



UFAL

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

FRANCYELLE MOURA DE OLIVEIRA

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

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**

Dissertação 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 Mestre 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
Fevereiro de 2017

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

Bibliotecária Responsável: Helena Cristina Pimentel do Vale

- 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. – 2017.
 69 f. : il., grafs.
- Orientadora: Monique Gabriella Angelo da Silva.
 Coorientador: Mario Roberto Meneghetti.
 Dissertação (mestrado em Química e Biotecnologia) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Química e Biotecnologia. Maceió, 2017.
- Bibliografia: f. 50-59.
 Apêndice: f. 60-69.
1. Nanopartícula de ouro. 2. Sufactantes hidroxilados. 3. Catálise. 4. Reação de hidrogenação. I. Título.

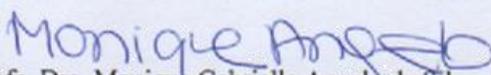
CDU: 544



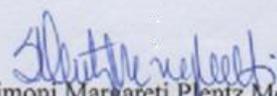
FOLHA DE APROVAÇÃO

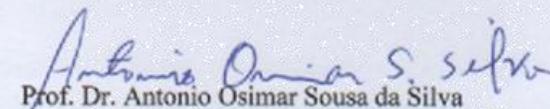
Membros da comissão julgadora da defesa de dissertação de mestrado de Francielle Moura de Oliveira, intitulada: "Síntese de nanopartículas anisotrópicas de ouro e sua avaliação como catalisadores na redução química do p-Nitrofenol", apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas, em 22 de fevereiro de 2017, às 9h, na Sala de Reuniões do IQB.

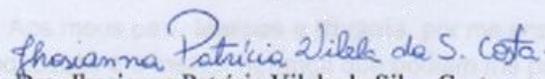
COMISSÃO JULGADORA


Profa. Dra. Monique Gabriella Angelo da Silva
Orientadora (PPGQB/IQB/UFAL)


Prof. Dr. Mario Roberto Meneghetti
Coorientador (PPGQB/IQB/UFAL)


Profa. Dra. Simoni Margareti Pientz Meneghetti
(PPGQB/IQB/UFAL)


Prof. Dr. Antonio Osimar Sousa da Silva
(PPGED/CTEC/UFAL)


Profa. Dra. Jhosianna Patricia Vilela da Silva Costa
(SEDUC/AL)

Aos meus pais, **Marcos e Rivânia**, por me ensinaram que a educação é a melhor herança que podiam me proporcionar.

AGRADECIMENTOS

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

Aos meus admiráveis pais, **Marcos e Rivânia**, por toda a compreensão, dedicação, incentivo e principalmente pelo nosso infinito amor. Eu não estaria aqui se não fosse por vocês!

Ao meu namorado, **Igor Fernando**, por me envolver no seu abraço e mostrar-me que todo cansaço e esforço valeriam a pena. Obrigada por estar presente em mais uma etapa de minha vida.

Aos meus companheiros de caminhada, **Lucas e Claudia**, por nossa amizade, nossos cafés (risos) e todos os momentos de estudos que contribuíram para a construção desse trabalho. Meninos, este trabalho é tão meu quanto de vocês!

Agradeço a **Prof Monique**, por conseguir enxergar o lado humano de todos os seus alunos. Você é uma orientadora exemplar, que teve o árduo trabalho de me lapidar e ensinar a ser pesquisadora, além de enfrentar um de seus receios: trabalhar com mulher! (Muitos risos) Obrigada por tudo!

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 e amigos (**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 Simoni Plentz Meneghetti (PPGQB/IQB/UFAL); Prof. Dr. Antônio Osimar da Silva (CETEC/UFAL) e Prof.^a Dr.^a Jhosianna Patrícia Vilela da Silva Costa (SEDUC/AL), pela presença, sugestões e críticas construtivas.

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).

“A ciência nunca resolve um problema sem criar pelo menos outros dez”.

George Bernard Shaw

RESUMO

As nanopartículas de ouro (AuNPs) tem atraído constantemente a atenção da comunidade científica e industrial devido à variedade de propriedades físico-químicas apresentadas que são diferentes e consideradas novas das que são evidenciadas em sua forma mássica. Tais novas propriedades estão fortemente relacionadas à sua morfologia, proporcionando um grande leque de possíveis aplicações em diversas áreas como em óptica, medicina e catálise. Como se sabe, as nanopartículas são termodinamicamente instáveis e por isso possuem uma fácil tendência de se aglomerarem. Dentro desse contexto, a síntese de nanopartículas de um modo em geral, em particular as metálicas e mais particularmente as de ouro, precisam de estratégias de síntese com controle adequado de crescimento na dinâmica de formação. Portanto, torna-se um constante desafio a obtenção de materiais nanoestruturados com elevados rendimentos e grau de seletividade, .Entre as diversas metodologias de preparação, o método mediado por semente, ou semeadura, é o mais comumente utilizado, classicamente na presença de brometo de cetiltrimetilamônio (CTABr) como um agente direcionador de crescimento. As AuNPs obtidas foram caracterizadas por Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta Visível (UV-vis) e por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). Posteriormente, estas mesmas nanopartículas foram avaliadas em testes catalíticos em reações de redução química do *p*-Nitrofenol, onde investigamos a influência de diferentes condições reacionais como a variação da concentração do catalisador, do agente redutor buscando uma concentração otimizada e variação de temperatura.As reações de redução foram caracterizadas por UV-vis. Dentre os testes catalíticos, a concentração do redutor (NaBH_4) foi diminuída, de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,0025 \text{ mol L}^{-1}$, entre essas concentrações, a razão molar do substrato/redutor foi diminuída de 500 vezes para 12,5 vezes. A menor concentração de borohidreto, $0,0025 \text{ mol L}^{-1}$, apresenta maior tempo para 100% de conversão do *p*-nitrofenol, assim realizou-se estudos variando a temperatura do sistema, com o objetivo de otimizar o tempo de conversão. Portanto a reação foi avaliada nas temperaturas de 25, 35, 45 e 55 °C, observando que com o aumento da temperatura, o tempo de conversão da reação diminuiu. As reações apresentaram perfil cinético de pseudo-primeira ordem, portanto foi calculado a constante de velocidade aparente para cada reação e observou-se que as reações catalisadas por nanobastões de ouro (AuNRs) apresentavam maior constante de velocidade quando comparadas as nanoesferas de ouro (AuNSs). Por fim, calculou-se a energia de ativação (E_a) do sistema, onde a E_a para as reações catalisadas por AuNRs obteve valor de $70,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ e por AuNSs obteve 105 kJ mol^{-1} .

Palavras-chave: Nanopartículas de ouro, Brometo de cetiltrimetilamônio, Reação de redução, Catálise.

ABSTRACT

Gold nanoparticles (AuNPs) have constantly attracted the attention of the scientific and industrial community due to the variety of physicochemical properties presented which are different and considered new properties from those that are evidenced in their mass form. Those new properties are strongly related to their morphology, providing a wide range of possible applications in several areas such as optics, medicine and catalysis. As well known, nanoparticles are thermodynamically unstable and consequently they have an easy tendency to agglomerate. In this context, the synthesis of nanoparticles in a general procedure, in particular the metallic ones, and more particularly the gold ones, need synthesis strategies with adequate growth control in the dynamics formation. Therefore, it becomes a constant challenge to obtain nanostructured materials with high yields and degree of selectivity. Among the various preparation methodologies, the seed-mediated method, seeding, is most commonly used, classically in the presence of Cetyltrimethylammonium bromide (CTABr) as a growth-driving agent. The obtained AuNPs were characterized by Visible Ultraviolet Absorption Spectroscopy (UV-vis) and Electron Transmission Microscopy (MET). These nanoparticles were evaluated in catalytic tests in chemical reduction reactions of p-Nitrophenol, where we investigated the influence of different reaction conditions such as the concentration of the catalyst, the reducing agent, and the optimum concentration and temperature variation. Surfactants were characterized by Ultraviolet Absorption Spectroscopy (UV-vis). Among the catalytic tests, the concentration of the reductant (NaBH_4) was decreased from 0.1 mol L^{-1} to 0.05 mol L^{-1} , 0.025 mol L^{-1} and $0.0025 \text{ mol L}^{-1}$, between these concentrations, the molar ratio of the substrate/reductant was decreased from 500 to 12.5. The lowest borohydride concentration, $0.0025 \text{ mol L}^{-1}$, gives a longer time to 100% conversion of p-nitrophenol, thus conducting studies varying the temperature of the system, in order to optimize the conversion time. herefore, the reaction was evaluated at temperatures of 25, 35, 45 and 55 °C, observing that with the increase of temperature, the reaction time of the reaction decreased. The reactions had a kinetic profile of pseudo-first order, so the apparent velocity constant was calculated for each reaction and it was observed that the reactions catalyzed by gold nanobastones (AuNRs) had a higher rate constant when compared to gold nanospheres (AuNSs). Finally, the activation energy (E_a) of the system was calculated, where E_a for reactions catalyzed by AuNRs was 70.5 kJ mol^{-1} and AuNSs obtained 105 kJ mol^{-1} .

Keywords: Gold nanoparticles, Hydroxylated surfactants, Hydrogenation reaction, Catalysis.

LISTA DE FIGURA

Figura 1	Ilustração da abordagem física e química aplicadas na síntese de AuNPs	18
Figura 2	Ilustração do A) processo de formação de nanopartículas em solução e B) gráfico da energia livre de Gibbs em função do raio das partículas	19
Figura 3	Ilustração da etapa de nucleação e crescimento de acordo com modelo de: a) La Mer; b) de Ocaña; e c) de Sugimoto.	21
Figura 4	Ilustração da estratégia de síntese de nanopartículas mediada por semente.	22
Figura 5	Representação da estabilização eletrostática	23
Figura 6	Representação da estabilização estérica	24
Figura 7	Estrutura das nanopartículas anisotrópicas	25
Figura 8	Ilustração do mostrando as bandas de absorção típicas de nanopartículas anisotrópicas	25
Figura 9	Plano cristalográfico das nanopartículas anisotrópicas	26
Figura 10	Ilustração das diferentes morfologias e tamanhos de nanopartículas de ouro e sua influencia na cor da solução	28
Figura 11	Ilustração da Ressonância Plasmônica de Superfície (SPR) para a) nanoesferas (AuNSs) e b) nanobastões (AuNRs) e o Uv-vis para c) AuNSs e d) AuNRs.	28
Figura 12	Produtos químicos de uso industrial	29
Figura 13	Ilustração da reação de hidrogenação do cloronitronenzeno	31
Figura 14	Espectro de ultravioleta visível das espécies: i) p-nitrofenol, ii) íon p-nitrofenolato e iii) p-aminofenol	33
Figura 15	Mecanismo da reação de redução do p-nitrofenol catalisada por AuNRs e borohidreto de sódio	34
Figura 16	Ilustração do microscópio eletrônico de transmissão	36
Figura 17	Ilustração do aparelho de Uv-vis	37
Figura 18	Ilustração da Síntese de Nanobastões de Ouro	38
Figura 19	Ilustração da reação final da conversão do p-nitrofenol	39
Figura 20	Imagens MET de A) 5 nm sementes, B) 40 x 12 nm nanobastões e C) 20 nm nanoesferas tendo o CTAB como revestimento das espécies. Espectros de absorção dos coloides contendo D) AuNRs e E) AuNSs	42
Figura 21	Espectro de ultravioleta visível das espécies: i) p-nitrofenol, ii) íon p-nitrofenolato; e iii) p-aminofenol	42
Figura 22	Espectro de Ultravioleta visível do estudo cinético da conversão do p-nitrofenol	43
Figura 23	Gráfico indicando a conversão do PNP em diferentes temperaturas usando os seguintes catalisadores: A) AuNRs e B) AuNSs	46
Figura 24	Gráfico $\ln([PNP]/[PNP]_0)$ versus tempo de reação para	47

	conversão do PNP em diferentes temperaturas: A) 25 °C, B) 35 °C, C) 45 °C and D) 55 °C usando AuNRs	
Figura 25	Gráfico $\ln([PNP]/[PNP]_0)$ versus tempo de reação para conversão do PNP em diferentes temperaturas: A) 25 °C, B) 35 °C, C) 45 °C and D) 55 °C usando AuNSs	47
Figura 26	Gráfico $\ln k$ versus $1/T$ para calcular a energia de ativação (E_a) para o calculo da inclinação linear para reação de redução usando: A) AuNRs e B) AuNSs	48

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Resultados do estudo da concentração do NaBH_4 com AuNRs e AuNSs	44
Tabela 2	Constante aparente (K_{app}) para as reações com diferentes temperaturas usando AuNRs e AuNSs	47

LISTA DE APÊNDICE

Anexo 8.1	Espectros de Ultravioleta Visível – Uv-vis	60
Anexo 8.2	Cálculos da Área Superficial das Nanopartículas	68
Anexo 8.3	Cálculos para Quantidade de Ouro na Superfície das Nanopartículas	69
Anexo 8.4	Artigo Publicado	70
Anexo 8.5	Currículo Lattes	80

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

AuNPs – Nanopartículas de ouro

AuNRs – Nanobastões de ouro (*gold nanorods*)

AuNSs – Nanoesferas de ouro (*gold nanospheres*)

CTABr – Brometo de cetiltrimetilamônio

HAAX – *N,N*-dimetil-*N*-cetil-*N*-hidroxialquilamônio

Uv-Vis – Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta Visível

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão

RMN H^1 – Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio

ISO-TC - International Organization for Standardization – Technical Comitee

ΔG – Variação de Energia de Gibbs

ΔH – Variação de Entalpia

$C_{\text{mín}}$ – Concentração mínima

$C_{\text{máx}}$ – Concentração máxima

C_s – Concentração de saturação

C_{ss} – Concentração de supersaturação

Γ_s – Grau de supersaturação

α_A – Atividade do reagente A

α_B – Atividade do reagente B

K_{ps} – Costante de solubilidade

R^* – Raio crítico da partícula

R – Raio da partícula

SPR – Ressonância Plasmônica de Superfície

$\lambda_{\text{máx}}$ – Comprimento de onda de absorção máxima

PAP – *p*-Aminofenol

PNP – *p*-Nitrofenolato

PN – *p*-Nitrofenol

SUMÁRIO

1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS	15
2 OBJETIVOS	16
2.1 Gerais	16
2.2 Específicos.....	16
3 INTRODUÇÃO	17
3.1 Nanopartículas metálicas – síntese e propriedades básicas.....	17
3.1.1 Método de preparação	18
3.1.2 Formação das nanopartículas por processo de via úmida.....	19
3.1.3 Estabilidade das nanopartículas.....	23
3.1.4 Nanopartículas anisotrópicas.....	24
3.1.5 Nanopartículas de ouro	26
3.2 Catálise com nanopartículas de ouro.....	28
3.2.1 Catálise	28
3.2.2 Hidrogenação e redução química.....	30
3.2.3 Nanopartículas de ouro aplicadas em catálise.....	31
4 METODOLOGIA.....	36
4.1 Técnicas de caracterização	36
4.1.1 Microscopia eletrônica de transmissão	36
4.1.2 Espectroscopia de absorção no ultravioleta visível.....	36
4.2 Síntese de nanopartículas	37
4.2.1 Nanobastões de ouro	37
4.2.2 Nanoesferas de ouro	38
4.3 Teste catalítico de conversão do p-nitrofenol em p-aminofenol	39
4.4 Teste cinético	39
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	41
5.1 Síntese das nanopartículas anisotrópicas	41
5.2 Teste de conversão do p-nitrofenol.....	43
5.2.1 Estudo da concentração do NaBH ₄	44
5.2.2 Estudo da variação da temperatura.....	46
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	49

1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

Nanociência e nanotecnologia não são exatamente novidades, mas, no entanto, são áreas que se encontram em ascensão, ou seja, estão proporcionando revoluções em todas as ciências em estudos em que a escala nanométrica da matéria resulta em efeitos significantes e diferenciados.¹ O estudo de materiais com tamanhos que se encontram na faixa dos nanômetros (chamados de nanomateriais) ganhou importância significativa no final do século XX, levando ao aparecimento e consolidação de toda uma área do conhecimento, hoje reconhecida como nanotecnologia.²

Nanotecnologia abrange o *design*, caracterização, produção e aplicação de estruturas, dispositivos e sistemas pela manipulação controlada do tamanho e forma na escala nanométrica, em geral entre 1 a 100 nm, de acordo com a *International Organization for Standardization – Technical Committee (ISO-TC)*, gerando estruturas, dispositivos ou sistemas com pelo menos uma dimensão no comprimento nanométrico.^{2,3,4}

Na literatura, já são encontradas diferentes estratégias e metodologias de síntese de nanoestruturas, especialmente de nanopartículas, entre elas encontra-se a síntese mediada por semente. Murphy⁵ e El-Sayed⁶ propõem a síntese realizada em duas etapas: i) produção das sementes (controle do processo de nucleação) e ii) crescimento das nanopartículas (controle do processo de adsorção atômica/molecular). Essa estratégia de síntese oportuniza a produção de nanopartículas em diferentes morfologias, tamanhos e rendimentos de forma controlada, caracterizando-se como uma síntese multifuncional.

O estudo de nanomateriais encontram-se em um nível em que já foram desenvolvidas diversas aplicações, até mesmo comerciais, em áreas como biológicas⁷, oftalmológicas⁸ e catalíticas.⁹ Diversas empresas comercializam produtos à base de nanotecnologia. A exemplo, no Brasil, produtos nanotecnológicos são utilizados pelo O Boticário em cosméticos, pela Braskem em embalagens e pela Faber Castell em seus lápis de cor.¹⁰

2 OBJETIVOS

2.1 Geral

Sintetizar nanopartículas de ouro, de diferentes formas e tamanhos e avaliar as mesmas, como catalisadores, na reação de redução do *p*-nitrofenol .

2.2 Específicos

- Realizar um levantamento bibliográfico referente aos diferentes métodos de preparação de nanopartículas, principalmente de ouro;
- Sintetizar nanopartículas coloidais de Au de diferentes formas e tamanhos de forma controlada, em matriz aquosa;
- Avaliar o potencial catalítico das nanopartículas de ouro sintetizadas em em reações de redução química;
- Utilizar Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta-visível e Microscopia Eletrônica de Transmissão para caracterizar os produtos das reações de redução e os sistemas coloidais, respectivamente;
- Verificar se questões de tamanho e forma dos nanocatalisadores elaborados são fatores importantes no processo de redução química do *p*-nitrofenol;
- Divulgar os resultados obtidos em congressos e revistas científicas ou proteger o conhecimento através do depósito de patentes se for o caso.

