificamos que foi possível sintetizar os surfactantes necessários (HEA16Br e HPA16Br) com bons rendimentos, acima de 90%. Todos os surfactantes utilizados (CTABr, HEA16Br e HPA16Br) foram capazes de gerar e estabilizar AuNRs, com praticamente as mesmas dimensões (aproximadamente 30×10 nm – C/L = 3,0), empregando o método mediado por semente. Estas características morfológicas foram confirmadas através dos espectros de Uv-vis e das imagens de MET.

Para a adequada avaliação catalítica destes sistemas nanoestruturados, buscou-se encontrar a adequada correlação de concentração entre o agente redutor (NaBH_4), do *p*-nitrofenol e de catalisador, tanto com base nos levantamentos bibliográficos, quanto por testes de conversão para todos os sistemas estudados. Em todos os testes, observou-se a redução química do *p*-nitrofenol através de análises de espectroscopia de absorção na região do Uv-vis. Nestes estudos, verifica-se o desaparecimento da banda de absorção relativa ao íon *p*-nitrofenolato (forma básica, atingida com a adição do NaBH_4) em 400 nm e o aparecimento da banda do *p*-aminofenol em 300 nm (produto da conversão).

A partir dos estudos cinéticos desta reação, foram obtidos os valores das constantes de velocidade aparente (k_{app}) para cada reação e observamos que com o aumento da temperatura, as constantes de velocidade aumentaram. Entretanto, quando comparamos as constantes de velocidade, em uma mesma temperatura, para os três catalisadores, observamos que as reações catalisadas por AuNRs@CTABr possuem constante de velocidade mais elevadas, seguidas de AuNRs@HEA16Br e AuNRs@HPA16Br. O mesmo comportamento foi observado quando calculamos as energias de ativação aparente para cada sistema, sendo AuNRs@CTABr > AuNRs@HEA16Br > AuNRs@HPA16Br, com valores de E_a aparente de 41, 43 e 50 J mol⁻¹ K⁻¹, respectivamente.

Com estes resultados, verificamos então que, mesmo que as quantidades de ouro e de número de partículas serem praticamente as mesmas para os três sistemas catalíticos avaliados, as propriedades catalíticas são diferentes. Estes resultados reforçam o fato de que a natureza do agente de cobertura, ou seja os surfactantes, deve ser considerada na avaliação das propriedades catalíticas do sistema a ser empregado na redução química do p-nitrofenol. Vale destacar também o fato de observarmos diferentes tempo de indução para o início efetivo de detecção da reação, por espectroscopia de absorção na região do Uv-vis, para cada sistema catalítico, mostrando que, a depender do surfactante empregado, diferentes arranjos destes agentes de recobrimento devem estar ocorrendo, facilitando ou não o acesso dos reagentes à superfície do nanocatalisador.

REFERÊNCIAS

- ABDELGAWAD, A. M.; EL-NAGGAR, M. E.; EISA, W. H.; ROJAS, O. J. Clean and high-throughput production of silver nanoparticles mediated by soy protein via solid state synthesis. **Journal of Cleaner Production**, v. 144, p. 501, 2017.
- ADITYA, T.; PAL, A.; e PAL, T. Nitroarene reduction: a trusted model reaction to test nanoparticle catalysts. **Chemical Communications**, v. 51, p. 9410–9431, 2015.
- ADRIAN, Y. F.; SCHNEIDEWIND, U.; BRADFORD, S. A.; SIMUNEK, J.; FERNANDEZ-STEEGER, T. M.; AZZAM, R. Transport and retention of surfactant- and polymer-stabilized engineered silver nanoparticles in silicate-dominated aquifer Material. **Environmental Pollution**, v. 236, p. 195-207, 2018.
- ALDEWACHI, H.; CHALATI, T.; WOODROOFE, M. N.; BRICKLEBANK, N.; SHARRACK, B.; GARDINER, P. Gold nanoparticle-based colorimetric biosensors. **Nanoscale**, v. 10, p. 18, 2018.
- ALTAVILA, C.; CILIBERTO, E. **Inorganic Nanoparticles: Synthesis, Applications and Perspectives**. 1 ed., USA: CRC Press, 2011.
- AMARANTE, G. W.; COELHO, F. Reações de organocatálise com aminas quirais. Aspectos mecanísticos e aplicações em síntese orgânica. **Quim. Nova**, v. 32, p. 469-481, 2009.
- AMENDOLA, V.; PILOT, R.; FRASCONI, M.; MARAGÒ, O. M.; LATI, M. A. Surface plasmon resonance in gold nanoparticles: a review. **J. Phys.: Condens. Matter**, v. 29, 2017.
- AN, K.; SOMORJAI, G. A. Size and Shape Control of Metal Nanoparticles for Reaction Selectivity in Catalysis. **Chem Cat Chem**, v. 4, p. 1512–1524, 2012.
- ATKINS, P.; PAULA, J.; **Physical Chemistry**, Eighth Edition, Oxford University Press, 2006.
- BARBARO, P.; DAL SANTO, V.; LIGUORI, F. Emerging strategies in sustainable fine-chemical synthesis: asymmetric catalysis by metal nanoparticles. **Dalton Transactions**, v. 39, p. 8391- 8402, 2010.
- BELLONI, J.; MARIGNIER, J. J.-L.; MOSTAFAVIM, M. Mechanisms of metal nanoparticles nucleation and growth studied by radiolysis. **Radiation Physics and Chemistry**, 2018.
- BILÉ, E.G.; SASSINE, R.; DENICOURT-NOWICKI, A.; LAUNAY, F.; ROUCOUX, A. New ammonium surfactant-stabilized rhodium(0) colloidal suspensions: Influence of novel counter-anions on physico-chemical and catalytic properties. **Dalton Trans.** v. 40, p. 6524–6531, 2011.

BLASER, H.-U.; MALAN, C.; PUGIN, B.; SPINDIER, F.; STEINER, H.; STUDER, M. Selective Hydrogenation for Fine Chemicals: Recent Trends and New Developments. **Adv. Synth. Catal.**, v. 345, 2003.

BURDA, C.; CHEN, X.; NARAYANAN, R.; EL-SAYED, M.A. Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes. **Chem. Rev.**, v. 105, p. 1025–1102, 2005.

BURROWS, N. D.; VARTANIAN, A. M.; ABADEER, N. S.; GRZINCIC, E. M.; JACOB, L. M.; LIN, W.; LI, J.; DENNISON, J. M.; HINMAN, J. G.; MURPHY, C. J. Anisotropic Nanoparticles and Anisotropic Surface Chemistry. **J. Phys. Chem. Lett.**, v. 7, p. 632–641, 2016.

CAMARGO, P. H. C.; RODRIGUES, T. S.; SILVA, A. G. M. da; WANG, J. **Controlled Synthesis: Nucleation and Growth in Solution**. Springer International Publishing Switzerland, 2015.

CAO, G.; WANG, Y. Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties and Application. **USA: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.**, v. 2, 2011.

CAO, J.; SUN, T.; GRATAN, K. T.V. Gold nanorod-based localized surface plasmon resonance biosensors: A review. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 195, p. 332–351, 2014.

CHANG, H.-H.; MURPHY, C. J. Mini Gold Nanorods with Tunable Plasmonic Peaks beyond 1000 nm. **Chem. Mater.**, v. 30, p. 1427–1435, 2018.

CHEN, Z.; CHANG, J. W.; BALASANTHIRAN, C.; MILNER, S. T.; RIOUX, R. M. Anisotropic Growth of Silver Nanoparticles Is Kinetically Controlled by Polyvinylpyrrolidone Binding. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 141, p. 4328–4337, 2019.

CHEN, W.; LIN, T.; DAI, Y.; AN, Y.; YU, F.; ZHONG, L.; LI, S.; SUN Y. Recent advances in the investigation of nanoeffects of Fischer-Tropsch catalysts. **Catal. Today**, v. 311, p. 8-22, 2018.

