

Lucas Rafael Bezerra de Araujo Nascimento

**SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS ANISOTRÓPICAS DE OURO E
APLICAÇÃO DAS MESMAS EM REAÇÕES DE REDUÇÃO QUÍMICA DO
p-NITROFENOL**

Maceió

2019

Lucas Rafael Bezerra de Araujo Nascimento

**SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS ANISOTRÓPICAS DE OURO E
APLICAÇÃO DAS MESMAS EM REAÇÕES DE REDUÇÃO QUÍMICA DO
p-NITROFENOL**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto de Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Química Tecnológica e Industrial

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Monique Gabriella Angelo da Silva

Coorientadora: Me.^a Francielle Moura de Oliveira

Maceió

2019



ATA DE APRESENTAÇÃO E DEFESA DE TCC - IQB

1. Data da apresentação do TCC: 21.01.2019

2. Aluno / matrícula: Lucas Rafael Bezerra de Araújo Nascimento

3. Orientador(es) / Unidade Acadêmica: Monique Gabriella Angelo da Silva
Francielle Moura de Oliveira

4. Banca Examinadora (nome Unidade Acadêmica):

Monique Gabriella Angelo da Silva	(Presidente)	Nota:	9,5
Manio Roberto Meneghetti	(1º avaliador)	Nota:	9,5
Antya D'Angeles do E.S. Barbosa	(2º avaliador)	Nota:	9,5
Thaiane Veríssimo dos Santos	(3º avaliador)	Nota:	9,5

5. Título do Trabalho: Síntese de nanopartículas anisotrópicas de ouro e aplicação das mesmas em receptores de radiação gamma do p-nitrofenol.

6. Local: Instituto de Química e Biotecnologia - IQB.

7. Apresentação: Horário início: 09:03 Horário final: 09:35
Arguição: Horário início: 09:35 Horário final: 11:47

8. Nota final: 9,5

Em sessão pública, após exposição do seu trabalho de TCC por cerca de 32 minutos, o candidato foi arguido oralmente pelos membros da banca por 132 minutos, tendo como resultado:

APROVADO

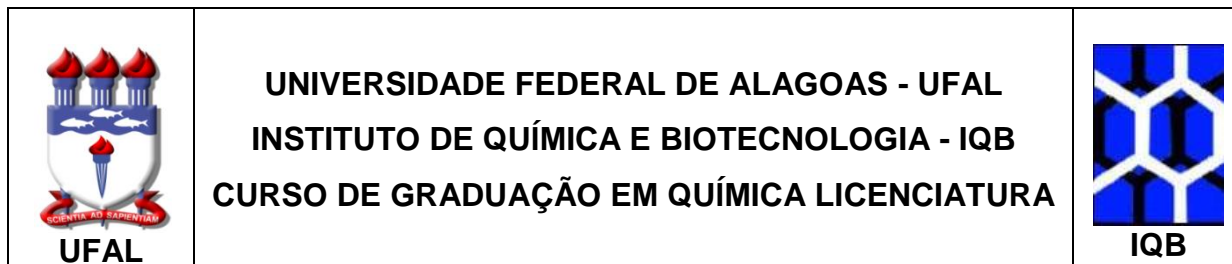
APROVADO COM RESTRIÇÕES – mediante modificações no trabalho que foram sugeridas pela banca como condicional para aprovação.

NÃO APROVADO.

Na forma regulamentar foi lavrada a presente ata que é abaixo assinada pelos membros da banca, na ordem acima determinada, e pelo candidato:

Maceió, 21 de janeiro de 2019

Presidente: Monique Angelo / Francielle Moura de Oliveira
1º Avaliador: Manio Roberto Meneghetti
2º Avaliador: Antya D'Angeles do Espírito Santo Barbosa
3º Avaliador: Thaiane Veríssimo dos Santos
Candidato: Lucas Rafael Bezerra de Araújo Nascimento



Membros da Comissão Julgadora do Trabalho de Conclusão de Curso de Lucas Rafael Bezerra de Araujo Nascimento, apresentada ao Instituto de Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas, em 21 de janeiro de 2019.

Comissão julgadora:

Prof^a. Dr^a. Monique Gabriella Angelo da Silva / IQB/UFAL (Orientadora)

Prof^a. MSc. Francielle Moura de Oliveira / PPGQB/IQB/UFAL (Coorientadora)

Prof. Dr. Mario Roberto Meneghetti /IQB/UFAL (Banca examinadora)

Prof^a. Dr^a. Cintya D'Angeles do Espirito Santo Barbosa
/IQB/UFAL (Banca examinadora)

Prof^a. Msc. Thatiane Veríssimo dos Sanos /PPGQB/UFAL (Banca
examinadora)

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus, por ter me guiado e ter estado ao meu lado por todo este caminho, e segurando minha mão nos momentos difíceis.

Agradeço imensamente a minha mãe, **Leonice Araujo**, por toda a ajuda e sacrifício em todas as etapas da minha vida. Mas ainda mais por ter me dado o presente de saber o valor da educação, do esforço, e também de ser gentil e amoroso acima de tudo. À minha **Vó Lia**, que hoje está junto de Deus, sem a qual nada teria sido possível. A senhora sempre será meu maior exemplo de bondade e amor.

À **Prof.^a Dr.^a Monique Angelo**, que foi muito mais que minha orientadora por toda a graduação, mas uma das melhores amigas que poderia encontrar, e por ter sido um anjo na minha vida, que me deu a oportunidade para chegar aqui, me ensinando e lapidando, e me ajudou a passar por alguns dos momentos mais difíceis da vida. Serei sempre agradecido por tudo que fez por mim.

À **Prof.^a Msc. Francielle Moura**, por sua paciência com meus atrasos e pela amizade. Obrigado por todas as vezes que rimos e choramos juntos nessa caminhada. Às minhas amigas **Fabi, Sarah e Claudia**, sem as quais certamente não teria chegado ao fim desta etapa. Obrigado por não ter me deixado desistir e por toda a ajuda nas disciplinas.