3 INTRODUÇÃO

3.1 Nanopartículas metálicas – síntese e propriedades básicas

A ciência dos nanomateriais consiste no domínio de partículas e interfaces com dimensões extremamente pequenas, da ordem de um cem nanômetros.¹¹ Assim, essa ciência tem se caracterizado por uma enorme quantidade de atividades de pesquisas e trabalhos publicados em síntese, caracterização e manipulação de nanoestruturas. A formação de nanopartículas a partir de estruturas moleculares é um processo bem conhecido, denominado de cristalização ou, como comumente conhecido, nucleação, o que será discutido mais adiante. Para explicar a obtenção dos diversos formatos de nanopartículas, a ciência de nanomateriais tem como uma das suas finalidades esclarecer o mecanismo de formação, já que o formato, tamanho e a dispersão das mesmas são definidos no momento da síntese das nanopartículas.^{12,13,14}

A primeira síntese de nanopartículas metálicas foi realizada em meados do século XIX, por Faraday¹⁵. Nos últimos 150 anos a síntese vem sendo desenvolvida, sendo que somente nas últimas três décadas o sucesso da síntese ocorreu e se destacou através da obtenção das nanopartículas com alta qualidade, tamanhos, alto grau de homogeneidade e diferentes morfologias, ressaltando as nanopartículas com morfologia anisotrópicas, como por exemplo os prismas, cubos, bastões, discos, entre outros^{16,17,18}; além das técnicas de caracterização do material nanoparticulado.

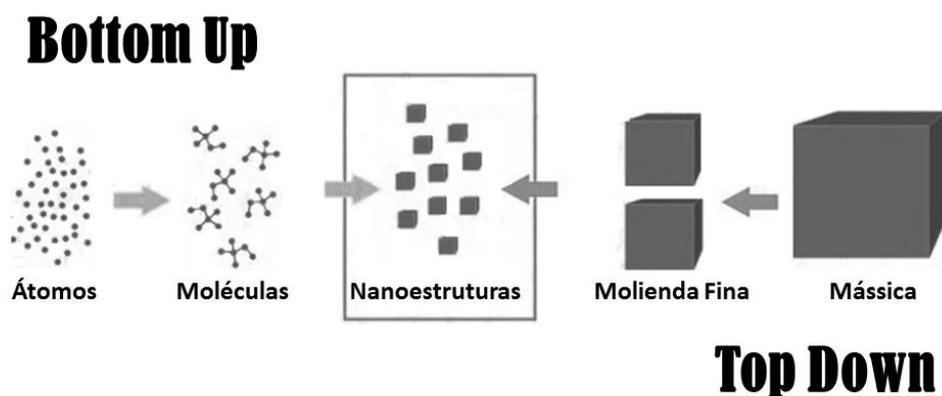
Em 1989, Wiesner e Wokaun relataram o primeiro exemplo de AuNPs em forma de bastão, adicionando ao sistema partículas sementes de ouro. De acordo com a síntese de Faraday, as partículas sementes de ouro foram obtidas pela redução do precursor metálico, ácido tetracloroaurico (HAuCl_4) frente a ação do fósforo que atua como agente redutor e, em seguida, estas partículas cresceram em forma de bastões devido à redução do Au^{III} com peróxido de hidrogênio (H_2O_2) sobre a superfície das mesmas. Em 2000, Murphy, obteve nanobastões de ouro de forma controlada, a partir da redução do Au^{III} para Au^{I} com ácido ascórbico, na presença de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) que atua como agente direcionador de crescimento e Ag^+ que atua na dinâmica de formação das partículas anisotópicas abastoadas.¹⁹

As investigações de morfologias anisotrópicas de AuNPs, em particular, nanobastões de ouro, aumentaram durante a última década proporcionando uma maior variedade de formas e tamanhos, abrangendo o leque de aplicações possíveis.

3.1.1 Método de preparação

Dois abordagens explicam o método de preparação das nanopartículas, são elas: *top-down* (de cima pra baixo) e *bottom-up* (de baixo pra cima).^{20,21} A técnica *top-down* é geralmente constituída de métodos físicos, realizado em sistemas secos; e a *bottom-up*, geralmente é constituída de métodos químicos, por via úmida em meio aquoso ou com solvente orgânico.³ Estas duas abordagens estão ilustradas de forma esquemática na Figura 1.

Figura 1. Ilustração da abordagem física e química aplicadas na síntese de AuNPs



Fonte: *RSC Adv.*, 2013,3, 2873-2884

As mesmas são utilizadas tanto no desenvolvimento de novos nanomateriais, como também em diversos processos consolidados de preparação de nanoestruturas, até mesmo em nível industrial. Essas abordagens apresentam vantagens e desvantagens. De modo geral, um dos maiores problemas dos processos que adotam a abordagem *top-down* está na homogeneidade das partículas obtidas. Por outro lado, a abordagem *bottom-up* gera nanoestruturas, após a devida otimização dos parâmetros de síntese, com maior controle de forma e tamanho, já que ele remete-se a construção da nanopartícula a partir de átomo por átomo e molécula por molécula, mantendo um controle sobre a síntese.²⁰ Boa parte desse controle em processos com a

abordagem *bottom-up* deve-se a oportunidade do controle cinético e termodinâmico do crescimento da nanopartícula.²⁰

Vale salientar aqui que a abordagem *bottom-up* foi adotada na síntese das nanopartículas para este trabalho.

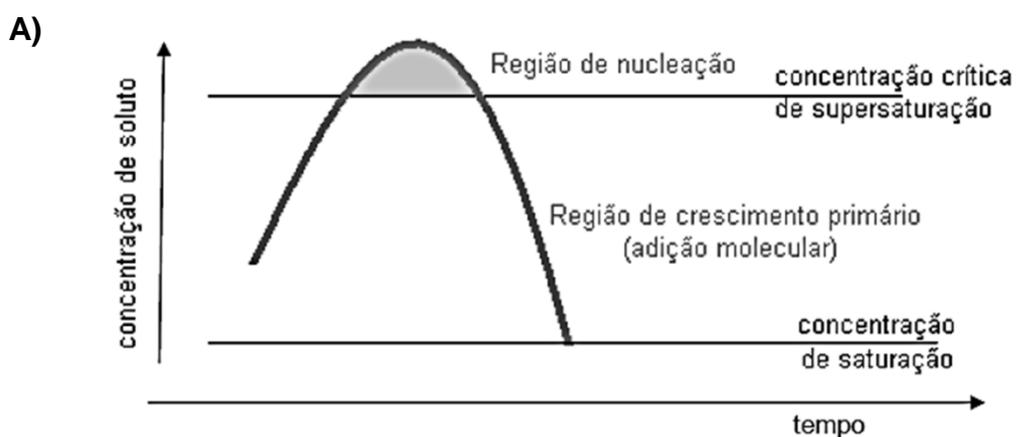
3.1.2 Formação de nanopartículas por via úmida

De forma geral, o processo de formação das nanopartículas por via úmida pode ser divididas em duas etapas fundamentais: **nucleação** e **crescimento**. Idealmente, estas etapas tem períodos bem distintos, durante a formação das nanopartículas, conduzindo a uma distribuição controlada de tamanho e forma dessas partículas.¹⁴

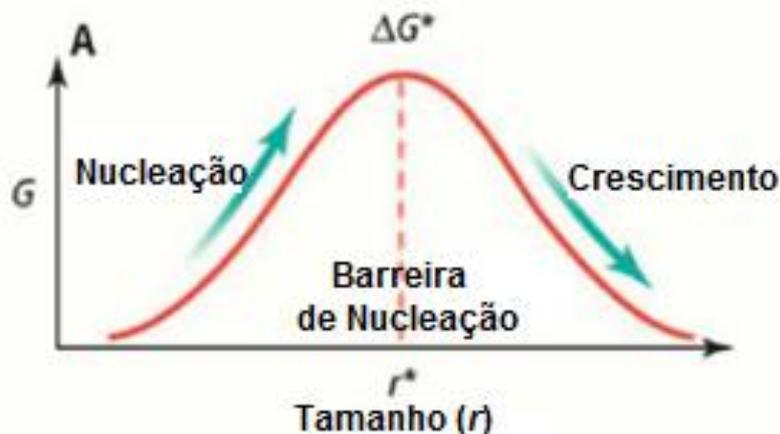
Nessas etapas estão envolvidos os estágios de adsorção, difusão superficial, ligação química e outros processos atômicos que ocorrem na superfície da nanopartículas em formação.²²

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 serem núcleos instáveis, e se redissolvem na solução. Já os núcleos com raio maior que o raio crítico ($r > r^*$) tendem a crescer (Figura 2B).²⁰

Figura 2. Ilustração do A) processo de formação de nanopartículas em solução e B) gráfico da energia livre de Gibbs em função do raio das partículas



B)



Fonte: (A) Silva, 2010. (B) *Chem. Rev.*, v. 112, p. 1957-2011, 2012.

O processo de obtenção de nanopartículas através desse método consiste em uma ação controlada de precipitação sob condição crítica de supersaturação. Tal condição do meio reacional é fundamental para dar início ao processo de formação das nanopartículas, ou seja, à etapa de nucleação, a qual consiste na formação dos primeiros núcleos do retículo cristalino seguido do processo de crescimento das estruturas, como está indicado na Figura 2A.²³

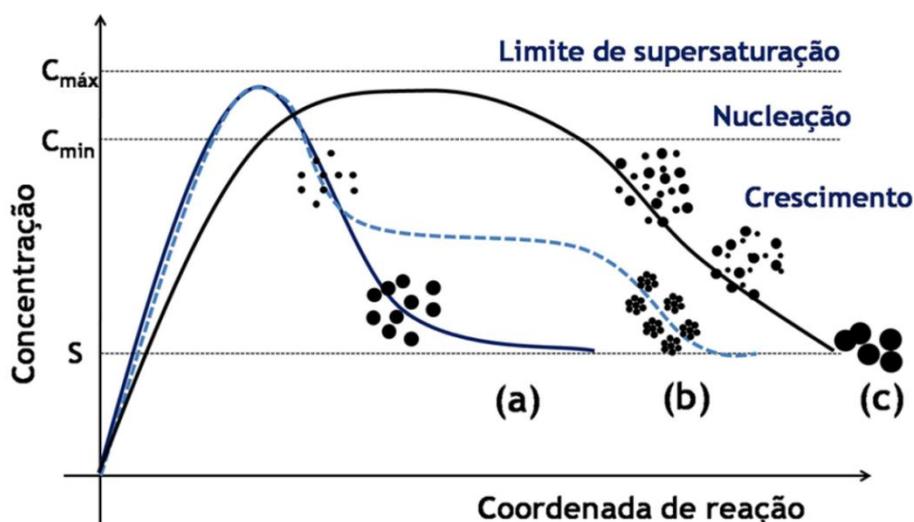
No processo de formação das nanopartículas por via úmida, há a influência de fatores, são eles: controle termodinâmico e cinético.. De acordo com a abordagem termodinâmica, o processo de síntese consiste na: i) nucleação, nesta etapa são formados os primeiros núcleos do retículo cristalino e ii) crescimento, que corresponde ao crescimento dos núcleos, proporcionando a formação das morfologias isotrópica ou anisotrópicas das nanopartículas (Figura 3). Na abordagem cinética, a formação de nanopartículas é conseguida através da quantidade de precursores disponíveis para o crescimento, por exemplo a adição molecular ou atômica.²⁰

A etapa de nucleação é geralmente definida como a criação de pequeníssimos aglomerados de átomos ou moléculas antes da transformação física, formação de uma nova fase, durante o processo. Esta transição de fase é caracterizada por uma diminuição da entalpia e entropia. Assim, a nucleação, embora entalpicamente favorável ($\Delta H < 0$), é dificultada em termos entrópicos. 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.²⁴

Atingir concentrações de supersaturação da fonte (molecular ou atômica) que irá gerar as nanopartículas é condição *si ne qua non*. Em condições de supersaturação, há uma faixa de concentração, entre o limite máximo de supersaturação (C_{ss}) e a concentração mínima (C_{min}), em que os núcleos começam a ser formados e entre a C_{min} até a concentração de saturação (C_s), há o processo de crescimento das nanopartículas. Assim, o controle adequado do alcance dessas concentrações com o tempo é que permite a obtenção de nanopartículas mais ou menos homogêneas em termos de tamanho (Figura 3).²³

Figura 3. Ilustração da etapa de nucleação e crescimento



Fonte: *Quim. Nova*, v. 38, n. 5, p. 679-696, 2015.

Nota: a) processo com formação dos núcleos de forma rápida, requerido para a formação de nanopartículas de forma homogênea; b) há um processo posterior de aglomeração entre as nanopartículas recém formadas; e c) núcleos sendo gerados em diversos tempos, gerando nanopartículas de diferentes tamanhos.

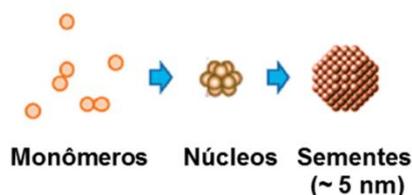
Os modelos apresentados na Figura 3 descrevem o processo de precipitação com suas três etapas características: uma pré-nucleação, a nucleação e o crescimento. Na Figura 3 (a) é descrito o modelo de La Mer, neste modelo a etapa de nucleação é rápida, em que o crescimento inicia quando ainda está havendo a etapa de nucleação, isso ocasionará o aumento de formação de partículas monodispersa. Para explicar o processo de

crescimento das partículas, outros modelos foram desenvolvidos, é o caso visto na Figura 3 (b) e (c), os moledos de Ocaña e Sugimoto, respectivamente. No modelo de Ocaña a etapa de nucleação também é rápida, entretanto a produção das partículas finais ocorreria através da agregação dos germes iniciais e das partículas menores, já o modelo de Sugimoto a etapa de nucleação é muito lenta, levando à formação de germes polidispersos. O crescimento é, então, explicado através da maturação de Ostwald, em que partículas pequenas em suspensão tendem a se redissolver e depositar sua massa em partículas maiores, minimizando a área interfacial, gerando um sistema de maior estabilidade termodinâmica²⁵.

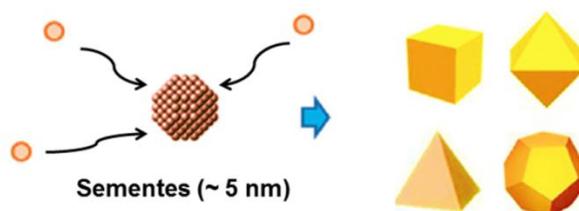
Cabe aqui salientar que uma estratégia para se obter uma maior controle das etapas de formação de nanopartículas (principalmente anisotrópicas) são aquelas mediadas por semente. Essa estratégia, de certa forma, separa, no processo de formação das nanopartículas, as etapas de nucleação e crescimento, i.e. primeiro se obtém os núcleos, ou melhor, nanopartículas bem pequenas, e, num segundo momento, se permite o crescimento das nanopartículas até o tamanho desejado (ver Figura 4). Tal estratégia será discutida nos tópicos a seguir dessa dissertação.

Figura 4. Ilustração da estratégia de síntese de nanopartículas mediada por semente

Síntese 1: Estágio de nucleação



Síntese 2: Crescimento – Adição Molecular



Fonte: Autor, adaptado de *Catal. Sci. Technol.*, v. 5, p. 2532–2553, 2015.

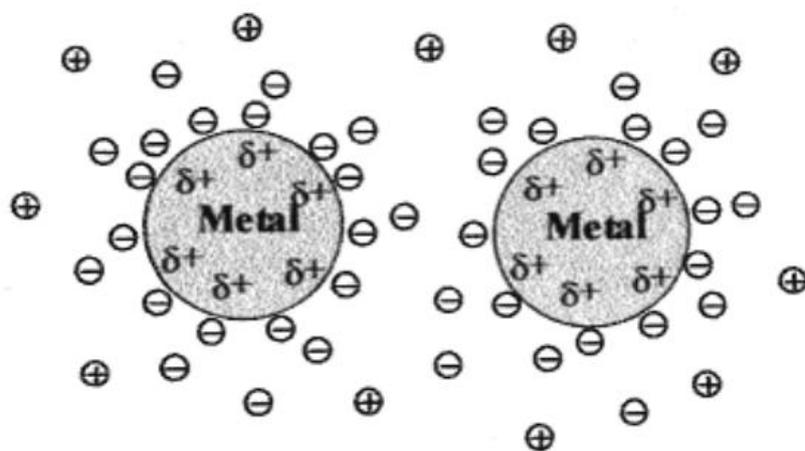
Cabe salientar que além do controle dos processos de nucleação e crescimento, deve-se observar a estabilização dessas partículas durante e posteriormente sua formação, visto que a tendência de crescimento/aglomeração é termodinamicamente favorável.

3.1.3 Estabilidade das nanopartículas

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 com o estado coloidal destas partículas metálicas. Desta forma, o sistema nanoparticulado deverá ser estabilizado para que não haja a aglomeração. Em geral, há duas formas de estabilizar nanopartículas como sistemas coloidais: i) por estabilização eletrostática e ii) por estabilização estérica.^{26,27}

Para uma estabilização eletrostática utiliza-se compostos iônicos. A adsorção destes compostos na superfície das nanopartículas irá gerar uma dupla camada elétrica em torno das partículas (Figura 5), isso resultará 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.²⁷

Figura 5. Representação da estabilização eletrostática

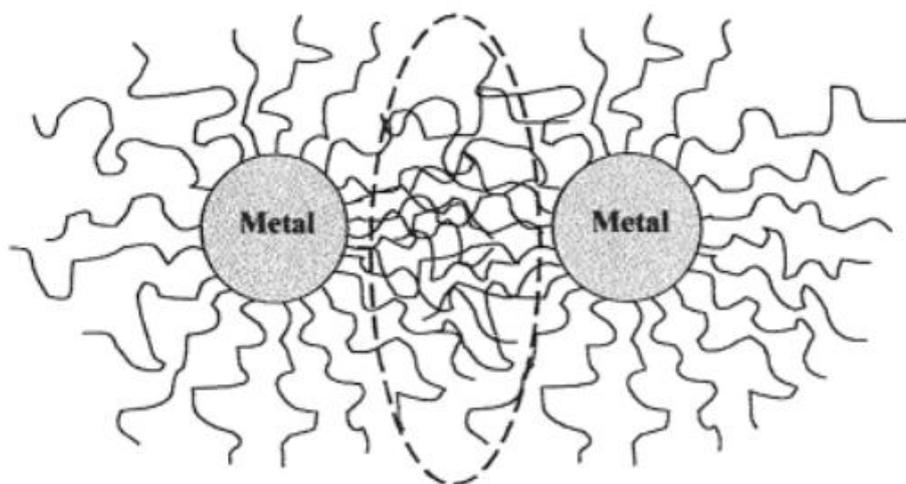


Fonte: *Chemical Reviews*, v. 102, p. 3757-3778, 2002.

Um outro meio de estabilizar partículas coloidais, geralmente nanopartículas metálicas ou seus sais ou óxidos, é através da ancoragem de

macromoléculas, como polímeros ou surfactantes na superfície das mesmas. A adsorção destas moléculas na superfície das partículas irá proporcionar uma camada protetora, promovendo uma repulsão através do impedimento estérico sofrido pelas partículas. A forma como estas grandes moléculas adsorvidas irá impedir a agregação pode ser explicada de forma simplificada através da visualização de duas partículas coloidais metálicas na Figura 6.²⁷

Figura 6. Representação da estabilização estérica



Fonte: *Chemical Reviews*, v. 102, p. 3757-3778, 2002.