CHEN, X.; ZHOU, X.-Y.; WU, H.; LEI, Y.-Z.; LI, J.-H. Highly efficient reduction of nitro compounds: Recyclable Pd/C-catalyzed transfer hydrogenation with ammonium formate or hydrazine hydrate as hydrogen source. **Synthetic Communications**, v. 48, p. 2475–2484, 2018.

CIGANDA, R.; LI, N.; DERAEDT, C.; GATARD, S.; ZHAO, P.; SALMON, L.; HERNANDEZ, R.; RUIZA, J.; ASTRUC, D. Gold nanoparticles as electron reservoir redox catalysts for 4-nitrophenol reduction: a strong stereoelectronic ligand influence. **Chem. Commun.**, v. 50, p. 10126, 2014.

CONELHEIRO, L. T. P.; ARQUIMEDES, L. Desenvolvimento de um sistema gerador de hidrogênio gasoso para utilização como combustíveis alternativo em veículos automotores. In: **VI MOSTRA INTERNA DE TRABALHOS DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA**, 2012, Maringá.

CORMA, A.; SERNA P. Chemoselective Hydrogenation of Nitro Compounds with Supported Gold Catalysts. **Science**, v. 313, 2006

CUSHING, B. L.; KOLESNICHENKO, V. L.; O'CONNOR, C. J. Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles. **Chem. Rev.**, v. 104, p. 3893, 2004.

DA SILVA, José Adriano. **Estudo do mecanismo de crescimento de nanobastões de ouro em sistemas coloidais através de cálculos de dinâmica molecular**. Maceió-AL. Universidade Federal de Alagoas, 2016.

DANOV, K. D.; KRALCHEVSKY, P. A.; STOYANOV, S. D.; COOK, J. L.; STOTT, I. P.; PELAN, E. G. Growth of wormlike micelles in nonionic surfactant solutions: Quantitative theory vs. Experimente. **Advances in Colloid and Interface Science**, 256, 1–22, 2018.

DIAS, F. R. F.; FERREIRA, V. F.; CUNHA, A. C. Uma Visão Geral dos Diferentes Tipos de Catálise em Síntese Orgânica. **Rev. Virtual Quim.**, v. 4, p. 840-871, 2012.

DIAS, L. G. **Aplicação de modelos simples em fenômenos envolvendo monocamadas e micelas**. São Paulo-SP. Universidade de São Paulo, 1999.

EL-SAYED, M. A. Some interesting properties of materials confined in time and nanometer space of different shapes. **Accounts of Chemical Research**, v. 34, n. 4, p. 257-264, 2001.

FATIMA, R. et al. Photocatalytic degradation performance of various types of modified TiO₂ against nitrophenols in aqueous systems. **Journal Of Cleaner Production**, v. 231, p.899-912, set. 2019.

FELDHEIM; FOSSE JR. **Metal Nanoparticles: synthesis, characterization and application**. Marcel Dekker, New Yourk, 2002.

FORMENTI, D.; FERRETTI, F.; SCHARNAGL, F. K.; BELLER, M. Reduction of Nitro Compounds Using 3d-Non-Noble Metal Catalysts. **Chem. Rev.**, v. 119, p. 2611–2680, 2019.

FLORENCE, A. T.; ATTWOOD, D. **Princípios físico-químicos em farmácia**. Editora da Universidade de São Paulo. São Paulo-SP, 2003.

GALGANO, P. D. **Líquidos iônicos Tensoativos: correlação entre estrutura molecular e propriedades micelares de cloretos de 1,3-dialquilimidazólio**. São Paulo-SP. Universidade de São Paulo, 2012.

GHOSH, S. K.; MANDAL, M.; KUNDU, S.; NATH, S.; PAL, T. Bimetallic Pt–Ni nanoparticles can catalyze reduction of aromatic nitro compounds by sodium borohydride in aqueous solution. **Applied Catalysis A: General**, v. 268, p. 61–66, 2004.

GOUDARZI, M.; MOUSAVI-KAMAANI, M.; SALAVATI-NASSARI, M. Zinc oxide nanoparticles: solvent-free synthesis, characterization and application as heterogeneous nanocatalyst for photodegradation of dye from aqueous phase. **J Mater Sci: Mater Electron**, v. 28, p. 8423–8428, 2017.

GUL, S.; REHAN, Z. A.; KHAN, S. A.; AKHTAR, K.; KHAN, M. A.; KHAN, M. I.; RASHID, M. I.; ASIRI, A. M.; KHAN, S. B. Antibacterial PES-CA-Ag₂O nanocomposite supported Cu nanoparticles membrane toward ultrafiltration, BSA rejection and reduction of nitrophenol. **Journal of Molecular Liquids**, v. 230, p. 616–624, 2017.

HE, R.; WANG, Y.-C.; WANG, X.; WANG, Z.; LIU, G.; ZHOU, W.; WEN, L.; LI, Q.; WANG, X.; CHEN, C. ZENG, J.; HOU, J. G. Facile synthesis of pentacle gold–copper alloy nanocrystals and their plasmonic and catalytic properties. **Nature Communications**, 5, 4327, 2014.

HUANG, X.; EL-SAYED, I. H.; QIAN, W.; EL-SAYED, M. A. Cancer Cell Imaging and Photothermal Therapy in the Near-Infrared Region by Using Gold Nanorods. **J. AM. CHEM. SOC.**, 128, 2115-2120, 2006.

HUTCHINGS, G. J.; BRUST, M.; SCHMIDBAUR, H. **Gold—an introductory perspective**. Chemical Society Reviews, v. 37, n. 9, p. 1759, 15 Ago 2008.

JAVAID, R.; KAWASAKI, S.-I.; SUZUKI, A.; SUZUKI, T. M. Simple and rapid hydrogenation of p-nitrophenol with aqueous formic acid in catalytic flow reactors. **Beilstein J. Org. Chem.**, v. 9, p. 1156–1163, 2013.

JEEVANANDAM, J.; BARHOUM, A.; CHAN, Y. S.; DUFRESNE, A.; DANQUAH, M. K. Review on nanoparticles and nanostructured materials: history, sources, toxicity and regulations. **Beilstein J. Nanotechnol.**, v. 9, p. 1050–1074, 2018.

JENDRZEJ, S.; GOKCE, B.; BARCIKOWSKI, S. Colloidal Stability of Metal Nanoparticles in Engine Oil under Thermal and Mechanical Load. **Chem. Eng. Technol.**, v. 40, p. 1569–1576, 2017.

JIN, M.; LIU, H.; ZHANG, H.; XIE, Z.; LIU, J.; XIA, Y. Synthesis of Pd Nanocrystals Enclosed by {100} Facets and with Sizes. **Nano Res.**, v. 4, p. 83–91, 2011.

KALIDINDI, S. B.; JAGIRDAR, B. R. Nanocatalysis and Prospects of Green Chemistry. **Chemsuschem**, v. 5, p. 65-75, 2012.

KHAN, I.; SAEED, K.; KHAN, I. Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. **Arabian Journal of Chemistry**, p. 1-24, 2017.

KUMAR, H.; VENKATESH, N.; BHOWMIK, H.; KUILA, A. Mettalic Nanoparticle: A Review. **Biomed J Sci & Tech Res**, v. 4, p. 3765-3775, 2018.

KURODA, K.; ISHIDA, T.; HARUTA, M. Reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol over Au nanoparticles deposited on PMMA. **J. Mol. Catal. A: Chem.**, 298, 7, 2009.

KURTANA, U.; AMIR, M.; YILDIZ, A.; BAYKAL, A. Synthesis of magnetically recyclable MnFe₂O₄@SiO₂@Ag nanocatalyst: Its high catalytic performances for azo dyes and nitro compounds reduction. **Applied Surface Science**, v.376, p. 16–25, 2016.

LAMEI, K.; ESHGHI, H.; BAKAVOLI, M.; ROSTAMNIA, S. Magnetically Recoverable Gold Nanorods as a Novel Catalyst for the Facile Reduction of Nitroarenes Under Aqueous Conditions. **Catalysis Letters**, v. 147, p. 491–501, 2017.