Aos demais amigos de laboratório, especialmente **Àbner, Ícaro, Douglas Thati, Marcos** à quem tenho imensa admiração, e aos IC's da nova geração, **Antônio, Vitória, Anderson, Mari e Igor**, pelo apoio, pelos cafés e pela amizade. Obrigado por terem feito do GCaR meu segundo lar.

Ao **Prof. Mario**, por suas contribuições na pesquisa e na minha formação, e aos demais professor do Grupo de Catálise e Reatividade Química.

Aos membros da banca examinadora, Prof. Dr. Mario Roberto Meneghetti, Prof.^a. Dr.^a. Cintya D'Angeles do Espirito Santo Barbosa e Prof.^a. Msc. Thatiane Veríssimo dos Sanos pelo aceite ao convite de avaliação do trabalho.

Ao Instituto de Química e Biotecnologia e seus demais professores e à Universidade Federal de Alagoas.

RESUMO

Nanobastões de ouro (AuNRs), tem atraído cada vez mais atenção da comunidade científica em virtude de suas propriedades, ópticas e físico-químicas, que são fundamentalmente influenciadas pelo seu tamanho e forma, e em especial por sua ressonância de plásmon de superfície localizada (LSPR) singular, que pode ter sua absorção modulada desde a região visível até alcançar a região do infravermelho do espectro eletromagnético. Dentro da literatura e pesquisa em relação a nanobastões de ouro e suas aplicações, observa-se que relatos de catálise utilizando AuNRs ainda são raros, e que também que há poucos estudos comparativos da atividade catalítica dessa morfologia, nos quais frequentemente comparam-se morfologias dispersas em diferentes ambientes químicos, e/ou que provém de métodos de síntese não semelhantes. A redução química do 4-nitrofenol (4-NP) e outros compostos nitroaromáticos é particularmente crucial, porque estes compostos são antropogênicos e altamente tóxicos. Já o produto de redução, 4-aminofenol (4-AP), encontra aplicações como revelador fotográfico de filmes, inibidor de corrosão, e precursor para a fabricação de drogas analgésicas e antipiréticas. Além disso a redução catalítica do 4-NP por borohidreto de sódio (NaBH_4) é a forma mais eficiente de eliminação desse composto e também apresenta características singulares, que a tornam uma reação modelo para se estudar a atividade catalítica de nanopartículas. Dentro desse contexto, neste trabalho foram sintetizados AuNRs e nanoesferas de ouro (AuNSs) que tiveram suas atividades catalíticas comparadas na redução química do 4-NP, onde investigamos a influência de diferentes condições reacionais como a variação da concentração do catalisador, do agente redutor. As partículas obtidas foram caracterizadas por Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta Visível (UV-vis) e por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), as reações de hidrogenação também foram caracterizadas por UV-vis. 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 AuNRs apresentavam maior constante de velocidade quando comparadas as nanoesferas. 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: nanobastões de ouro, redução química, catálise, 4-nitrofenol

ABSTRACT

Gold nanorods (AuNRs), have attracted increasing attention from the scientific community due to its optical and physicochemical properties, that are fundamentally influenced by their size and shape, and especially by their localized surface (LSPR), which can have its absorption tunable from the visible region until the infrared region of the electromagnetic spectrum. In the literature and research on gold nanorods and their applications, reports of catalysis using AuNRs are still rare, and also there are few comparative studies of the catalytic activity of this morphology, which often compare morphologies dispersed in different chemical environments, or which come from non-similar synthetic methods. The chemical reduction of 4-nitrophenol (4-NP) and other nitroaromatic compounds is particularly crucial because these compounds are anthropogenic and highly toxic. The reduction product, 4-aminophenol (4-AP), finds applications as a film developer, corrosion inhibitor, and precursor for the manufacture of analgesic and antipyretic drugs. In addition, the catalytic reduction of 4-NP by sodium borohydride (NaBH_4) is the most effective way of eliminating this compound and also has unique features, that make it a model reaction to study the catalytic activity of nanoparticles. In this context, AuNRs and gold nanospheres were synthesized in this work, and their catalytic activities were compared in the chemical reduction of 4-NP, where we investigated the influence of different reaction conditions such as the concentration of the catalyst and the reducing agent. The obtained particles were characterized by Visible Ultraviolet Absorption Spectroscopy (UV-vis) and Electron Transmission Electron Microscopy (MET), the hydrogenation reactions were also characterized by UV-vis. The reactions presented a pseudo-first order kinetics profile, therefore the apparent velocity constant was calculated for each reaction and it was observed that the reactions catalyzed by (AuNRs) had a higher rate constant when compared to gold nanospheres. Finally, the activation energy (E_a) of the system was calculated, where the E_a for reactions catalyzed by the AuNRs was 70.5 kJ mol^{-1} and AuNSs obtained 105 kJ mol^{-1} .