Devido ao uso de polímeros ou surfactantes na superfície da partícula o movimento torna-se limitado, o que provoca uma diminuição de entropia e, assim um aumento na energia livre.²⁷

3.1.4 Nanopartículas anisotrópicas

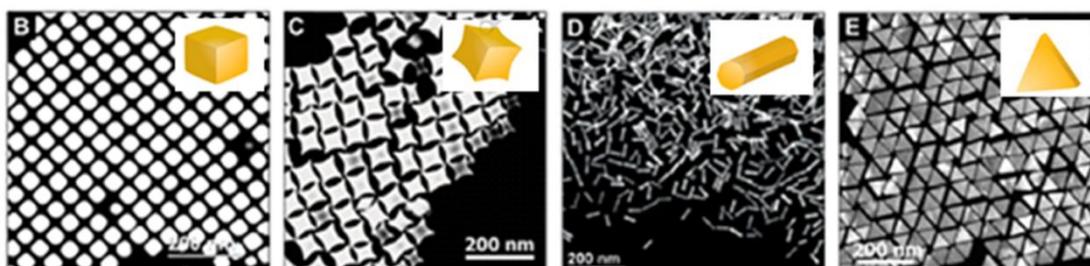
Nanoestruturas anisotrópicas,²⁸ tais como nanobastões, nanoprismas, nanocubos e nanoestrelas (Figura 7), especialmente as sintetizadas com metais nobres são notadamente atraentes devido à suas propriedades elétrica e óptica, e estas foram exploradas em uma ampla variedade de áreas incluindo fotovoltaica, catálise e termoplasmônica. Estas propriedades derivam-se da ressonâncias plásmon de superfície (LSPRs), sofrido pelas nanopartículas metálicas²⁹, podendo gerar absorção na região do ultravioleta-visível.

Partículas de metal, como Au, Ag e Cu, são conhecidas por absorver comprimentos de onda na região do espectro visível quando em dimensões nanométricas. Essa absorção singular é devido à oscilação ressonante do

conjunto de elétrons da banda de condução promovida pelo campo elétrico da luz incidente na superfície de partícula.^{30,31}

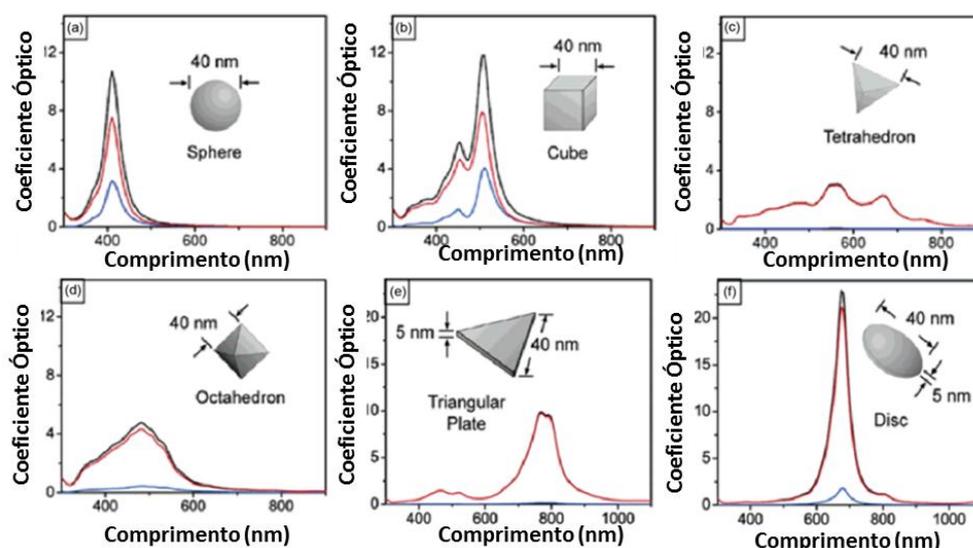
Na Figura 8, podemos verificar que a região e a forma da(s) banda(s) de absorção no Uv-vis das nanopartículas anisotrópicas está intimamente relacionada com as características das partículas coloidais, tal como, forma, tamanho e distribuição das AuNPs, além do tipo dos agentes de estabilização, solvente etc.

Figura 7. Estrutura das nanopartículas anisotrópicas



Fonte: Autor, adaptada de *Small*, v. 12, n. 3, p. 330–342, 2016.

Figura 8. Ilustração d as bandas de absorção típicas de nanopartículas anisotrópicas



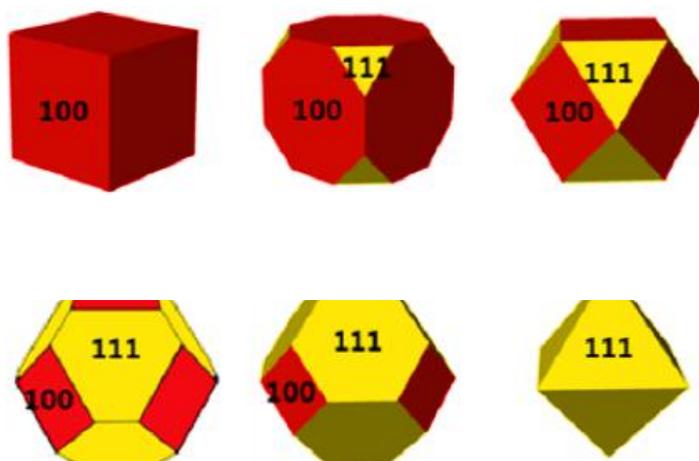
Fonte: Autor, adaptada de *Korean J. Chem. Eng.*, v. 28, n. 8, p. 1641-1650, 2011.

Na maioria dos casos, o efeito de crescimento assimétrico está relacionado à diferença na velocidade de crescimento das facetas das nanopartículas. Essa diferença de velocidade pode ser em função do potencial de superfície da cada partícula. Para tanto, a adsorção seletiva de agentes de estabilização (por exemplo, surfactantes) na superfície da partícula podem

modificar o crescimento dessas facetas, geradas normalmente através da diferença de estrutura cristalográfica, provocando um defeito no empilhamento das partículas.³²

Como descrito anteriormente, as facetas das nanopartículas metálicas cristalinas podem ser controladas. Na maioria dos casos, agente tensoativos ou íons estão ligados as determinadas facetas, gerando um controle do crescimento destas. Desse modo, pode-se produzir nanopartículas multifacetada com planos cristalográficos específicos e delimitados através do surfactante.³² Assim, observando a Figura 9, percebe-se que a taxa de crescimento intrínseca de nanopartículas facetada são diferentes 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 íon ou tensoativos estão ligados na faceta $\{100\}$ do plano, os cubos podem ser formados de octaedro, originando outra forma anisotrópica.³²

Figura 9. Plano cristalográfico das nanopartículas anisotrópicas



Fonte: Autor, adaptada de *Korean J. Chem. Eng.*, v. 28, n. 8, p. 1641-1650, 2011.

3.1.5 Nanopartículas de ouro

O ouro é muito popular por ser um dos metais mais inerte e resistente à oxidação.³³ Contudo, esta propriedade do ouro modifica-se quando nanoparticulado, exibindo amplas aplicações e até mesmo apresentando excelente atividade catalítica.³⁴

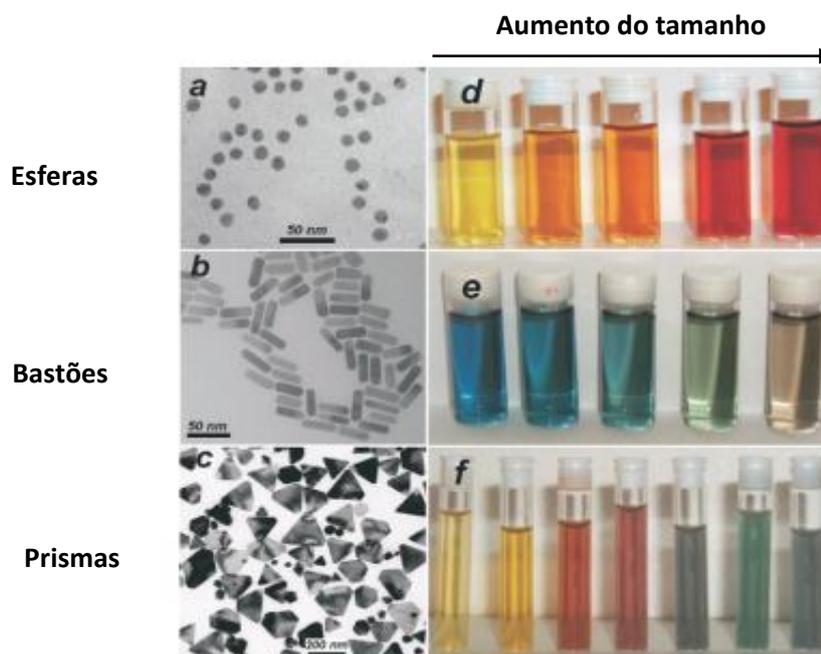
Nos últimos 150 anos, uma grande variedade de metodologias foi desenvolvida para transformação de metais, como ouro, em estruturas na nanoescala. No entanto, a maioria das estruturas eram obtidas com baixo índice de homogeneidade, apresentando formas irregulares e bastante polidispersas, tamanhos diferentes e estruturas mal definidas. Apenas dentro da última década os métodos químicos vêm estabelecendo nanoestruturas de ouro de alta qualidade, com grande reprodutibilidade em sua morfologia e consequentemente de suas propriedades físico-químicas.^{35,36}

Nanopartículas metálicas, especificamente nanopartículas de ouro são estáveis em grande maioria, apresentando alguns aspectos que atraem a atenção da Ciência de Nanomateriais, visto que as nanopartículas tem comportamento individual diferenciado, como suas características eletrônicas e magnéticas. Além das suas propriedades ópticas, estas tem uma gama de aplicação, como as áreas de catálise e biológica³⁷, outro fator relevante é que através da modificação da sua estrutura (forma e tamanho) as nanopartículas metálicas têm diferentes leituras na região do ultravioleta^{38,39}, como detalha a Figura 10.

Por apresentarem propriedades físicas e químicas diferentes tanto do nível atômico quanto do material em sua forma mássica (*bulk*), as nanoestruturas de ouro vêm recebendo cada vez mais atenção em diversas áreas da pesquisa científica contemporânea. Essas nanopartículas em sistemas coloidais, compósitos e filmes finos têm motivado uma grande variedade de propostas tecnológicas em virtude de suas propriedades plasmônicas.

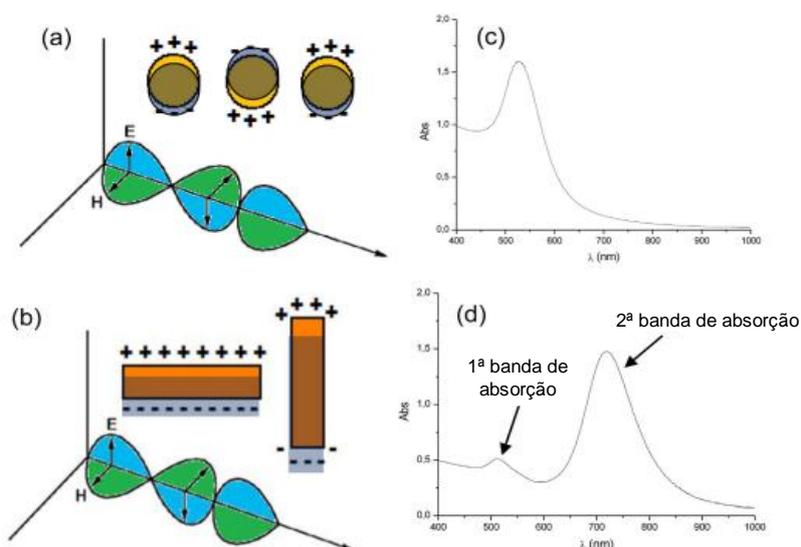
Em particular, nanobastões de ouro tornam-se interessantes principalmente quando tratamos das suas propriedades ópticas, que dependem fortemente da relação comprimento/largura⁴⁰ nanobastões de ouro em interação com a luz apresentam duas bandas de absorção devido à ressonância de plásmon de superfície (RPS) existente, ao contrário das nanoesferas que apresentam somente uma banda de absorção. No caso de nanobastões, a ressonância se distribui em duas direções: do comprimento e da espessura da partícula (Figura 11).⁴¹

Figura 10. Ilustração das diferentes morfologias e tamanhos de nanopartículas de ouro e sua influencia na cor da solução



Fonte: *Materials Today*, v. 7, n. 2, p. 26-31, 2004.

Figura 11. Ilustração da Ressonância Plasmônica de Superfície (SPR) para a) nanoesferas (AuNSs) e b) nanobastões (AuNRs) e o Uv-vis para c) AuNSs e d) AuNRs.



Fonte: *C. R. Chimie*, v. 16, p. 640–650, 2013.

3.2 Catálise com nanopartículas de ouro

3.2.1 Catálise

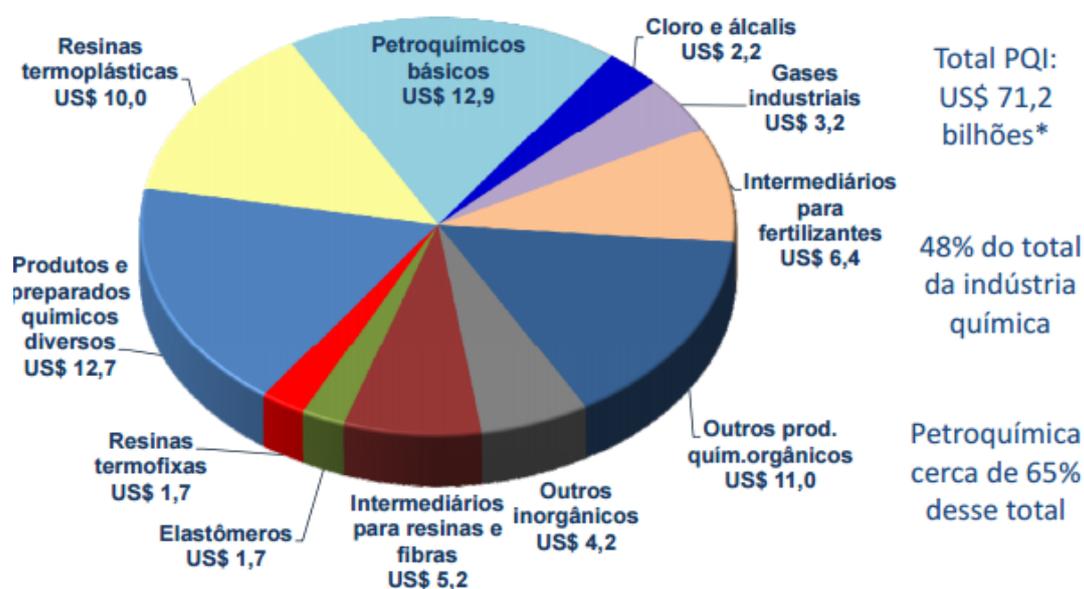
As indústrias de forma geral vem buscando alternativas para diminuir o tempo de produção e gastos, aumentando a eficiência do material produzido.

Dessa forma cabe ao setor químico propor sínteses otimizadas, no entanto suprindo todas as necessidades econômicas e ambientais previstas.⁴²

Deste modo, a catálise tem papel fundamental no desenvolvimento industrial e econômico, apresentando novas tendências quanto ao desenvolvimento de catalisadores.^{43,44} Recebendo destaque os catalisadores aplicados em Química verde, que favorecem uma maior sustentabilidade.⁴⁵

O setor de catálise pode ser fundamental para o desenvolvimento otimizados de sínteses para indústria, já que 90% dos processos industriais utilizam-se da catálise. Atualmente, inúmeros setores industriais utilizam-se da catálise como ciência fundamental, assim a encontramos em numerosos processos químicos, como combustíveis, química fina, farmacêutica, produtos petroquímicos e área de proteção ambiental, Figura 12.⁴⁵

Figura 12. Produtos químicos de uso industrial



Fonte: Abinquim, 2016.

Em 1836, o termo catalisador foi definido por Berzelius, afirmando que são pequenas quantidades de substâncias, dando origem a transformações químicas sem serem consumidas no decorrer da reação. Entretanto essa definição contradiz com o que é observado industrialmente, já que parte do catalisador é perdido no processo, fazendo com que a sua atividade catalítica diminua. As principais propriedades dos catalisadores são: i) atividade, ii) seletividade, iii) estabilidade, iv) resistência mecânica e v) condutividade

térmica; estas propriedades estão intimamente relacionadas a sua composição e ao método de preparação.^{46,47,48}

O sistema catalítico pode ser classificado principalmente de duas formas: homogêneo e heterogêneo. Os homogêneos são aqueles que os constituintes da reação (reagente, catalisador e produto), encontram-se na mesma fase, por exemplo, íons dissolvidos. Os heterogêneos são aqueles que os constituintes da reação se encontram em fases distintas, por exemplo, partículas de sulfetos.⁴⁹ As nanopartículas metálicas, em particular, apresentam características do sistema homogêneo e heterogêneo, essas características são de sistemas coloidais; que macroscopicamente pressupõe ser homogênea, entretanto microscopicamente são heterogêneas.

Por muitos anos, complexos a base de ouro não eram utilizados para catálise, pois eram rotulados como espécies "cataliticamente mortas". Mas, com o passar dos anos o uso de complexos de ouro na catálise tem se desenvolvido muito rapidamente e em menos de duas décadas, a catálise com ouro tem emergido como um método eficiente para as sínteses orgânica, permitindo a rápida construção de moléculas complexas e altamente funcionalizadas.⁵⁰

A reatividade dos complexos de ouro foi investigada e compreendeu-se que é possível submeter os complexos de ouro aos tradicionais passos que compõe o ciclo catalítico, como adição oxidativa, eliminação redutiva, transmetalção e inserção migratória.

Esses processos catalíticos são amplamente utilizados nas reações de catálise, como por exemplo, hidroformilação⁴², polimerização⁴², hidrossilação²⁷ e hidrogenação.²⁷ Aqui será amplamente abordado a reação de hidrogenação e redução química, pois é a reação que fundamenta este trabalho.

3.2.2 *Hidrogenação e redução química*

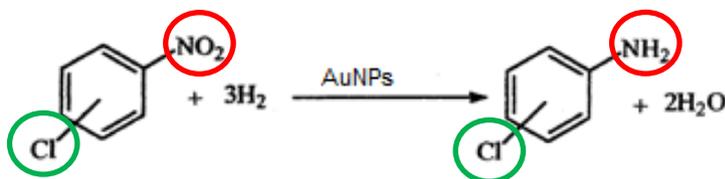
Reações de redução estão entre as transformações mais simples em química orgânica, e são amplamente utilizados tanto em laboratório como em processos industriais.⁵¹ O hidrogênio é o agente redutor mais limpo para o processo de hidrogenação, pois ele produz menos poluentes, comparado aos combustíveis fósseis e aos biocombustíveis, assim não há a produção de

nenhum agente contaminante como os monóxidos de carbono, dióxidos de nitrogênio ou dióxido de carbono.^{52,53}

Dentre as várias reações disponíveis para redução de compostos orgânicos, a hidrogenação catalítica, reação de um composto com hidrogênio na presença de um catalisador, se destaca porque oferece vantagens de larga aplicabilidade e simplicidade experimental.^{54,55,56,57,58} A hidrogenação catalítica é bastante empregada na produção da gasolina artificial a partir do carvão e na produção de diversos produtos alimentícios, como a produção de margarina.⁵⁹

A redução de nitrocompostos é simples e desenvolvida com a ação de vários catalisadores comerciais, mas a redução seletiva de um grupo nitro com H₂, quando existe a presença de outro grupo redutível na mesma molécula, é mais desafiador, pois é necessário conseguir reduzir o grupo nitro, sem reduzir ou substituir o outro grupo existente na molécula, como os halogênios, realizando uma desalogenização, ou as hidroxilas, Figura 13.^{27,60}

Figura 13. Ilustração da reação de hidrogenação do cloronitronzeno



Fonte: *Chem. Rev.*, v. 102, p. 3757-3778, 2002.