LEE, G.; SHO, Y.-S.; PARK, S.; YI, G.-R. Synthesis and assembly of anisotropic nanoparticles. **Korean J. Chem. Eng.**, v. 28, p. 1641-1650, 2011.

LI, N.; ZHAO, P.; ASTRUC, D. Anisotropic Gold Nanoparticles: Synthesis, Properties, Applications, and Toxicity. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 53, p. 1756–1789, 2014.

LI, Y.; GENG, X.; LENG, W.; VIKESLAND, P. J.; GROVE, T. Z. Gold nanosphere and gold nanostar immobilized onto thiolated eggshell membranes as highly robust and recyclable catalysts. **New J. Chem.**, 41, 9406, 2017.

LOHSE, S. E.; MURPHY, C. J. **The quest for shape control: A history of gold nanorods synthesis.** Chemistry of Materials, v. 25, n. 8, p. 1250-1261, 2013.

LUA, S.; YUA, J.; CHENGA, Y.; WANG, Q.; BARRAS, A.; XUA, W.; SZUNERITS, S.; CORNUC, D.; BOUKHERROUB, R. Preparation of silver nanoparticles/polydopamine functionalized polyacrylonitrile fiber paper and its catalytic activity for the reduction 4-nitrophenol. **Applied Surface Science**, v. 411, p. 163–169, 2017.

MA, T. YANG, W.; LIU, S.; SHANG, H.; LIANG, F. A Comparison Reduction of 4-Nitrophenol by Gold Nanospheres and Gold Nanostars. **Catalysts**, 7, 38, 2017.

MACLAUGHLIN, M. A.; BARNES, D. M. A practical and selective reduction of nitroarenes using elemental sulfur and mild base. **Tetrahedron Lett.**, 47, 9095–9097, 2006.

MAIER, S. A. **Plasmônics: Fundamentals and applications**. 2 ed. USA: Springer Science, 2007.

MARTINSSON, E.; SHAHJAMALI, M. M.; LARGE, N.; ZARAEI, N.; ZHOU, Y.; SCHATZ, G. C.; MIRKIN, C. A.; AILI, D. Influence of Surfactant Bilayers on the Refractive Index Sensitivity and Catalytic Properties of Anisotropic Gold Nanoparticles. **Small**, v. 12, p. 330–342, 2016.

MATA, J.; VARADE, D.; BAHADUR, P. Aggregation behavior of quaternary salt based cationic surfactants. **Thermodynamica Acta**. 428, 147-155, 2005.

MEI, Y.; LU, Y.; POLZER, F.; BALLAUFF, M. Catalytic Activity of Palladium Nanoparticles Encapsulated in Spherical Polyelectrolyte Brushes and Core–Shell Microgels. **Chem. Mater.**, 19, 1062, 2007.

MITTAL, A. K.; CHISTI, Y.; BANERJEE, U. C. Synthesis of metallic nanoparticles using plant extracts. **Biotechnology Advances**, v. 31, p. 346–356, 2013.

MOHANRAJ, V. J.; CHEN, Y. Nanoparticles - A review. **Trop J Pharm Res**, v. 5, p. 561, 2006.

MUKHERJI, S.; BHARTI, S.; SHUKLA, G.; MUKHERJI, S. Synthesis and characterization of size- and shape-controlled silver nanoparticles. **Physical Sciences Reviews**, v. 0, 2018.

MURPHY, C. J.; CHANG, H-H. Mini gold nanorods with tunable plasmonic peaks beyond 1000 nm. **Chem. Mater.**, v. 30, p. 1427-1435, 2018.

MURPHY, C. J.; THOMPSON, L. B.; CHERNAK, D. J.; YANG, J. A.; SIVAPALAN, S. T.; BOULOS, S. P.; HUANG, J.; ALKILANY, A. M.; SISCO, P. N. Gold nanorod crystal growth: From seed-mediated synthesis to nanoscale sculpting. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 16, p. 128, 2011.

MURUGESAN, K.; SENTHAMARAI, T.; SOHALL, M.; ALSHAMMARI, A. S.; POHL, M.-M.; BELLER, M.; JAGADEESH, R. V. Cobalt-based nanoparticles prepared from MOF–carbon templates as efficient hydrogenation catalysts. **Chem. Sci.**, v. 9, p. 8553, 2018.

MYERS, D. **Surfactant science and thecnology**. Jonh Wiley & Sons, Inc. 3^a ed., Hoboken, New Jersey, 2006.

NAGARAJAN, R.; HATTON, T. A. Nanoparticles: Synthesis, stabilization, passivation and functionalization. **American Chemical Society**, 2008.

NARAYAN, R.; EL-SAYED, M. A. Effect of nanocatalysis in colloidal solution on the tetrahedral and cubic nanoparticle shape: Electron-transfer reaction catalyzed by platinum nanoparticles. **J. Phys. Chem. B**, v. 108, p. 5726–5733, 2004.

NASROLLAHZADEH, M.; SAJADI, S. M.; ROSTAMI-VARTOONI, A.; ALIZADEH, M.; BAGHERZADEH, M. Green synthesis of the Pd nanoparticles supported on reduced graphene oxide using barberry fruit extract and its application as a recyclable and heterogeneous catalyst for the reduction of nitroarenes. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 466; p. 360–368, 2016.

NIKOOBAKHT, B.; EL-SAYED, M. A. Preparation and Growth Mechanism of Gold Nanorods (NRs) Using Seed-Mediated Growth Method. **Chem. Mater.**, v. 15, p. 1957-1962, 2003.

NUNES, Á. M.; SILVA, K. R. M. da; CALADO, C. M. S.; SARAIVA, K. L. A.; FIGUEIREDO, R. C. B. Q.; LEITE, A. C. R.; MANEGHETTI, M. R. Evaluation of gold nanorods toxicity on isolated mitochondria. **Toxicology.**, v. 413, p. 24–32, 2019.

OLIVEIRA, F. M. de, NASCIMENTO, L. R. B. de A.; CALADO, C. M. S.; MENEGHETTI, M. R.; SILVA, M. G. A. da. Aqueous-Phase Catalytic Chemical Reduction of p-Nitrophenol Employing Soluble Gold Nanoparticles with Different Shapes. **Catalysts**, v. 6, p. 215, 2016.

OLIVEIRA, I. M.; BEZERRA, S. M.; SILVA, M. G. A.; MENEGHETTI, M. R. Automontagem de Nanopartículas Metálicas, um Importante Processo para o Desenvolvimento de Novos Materiais e Dispositivos Nanoestruturados. **Rev. Virtual Quim.**, 12, 99-119, 2020.

ORENDORFF, C. J.; MURPHY, C. J. Quantitation of Metal Content in the Silver-Assisted Growth of Gold Nanorods. **J. Phys. Chem. B**, v. 110, p. 3990-3994, 2006.

OSIBE, D. A.; CHIEJINA, N. V.; OGAWA, K.; AOYAGI, H. Stable antibacterial silver nanoparticles produced with seed-derived callus extract of *Catharanthus roseus*. **Artificial cells, nanomedicine and biotechnology**, v. 46, p 1266–1273, 2018.

PACHECO, Laís Henrique. **Desenvolvimento de um sistema contendo nanopartículas de ouro dispersas em material graxo e sua aplicação em espectroscopia raman intensificada por superfícies (SERS) para avaliação de moléculas orgânicas sulfuradas**. Maceió-AL. Universidade Federal de Alagoas, 2017.