Keywords: gold nanorods, chemical reduction, catalysis, 4-nitrophenol

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Ilustração do cálice de Lycurgo, iluminado por fora em (A) e internamente em (B) . (C) Microscopia eletrônica de transmissão (MET) de uma partícula de Au e Ag contida no vidro do cálice. (D) Sabre de Damasco e, (E) imagem de MET de nanotubos de carbono em sabre genuíno mostrando restos de nanofios de cementita encapsulados por nanotubos de carbono.....	15
Figura 2. Solução de ouro rubi coloidal de Faraday.	16
Figura 3. Aumento do número de artigos e publicações relacionados a nanotecnologia (1990-2002) em diferentes bases de dados.....	18
Figura 4. Crescimento em interesse em nanopartículas (determinado pelo número de citações) comparado a nanotubos de carbono e fulerenos.	19
Figura 5. A) Esquema da oscilação de plásmon para uma esfera, mostrando o deslocamento da nuvem de elétrons de condução em relação aos núcleos. B) Banda de absorção típica de nanoesferas de ouro correspondente a LSPR ...	20
Figura 6. Crescimento exponencial do número de artigos publicados sobre nanopartículas de ouro e prata de 1990 a 2004, obtidos na plataforma SciFinder.	21
Figura 7. a) imagem de MET de nanoesferas de ouro e b) influência do tamanho das mesmas na coloração de suas soluções. c) Espectro de absorção de nanoesferas de ouro em diferentes tamanhos. d) Comprimento de onda máximo de absorção de diferentes diâmetros de nanoesferas de ouro.	22
Figura 8. Diferentes AuNPs anisotrópicas e seus respectivos espectros de absorção. A cor da representação gráfica das partículas é correspondente a cor de suas soluções, e a cor dos espectros corresponde à luz transmitida através da solução.	23
Figura 9. Ilustração esquemática da oscilação da LSPR para nanobastões de ouro e Espectro de absorção de AuNRs evidenciando as bandas de plasmon longitudinais e transversais correspondentes à oscilação de elétrons.	25
Figura 10. a) Espectros de extinção UV-vis/IR-próximo e (b) colorações de soluções de AuNRs e com diferentes TP; Imagens de MET dos AuNRs de	

diferentes taxas utilizadas no espectro retratado (c) TP = 1.1, (d) TP = 2.0, (e) TP = 2.7, (f) TP = 3.7, e (g) TP = 4.4 (escala em 50 nm).....	26
Figura 11. Efeitos ópticos, elétricos e térmicos resultantes da irradiação de nanobastões de ouro com luz na região visível e infravermelho próxima do espectro e suas correspondentes aplicações.....	27
Figura 12. A) Imagem de MET de AuNRs injetados em tecido tumeroso para irradiação B) Alterações de temperatura induzidas pela irradiação localizada de laser em tecidos injetados com AuNRs conforme tempo de irradiação.	27
Figura 13. Ilustração das rotas de produção de nanoestruturas, bottom-up e top-down.....	28
Figura 14. A) Esquema ilustrando a ablação a laser em solução.; B) Imagem MET de partículas de prata em solução, preparada por laser.....	29
Figura 15. A) Ilustração do processo de formação de nanopartículas a partir de solução superconcentrada. B) Ilustração da energia livre global ΔG em função do tamanho do raio da partícula em crescimento.....	31
Figura 16. Representação da estabilização eletrostática	32
Figura 17. Esquema reacional de síntese de AuNPs pelo método de Turkevich, e imagens de MET de AuNPs de 18 nm sintetizadas pela redução de HAuCl_4 com citrato.....	33
Figura 18. Representação esquemática da estabilização estérica de partículas coloidais metálicas.	34
Figura 19. Exemplos de formas alcançáveis de NPs de metais nobres, imagens de MET e MEV de partículas anisotrópicas obtidas por diferentes métodos, e demonstração da ligação preferencial de surfactante com diferentes facetas da nanopartícula em crescimento.	36
Figura 20. Ilustração de estratégias sintéticas gerais para controle de tamanho e forma de NPs metálicas, combinada com o diagrama de LaMer.	37
Figura 21. Ilustração da estratégia de síntese de nanopartículas mediada por semente	38
Figura 22. Ilustração dos 3 mecanismos propostos para o crescimento mediado por semente de nanobastões de ouro.....	40
Figura 23. Diagrama da energia potencial de uma reação catalítica heterogênea, com reagentes (A e B) e produtos gasosos e um catalisador sólido.	41

Figura 24. Publicações sobre catálise por ouro na literatura acadêmica.....	45
Figura 25. Equação química da redução catalítica de 4-NP catalisada por AuNPs.....	46
Figura 26. Espectro de ultravioleta visível das espécies: i) p-nitrofenol, ii) íon p-nitrofenolato; e iii) p-aminofenol	48
Figura 27. Ilustração do microscópio eletrônico de transmissão	49
Figura 28. Ilustração do aparelho de Uv-vis utilizado neste trabalho	50
Figura 29. Ilustração do esquema de síntese de nanobastões de ouro realizado	51
Figura 30. Ilustração da reação final da conversão do p-nitrofenol	52
Figura 31. 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	54
Figura 32. Espectros de absorção dos coloides contendo A) AuNRs e B) AuNSs	55
Figura 33. Espectro de ultravioleta visível do estudo cinético da conversão do p-nitrofenol.....	56
Figura 34. Mecanismo da reação de redução do p-nitrofenol catalisada por AuNRs e borohidreto de sódio	57
Figura 35. Gráfico indicando a conversão do PNP em diferentes temperaturas usando os seguintes catalisadores: A) AuNRs e B) AuNSs	60
Figura 36. 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 e D) 55 °C usando AuNRs.....	61
Figura 37. 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	61
Figura 38. Gráfico $\ln k$ versus $1/T$ para calcular a energia de ativação (E_a) para o cálculo da inclinação linear para reação de redução usando: A) AuNRs B) AuNSs	62

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Resultados do estudo da concentração do NaBH_4 com AuNRs e AuNSs.....	58
Tabela 2. Constante aparente (k_{app}) para as reações com diferentes temperaturas usando AuNRs e AuNSs.....	62

LISTA DE ABREVIATURAS E SIMBOLOS

AuNPs – Nanopartículas de ouro

AuNRs – Nanobastões de ouro (gold nanorods) **AuNSs** – Nanoesferas de ouro (gold nanospheres) **CTABr** – Brometo de cetiltrimetilamônio