Habitualmente reações de hidrogenação catalítica são realizadas utilizando o substrato, o redutor que usa-se excesso de quantidades reagentes de hidreto, podendo ser o hidreto de alumínio e lítio (LiAlH₄) ou o borohidreto de sódio (NaBH₄) e o catalisador.⁵¹ Portanto, nosso grupo de pesquisa trabalha com a redução de nitrocompostos, em particular o p-nitrofenol, onde o NaBH₄ é agente redutor e AuNPs são catalisadores da reação.

3.2.3 Nanopartícula de ouro aplicada em catálise

Nos últimos anos, as prioridades econômicas e ecológicas têm pressionado a comunidade científica para desenvolver sistemas catalíticos altamente ativos em água para diferentes tipos de reações. É bem sabido que as nanopartículas de ouro (AuNPs) têm recebido atenção generalizada devido

às suas propriedades físicas e químicas peculiares, *i.e.* óptica, elétrica, magnética, especialmente catalítica^{61,62}.

Além da classificação homogênea e heterogênea de catalisadores, a morfologia^{63,64} e o tamanho^{65,66} das partículas catalisadoras, são fatores cruciais para a nanocatálise. Na verdade, as alterações no tamanho e na forma das nanopartículas são comumente usadas para explicar o desempenho catalítico de um determinado material. Apesar de alguns trabalhos revelarem que a reatividade e seletividade das reações de redução na presença de borohidreto de sódio (NaBH₄) e catalisadas por AuNPs são dependentes do tamanho e forma das nanopartículas empregadas^{67,68}, este trabalho propôs a síntese de nanopartículas de ouro com morfologias diferentes e a avaliação de seus potenciais como catalisadores em reações de redução de nitrocompostos, especificamente o *p*-nitrofenol⁶⁹

A aplicação em catálise das nanopartículas de ouro são amplamente utilizados em reações de redução, devido a elevada atividade catalítica, gerando para o substrato estabilidade relativa e seletividade.⁷⁰ Por exemplo, os colóides à base de ouro são amplamente empregados para preparar catalisadores de ouro suportados, mas pouco é encontrado na literatura sobre a utilização da dispersão coloidal de AuNPs sendo empregada no sistema catalítico⁷¹. Os catalisadores suportados, tais como o MgO,⁷² TiO₂⁷², Fe₃O₄⁷³, SiO₂⁷⁴ e Fe₂O₃⁷⁵, são comumente encontrados em reações de redução de nitrocompostos, por exemplo, do *p*-nitrofenol, do *p*-nitrotolueno, e seus derivados.

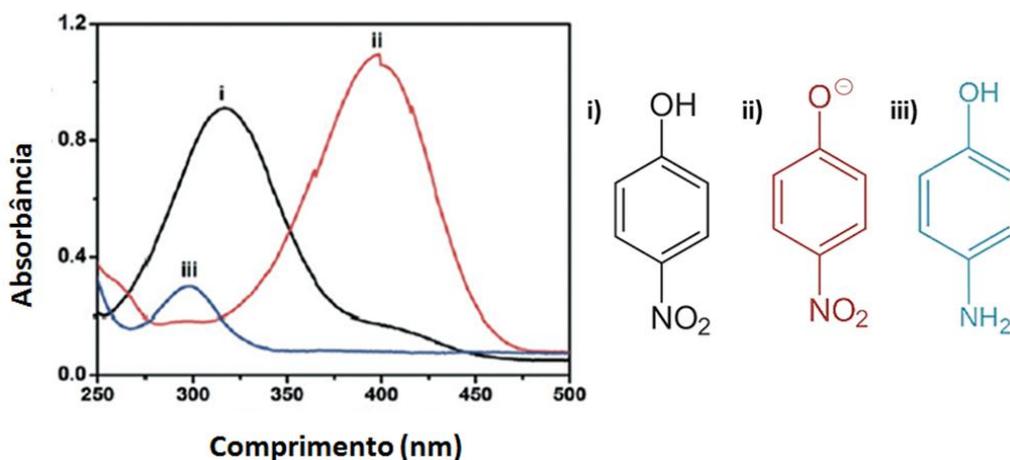
Entre as reações de redução catalisadas por nanopartículas de ouro, a redução química de nitrocompostos aromáticos e suas aminas correspondentes é uma reação muito importante. São relatados que as nanopartículas de ouro são catalisadores muito eficientes para a redução seletiva do grupo nitro, mesmo na presença de outros grupos redutíveis.^{76,77} Dessa forma, as aminas aromáticas são geralmente preparadas através da redução de nitrocompostos aromáticos substituídos e o mecanismo que explica a redução dessas aminas vem sendo foco de uma série de publicações.

A redução química do *p*-nitrofenol (PN) à *p*-aminofenol (PAP) por borohidreto de sódio na presença de nanopartículas de ouro é um sistema padrão para se estudar a atividade catalítica de NPs. A conversão desse substrato é um importante processo químico, largamente utilizado, destacando-se por oferecer grande aplicabilidade e simplicidade experimental. A toxicidade que o *p*-nitrofenol oferece ao meio ambiente, assim como ao homem, gerando problemas de saúde, por exemplo, inflamação dos olhos, pele e vias respiratórias, é outro motivo que impulsiona a realização da sua redução.

O *p*-aminofenol é um intermediário importante na produção e sínteses de vários produtos químicos, incluindo corantes, produtos farmacêuticos, como o paracetamol, e lubrificantes anticorrosivos. Devido à sua importância comercial, muitos testes catalíticos foram realizados utilizando nanopartículas de ouro.⁷⁸

Em um artigo publicado por Sun e colaboradores, pode-se averiguar a absorção no espectro de ultravioleta visível das três espécies químicas encontrada no processo de conversão do *p*-nitrofenol, ver Figura 14.⁷⁹

Figura 14. Espectro de ultravioleta visível das espécies: i) *p*-nitrofenol, ii) íon *p*-nitrofenolato; e iii) *p*-aminofenol

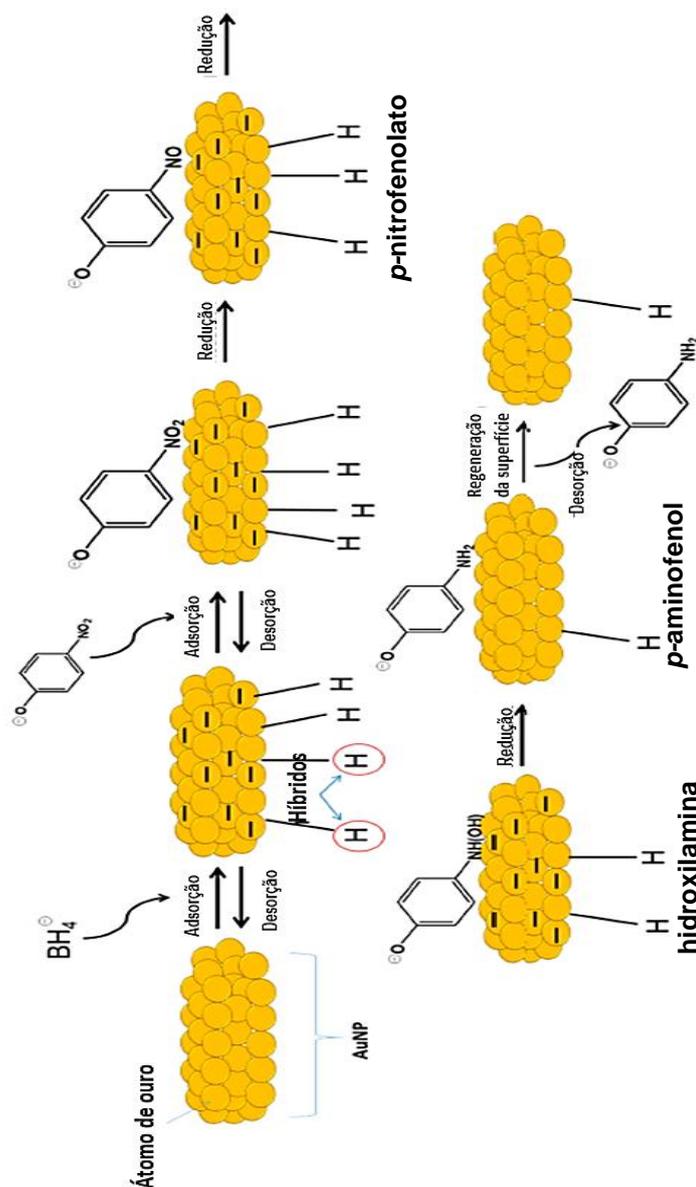


Fonte: *Catal. Sci. Technol.*, v. 14, n. 4, p. 1742–1748, 2014.

Haber afirma que a redução dos nitrocompostos ocorre através de redução eletroquímica⁸⁰. Já Sun⁸¹ propõe a redução de nitrocompostos ocorrendo na superfície da nanopartículas onde há a formação da ligação entre metal-hidrogênio. Inicialmente o borohidreto de sódio em meio aquoso gera a forma ionizada, os íons de borohidreto. Este é coordenado à superfície das nanopartículas de ouro e reagem para formar um hidreto de complexo de ouro,

posteriormente o p-nitrofenol (PN) também interage com a nanopartícula de ouro. Uma vez que ambos os substratos estão quimicamente sobre a superfície de nanopartículas de ouro, há uma sequência de três inserções migratórias, gerando o grupo nitrso (NO), hidroxilamina (NHOH) e por fim o p-aminofenol (PAP), sendo posteriormente descoordenado da nanopartícula de ouro e o catalisador pode ser reutilizado para redução, Figura 15.⁷⁶

Figura 15. Mecanismo da reação de redução do p-nitrofenol catalisada por AuNRs e borohidreto de sódio



Fonte: Autor (*Catalysts*, v. 6, n. 215, 2016)

Assim, dentro deste contexto, nosso grupo tem aperfeiçoado a técnica de produção de nanobastões de ouro e de outras nanopartículas metálicas frente a diferentes condições reacionais em função do tempo, da concentração do agente direcionador de crescimento (clássico CTAB), da concentração de

monômeros e de processos de centrifugação para a separação e concentração de nanopartículas com tamanho homogêneo e formas específicas.⁸²

Neste trabalho, realizaos duas etapas experimentais: i) síntese em meio aquoso de nanopartículas de ouro, através da redução do HAuCl_4 , produzindo nanopartículas com morfologias de nanobastões e nanoesferas, e ii) avaliação das nanopartículas como catalisadores na reação de redução do *p*-nitrofenol, para avaliar o potencial catalítico das diferentes morfologias e condições reacionais.

4 METODOLOGIA

Todas as etapas experimentais foram realizadas no Grupo de Catálise e Reatividade Química do IQB-UFAL em cima de duas vertentes, são elas: i) síntese das nanopartículas anisotrópicas e ii) teste de conversão do *p*-nitrofenol.

4.1 Técnicas de Caracterização

As nanopartículas anisotrópicas preparadas em via úmida foram analisadas por espectroscopia de absorção no ultravioleta visível e microscopia eletrônica de transmissão. Já as reações catalíticas do *p*-nitrofenol foram caracterizadas por espectroscopia de absorção no ultravioleta visível.

4.1.1 Microscopia Eletrônica de Transmissão – MET

As análises de MET foram realizadas no Centro de Tecnologia do Nordeste – Cetene, é utilizado um microscópio eletrônico de transmissão FEI de 200kV, modelo Tecnai20, emissor LaB₆ ou W, módulo EDAX, tomografia Xplore3D, suporte de aquecimento controlado, Figura 16.

Figura 16. Ilustração do microscópio eletrônico de transmissão



Fonte: Cetene. Disponível em: <www.cetene.gov.br/pdf/met.pdf>.

4.1.2 Espectroscopia de absorção no ultravioleta visível - UV-vis

A caracterização das nanopartículas anisotrópicas e das reações de conversão do *p*-nitrofenol foram realizadas na Varian Cary 50 (Figura 17), 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.

Figura 17. Ilustração do aparelho de Uv-vis



Fonte: Autor

4.2 Sínteses das nanopartículas

4.2.1 Nanobastões de ouro (AuNRs)

A realização da síntese de nanobastões, ocorreu basicamente em duas etapas, a primeira foi a síntese da solução semente e a segunda síntese da solução do crescimento das nanopartículas, ver Figura 18.

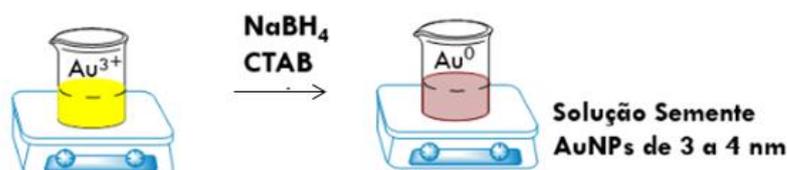
A solução semente (*seed*) foi preparada em um frasco de 20 mL, onde duas soluções aquosas de $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (5,0 mL; $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$) e CTAB (2,5 mL; $0,20 \text{ mol L}^{-1}$) foram adicionados. Na sequência, foi adicionado de uma só vez, uma solução aquosa gelada de NaBH_4 (0,6 mL; $0,01 \text{ mol L}^{-1}$). Imediatamente a cor mudou do amarelo para o castanho escuro. A solução resultante foi mantida sob agitação magnética suave, durante 2 min. A solução resultante foi usada durante um período de 2 h após a preparação.⁸³

A solução de crescimento foi preparada, por exemplo, , na primeira etapa preparou-se em um tubo de vidro de 20 mL, uma solução aquosas de $\text{HAuCl}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (5,0 mL; $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$), de CTAB (2,5 mL; $0,20 \text{ mol L}^{-1}$), e AgNO_3 (0,150 mL; $0,40 \text{ mmol L}^{-1}$). Com baixa agitação, a solução aquosa de Ácido Ascórbico (AA) (0,070 mL; $0,80 \text{ mmol L}^{-1}$) foi adicionado todo de uma vez. Imediatamente, o cor mudou de amarelo para incolor depois adicionou-se 12 μL de *seed* e a deixou em repouso por 60 minutos para que haja a liberação

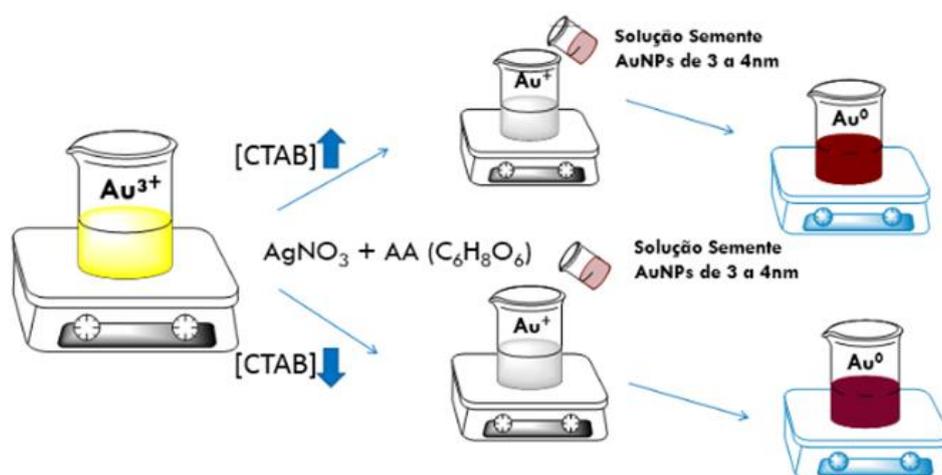
do gás hidrogênio, proveniente do NaBH_4 , este repouso ocorre para que o hidrogênio não venha a influenciar nas reações de redução do *p*-nitrofenol.⁸³

Figura 18. Ilustração da Síntese de Nanobastões de Ouro

Etapa 1: Síntese da solução semente (Seed)



Etapa 2: Síntese da solução crescimento



Fonte: Silva, 2014.

4.2.2 Nanoesferas de ouro (AuNSs)

O procedimento experimental para a síntese de nanoesferas de ouro segue de acordo com a metodologia proposta por Silva e colaboradores⁸³, visto na síntese de nanobastões de ouro. Entretanto, o diferencial entre essas duas sínteses é a quantidade de CTAB no meio no processo da solução crescimento, pois o surfactante irá direcionar o crescimento da nanopartículas, podendo adquirir formato abastonado ou esférico.

Dessa forma, para a realização da síntese de nanoesferas de ouro, seguimos dois processos experimentais, o primeiro foi a síntese da solução semente, que não difere a de nanobastões, e o segundo foi a síntese da solução do

Crescimento das esferas, onde a massa do CTAB ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$) será de 0,08g para 10mL de água deionizada, onde usou-se apenas 2,5mL da solução preparada.

4.3 Testes catalíticos da conversão do *p*-nitrofenol em *p*-aminofenol

O método utilizado para os testes catalíticos foi baseado em Fenger e Colaboradores, no qual em uma cubeta foram colocados 2 mL do substrato (*p*-nitrofenol), 50 μL do catalisador (AuNRs ou AuNSs) e 1,0 mL de redutor (NaBH_4). Com a adição do redutor ao substrato obteve-se a cor amarela, devido ao redutor hidrogenar o substrato, formando o intermediário da reação na sua forma básica, o *p*-nitrofenolato (PNP).⁸⁴ Posteriormente ao adicionar o catalisador ao sistema, a solução assume uma coloração incolor, indicando que houve a redução completa do material, Figura 19.

Figura 19. Ilustração da reação final da conversão do *p*-nitrofenol



Fonte: Autor

Os testes catalíticos foram realizados, observando a influência de diferentes condições: i) concentração do agente redutor e ii) variação de temperatura (25, 35, 40, e 55 °C).

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 e AuNSs) e variando a temperatura do sistema.

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. Assim, realizou-se uma

reação padrão para reação do p-Nitrofenol em diferentes concentrações, para obtenção da equação padrão, ver equação 1.

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

Após a conversão das absorvâncias em concentração, calculou-se o ln [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. Desta forma, a constante de velocidade da reação é calculada a partir da velocidade de primeira ordem, ver equação 2.

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

Onde,

[PNP] = Concentração do p-nitrofenolato (mol.L^{-1})

$[\text{PNP}]_0$ = Concentração inicial do p-nitrofenolato (mol.L^{-1})

k = Constante de velocidade (s^{-1})

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 3.