- PANIGRAHI, S.; BASU, B.; PRAHARAJ, S.; PANDE, S.; JANA, S.; PAL, A.; GHOSH, S. K.; PAL, T. Synthesis and Size-Selective Catalysis by Supported Gold Nanoparticles: Study on Heterogeneous and Homogeneous Catalytic Process. **J. Phys. Chem. C**, v. 111, p. 4596-4605, 2007.
- PARAMASIVAM, G.; KAYAMBU, N.; RABEL, A. M.; SUNDRAMOOTHY, A. K.; SUNDARAMUTHY, A. Anisotropic noble metal nanoparticles: Synthesis, surface functionalization and applications in biosensing, bioimaging, drug delivery and theranostics. **Acta Biomaterialia**, v. 49, p. 45–65, 2017.
- PELTON, M.; AIZPURUA, A.; BRYANT, G. Metal-nanoparticle plasmonics. **Laser & Photon**, v. 2, p. 136-159, 2008.
- PEREIRA, F. C.; ZANONI, M. V. B.; MORETTO, L. M.; UGO, P. Características ópticas e morfológicas de nanoestruturas de Ouro. **Quim. Nova**, v. 30, p. 1550-1554, 2007.
- POLSHETTIWAR, V.; ASEFA, T. **Nanocatalysis Synthesis and Applications**. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2013.
- POLTE, J. Fundamental growth principles of colloidal metal nanoparticles - a new perspective. **CrystEngComm**, v. 17, p. 6809, 2015.
- QIN, L.; ZENG, G.; LAI, C.; HUANG, D.; ZHANG, C.; CHENG, M.; YI, H.; LIU, X.; ZHOU, C.; XIONG, W.; HUANG, F.; CAO, W. Synthetic strategies and application of gold-based nanocatalysts for nitroaromatics reduction. **Science of The Total Environment**, v. 652, p. 93–116, 2019.
- RASHID, H.; MANDAL, T. K. Templateless synthesis of polygonal gold nanoparticles with superior activity. **Adv. Funct. Mater.**, 18, 2261–2271, 2008.
- RAWAT, R S. Dense Plasma Focus - From Alternative Fusion Source to Versatile High Energy Density Plasma Source for Plasma Nanotechnology. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 591, p. 012021, 2015.
- ROSEN, M. J. **Surfactants and interfacial phenomena**. Wiley-interscience. 3^a ed. Hooboken, New Jersey, 2004.
- ROUCOUX, A.; SCHULZ, J.; PATIN, H. Reduced Transition Metal Colloids: A Novel Family of Reusable Catalysts. **Chem. Rev.** v. 102, p. 3757-3778, 2002.
- SAHA, A.; RANU, B. Highly Chemoselective Reduction of Aromatic Nitro Compounds by Copper Nanoparticles/ Ammonium Formate. **J. Org. Chem.** v. 73, p. 6867–6870, 2008.

SAINI, S. S.; COPELLO, G. J.; RAO, A. I. J. HPLC-UV platform for trace analysis of three isomeric mononitrophenols in water with chitin based solid phase extraction. **Analytical Methods**, v. 9, n. 28, p.4143-4150, 2017.

SANTOS, A. R. Dos; KAISER, C. R. Metaátase de olefinas aplicada ao fechamento de aneis: uma ferramenta poderosa para a síntese de macrociclos naturais. **Quim. Nova**, v. 31, p. 655-668, 2008.

SANTOS, J. F. L.; SANTOS, M. J. L.; THESING, A.; TAVARES, F.; GRIEP, J.; RODRIGUES, M. R. F. Ressonância de plásmo de superfície localizado e aplicação em biosensores e células solares. **Quim. Nova**, v. 39, p. 1098-1111, 2016.

SANTOS, M. S. **Teoria de micelização: Propriedades de solução de surfactantes, via minimização de energia livre de Gibbs**. Rio de Janeiro- RJ. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2014.

SCHULZ, J.; ROUXOUZ, A.; PATIN, H. Stabilized Rhodium(0) Nanoparticles: A Reusable Hydrogenation Catalyst for Arene Derivatives in a Biphasic Water Liquid System. **Chem. Eur. J.**, v. 6, p. 618-624, 2000.

SEKOAI, P. T.; OUMA, C. N. M.; DU PREEZ, S. P.; MODISHA, P.; ENHELBRECHT, N.; BESSARABOV, D. G.; GHIMIR, A. Application of nanoparticles in biofuels: An overview. **Fuel**, v. 237, p. 380–397, 2019.

SHARMA, B.; MANDANI, S.; SARMA, T. K. Catalytic activity of various pepsin reduced Au nanostructures towards reduction of nitroarenes and resazurin. **J Nanopart Res**, 2015.

SHARMILA, G.; THIRUMARIMURUGA, M.; MUTHUKUMARAN, C. Green synthesis of ZnO nanoparticles using Tecomacastanifolia leaf extract: Characterization and evaluation of its antioxidant, bactericidal and anticancer activities. **Microchemical Journal**, v. 145, p. 578–587, 2019.

SILVA, M. G. A. da; MENEGHETTI, M. R.; DENICOURT-NOWICKI, A.; ROUCOUX, A. Tunable hydroxylated surfactants: an efficient toolbox towards anisotropic gold nanoparticles. **RSC Adv.**, v. 4, p. 25875, 2014.

SILVA, M.G.A.; NUNES, Á.M.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R. New aspects of gold nanorod formation via seed-mediated method. **Comp. Rend. Chim.**, v. 16, p. 640-650, 2013.

SILVA, M. G. A. da; MENEGHETTI, M. R.; DENICOURT-NOWICKI, A.; ROUCOUX, A. New and tunable hydroxylated driving agents for the production of tailor-made gold nanorods. **RSC Advances**, v. 3, p. 18292, 2013.

SINGH, P. ROY, S.; JAISWAL, A. Cubic Gold Nanorattles with a Solid Octahedral Core and Porous Shell as Efficient Catalyst: Immobilization and Kinetic Analysis. **J. Phys. Chem. C**, 121, 22914-22925, 2017.

SMITH, A. M.; WHYMAN, R. Review of Methods for the Catalytic Hydrogenation of Carboxamides. **Chem. Rev.**, v. 114, p. 5477-5510, 2014.

SOUSA FILHO, P. C. de; SERRA, O. A. Metodologias de síntese em fase líquida para a obtenção de nanomateriais inorgânicos à base de terras raras. **Quim. Nova**, v. XY, p. 1-17, 2015.

TANFORD, C. **The hydrophobic effect-formation of micelles and biological membranes**, 2nd ed., New York: Wiley, 1980

TANG, S.; ZHENG, J. Antibacterial Activity of Silver Nanoparticles: Structural Effects. **Adv. Healthcare Mater.**, v.7, p.170150, 2018.

THANH, N. T.; MACLEAN, N.; MAHIDDINE, S. Mechanisms of nucleation and growth of nanoparticles in solution. **Chem Rev**, v. 114, p. 7610-30, 2015.

TONG, W.; WALSH, M. J.; MULVANEY, P.; ETHERIDGE, J.; FUNSTON, A. M. Control of Symmetry Breaking Size and Aspect Ratio in Gold Nanorods: Underlying Role of Silver Nitrate. **J. Phys. Chem. C**, v.121, p. 3549-3559, 2017.

TRUPPI, A.; PETRONELLA, F.; PLACIDO, T.; STRICCOLI, M.; AGOSTIANO, A.; CURRI, M. L.; COMPARELLI, R. Visible-Light-Active TiO₂-Based Hybrid Nanocatalysts for Environmental Applications. Visible-Light-Active TiO₂-Based Hybrid Nanocatalysts for Environmental Applications. **Catalysts**, v. 7, p. 100, 2017.

VESSALLYA, E.; BABAZADEHB, M.; HOSSEINIANC, A.; ARSHADIA, S.; EDJLALIB, L. Nanocatalysts for chemical transformation of carbon dioxide. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 21, p. 491-502, 2017.

VOLLATH, D. Microwaves in Nanoparticle Synthesis. Microwaves in Nanoparticle Synthesis. **Erste Auflage**, p. 1-24, 2013.

WANG, Z. L.; LIU, Y.; ZHANG, Z. **In Handbook of Nanophase and Nanostructured Materials**; Kluwer Academic: New York, 2003, v. 3.

WEI, Q.; CHEN, Y.; MA, X.; JI, J.; QIAO, Y.; ZHOU, B.; MA, F.; LING, D. ZHANG, H.; TIAN, M.; TIAN, J.; ZHOU, M. High-Efficient Clearable Nanoparticles for Multi-Modal Imaging and Image-Guided Cancer Therapy. **Adv. Funct. Mater.**, v. 28, p.1704634, 2018.