Uv-Vis – Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta Visível

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão

ISO-TC - International Organization for Standardization – Technical Comitee

ΔG – Variação de Energia de Gibbs

r^* – Raio crítico da partícula

r – Raio da partícula

LSPR – Ressonância Plasmônica de Superfície Localizada

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

PAP – p-Aminofenol

PNP – p-Nitrofenol

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
2.1	NANOMATERIAIS, NANOTECNOLOGIA E NANOBASTÕES DE OURO	15
2.1.1	<i>Nanotecnologia: Aspectos históricos</i>	15
2.1.2	<i>Nanopartículas metálicas (NPs)</i>	18
2.1.3	<i>Nanopartículas de ouro (AuNPs)</i>	20
2.1.4	<i>Nanopartículas Anisotrópicas e Nanobastões de Ouro</i>	22
2.1.5	<i>Métodos de síntese de NPs metálicas</i>	28
2.1.5.1	<i>Estabilização de AuNPs</i>	32
2.1.5.2	<i>Controle morfológico das partículas – O método mediado por semente e a síntese de AuNRs</i>	35
2.2.	NANOCATÁLISE E A REDUÇÃO QUÍMICA DO <i>p</i>-NITROFENOL	40
2.2.1	<i>Catálise e Catalisadores</i>	40
2.2.2	<i>Nanocatálise</i>	43
2.2.3	<i>Nanocatálise por AuNPs</i>	44
2.2.4	<i>Redução química de 4-nitrofenol (4-NP)</i>	46
3	METODOLOGIA	49
3.1	<i>Técnicas de Caracterização</i>	49
3.1.1	<i>Microscopia Eletrônica de Transmissão – MET</i>	49
3.2	<i>Síntese de Nanopartículas</i>	50
3.2.1	<i>Nanobastões de Ouro</i>	50
3.2.2	<i>Nanoesferas de ouro (AuNSs)</i>	51
3.3	<i>Testes catalíticos da conversão do 4-nitrofenol em 4-aminofenol</i>	52
3.4	<i>Teste cinético</i>	53
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	54
4.1	<i>Síntese de nanopartículas anisotrópicas</i>	54
4.2	<i>Testes da conversão do <i>p</i>-nitrofenol</i>	55
4.3	<i>Variação da concentração de redutor</i>	58
4.4	<i>Variação da temperatura de reação</i>	60
5	CONCLUSÕES	64
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	65

1 INTRODUÇÃO

Durante as últimas décadas, novos ramos da pesquisa moderna, amplamente definidos como “ciência e tecnologia em nanoescala”, têm emergido no meio científico. Essas novas tendências envolvem a capacidade de fabricar, caracterizar e manipular estruturas, cujas características podem ser controladas em nível nanométrico (SCHMID, 2004). Tais ramos lidam essencialmente com estruturas que se encontram na escala dos nanômetros, genericamente denominadas de nanopartículas.

Nanopartículas podem ser definidas como partículas que encontram-se numa escala de tamanho intermediária, entre o material mássico (macroscópico) e os sistemas atômicos ou moleculares, compreendendo um intervalo arbitrário de 1 a 100 nanômetros, de acordo com a *International Organization for Standardization – Technical Committee* (ISO-TC) (DA SILVA, 2016; DE OLIVEIRA, 2017). No entanto, delimitar estas partículas apenas por valores delimitantes de suas dimensões, torna-se um equívoco ao se observar as próprias razões pelas quais estas partículas têm ganhado o interesse da comunidade científica (BAWA et al., 2005; ZARBIN, 2007).

Avanços tecnológicos e estudos pioneiros revelaram novas propriedades da matéria em escala nanométrica, únicas e diferenciadas daquelas observadas em suas correspondentes formas mássicas. Tais propriedades tem origem na grande relação área superficial/volume e no confinamento espacial dos elétrons livres nas nanopartículas, conseqüentemente, são profundamente influenciadas pelo tamanho e morfologia dessas partículas, de modo que o surgimento das novas propriedades ocorre a partir de um determinado tamanho crítico. A partir disso, a conceituação de nanopartículas abrange não somente a delimitação do tamanho, mas também o surgimento das novas propriedades. Quando estas conferem função à nanopartícula, sua conceituação avança para a definição de nanomateriais, sendo estes, materiais que possuem ao menos uma de suas dimensões na escala nanométrica, abaixo do tamanho crítico capaz de originar novas propriedades, não presentes na forma mássica (BURDA et al., 2005; CHEN et al., 2013; SCHMID, 2004; ZARBIN, 2007; ZHAO et al., 2013).

A própria definição de nanomateriais é precisamente conectada com suas utilidades e aplicabilidades, e estas considerações propõem um novo horizonte, de materiais com novas propriedades e empregabilidades, obtidos pelo controle do tamanho e forma de materiais já conhecidos. O ouro (Au) é um exemplo dentre esses materiais que apresentam diversas possibilidades como nanomaterial. Após o silício (Si), é o elemento químico mais utilizado hoje na nanociência, obtendo as nanopartículas de ouro destaque dentre as nanopartículas metálicas. Devido a seu efeito singular de ressonância de plasmón de superfície, uma oscilação ressonante dos elétrons localizados na superfície das nanopartículas metálicas. O que levou a um considerável interesse nas potenciais aplicação das suas propriedades ópticas particulares. (MURPHY et al., 2005; HUTCHINGS et al., 2008; MYROSHNYCHENKO et al., 2008; ZARBIN, 2007; ZHAO et al., 2013).