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

Onde,

k = Constante de velocidade (s^{-1})

A = Constante de Arrhenius

E_a = Energia de ativação

R = Constante geral dos gases

T = Temperatura (K)

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste trabalho foram realizadas uma série de experimentos baseados fundamentalmente na síntese de nanopartículas metálicas anisotrópicas e o uso das mesmas como catalisadores em reações de redução do *p*-nitrofenol, nas seguintes condições: i) variação da concentração do redutor; inclusive verificando também a eficiência da reação na ausência do agente redutor; ii) efeito da concentração do catalisador, avaliando também a reação na ausência de catalisador; e iii) efeito da variação da temperatura.

5.1 Síntese das nanopartículas anisotrópicas

Os nanobastões foram realizada empregando a metodologia baseada no procedimento desenvolvido pelo grupo de El-Sayed⁸⁵ e adaptada por Silva⁸³, na qual os nanobastões são obtidos pelo método mediado por sementes, ou semeadura. Esta síntese envolve duas etapas, em que a primeira contempla a formação de núcleos nanométricos de aproximadamente 5 nm e a segunda envolve um crescimento secundário específico desses núcleos a partir da ação do agente direcionador de crescimento (surfactante), do nitrato de prata (AgNO₃), ácido ascórbico e solução semente. Os bastões assumem tamanhos de aproximadamente 40 nm x 12 nm. A síntese para nanoesferas de ouro foi realizaada por meio da metodologia baseada em Silva.⁸³ Diferente dos AuNRs, as AuNSs só foram sintetizadas em presença do CTAB, com diâmetro de 20 nm, ver Figura 20.

A caracterização das nanopartículas anisotrópicas deu-se através de espectroscopia de absorção na região do ultravioleta visível - UV-vis. A utilização desse tipo de caracterização é justificada devido à interação que as nanopartículas metálicas estabelecem com a luz, devido a ressonância de plásmon de superfície. Por exemplo, as nanopartículas esféricas em interação com a luz apresentam apenas uma banda de absorção devido à única ressonância de plásmon de superfície (RPS) existente, já os nanobastões, apresentam duas bandas características de absorção, porque a ressonância se distribui em duas direções: longitudinal, que faz referência ao espalhamento em direção do comprimento da partícula, necessitando de uma menor energia para

a oscilação dos elétrons e sendo identificada por absorver em maior comprimento de onda, e transversal, que faz referência ao efeito na espessura do bastão, necessitando de uma maior energia para a oscilação dos elétrons, e sendo por sua vez identificada por absorver em menor comprimento de onda, como foi possível observar na Figura 11 (p. 28) . A outra caracterização que as nanopartículas foram submetidas foi a microscopia eletrônica de transmissão – MET, como é observado na Figura 21. ⁴¹

Figura 20. Imagens MET de A) 5 nm sementes, B) 40 x 12 nm nanobastões e C) 20 nm nanoesferas tendo o CTAB como revestimento das espécies

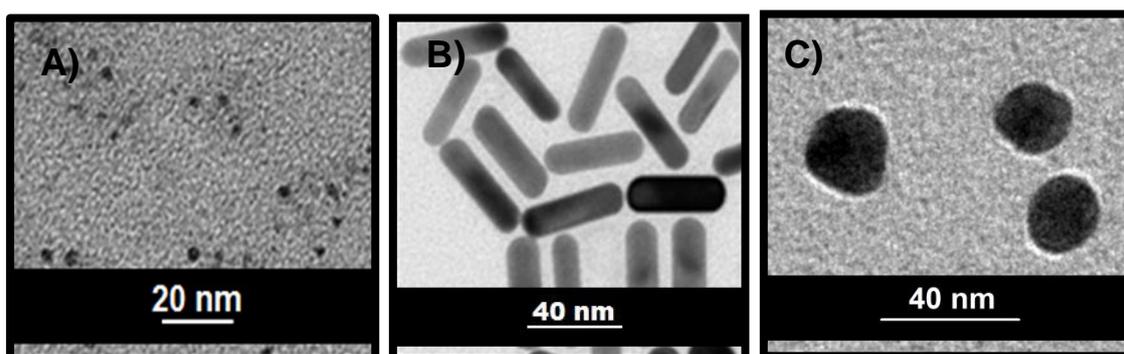
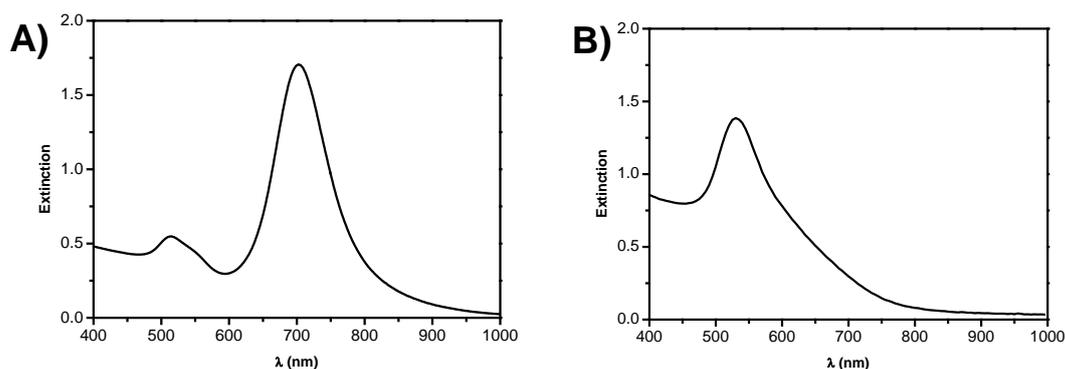


Figura 21. Imagens de espectros de absorção dos coloides contendo A) AuNRs e B) AuNSs



O CTAB, surfactante utilizado na síntese dos nanobastões de ouro, atua preferencialmente em uma das faces cristalinas das nanopartículas. A face de coordenação {100}, bloqueia com maior proporção as laterais e favorece ao crescimento no sentido da face {111} que possui menor bloqueio, ou seja, há um crescimento favorecido no sentido das pontas, proporcionando a formação da morfologia abastonada.⁸⁶

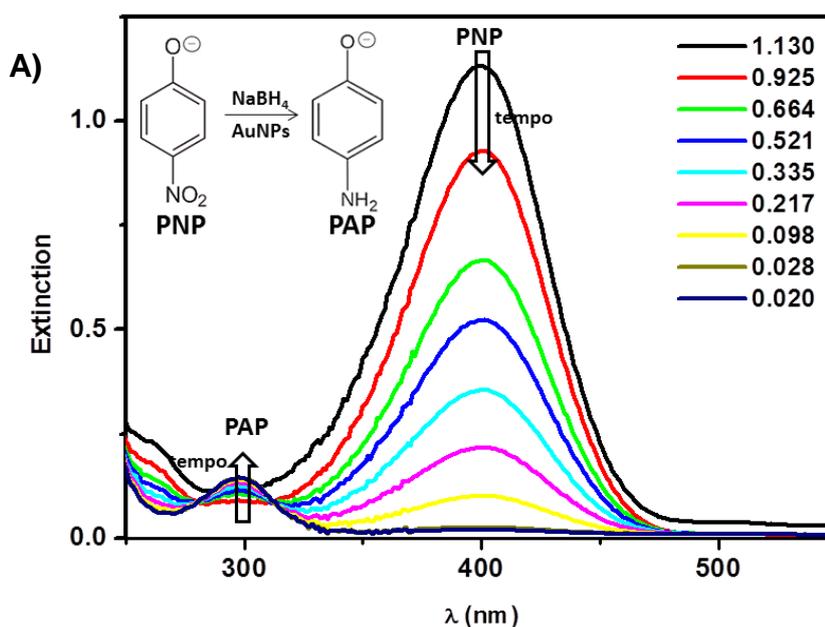
Através do programa Imagem J, calculou-se os valores de comprimento e largura, ver Figura 20, fazendo em triplicata a análise de uma média de 200 nanopartículas, além das dimensões também obteve-se valores da seletividade da síntese. Verificou-se que os nanobastões sintetizados assumem comprimento de $40 \text{ nm} \pm 4.8 \text{ nm}$ e largura $12.4 \text{ nm} \pm 2.3 \text{ nm}$, a síntese das nanopartículas apresenta alta seletividade e alto grau de rendimento. Lê-se seletividade como a porcentagem de nanobastões formados frente ao número total de nanopartículas obtidas.

5.2 Testes da Conversão do *p*-Nitrofenol

Nesse estudo, são utilizados nanocatalisadores, especificamente AuNRs e AuNSs, e borohidreto de sódio como agente redutor, de forma que realizem a conversão química, ou seja, a conversão do *p*-nitrofenol ao *p*-aminofenol, pelo método de redução.

Conforme Bai e colaboradores, na ausência de nanopartículas de ouro a adição do redutor borohidreto de sódio (NaBH_4) ao substrato *p*-nitrofenol indica a banda de absorção em λ_{max} de 400 nm correspondente ao *p*-nitrofenolato, esse fato deve-se à interação do *p*-nitrofenol com o íon sódio, que ocasionará a formação do íon *p*-nitrofenolato, Figura 22 A.^{87,88}

Figura 22. Espectro de ultravioleta visível do estudo cinético da conversão do *p*-nitrofenol



Layek e colaboradores esclarece que com a presença de nanopartículas de ouro e adição do redutor borohidreto de sódio (NaBH_4) ao substrato p-nitrofenol (PN), a absorvância que está a 400 nm do p-nitrofenolato imediatamente diminui com o desenvolvimento gradual do banda à 300 nm (λ_{max}) correspondente à formação do p-aminofenol (PAP), Figura 22 B.⁸⁹ O deslocamento da banda após a adição do catalisador ocorre devido à associação do íon p-nitrofenolato à superfície do catalisador, ocorrendo assim as reduções do grupo nitro, por fim, o p-nitrofenol já reduzido à p-aminofenol será descoordenado da superfície do catalisador, sendo ele o produto final da reação.

Com base nesse estudo foram desenvolvidos uma série de experimentos para investigação da atividade catalítica das nanopartículas em função da sua morfologia.

5.2.1 Estudo da concentração do NaBH_4

A metodologia proposta por Fenger e Colaboradores⁹⁰ requer a utilização do excesso de NaBH_4 na redução do PN à PAP, cerca de 500 vezes o número de mols associado ao substrato. De acordo com Goepel e colaboradores, a conversão pode não ser concluída, uma vez que considerável parte do hidrogênio formado a partir da decomposição do NaBH_4 não é diretamente convertida para a redução de p-nitrofenol, escapando na forma gasosa.⁹¹ Dessa forma, uma das vertentes do estudo é avaliar a influência da variação da concentração do agente redutor com o objetivo de otimizar a condição reacional para um acompanhamento adequado do processo de conversão.

A proposta constitui em diminuir a concentração do redutor a ser adicionado e analisar o seu comportamento na reação de redução do p-nitrofenol. Dessa forma, a concentração do NaBH_4 foi reduzida para três concentrações diferentes, primeiramente avaliada na concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (reação padrão) e posteriormente realizou-se as três reduções, são elas: $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ e $2,5 \text{ mol L}^{-1}$, todos os testes foram realizados a um volume de $15,4 \mu\text{L}$ de catalisador adicionados ao sistema.

Reniu-se os resultados obtidos com o estudo da concentração do redutor e com os dois catalisadores usados na conversão, ver Tabela 1.

Tabela 1. Resultados do estudo da concentração do NaBH₄ com AuNRs e AuNSs

Reações	[NaBH ₄] (mol L ⁻¹)	NaBH ₄ /PNP razão molar	Tempo para 100% de Conversão (s)	
			AuNRs	AuNSs
1	0,10	500	50	266
2	0,05	250	58	340
3	0,025	25	155	555
4	0,0025	12.5	2 314	7 200

A partir das condições de catálise, as propostas para esse estudo é a variação da concentração do redutor, além da redução pela metade da concentração de catalisador no sistema. Através da obtenção dos dados previstos, pode-se compreender que o sistema apresenta boa atividade catalítica mesmo utilizando a metade da concentração de catalisador inicial.

A princípio, a proposta é compreender se a atividade catalítica, mesmo com a diminuição da concentração do NaBH₄, permaneceria eficaz. Inicialmente a razão molar de redutor/substrato era de 500 no meio reacional e esta foi reduzida para 12,5. Verificou-se que mesmo com tal diminuição da razão, a reação ocorreu em tempo adequado (entre 50 a 2314 s para AuNRs e entre 266 a 7200 para AuNSs), sem grande comprometimento da eficácia da reação. Na Tabela 1, observa-se que nas mesmas concentrações de NaBH₄, a redução do PNP tem melhores tempos de conversão quando a reação é catalisada por nanobastões de ouro, em comparação às nanoesferas de ouro, portanto experimentalmente a atividade catalítica dos nanobastões de ouro aparentemente é superior as nanoesferas de ouro. Possivelmente, este comportamento ocorre devido ao número de átomos na superfície dos diferentes catalisadores.

Os AuNRs tem $1.95 \times 10^{-15} \text{ m}^2$ e AuNSs tem $1.25 \times 10^{-15} \text{ m}^2$ de área, logo os cálculos da área superficial dos nanobastões (A_R) e nanoesferas (A_S)

obtidos na síntese indica que $A_R > A_S$, sendo um fator considerável para explicar a melhor atividade catalítica do AuNRs.

A quantidade de átomos de ouro na superfície das nanopartículas é o terceiro fator a se destacado, o cálculo é realizado a partir da equação 1:

$$\text{Quantidade de átomos} = \frac{A_{NPs}}{A_c} \quad (1)$$

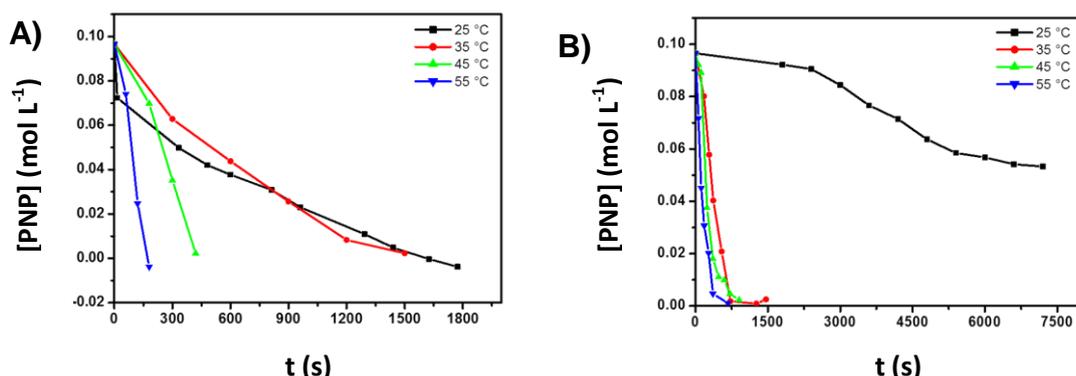
onde A_{NPs} é a área de nanobastões ou nanoesferas e A_c é a área do círculo do átomo de ouro. Os AuNRs possuem cerca de 20 mil átomos de ouro em sua superfície, já as AuNSs possuem 12 mil átomos de ouro. Sendo assim, a quantidade de átomos de ouro dos AuNRs $>$ AuNSs, consistindo na alta atividade catalítica dos nanobastões.

5.2.2 Efeito da variação da temperatura

Em virtude do tempo de conversão do PNP obtido na reação 4 para ambos catalisadores, Tabela 1, optou-se por verificar uma das várias influências termodinâmicas, por exemplo, a temperatura, a fim de obter reações mais otimizadas. O estudo equivale a avaliação da variação da temperatura no sistema proposto por Fenger e colaboradores, com temperaturas de 25 °C, 35 °C, 45 °C e 55 °C, para ambos catalisadores. Essa tendência mostra que a morfologia do nanocatalisador é realmente uma questão importante a ser estudada.

No gráfico da Figura 23 podemos observar a diminuição da banda característica do p-nitrofenolato em função do tempo em segundos. É possível notar que quanto maior a temperatura, mais rápido o processo de conversão do substrato, independentemente do catalisador.

Figura 23. Gráfico indicando a conversão do PNP em diferentes temperaturas usando os seguintes catalisadores: A) AuNRs e B) AuNSs



Para a obtenção das informações cinéticas do estudo de conversão do p-nitrofenol, plotamos o gráfico de $\ln([PNP]/[PNP]_0)$ versus tempo de conversão, ver Figuras 24 e 25.

Figura 24. Gráfico $\ln([PNP]/[PNP]_0)$ versus tempo de reação para conversão do PNP em diferentes temperaturas: A) 25 °C, B) 35 °C, C) 45 °C and D) 55 °C usando AuNRs