WEI, L.; MING, Z.; JINLI, Z.; YONGCAI, H. Self-assembly of cetyl trimethylammonium bromide in ethanol-water mixtures. **Front. Chem. China**, v. 1, P438-442, 2006.

WOHLGEMUTH, R. Biocatalysis — key to sustainable industrial chemistry. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 21, p. 713–724, 2010.

WOJNICKI, M.; FITZNER, K.; LUTY-BLOCHO, M. Kinetic studies of nucleation and growth of palladium nanoparticles. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 465, p. 190–199, 2016.

WUNDER, S.; POLZER, F.; LU, Y.; MEI, Y.; BALLAUFF, M. Kinetic Analysis of Catalytic Reduction of 4-Nitrophenol by Metallic Nanoparticles Immobilized in Spherical Polyelectrolyte Brushes. **J. Phys. Chem. C**, 114, 8814, 2010.

YAMAMOTO, H.; YANO, H.; KOUCHI, H.; OBORA, Y.; ARAKAWA, R.; KAWASAKI, H. N,N-Dimethylformamide-stabilized gold nanoclusters as a catalyst for the reduction of 4-nitrophenol. **Nanoscale**, 4, 4148, 2012

YANG, F.; DENG, D.; PAN, X.; FU, Q.; BAO, X. Understanding nano effects in catalysis. **Natl. Sci. Rev.**, v. 2, p. 183-201, 2015.

YOU, J.-G.; SHANMUGAMA, C.; LIUB, Y.-W.; YUB, C.-J.; TSENG, W.-L. Boosting catalytic activity of metal nanoparticles for 4 nitrophenol reduction: Modification of metal nanoparticles with poly(diallyldimethylammonium chloride). **Journal of Hazardous Materials**, v. 324, p. 420-42, 2017.

YU, W.; XIE, H. A Review on Nanofluids: Preparation, Stability Mechanisms, and Applications. **Journal of Nanomaterials**, v. 2012, 17 p., 2012.

YURYEV, R.; LIESE, A. Biocatalysis: The Outcast. **ChemCatChem**, v. 2, p. 103 – 107, 2010.

ZANCHET, D.; HALL, B. D.; UGARTE, D. Structure Population in Thiol-Passivated Gold Nanoparticles. **J. Phys. Chem. B**, v. 104, p. 1013, 2000.

ZENG, J.; ZHANG, Q.; CHEN, J.; XIA, Y. A comparison study of the catalytic properties of Au-based nanocages, nanoboxes, and nanoparticles. **Nano Lett.**, 10, 30–35, 2010.

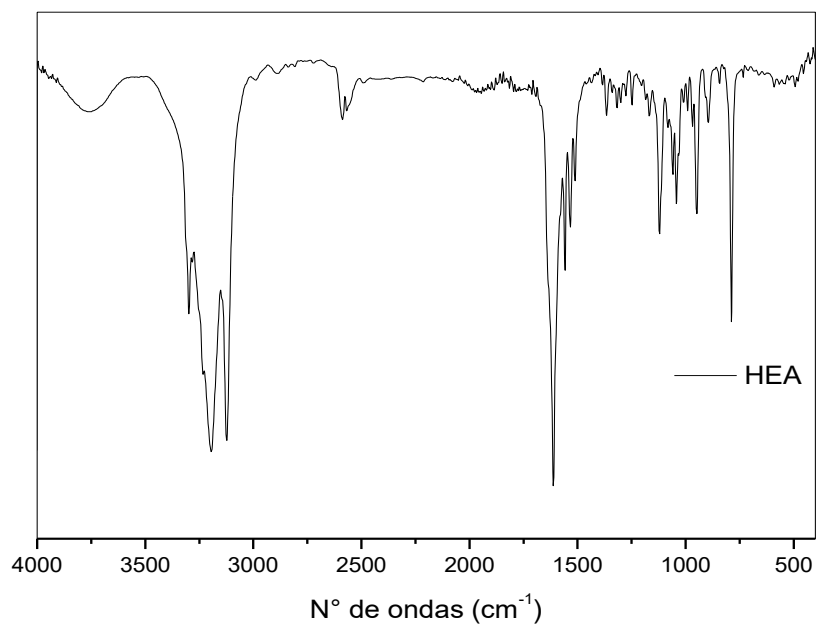
ZHANG, R.; KHALIZOV, A.; WANG, L.; HU, M.; XU, W. Nucleation and Growth of Nanoparticles in the Atmosphere. **Chem. Rev.**, v. 112, p. 1957–2011, 2012.

ZHANG, K.; SUH, J. M.; CHOIS, J.-W.; JANG, H. W.; SHOKOUHIMEHR, M.; VARMA, R. S. Recent Advances in the Nanocatalyst-Assisted NaBH₄ Reduction of Nitroaromatics in Water. **ACS Omega**, v. 4, p. 483–495, 2019.

ZHAO, P.; ZHAO, P.; FENG, X.; HUANG, D.; YANG, G.; ASTRUC, D. Basic concepts and recent advances in nitrophenol reduction by gold- and other transition metal nanoparticles. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 287, p. 114–136, 2015.

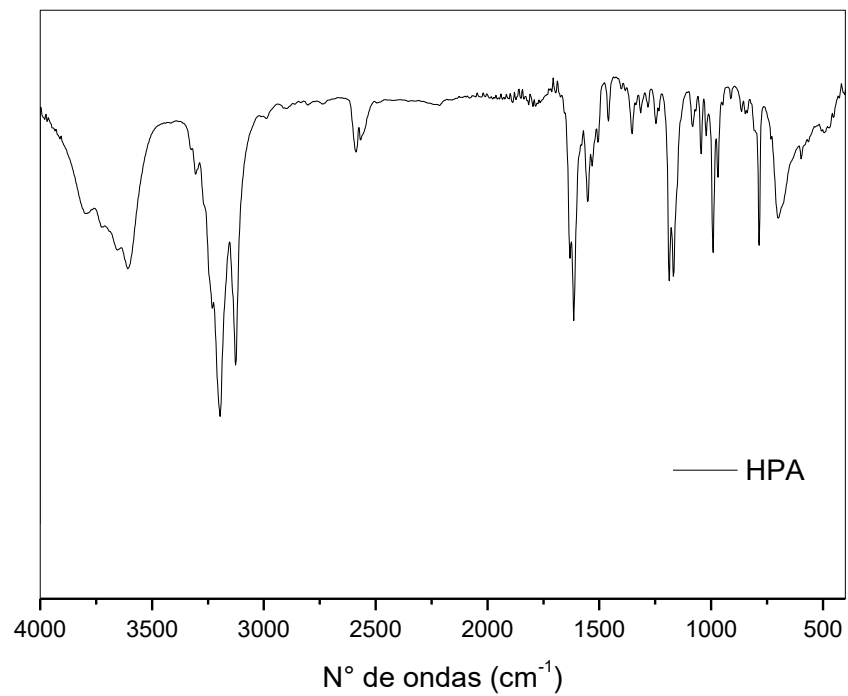
APÊNDICE A – DADOS EXPERIMENTAIS REFERENTE AO FTIR DOS SURFACTANTES A)HEA16Br E B)HPA16Br

A) HEA16Br



Molécula	Vibração	V (cm ⁻¹)
OH primário	v(O-H)	3760
CH ₃	v _{as} (C-H) e v _s (C-H)	3300,69
CH ₂	v _{as} (C-H) e v _s (C-H)	3194,19
CH ₂	v _{as} (C-H) e v _s (C-H)	3123,74
CN	V _{as} * (C-N)	1319
OH	δ(O-H)	1300
OH	δ(O-H)	1250
C-OH primário	V (C-O)	1060
(CH ₂) _n	δ (C-H)	789