Em virtude da ampla área superficial, rapidamente as novas propriedades do “nano-ouro” foram estudadas no campo da catálise, nas mais diversas reações. Assim o ouro, inicialmente considerado cataliticamente inerte pelos químicos, agora tornava-se objeto de um grande número de estudos no âmbito da nanocatálise. Dentre as diversas reações catalisadas pelas nanopartículas de ouro a redução do 4-nitrofenol e outros compostos nitroaromáticos é particularmente crucial, porque estes compostos são antropogênicos, tóxicos e inibitórios na natureza. O produto de redução, 4-aminofenol, encontra aplicações como revelador fotográfico de filmes, inibidor de corrosão, e precursor para a fabricação de drogas analgésicas e antipiréticas, em particular na síntese de paracetamol. (HUTCHINGS et al., 2008; ZHAO et al., 2015)

A atividade catalítica de nanopartículas é fortemente dependente de seu tamanho e forma, como consequência, a presença de bordas e cantos na superfície aumenta o número de sítios ativos. Assim sendo, as investigações no campo catalítico têm, recentemente, se focado em partículas anisotrópicas. Neste contexto, nanobastões de ouro têm atraído atenção devido à possibilidade de modulação de sua taxa de proporção e, conseqüentemente, de suas propriedades específicas. Aliado a isso, o advento do método de crescimento mediado por sementes (*seed-mediated method*), proporcionou conveniência e

alto grau de controle no tamanho, morfologia e monodispersão, das partículas, na síntese de nanobastões. (MURPHY et al., 2005; GRZELCZAK et al., 2008; LI et al., 2014; LINFENG GOU e MURPHY*, 2005; NIKOOBAKHT e EL-SAYED*, 2003)

Neste cenário de desenvolvimento de novos materiais e sua aplicabilidade catalítica em sinergia com questões econômicas e ambientais, a síntese de nanopartículas de ouro, e o estudo de suas aplicações em catálise permanecem como objeto de muitos estudos científicos. Constituindo assim, o ponto de partida para o desenvolvimento deste trabalho: a síntese de nanobastões e nanoesferas de ouro, e sua avaliação comparativa como catalisadores na reação de redução do *p*-nitrofenol. Foi realizada uma série de experimentos para sintetizar as duas morfologias de nanopartículas, e em seguida, comparar as reatividades catalíticas das duas com diferentes morfologias na redução de *p*-nitrofenol. A partir desses experimentos, parâmetros físico-químicos como a constante de velocidade aparente e a energia de ativação das reações foram obtidos para ambos os sistemas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 NANOMATERIAIS, NANOTECNOLOGIA E NANOBASTÕES DE OURO

2.1.1 Nanotecnologia: Aspectos históricos

Nanotecnologia abrange o design, caracterização, produção e aplicação de estruturas, dispositivos e sistemas desses nanomateriais. Apesar do maior desenvolvimento da nanotecnologia ter ocorrido nas últimas décadas, exemplos primitivos de materiais nanoestruturados foram encontrados datando desde a Roma Antiga. Exemplos de usos primitivos de nanomateriais são o cálice de Lycurgo (século IV d. C.) – composto de um tipo de vidro no qual partículas coloidais de ouro e prata estão dispersas, os coloides dão coloração verde opaco ao vidro quando iluminado de fora, mas vermelho translúcido quando iluminado através do interior – e os Sabres de Damasco (séculos XII a XVII d.C.), utilizadas pelos muçulmanos nas Cruzadas, nas quais nanotubos de carbono e nanofios de cementita (carbeto de ferro, Fe_3C) estavam presentes em suas lâminas, conferindo-lhes alta resistência e mantendo a flexibilidade e afiação. A nanotecnologia nesses objetos baseava-se na compreensão empírica dos artesãos e na manipulação dos materiais disponíveis à época (DE OLIVEIRA, 2017; FOUNTAIN, 2006; FREESTONE et al., 2007; HUTCHINGS et al., 2008; PACHECO, 2017; REIBOLD et al., 2006).

Figura 1. Ilustração do cálice de Lycurgo, iluminado por fora em **(A)** e internamente em **(B)**. **(C)** Microscopia eletrônica de transmissão (MET) de uma partícula de Au e Ag contida no vidro do cálice. **(D)** Sabre de Damasco e **(E)** imagem de MET de nanotubos de carbono em sabre genuíno mostrando restos de nanofios de cementita encapsulados por nanotubos de carbono





Fonte: PACHECO, 2017; FREESTONE, 2007; FOUNTAIN, 2006

Embora suas bases não estivessem inicialmente estabelecidas, o surgimento da nanociência se dá no momento em que novas tecnologias e estudos pioneiros propõem que as propriedades físico-químicas de um material são dependentes de seu tamanho ou do tamanho de seus constituintes, e que os materiais em dimensão nanométrica apresentam fenômenos distintos daqueles observados em dimensões maiores. O estudo inicial dessas novas propriedades é intimamente ligado com a ciência coloidal, e foi realizado por Michael Faraday no século XIX. Em seus experimentos, ele tratou uma solução aquosa de tetracloroaurato de sódio, (NaAuCl_4) com uma solução redutora de fósforo em dissulfeto de carbono. A cor amarela do NaAuCl_4 muda em minutos para uma cor rubi profunda, ver Figura 2. Faraday concluiu que o fluido rubi era ouro disperso no líquido em uma forma metálica finamente dividida, não visível em nenhum dos microscópios disponíveis em sua época (SCHMID, 2004; DA SILVA, 2008; THOMPSON, 2007; ZHAO et al., 2013).

Figura 2. Solução de ouro rubi coloidal de Faraday.



Fonte: THOMPSON, 2007

Embora a hipótese pioneira tenha sido de Faraday, o marco inicial da nanotecnologia com maior caráter científico ocorreu em 1959, após uma palestra

ministrada por Richard Feynman, intitulada “*There’s plenty of room at the bottom*” (Há muito espaço lá embaixo), na qual Feynman apresentou a ideia de que seria possível manipular e controlar a matéria em uma escala extremamente pequena, moldada átomo a átomo, gerando estruturas e dispositivos úteis à todas as áreas do conhecimento (FEYNMAN, 1959; PACHECO, 2017; SILVA, 2008).

What would the properties of materials be if we could really arrange the atoms the way we want them? [...] I can't see exactly what would happen, but I can hardly doubt that when we have some control of the arrangement of things on a small scale we will get an enormously greater range of possible properties that substances can have, and of different things that we can do¹. (FEYNMAN, 1959)

Apesar das contribuições de Faraday e Feynman, as barreiras em nível de tecnologia para caracterização e manipulação adequadas limitaram o avanço da nanociência e nanotecnologia, ainda, por alguns anos. É apenas na década de 1980 que surgem novos equipamentos e descobertas que promovem uma guinada nas novas possibilidades de pesquisa e aplicações introduzidas por Feynman vinte anos antes (FERREIRA e RANGEL, 2009; OLIVEIRA, 2009; SILVA, 2008).