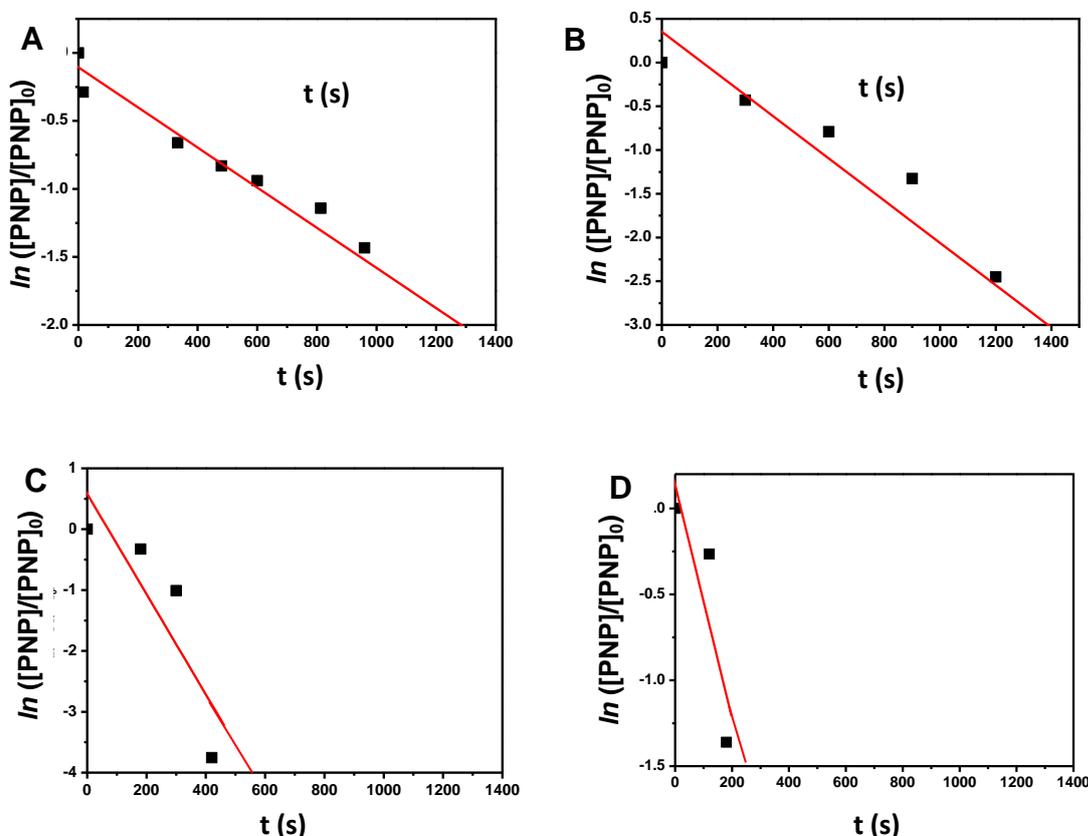
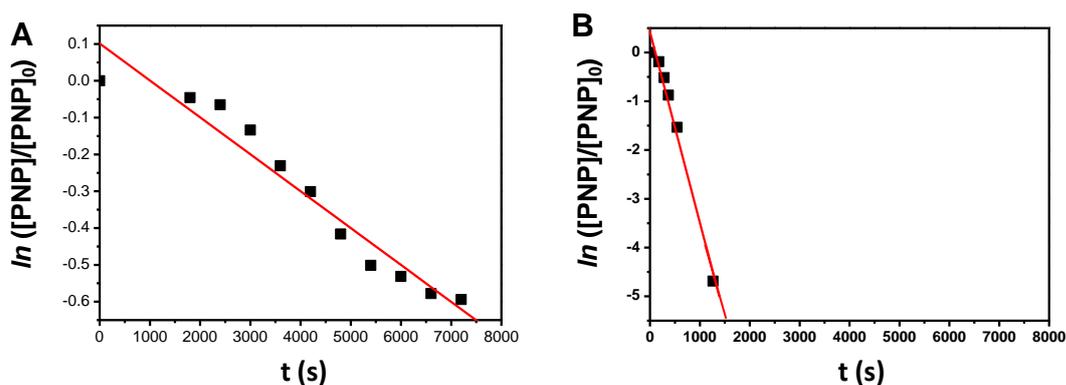
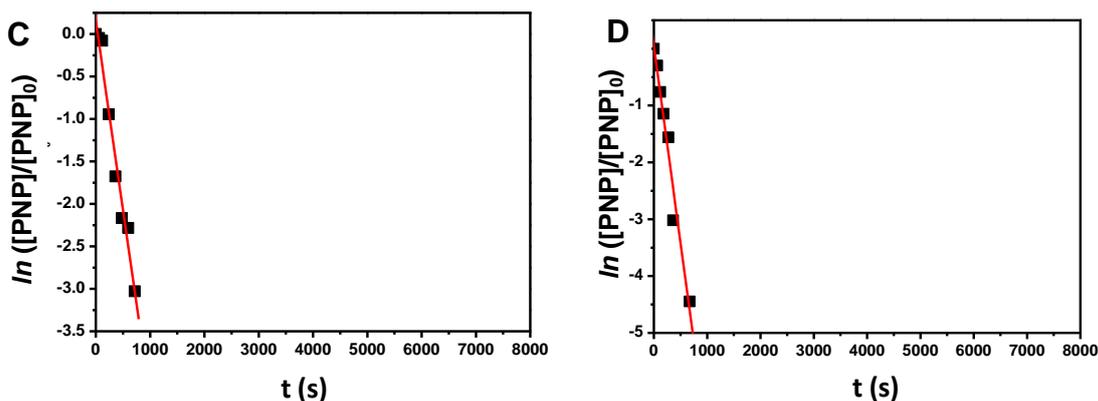


Figura 25. Gráfico $\ln([PNP]/[PNP]_0)$ versus tempo de reação para conversão do PNP em diferentes temperaturas: A) 25 °C, B) 35 °C, C) 45 °C and D) 55 °C usando AuNSs





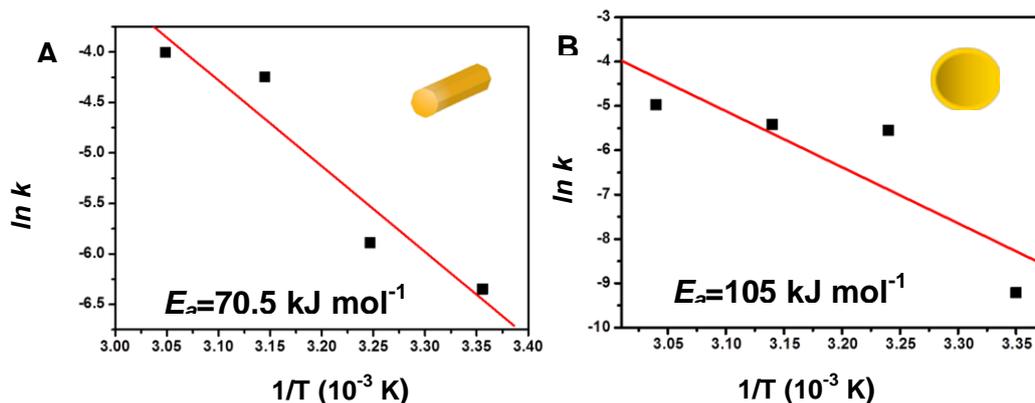
Observando as Figuras 24 e 25, pode-se supor que a reação apresenta perfil cinético de pseudo-primeira ordem, devido a linearidade observada nas razões. Além da ordem da reação, foram obtidos também o a constante aparente (k_{app}), através da equação de velocidade de primeira ordem, para cada reação, ver Tabela 2.

Tabela 2. Constante aparente (k_{app}) para as reações com diferentes temperaturas usando AuNRs e AuNSs

Temperatura (°C)	k_{AuNRs} (s ⁻¹)	Erro _{AuNRs}	k_{AuNSs} (s ⁻¹)	Erro _{AuNSs}
25	1.0×10^{-3}	$\pm 1.28 \times 10^{-4}$	0.1×10^{-3}	$\pm 8.24 \times 10^{-6}$
35	3.0×10^{-3}	$\pm 4.06 \times 10^{-4}$	3.9×10^{-3}	$\pm 2.74 \times 10^{-4}$
45	$1,4 \times 10^{-2}$	± 0.005	4.4×10^{-3}	$\pm 2.9 \times 10^{-4}$
55	$1,8 \times 10^{-2}$	-	6.9×10^{-3}	$\pm 5.3 \times 10^{-4}$

Baseado na equação de Arrhenius, plotamos o gráfico $\ln k$ versus $1/T$ e calculamos a Energia de Ativação (E_a) para a reação catalisada por nanobastões e nanoesferas de ouro, ver Figura 26.

Figura 26. Gráfico $\ln k$ versus $1/T$ para calcular a energia de ativação (E_a) para o calculo da inclinação linear para reação de redução usando: A) AuNRs e B) AuNSs



O valor da energia de ativação para a reação catalisada por nanobastões de ouro é menor que o valor da reação catalisada por nanoesferas de ouro, tornando-se evidente desta forma a maior atividade catalítica dos AuNRs. É pertinente saber que na síntese das nanopartículas mediada por semente a quantidade de sementes adicionada para o crescimento da nanopartículas metálicas é igual para ambos nanocatalisadores (0,060 mL), dessa forma considera-se que existe a mesma quantidade de nanopartículas no meio reacional, não sendo plausível justificar a melhor atividade catalítica devido a quantidade de ouro ou partículas no sistema, fortalecendo ainda mais os resultados apresentados, em que a melhor atividade catalítica dos nanobastões neste sistema de redução estar relacionada à área superficial das partículas e ao número de átomos na superfície.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Em resumo, no presente estudo foram apresentadas a síntese e caracterização de nanopartículas de ouro, especificamente, nanobastões e nanoesferas a frente do CTAB e posteriormente aplicadas na catálise, onde foram realizados testes catalíticos com o p-nitrofenol como substrato inicial na presença do NaBH_4 como agente redutor.

Realizou-se a síntese das nanopartículas de ouro, proporcionando o destaque para aplicação das mesmas, nas reações de redução do p-nitrofenol. Nossos estudos contaram com a presença de dois fatores, são eles: i) estudo da concentração e ii) estudo da temperatura. Esses fatores foram amplamente estudados e caracterizados por Uv-vis, para comprovar a atividade catalítica das nanopartículas de ouro, e observou-se que sob as mesmas condições de reação para o sistema, foram obtidos k_{app} diferentes, ou seja, as reações catalisadas por nanobastões de ouro dispõe de melhor atividade catalítica quando comparadas as nanoesferas de ouro.

Através dos nossos resultados, estimamos que a energia de ativação, E_a , da redução do PNP é 70.5 kJ mol^{-1} e 105 kJ mol^{-1} , para AuNRs e AuNSs, respectivamente. A área superficial das morfologias e o número de átomos encontrado na superfície, são explicações plausíveis para compreender que a

ativade catalítica da reação de redução catalisada por AuNRs é maior, já que $A_R > A_S$.

Com esses resultados conseguimos desenvolver os pontos propostos como objetivo específico desse projeto, através do levantamento bibliográfico sobre a preparação de nanopartículas e seu emprego como catalisadores em reações de redução do p-nitrofenol e caracterizamos os produtos obtidos na síntese.

REFERÊNCIAS

- ¹ JR. HOCELLA, M. F. Nanoscience and technology: the next revolution in the Earth sciences. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 203, p. 593-605, 2002.
- ² ZARBIN, A. J. G. Química de (Nano)Materiais. **Quim. Nova**, v. 30, n. 6, 1469-1479, 2007.
- ³ FARIA-TISCHER, P. C. S.; TISCHER, C. A. Nanobiotechnology: platform technology for biomaterials and biological applications the nanostructures. **Biochemistry and Biotechnology Reports**, v. 1, n.1, p. 32-53, 2012.
- ⁴ BAWA, R.; et al. Protecting new ideas and inventions in nanomedicine with patents. **Nanomedicine**, v. 1, n. 2, p. 150-158, 2005.
- ⁵ MURPHY, C. J.; et al. Anisotropic Metal Nanoparticles: Synthesis, Assembly, and Optical Applications. **J. Phys. Chem. B.**, v. 109, 13857-13870, 2005.
- ⁶ 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.
- ⁷ DE, M.; GHOSH, P. S.; ROTELLO, V. M. Applications of Nanoparticles in Biology. **Adv. Mater.**, v. 20, p. 4225–4241, 2008.
- ⁸ DIEBOLD, Y.; CALONGE, M. Applications of nanoparticles in ophthalmology. **Progress in Retinal and Eye Research**, v. 29, p. 596-609, 2010.

⁹ PASCHOALINO, M. P.; MARCONE, G. P. S.; JARDIM, W. F. Os Nanomateriais e a Questão Ambiental. **Quim. Nova**, v. 33, n. 2, p. 421-430, 2010.

¹⁰ PANORAMA NANOTECNOLOGIA. Brasília, Agência Brasileira Desenvolvimento Industrial, 2010

¹¹ QUINA, F. Nanotecnologia e o Meio Ambiente: Perspectivas e riscos. **Quim. Nova**, v. 27, n. 6, p. 1028-1029, 2004.

¹² SAU, T. K.; MURPHY, C. J. Room Temperature, High-Yield Synthesis of Multiple Shapes of Gold Nanoparticles in Aqueous Solution. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 126, p. 8648-8649, 2004.

¹³ MOHANRAJ, V. J.; CHEN, Y. Nanoparticles - A review. **Trop J. Pharm. Res.**, v. 5, p. 561-573, 2006.

¹⁴ JANA, N. R.; GEARHEART, L.; MURPHY, C. J. Evidence for Seed-Mediated Nucleation in the Chemical Reduction of Gold Salts to Gold Nanoparticles. **Chem. Mater.**, v. 13, p. 2313-2322, 2001.

¹⁵ FARADAY, M. Experimental relations of gold (and other metals) to light". **Philos. Trans. R. Soc.**, v. 147, p. 145, 1857.

¹⁶ MURPHY, C. J. Nanocubes and nanoboxes. **Science**, v. 298, p. 2139, 2002.

¹⁷ SALZEMANN, C.; BRIOUDE, A.; PILENI, M. P. Tuning of copper nanocrystals optical properties with their shapes. **J. Phys. Chem. B**, v. 110, p. 7208, 2006.

¹⁸ ZHAO, Y. Y.; FROST, R. L.; MARTENS, W. N. Synthesis and characterization of gallium oxide nanostructures via a soft-chemistry route. **J. Phys. Chem. C**, v. 111, p. 16290, 2007.

-
- ¹⁹ AFROOZ, A. R. M. N. Spheres vs. rods: The shape of gold nanoparticles influences aggregation and deposition behavior. **Chemosphere**, v. 91, p. 93–98, 2013.
- ²⁰ CAO, G.; WANG, Y. **Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties and Application**. 2 ed. USA: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2011. V. 2
- ²¹ MIJATOVIC, D.; EIJKEL, J. C. T.; VAN DEN BERG, A. Technologies for nanofluidic systems: top-down vs. bottom-up—a review. **Lab. Chip.**, v. 5, p. 492–500, 2005.
- ²² VENABLES, J. A.; SPILLER, G. D. T.; HANBUCKEN, M. Nucleation and growth of thin films. **Reports on Progress in Physics**, v. 47, p. 399-459, 1984.
- ²³ ALTAVILA, C.; CILIBERTO, E. **Inorganic Nanoparticles: Synthesis, Applications and Perspectives**. USA: CRC Press, 2011.
- ²⁴ ZHANG, R.; et al. Nucleation and Growth of Nanoparticles in the Atmosphere. **Chem. Rev.**, v. 112, p. 1957–2011, 2012.
- ²⁵ DE SOUSA FILHO, P. C.; SERRA, O. A. Metodologia de síntese em fase líquida para obtenção de nanomateriais inorgânicos à base de terras raras. **Quim. Nova**, v. 38, n. 5, p. 679-696, 2015.
- ²⁶ YU, W.; XIE, H. A Review on Nanofluids: Preparation, Stability Mechanisms, and Applications. **Journal of Nanomaterials**, v. 2012, 17 p., 2012.
- ²⁷ ROUCOUX, A.; SCHULZ, J.; PATIN, H. Reduced Transition Metal Colloids: A Novel Family of Reusable Catalysts. **Chem. Rev.** v. 102, p. 3757-3778, 2002.
- ²⁸ BURROWS, N. D.; et al. Anisotropic Nanoparticles and Anisotropic Surface Chemistry. **J. Phys. Chem. Lett.**, v. 7, p. 632–641, 2016.
- ²⁹ MARTINSSON, E.; et al. Influence of Surfactant Bilayers on the Refractive Index Sensitivity and Catalytic Properties of Anisotropic Gold Nanoparticles. **Small**, v. 12, n. 3, p. 330–342, 2016.

-
- ³⁰ DA SILVA, M. G. A.; et al. Tunable hydroxylated surfactants: an efficient toolbox towards anisotropic gold nanoparticles. **RSC Adv.**, v. 4, p. 25875–25879, 2014.
- ³¹ YU-YING, Y.; et al. Gold Nanorods: Electrochemical Synthesis and Optical Properties. **J. Phys. Chem. B.**, v. 101, n. 34, p. 6661–6664, 1997.
- ³² LEE, G.; et al. Synthesis and assembly of anisotropic nanoparticles. **Korean J. Chem. Eng.**, v. 28, p. 1641-1650, 2011.
- ³³ MAIER, S. A. **Plasmônics: Fundamentals and applications**. 2 ed. USA: Springer Science, 2007.
- ³⁴ PEREIRA, F. C.; et al. Características ópticas e morfológicas de nanoestruturas de Ouro. **Quim. Nova**, v. 30, n. 7, p. 1550-1554, 2007.
- ³⁵ WILEY, B.; et al. Shape-controlled synthesis of metal nanostructures: the case of silver. **Chem. Euro. J.**, v. 11, p. 455, 2005.
- ³⁶ XIA, Y.; HALAS, N. J. Shape-Controlled Synthesis and Surface Plasmonic Properties of Metallic Nanostructures. **MRS Bulletin**, v. 30, p. 338-348, 2005.
- ³⁷ MARIE-CHRISTINE, D.; DIDIER, A. Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-Related Properties, and Applications toward Biology, Catalysis, and Nanotechnology. **Chem. Rev.**, v. 104, p. 293-346, 2004.
- ³⁸ LIZ-MARZÁN, L. M. Nanometals: formation and color. **Materials Today**, v. 7, n. 2, p. 26-31, 2004.
- ³⁹ SAADE, J. **Síntese/Fabricação e caracterização de micro e nanoestruturas para aplicação na fotônica e plasmônica**. 2013. 131 f. Tese (Doutorado em Ciência de Materiais) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2013.
- ⁴⁰ PEREZ-JUSTE, J.; et al. Gold nanorods: Synthesis, characterization and applications. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 249, p. 1870–1901, 2005.

-
- ⁴¹ DA SILVA, M. G. A. **Hydroxylated surfactants as for growth-driving agents the synthesis of anisotropic gold nanoparticles**. 2014. Tese (Dourado em Química e Biotecnologia) – Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2014.
- ⁴² DUPONT, J. Economia de átomos, engenharia molecular e catálise de organometálica bifásica: conceitos moleculares para tecnologias limpas. **Quím. Nova**, v. 23, n. 6, p. 825-831, 2000.
- ⁴³ GELESKY, M. A. **Nanopartículas de ródio encapsuladas em sílica utilizando líquidos iônicos e aplicação em reações de hidrogenação**. 2008. Tese (Doutorado em Ciências dos Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008
- ⁴⁴ BÖNNEMANN, H.; RICHARDS, R. M. Nanoscopic Metal Particles - Synthetic Methods and Potential Applications. **Eur. J. Inorg. Chem.**, p. 2455-2480, 2001.
- ⁴⁵ COSTA, N. de J da S. **Catalisadores nanoparticulados de níquel e níquel-paládio obtidos a partir de precursores organometálicos**. 2012. Tese (Doutorado em Química) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.
- ⁴⁶ CARREÑO, N. L. V.; et al. Catalytic nanoparticles supported by ceramic materials. **Cerâmica**, v. 48, n. 307, p. 163-171, 2002.
- ⁴⁷ FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. **Catalise Heterogênea**. 2 ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2007. 548 p.
- ⁴⁸ GATES, B. C.; KATZER, J. R.; SCHUIT, G. C. A. **Chemistry of Catalytic Processes**. USA: McGraw-Hill Book Company, 1979. 464 p.
- ⁴⁹ HAGEN, J. **Industrial Catalysis: a practical approach**. 2 ed. Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 2006.
- ⁵⁰ JOOST, M.; AMGOUNE, A.; BOURISSOU, D. Reactivity of Gold Complexes towards Elementary Organometallic Reactions. **Angew. Chem. Int. Ed.**, v. 54, p. 15022–15045, 2015.

-
- ⁵¹ SMITH, A. M.; WHYMAN, R. Review of Methods for the Catalytic Hydrogenation of Carboxamides. **Chem. Rev.**, v. 114, p. 5477–5510, 2014.
- ⁵² HANS-ULRICH, B.; et al. Selective Hydrogenation for Fine Chemicals: Recent Trends and New Developments. **Adv. Synth. Catal.**, v. 345, n. 1+2, 2003.
- ⁵³ 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.
- ⁵⁴ NAVARRO, D. M. do A. F.; e NAVARRO, M. Hidrogenação de Compostos Orgânicos utilizando método Eletroquímico para geração de Hidrogênio in situ: Hidrogenação Eletrocatalítica. **Quim. Nova**, v. 27, n. 2, p. 301-307, 2004.
- ⁵⁵ MCGRATH, M. P.; SALL, E. D.; TREMONT, S. J. Functionalization of Polymers by Metal-Mediated Processes. **Chem. Rev.**, v. 95, p. 381, 1995.
- ⁵⁶ JOHNSTONE, R. A. W.; WIBLY, A. H.; ENTWISTLE, I. D. Heterogeneous catalytic transfer hydrogenation and its relation to other methods for reduction of organic compounds. **Chem. Rev.**, v. 85, p. 129, 1985.
- ⁵⁷ HOELSCHER, H. E.; POYNTER, W. G.; WEGER, E. The Vapor-Phase Catalytic Hydrogenation of Olefins. **Chem. Rev.**, v. 54, p. 575, 1954.
- ⁵⁸ BRIEGER, G.; NESTRICK, T. J. Catalytic transfer hydrogenation. **Chem. Rev.**, v. 74, p. 567, 1974.
- ⁵⁹ PINHEIRO, B. B. **Produção de combustíveis sintéticos a partir do gás natural: evolução e perspectivas**. 2012. TCC (Graduação em Economia) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.
- ⁶⁰ CORMA, A.; SERNA P. Chemoselective Hydrogenation of Nitro Compounds with Supported Gold Catalysts. **Science**, v. 313, n. 21, 2006.