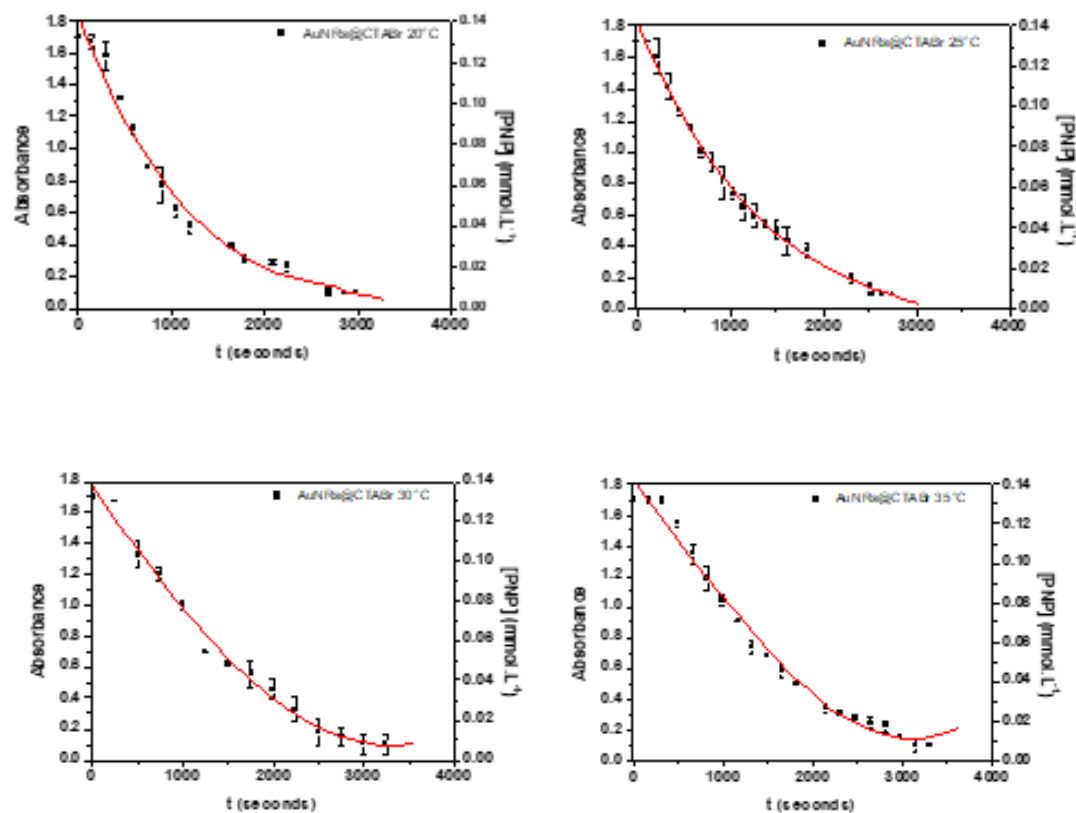
B) HPA16Br

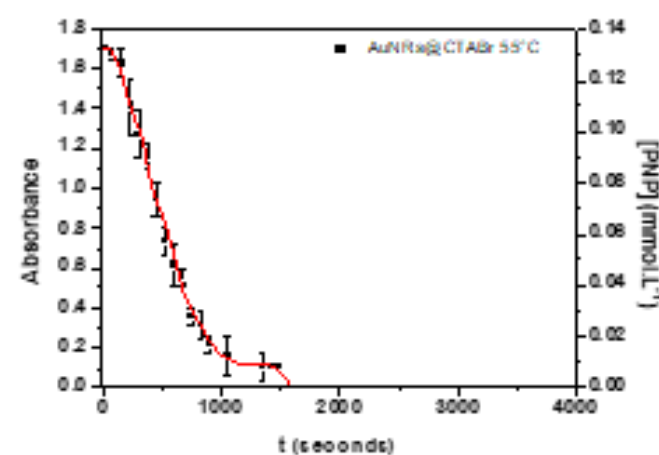
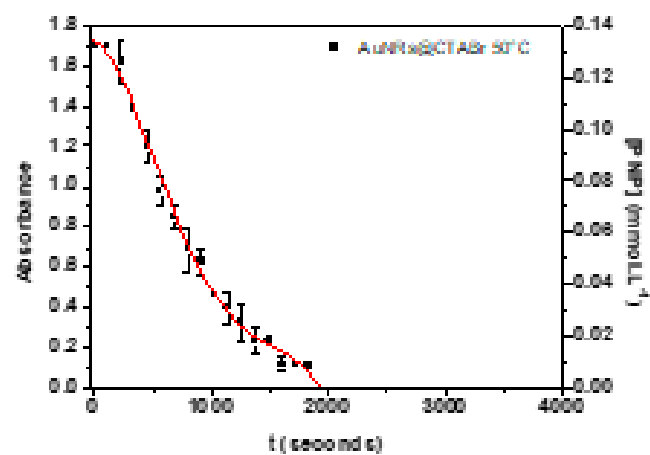
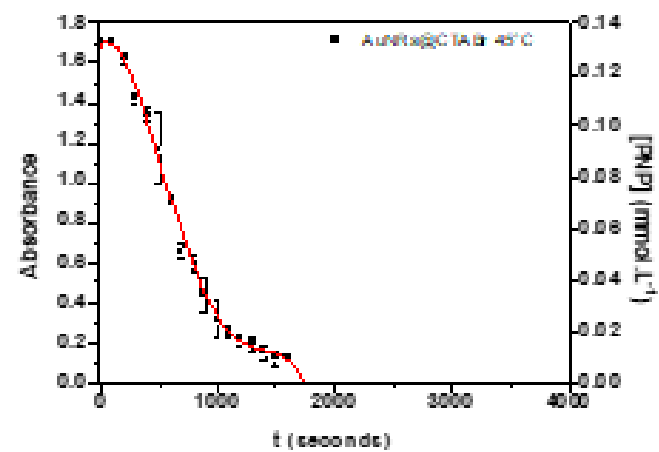
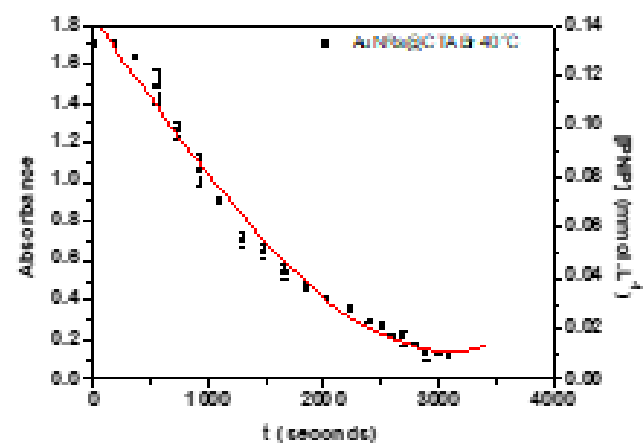


Molécula	Vibração	V (cm ⁻¹)
OH	v(O-H)	3620
CH ₃	v _{as} (C-H) e v _s (C-H)	3200
CH ₂	v _{as} (C-H) e v _s (C-H)	3120
CH ₂ adjacente N+	δ (C-H)	1458
CN	V _{as} * (C-N)	1310
(CH ₂) _n	δ (C-H)	787
C-Br	δ (C-Br)	600