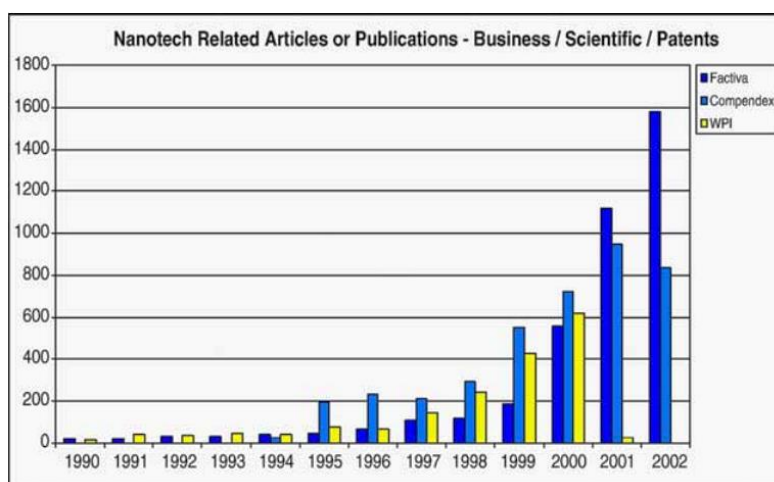
Nos anos 80, o termo “nanociência” começa a ser popularizado através dos estudos pioneiros de Eric Drexler sobre a possibilidade de reproduzir mecanicamente a atividade biológica celular através da nanotecnologia, levando a uma guinada no crescimento da “ciência e tecnologia em nanoescala” Ainda nesta década, cientistas da IBM, Gerd Binnig e Heinrich Rohrer, criam o primeiro microscópio de varredura por tunelamento que proporcionou a manipulação de materiais na escala nanométrica e permitiu gerar imagens reais da superfície dos materiais com resolução atômica. Poucos anos mais tarde, Kroto relata a descoberta dos fulerenos, e posteriormente Iijima descreve a síntese dos nanotubos de carbono. Esses acontecimentos levam à uma ampliação exponencial de pesquisas, patentes e publicações, em propagação

¹ Quais seriam as propriedades dos materiais se nós pudéssemos, realmente, arranjar os átomos da maneira que os queremos. [...] Eu não posso ver exatamente o que aconteceria, mas eu posso dificilmente duvidar que quando nós tivermos algum controle sobre o arranjo das coisas em uma escala pequena, teremos uma enormemente maior gama de possíveis propriedades que as substâncias podem ter, e de coisas diferentes que podemos fazer.

mundial, na área da nanociência ao final do século XX, permanecendo em entusiasmado crescimento até os dias atuais (BAWA et al., 2005; FERREIRA e RANGEL, 2009; OLIVEIRA, 2009; SILVA, 2008).

De fato, observa-se nos últimos anos, cada vez mais publicações relacionadas a síntese, aplicação e revisões em nanomateriais. Apenas em fevereiro de 2008 o termo nanotecnologia apareceu na Web of Science com 14.951 artigos científicos, e o termo nanomaterial em 615 artigos. Isto é devido aos grandes investimentos de governos e corporações, de todo o mundo, em iniciativas na área da nanotecnologia. Apenas Japão, China, Estados Unidos e Coréia do Sul movimentam recursos da ordem de 40 bilhões de dólares anualmente no desenvolvimento de nanopartículas (FERREIRA e RANGEL, 2009). A Figura 3 evidencia o crescimento do interesse científico na nanotecnologia.

Figura 3. Aumento do número de artigos e publicações relacionados a nanotecnologia (1990-2002) em diferentes bases de dados.



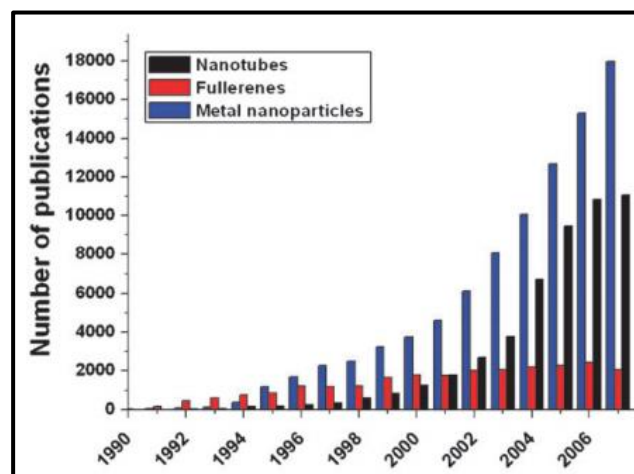
Fonte: BAWA et al, 2005

2.1.2 Nanopartículas metálicas (NPs)

Nanopartículas metálicas estão sobressaindo-se em comparação com nanomateriais orgânicos, devido à sua atividade química relativamente mais alta e especificidade de interação. Além disso, são sistemas particularmente interessantes devido à facilidade com que podem ser sintetizados e modificados

quimicamente. (FELDHEIM e FOSS, 2002; WHITE et al., 2009) Essa preferência pode ser observada no gráfico ilustrado na Figura 4, onde são comparados as publicações de NPs orgânicas com nanopartículas metálicas.

Figura 4. Crescimento em interesse em nanopartículas (determinado pelo número de citações) comparado a nanotubos de carbono e fulerenos.