-
- ⁶¹ BILPÉ, E.G.; et al. 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.
- ⁶² LIU, Y.; et al. Hybrids of gold nanoparticles with core-shell hyperbranched polymers: Synthesis, characterization, and their high catalytic activity for reduction of 4-nitrophenol. **Catalysts**, v. 6, 2016.
- ⁶³ NARAYANAN, R.; EL-SAYED, M. A. Shape-dependent catalytic activity of platinum nanoparticles in colloidal solution. **Nano Lett.**, v. 4, p. 1343–1348, 2004.
- ⁶⁴ LI, J.; et al. Effect of MnO₂ morphology on the catalytic oxidation of toluene over Ag/MnO₂ catalysts. **Appl. Surf. Sci.**, v. 385, p. 234–240, 2016.
- ⁶⁵ HINMAN, J. G.; et al. Seed mediated growth of gold nanorods: Towards nanorod matryoshkas. **Faraday Discuss.**, v. 191, p. 9–33, 2016.
- ⁶⁶ XIONG, W.; et al. Matryoshka-caged gold nanorods: Synthesis, plasmonic properties, and catalytic activity. **Nano Res.**, v. 9, p. 415–423, 2016.
- ⁶⁷ KUNDU, S.; LAU, S.; LIANG, H. Shape-controlled catalysis by cetyltrimethylammonium bromide terminated gold nanospheres, nanorods, and nanoprisms. **J. Phys. Chem. C**, v. 113, p. 5150–5156, 2009.
- ⁶⁸ SOETAN, N.; et al. Morphology-directed catalysis with branched gold nanoantennas. **J. Phys. Chem. C**, v. 120, p. 10320–10327, 2016.
- ⁶⁹ DEOLIVEIRA, F. M. Aqueous-Phase Catalytic Chemical Reduction of p-Nitrophenol Employing Soluble Gold Nanoparticles with Different Shapes. **Catalysts**, v. 6, n. 215, p. 1-10, 2016.
- ⁷⁰ BONDARENKO, G. N.; BELETSKAYA, I. P. Activated carbon as an efficient support for gold nanoparticles that catalyze the hydrogenation of nitro compounds with molecular hydrogen. **Mendeleev Commun.**, v. 25, p. 443–445, 2015.

-
- ⁷¹ ROSSI, M.; et al. The catalytic activity of “naked” gold particles. **Angew. Chem. Int. Ed.**, v. 43, p. 5812–5815, 2004.
- ⁷² TAMIOLAKIS, I.; et al. Mesoporous Au–TiO₂ nanoparticle assemblies as efficient catalysts for the chemoselective reduction of nitro compounds. **J. Mater. Chem. A**, v. 1, p. 14311–14319, 2013.
- ⁷³ LEUNG, K. C.-F.; et al. Gold and iron oxide hybrid nanocomposite materials. **Chem. Soc. Rev.**, v. 41, p. 1911–1928, 2012.
- ⁷⁴ LIU, H.; et al. Gold nanoparticles on mesoporous SiO₂-coated magnetic Fe₃O₄ spheres: A magnetically separable catalyst with good thermal stability. **Molecules**, v. 18, p. 14258–14267, 2013.
- ⁷⁵ PARK, S.; LEE, I. S.; PARK, J. A magnetically separable gold catalyst for chemoselective reduction of nitro compounds. **J. Org. Biomol. Chem.**, v. 11, p. 395–399, 2013.
- ⁷⁶ LAYEK, K.; et al. Gold nanoparticles stabilized on nanocrystalline magnesium oxide as an active catalyst for reduction of nitroarenes in aqueous medium at room temperature. **Green Chem.**, v. 14, p. 3164, 2012.
- ⁷⁷ CHOI, Y.; et al. Hybrid gold nanoparticle-reduced grapheme oxide nanosheets as active catalysts for highly efficient reduction of nitroarenes. **J. Mater. Chem.**, v. 21, p. 15431-15436, 2011.
- ⁷⁸ JAVAID, R., et al. 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.
- ⁷⁹ Inserir aqui: SUN.; et al. Catalysis Science & Technology
- ⁸⁰ CORMA, A.; CONCEPCIN, P.; SERNA, P. A Different Reaction Pathway for the Reduction of Aromatic Nitro Compounds on Gold Catalysts. **Angew. Chem.**, v. 119, p. 7404 –7407, 2007.

-
- ⁸¹ SUN, J.; et al. Catalytic hydrogenation of nitrophenols and nitrotoluenes over a palladium/graphene nanocomposite. **Catal. Sci. Technol.**, v.4, p.1742, 2014.
- ⁸² DA SILVA, M. G. A.; et al. Síntese de nanobastões de ouro e meio aquoso frente a diferentes volumes de surfactantes do tipo CTAB. In: **REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA**, 32, 2009, Fortaleza.
- ⁸³ DA SILVA, M. G. A.; et al. New aspects of gold nanorod formation via seed-mediated method. **C. R. Chimie**, v.16, p. 640–650, 2013.
- ⁸⁴ SANTOS, A. dos. **Argilas montmorilonitas naturais e modificadas com surfactantes aplicadas na adsorção do azul de metileno e p-Nitofenol em solução aquosa**. 2010. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual Centro-Oeste, Guarapuava-PR, 2010.
- ⁸⁵ NIKOOBAKHT, B.; EL-SAYED, M. A. Evidence for Bilayer Assembly of Cationic Surfactants on the Surface of Gold Nanorods. **Langmuir**, v. 17, p. 6368-6374, 2001.
- ⁸⁶ JUSTE, J. P.; SANTOS, I. P.; MÁRZAN, L. M. L.; MULVANEY, P. Gold nanorods: Synthesis, characterization and applications. **Coord. Chem. Rev.**, v. 249, p. 1870, 2005.
- ⁸⁷ SAHA, S.; et al. Photochemical Green Synthesis of Calcium-Alginate-Stabilized Ag and Au Nanoparticles and Their Catalytic Application to 4-Nitrophenol Reduction. **Langmuir**, v. 26, p. 2885-2893, 2010.
- ⁸⁸ BAI, X.; GAO, Y.; LIU, H.; ZHENG, L. Synthesis of Amphiphilic Ionic Liquids Terminated Gold Nanorods and Their Superior Catalytic Activity for the Reduction of Nitro Compounds. **J. Phys. Chem. C.**, v. 113, n. 41, 2009.
- ⁸⁹ LAYEK, K.; et al. Gold nanoparticles stabilized on nanocrystalline magnesium oxide as an active catalyst for reduction of nitroarenes in aqueous medium at room temperature. **Green Chem.**, v. 14, p. 3164, 2012.

⁹⁰ FENGER, R.; et al. Size dependent catalysis with CTAB-stabilized gold nanoparticlesw. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 14, p. 9343–9349, 2012.

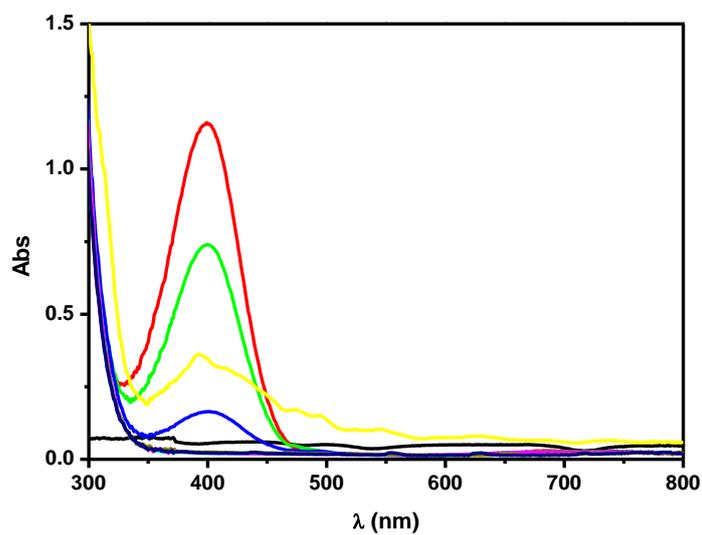
⁹¹ GOEPEL, M. Hydrogenation of *p*-Nitrophenol to *p*-Aminophenol as a Test Reaction for the Catalytic Activity of Supported Pt Catalysts. **Chem. Eng. Technol.**, v. 37, n. 3, p. 551–554, 2014.

APÊNDICE

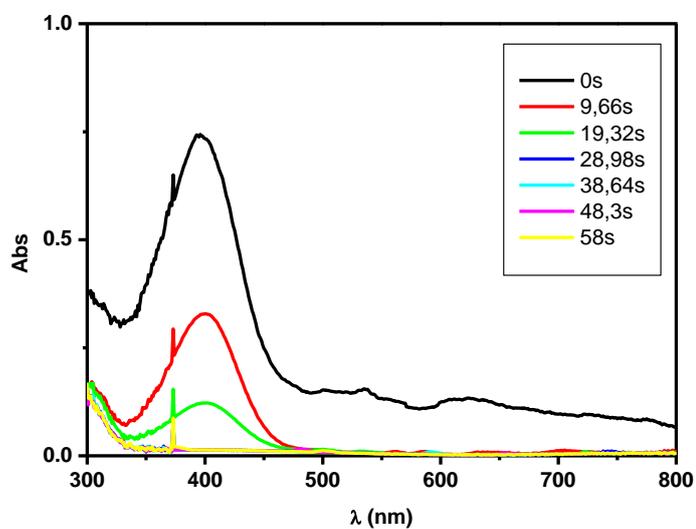
8.1 Espectros de Ultravioleta Visível – Uv-vis

8.1.1 Estudo da concentração do NaBH₄

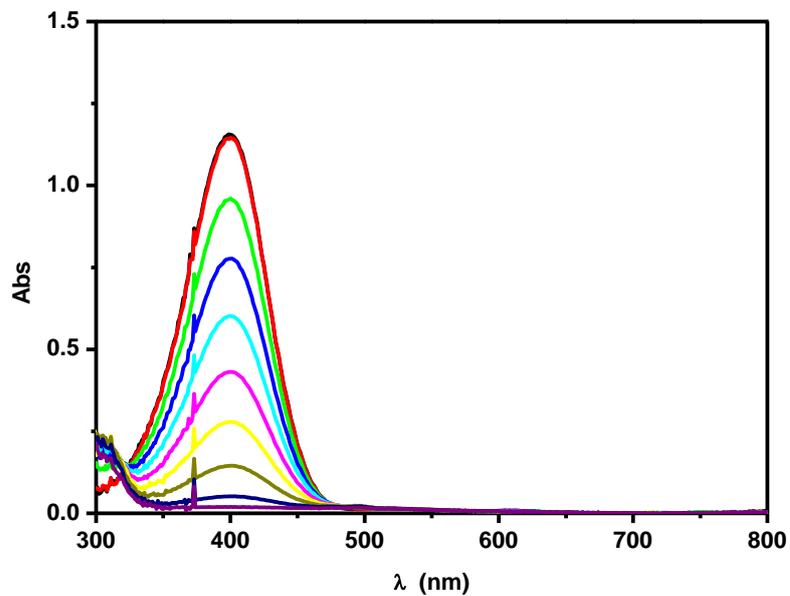
- a) Estudo da conversão do PNP a 0,1 mol L⁻¹ de NaBH₄ e 15,4 μL de AuNRs



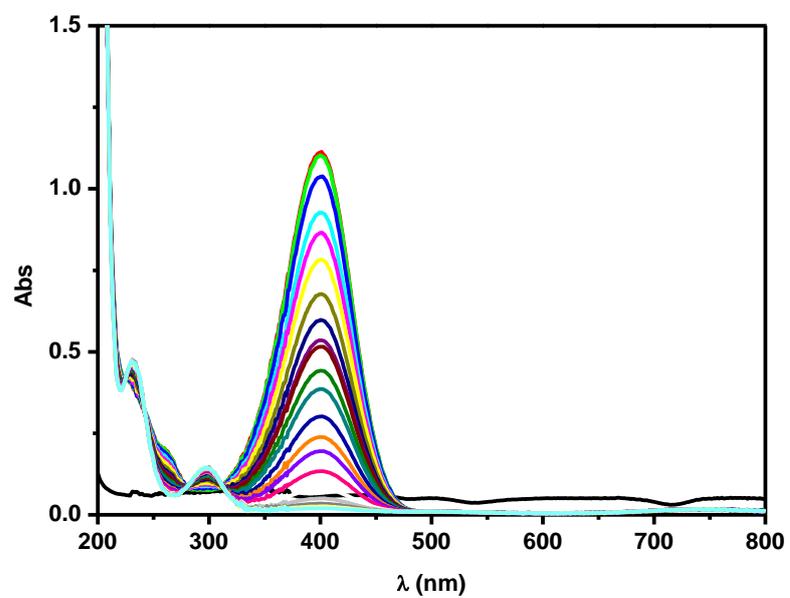
- b) Estudo da conversão do PNP a 0,05 mol L⁻¹ de NaBH₄ e 15,4 μL de AuNRs



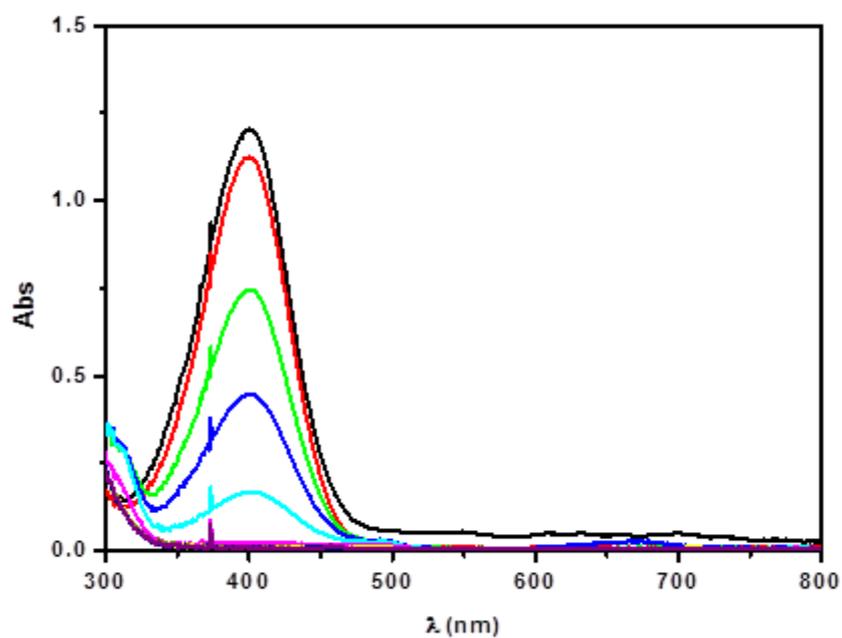
c) Estudo da conversão do PNP a $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ de NaBH_4 e $15,4 \text{ }\mu\text{L}$ de AuNRs



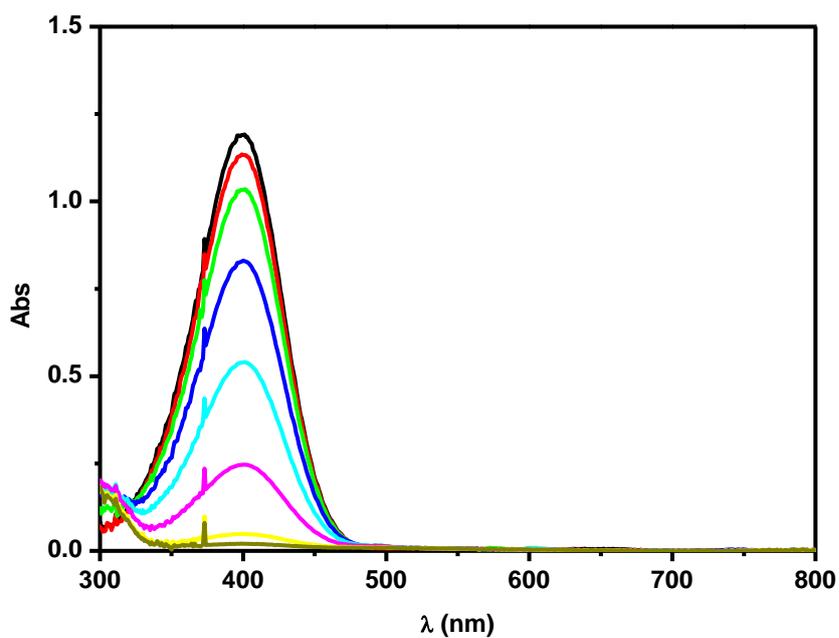
d) Estudo da conversão do PNP a $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ de NaBH_4 e $15,4 \text{ }\mu\text{L}$ de AuNRs



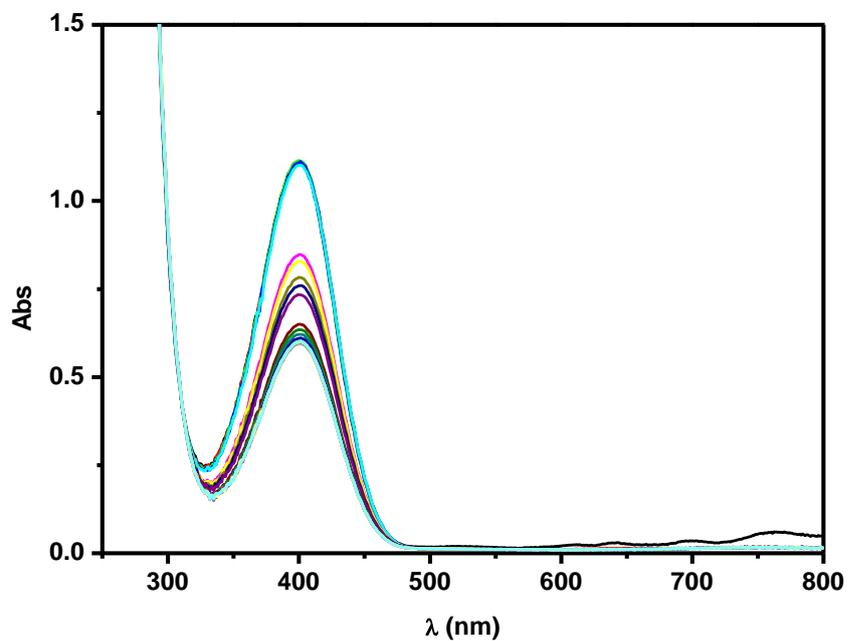
e) Estudo da conversão do PNP a $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de NaBH_4 e $7,7 \text{ }\mu\text{L}$ de AuNRs