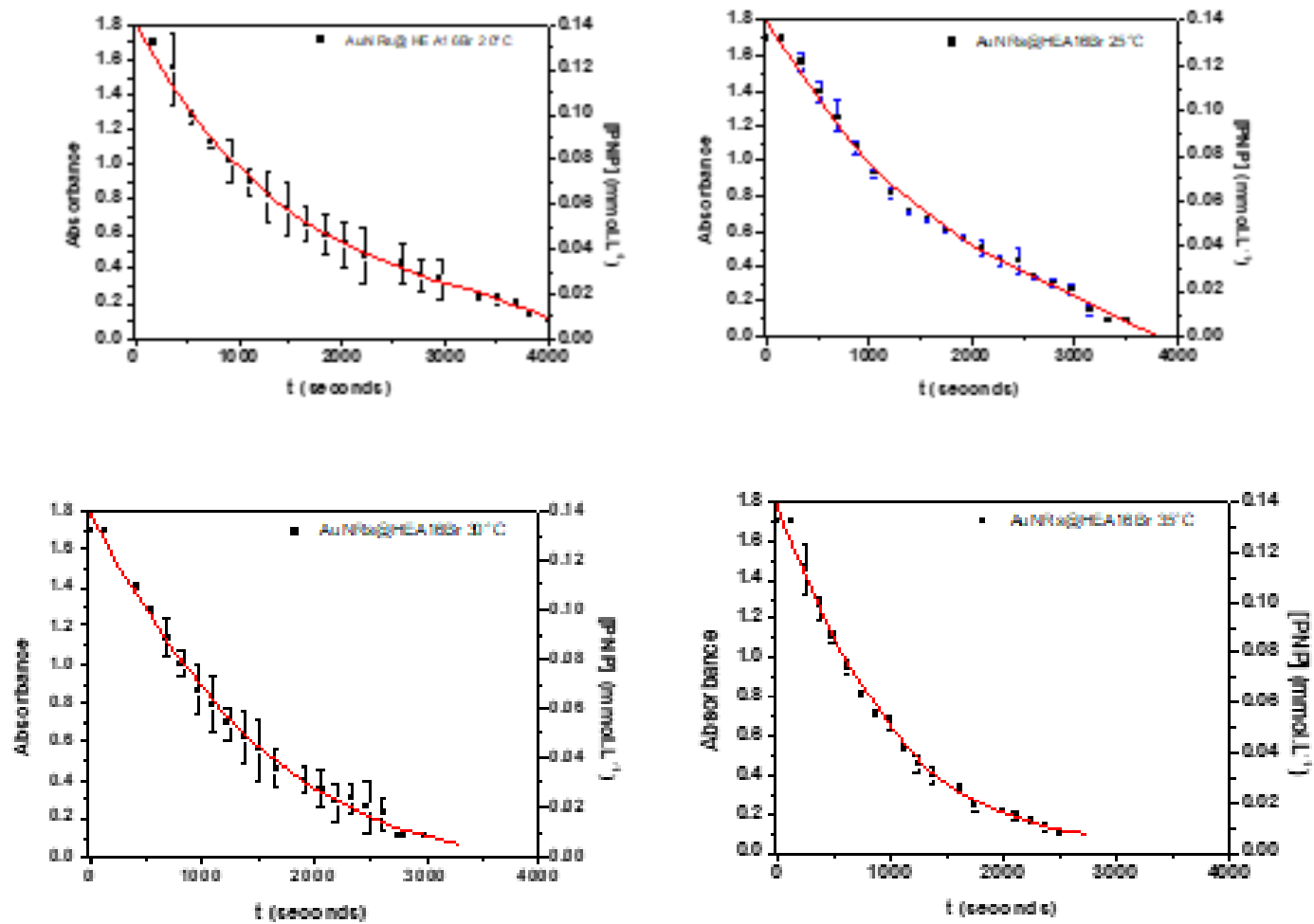
APÊNDICE B – GRÁFICOS QUE INDICAM A MODIFICAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DO p-NITROFENOLATO ([PNP]) DURANTE A REDUÇÃO DE [PNP] VERSUS TEMPO DE REAÇÃO COM DIFERENTES TEMPERATURAS DE REAÇÃO E COM CENTRIFUGAÇÃO, USANDO: A) AuNRs@CTABr; B) AuNRs@HEA16Br e C) AuNRs@HPA16Br

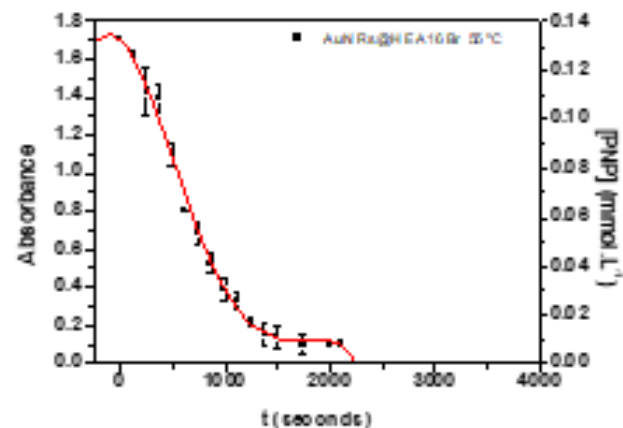
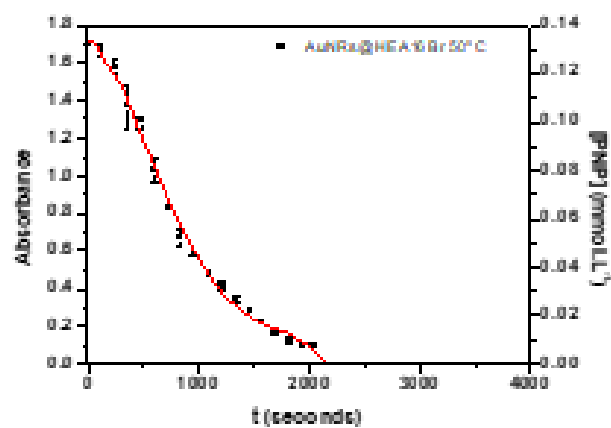
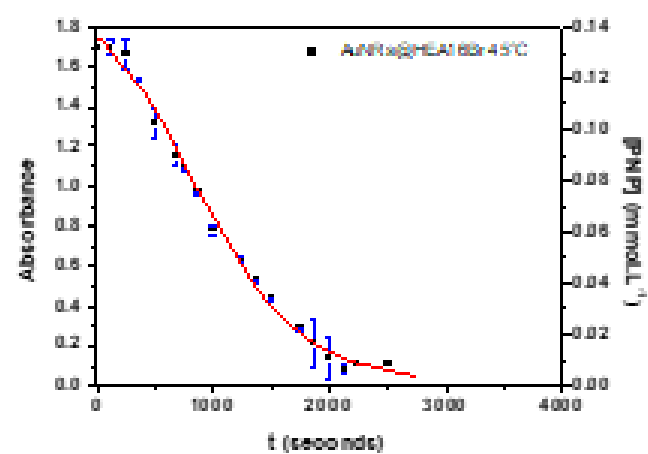
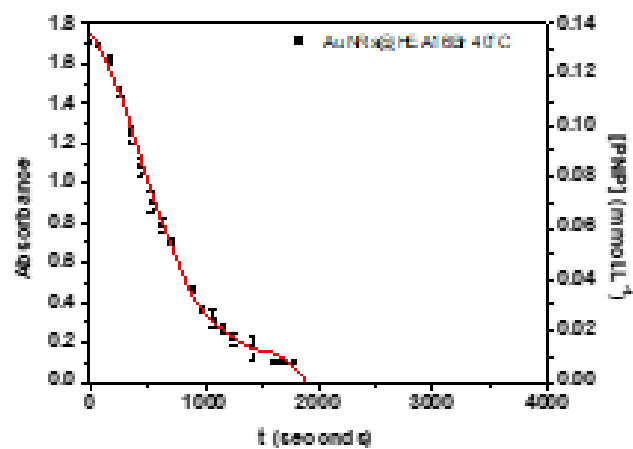
A) AuNRs@CTABr