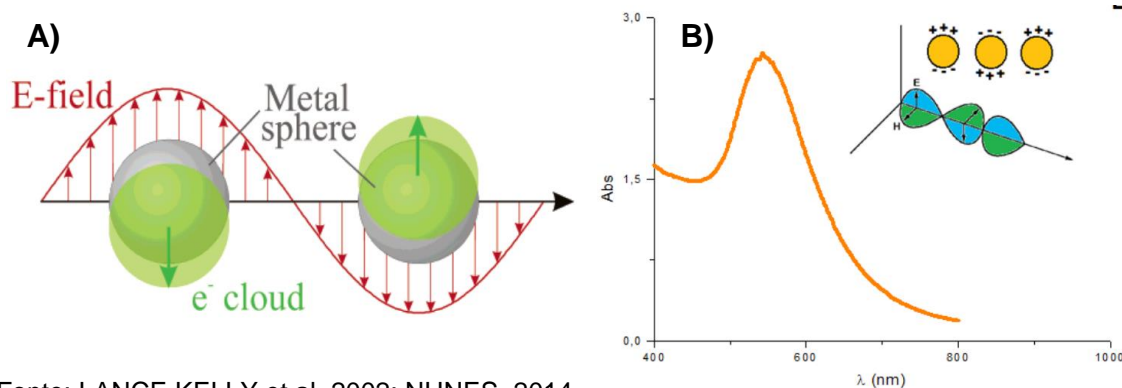


Fonte: WHITE et. al, 2009

Talvez a observação mais intrigante em NPs metálicas, e especialmente em partículas de metais nobres, é que as NPs frequentemente exibem fortes bandas de extinção no espectro visível. Quando a partícula metálica é irradiada por um campo eletromagnético oscilante da luz, os elétrons livres da nanopartícula metálica sofrem uma oscilação coletiva em relação à rede metálica positiva, dando origem a uma absorção intensa no espectro. Este processo é ressonante em frequências particulares da luz e é denominado de ressonância de plásmon de superfície localizada (LSPR), ver Figura 5. Uma absorção tão forte induz um forte acoplamento das nanopartículas à radiação eletromagnética da luz. Isto dá a estas nanopartículas metálicas cores profundas brilhantes em solução coloidal que lembram corantes moleculares. Esta absorção plasmônica é uma característica de NPs metálicas, não sendo observada nos átomos individuais nem nas formas micro ou macroscópica. O fenômeno de ressonância de plásmon de superfície foi teoricamente explicada por Mie em 1908, incluindo propriedades ópticas lineares como extinção e dispersão de pequenas partículas metálicas esféricas (BURDA et al., 2005; DA SILVA, 2016; EL-SAYED*, 2001; EUSTIS e EL-SAYED, 2006; FELDHEIM e FOSS, 2002; JAIN et al., 2008;

LANCE KELLY et al., 2002).

Figura 5. A) Esquema da oscilação de plásmom para uma esfera, mostrando o deslocamento da nuvem de elétrons de condução em relação aos núcleos. B) Banda de absorção típica de nanoesferas de ouro correspondente a LSPR



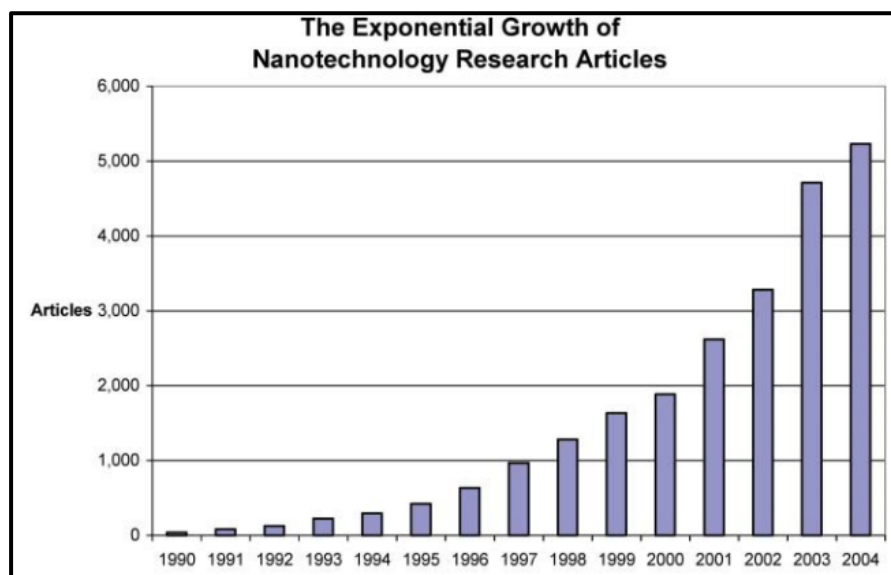
Fonte: LANCE KELLY et al, 2002; NUNES, 2014

Metais nobres como cobre, prata e ouro apresentam uma forte ressonância plasmônica na região da luz visível, enquanto a maioria dos outros metais de transição exibem apenas uma banda de absorção larga e pouco definida na região ultravioleta. Este comportamento é devido aos elétrons desses metais possuírem uma polarizabilidade mais alta, que desloca a ressonância plasmônica para frequências mais baixas com uma largura de banda aguda (BURDA et al., 2005).

2.1.3 Nanopartículas de ouro (AuNPs)

Após o trabalho inicial de Faraday, a preparação de AuNPs atraiu crescente atenção na segunda metade do século XX. Hoje, o Au é o segundo elemento químico mais frequentemente utilizado na nanociência, sendo precedido apenas pelo silício. A observação de que esse metal, quando, subdividido em nanoescala, apresentava propriedades catalíticas inexistentes na sua forma mássica, bem como propriedades óticas peculiares, fez com que o ouro, que fascinava a humanidade em razão de sua “nobreza”, mas desinteressava os químicos por sua inércia química, despertasse o interesse da comunidade científica, levando a um grande número de novas descobertas, métodos de síntese e aplicações nanotecnológicas, como pode ser visto na Figura 6 (HUTCHINGS et al., 2008; ZHAO et al., 2013).