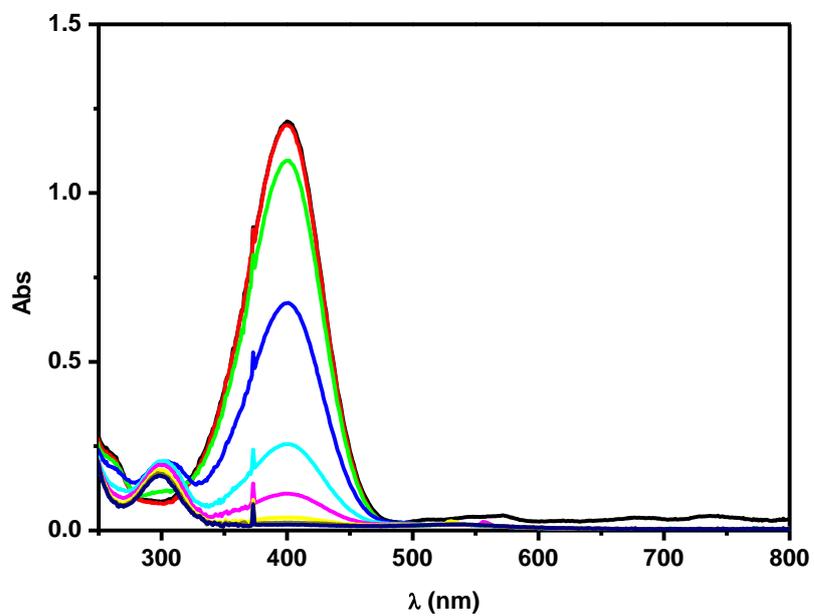
f) Estudo da conversão do PNP a $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ de NaBH_4 e $7,7 \text{ }\mu\text{L}$ de AuNRs



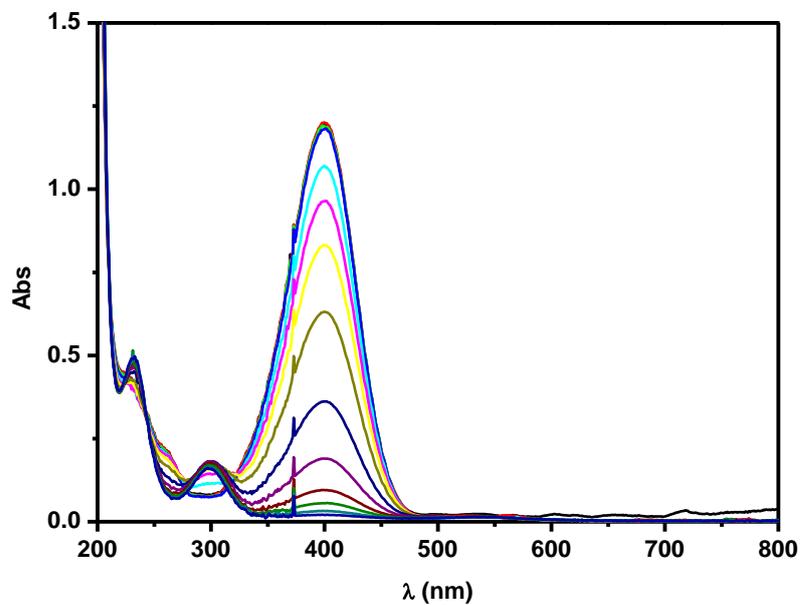
g) Estudo da conversão do PNP a $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ de NaBH_4 e $7,7 \text{ }\mu\text{L}$ de AuNRs



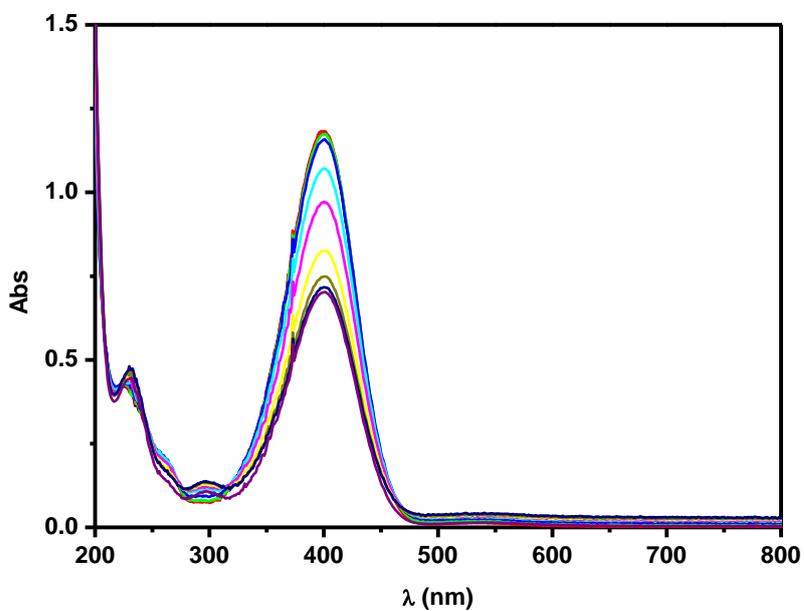
h) Estudo da conversão do PNP a $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de NaBH_4 e $15,4 \text{ }\mu\text{L}$ de AuNss



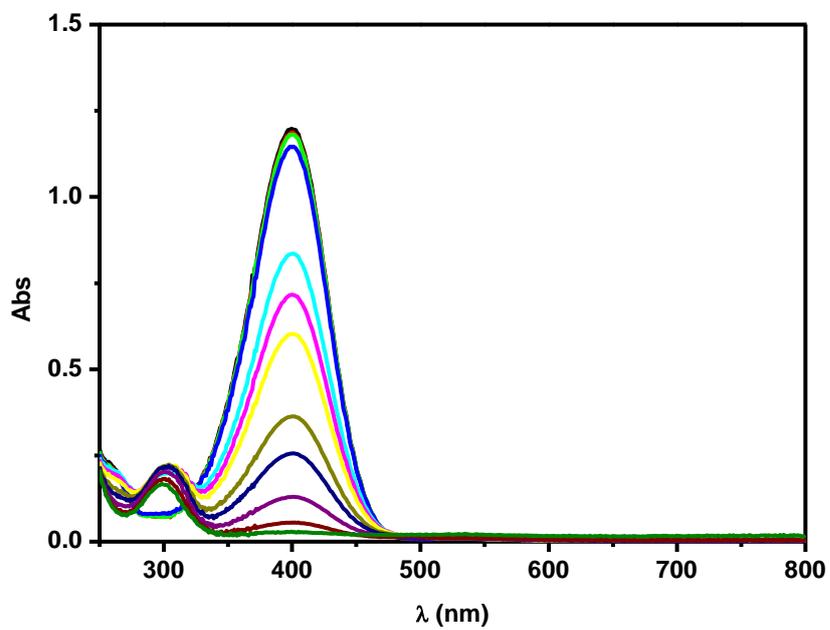
i) Estudo da conversão do PNP a $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ de NaBH_4 e $15,4 \mu\text{L}$ de AuNss



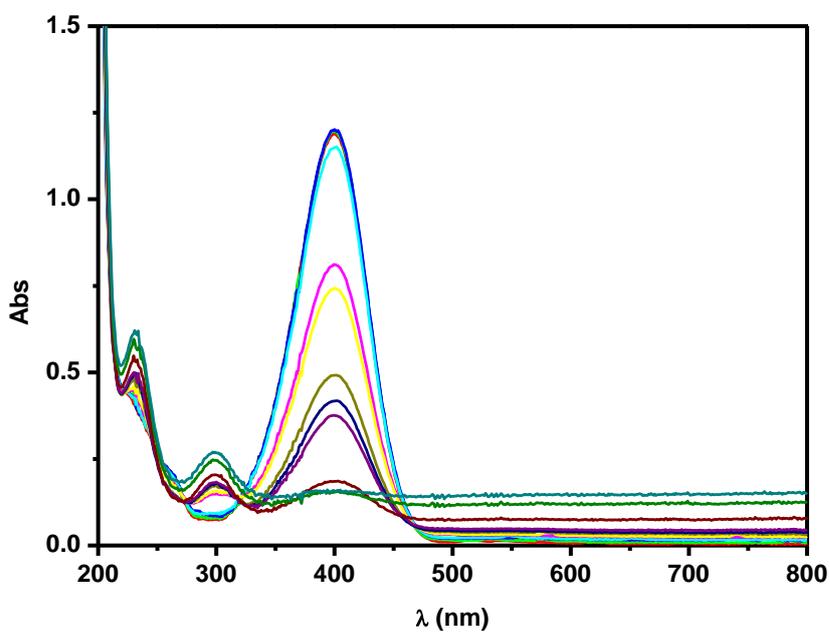
j) Estudo da conversão do PNP a $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ de NaBH_4 e $15,4 \mu\text{L}$ de AuNss



k) Estudo da conversão do PNP a $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de NaBH_4 e $7,7 \text{ }\mu\text{L}$ de AuNss

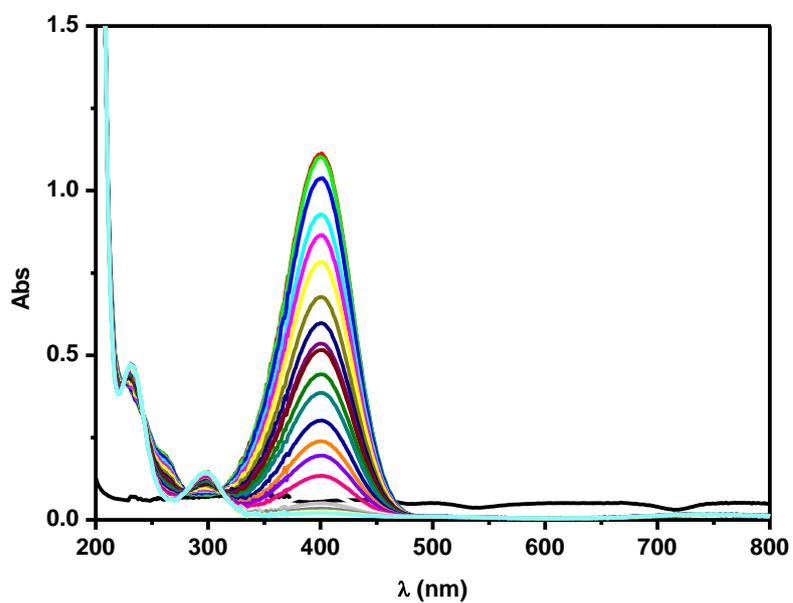


l) Estudo da conversão do PNP a $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ de NaBH_4 e $7,7 \text{ }\mu\text{L}$ de AuNss

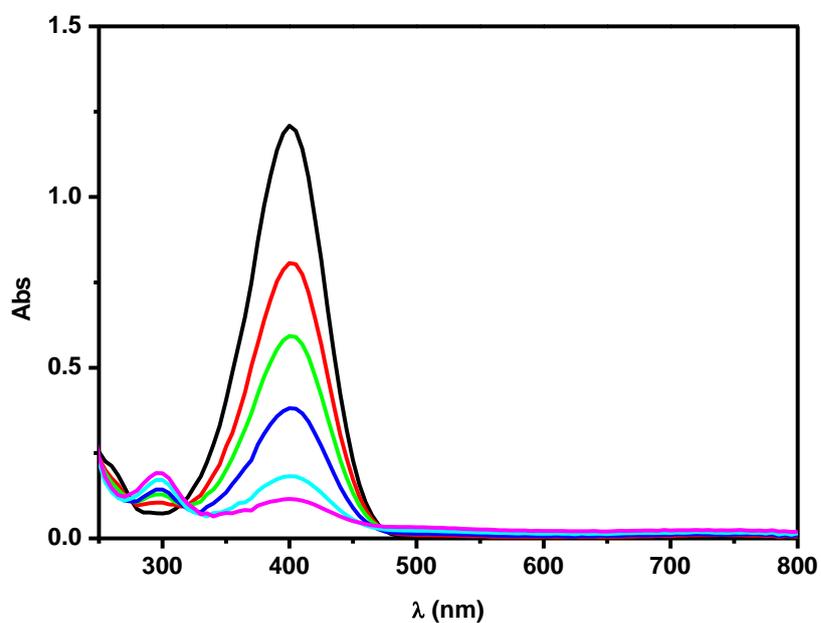


8.1.2 Estudo da variação da temperatura

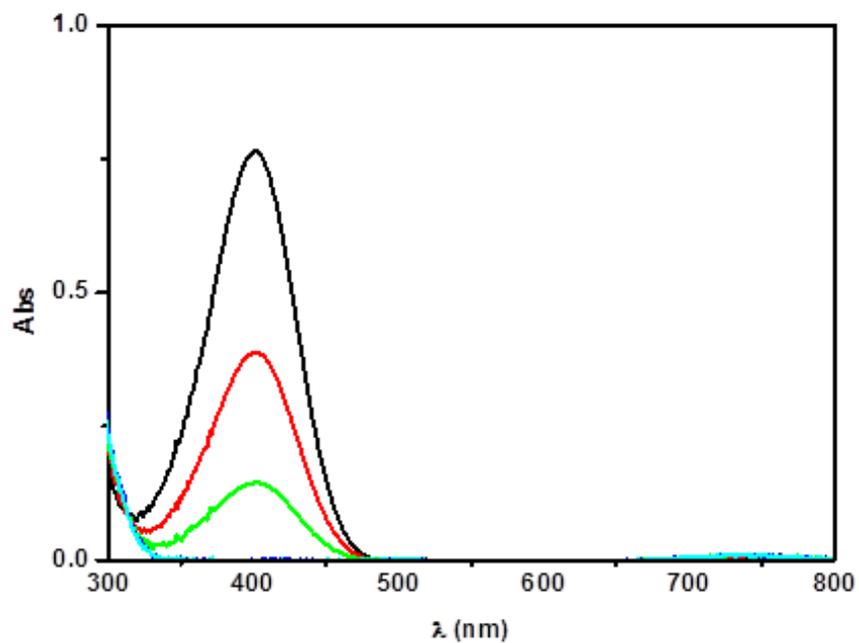
- a) Estudo da conversão do PNP a $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ de NaBH_4 , $15,4 \mu\text{L}$ de AuNRs e 25°C



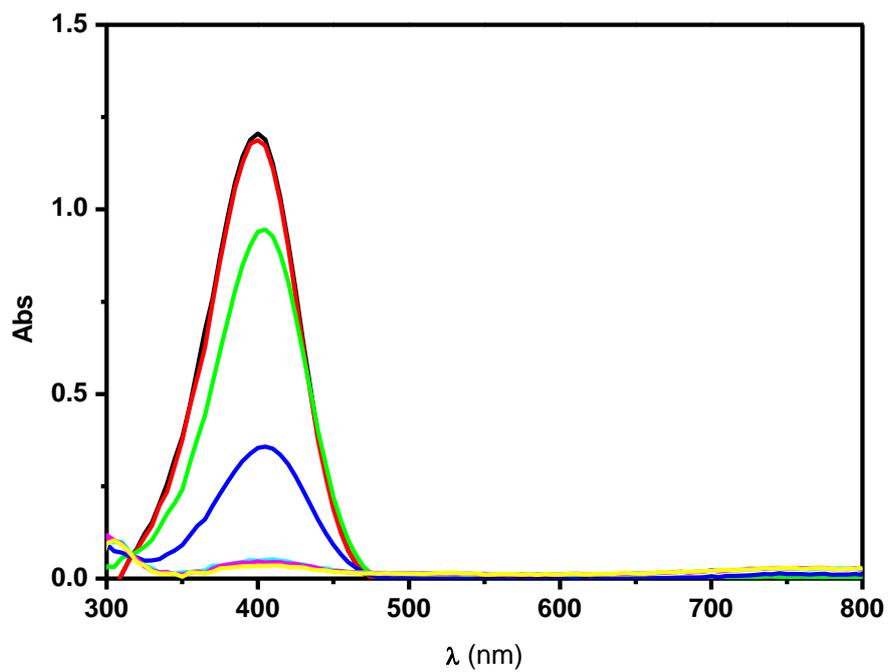
- b) Estudo da conversão do PNP a $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ de NaBH_4 , $15,4 \mu\text{L}$ de AuNRs e 35°C



c) Estudo da conversão do PNP a $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ de NaBH_4 , $15,4 \mu\text{L}$ de AuNRs e 45°C

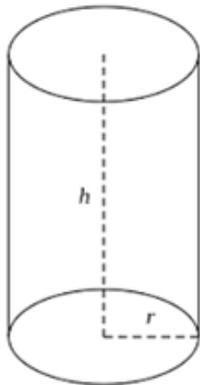


d) Estudo da conversão do PNP a $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ de NaBH_4 , $15,4 \mu\text{L}$ de AuNRs e 55°C



8.2 Cálculos da Área Superficial das Nanopartículas

- Bastões (A_B)



$$A_B = 2 \pi r h + 4 \pi r^2$$

Sabendo que os nanobastões tem dimensões 40 x 12 nm, então: i) $h = 40$ nm e $d = 12$ nm. (Considere $\pi = 3,14$).

$$A_B = [2 \times 3,14 \times (6,0 \times 10^{-9} \text{ m}) \times (40 \times 10^{-9} \text{ m})] + [4 \times 3,14 \times (6,0 \times 10^{-9} \text{ m})^2]$$

$$A_B = 1,89 \times 10^{-15} \text{ m}^2 + 4,5 \times 10^{-16} \text{ m}^2$$

$$A_B = 1,95 \times 10^{-16} \text{ m}^2$$

- Esferas (A_E)



$$A_E = 4 \pi r^2$$

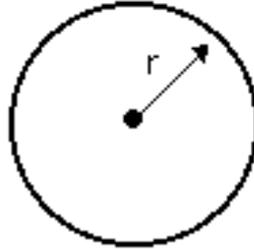
Sabendo que as nanoesferas tem diâmetro igual a 20 nm. (Considere $\pi = 3,14$).

$$A_E = 4 \times 3,14 \times (10 \times 10^{-9} \text{ m})^2$$

$$A_E = 1,25 \times 10^{-15} \text{ m}^2$$

8.3 Cálculos para Quantidade de Ouro na Superfície das Nanopartículas

- Área do círculo de um átomo de ouro



Sabendo que o raio do átomo de ouro é 174 pm, temos:

$$A_c = \pi \times r^2$$

$$A_c = 3,14 \times (174 \times 10^{-12} \text{ m})^2$$

$$A_c = 9,5 \times 10^{-20} \text{ m}^2$$

- Bastão

$$\text{Quant. Átomos} = \frac{A_B}{A_c} = \frac{1,95 \times 10^{-15} \text{ m}^2}{9,5 \times 10^{-20} \text{ m}^2} = 20.526 \text{ átomos de ouro.}$$

- Esfera

$$\text{Quant. Átomos} = \frac{A_E}{A_c} = \frac{1,2 \times 10^{-15} \text{ m}^2}{9,5 \times 10^{-20} \text{ m}^2} = 12.631 \text{ átomos de ouro.}$$