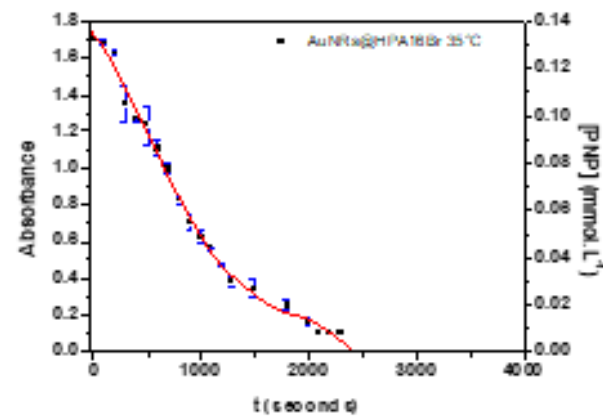
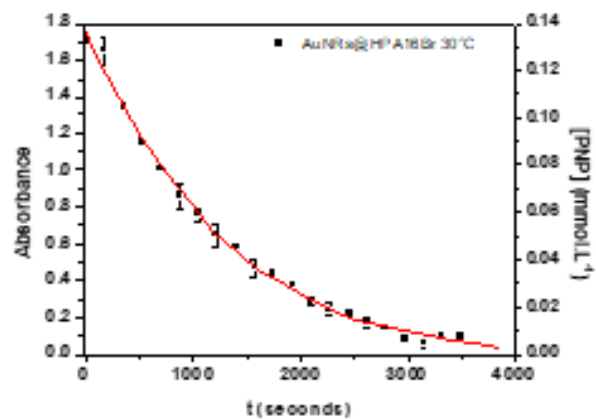
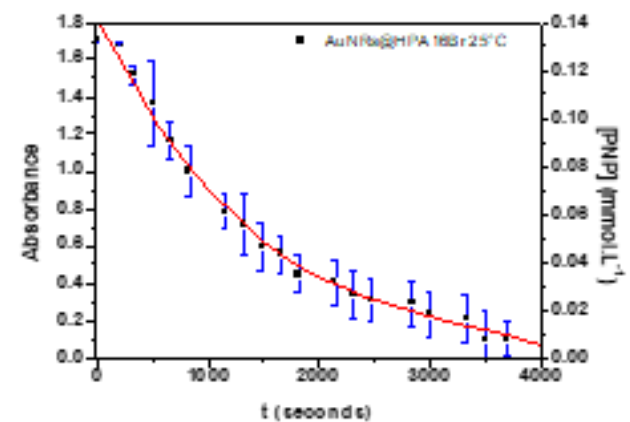
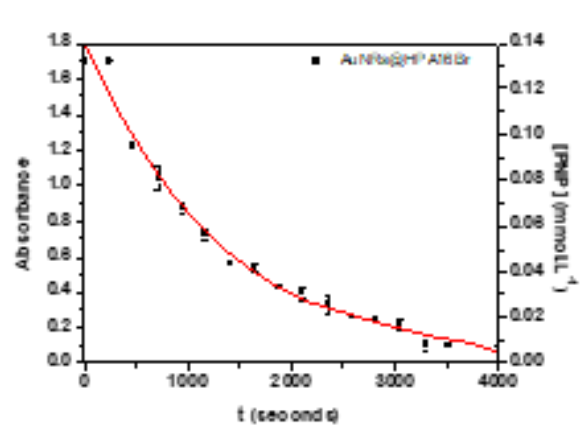


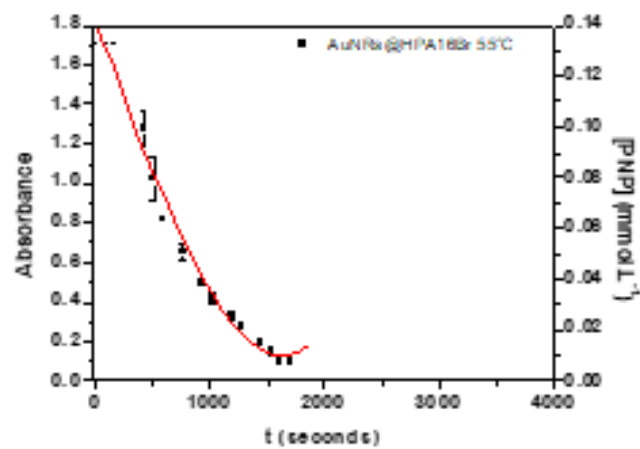
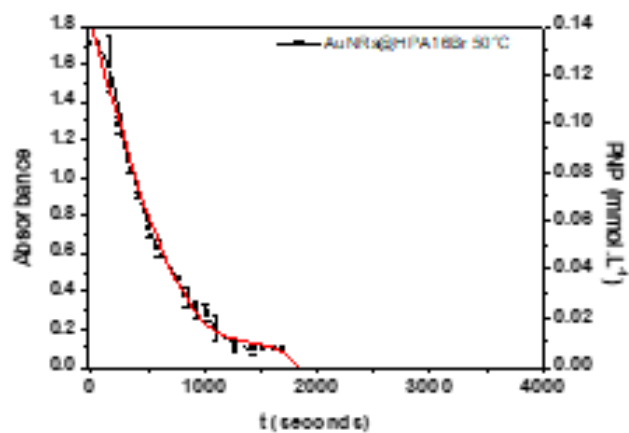
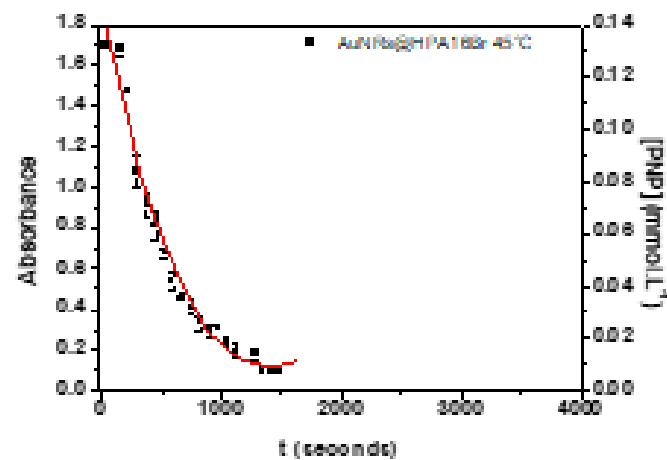
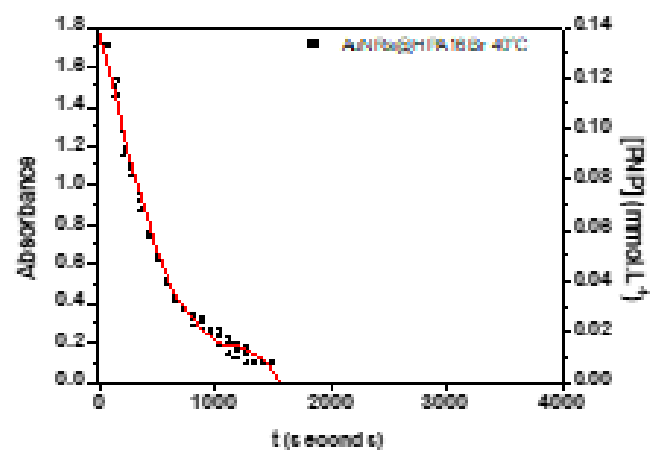
B) AuNRs@HEA16Br





C) AuNRs@HPA16Br





**APÊNDICE C - TABELA COMPLETA DA CONSTANTE DE VELOCIDADE APARENTE DAS REAÇÕES DE REDUÇÃO
QUÍMICA DO p-NITROFENOL**

Temperatura (°C)	K_{app} AuNRs@CTABr ($\times 10^{-3} \cdot s^{-1}$)			K_{app} AuNRs@HEA16Br ($\times 10^{-3} \cdot s^{-1}$)			K_{app} AuNRs@HPA16Br ($\times 10^{-3} \cdot s^{-1}$)		
	Error	R ²		Error	R ²		Error	R ²	
20	±0.0763	0.99018		±0.0428	0.9946		±0.0340	0.99791	
25	±0.0241	0.99776		±0.0336	0.99598		±0.0363	0.99644	
30	±0.1076	0.98601		±0.0342	0.99679		±0.0591	0.98929	
35	±0.0448	0.99508		±0.0735	0.99168		±0.0660	0.99272	
40	±0.0589	0.99394		±0.0449	0.9958		±0.0532	0.99639	
45	±0.1451	0.98306		±0.0776	0.98782		±0.0329	0.99803	
50	±0.1035	0.98306		±0.0978	0.9873		±0.0570	0.99554	
55	±0.2094	0.98271		±0.1631	0.98728		±0.0776	0.99519	