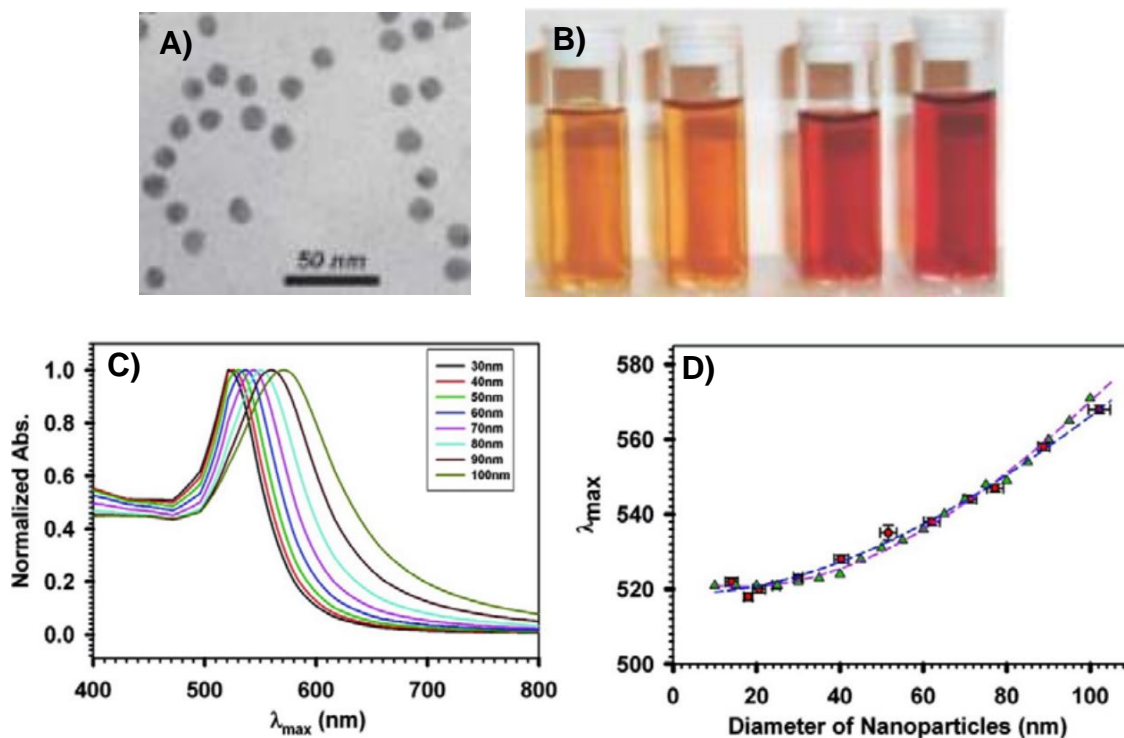
Figura 6. Crescimento exponencial do número de artigos publicados sobre nanopartículas de ouro e prata de 1990 a 2004, obtidos na plataforma SciFinder



Fonte: EUSTIS e EL-SAYED, 2006

Dentre as NPs metálicas, AuNPs assumem um lugar de destaque, e isto se deve a dois fatores combinados. Primeiramente, nanopartículas de ouro são as mais estáveis devido ao fato desse metal não apresentar tendência a formar óxidos como a maioria dos outros elementos da tabela periódica. Em segundo lugar, o nano ouro apresenta propriedades ópticas particulares em relação aos outros metais. Sua ressonância de plásmon é observada não apenas na parte visível do espectro mas também na região do infravermelho próximo (*NIR – Near Infra-Red*), na qual a absorção pelos tecidos corporais humanos é baixa, enquanto que para a maioria dos outros metais esta ressonância ocorre apenas na região ultravioleta (UV), e nos demais metais nobres na região da luz visível. Além disso mudanças no tamanho correspondem a mudanças profundas nas propriedades das partículas, ver Figura 7 (MURPHY et al., 2005; HUANG e EL-SAYED, 2010; MYROSHNYCHENKO et al., 2008; OLIVEIRA, Rafael De Lima, 2009; ZHAO et al., 2013).

Figura 7. **A)** Imagem de MET de nanoesferas de ouro, **B)** Influência do tamanho das mesmas na coloração de suas soluções, **C)** Espectro de absorção de nanoesferas de ouro em diferentes tamanhos e **D)** Comprimento de onda máximo de absorção de diferentes diâmetros de nanoesferas de ouro



Fonte : Adaptado de SILVA, 2008; CAO, 2014.

Ao contrário da isotropia, que implica “propriedades idênticas em todas as direções”, a anisotropia significa dependência direcional. Segundo Xia, pode ser simplesmente definida como a diferença nas propriedades do material, quando medida ao longo de eixos diferentes, e no contexto de nanopartículas refere-se aquelas com uma forma não esférica (ou seja, anisotropia morfológica) ou nanopartículas com uma distribuição não uniforme das propriedades da superfície (anisotropia funcional). Nanoestruturas como nanobastões, bipirâmides, fios, prismas, cubos e octaedros são de especial interesse por conta de suas propriedades mais sintonizáveis e versáteis e, na maioria das vezes, superiores às de AuNPs isotrópicas (LI et al., 2014; XIA, 2016).

2.1.4 Nanopartículas Anisotrópicas e Nanobastões de Ouro

No início do século XX, cientistas já haviam notado a existência de AuNPs

anisotrópicas. Mie atribuiu os desvios, em alguns casos, da sua descrição teórica da ressonância de plásmon de superfície à presença de partículas de ouro não esféricas. Em 1909, Zsimondy – inventor do ultramicroscópio que lhe permitiu visualizar as formas das partículas de ouro, e ganhador do Prêmio Nobel de 1925 por sua demonstração da natureza heterogênea das soluções coloidais – observou que as partículas de ouro não eram necessariamente esféricas quando em tamanhos de 40 nm ou menores. Em 1912, Gans estendeu a teoria de Mie e mostrou que as partículas não esféricas absorvem em um comprimento de onda maior que as partículas esféricas de tamanho comparável (LI et al., 2014).

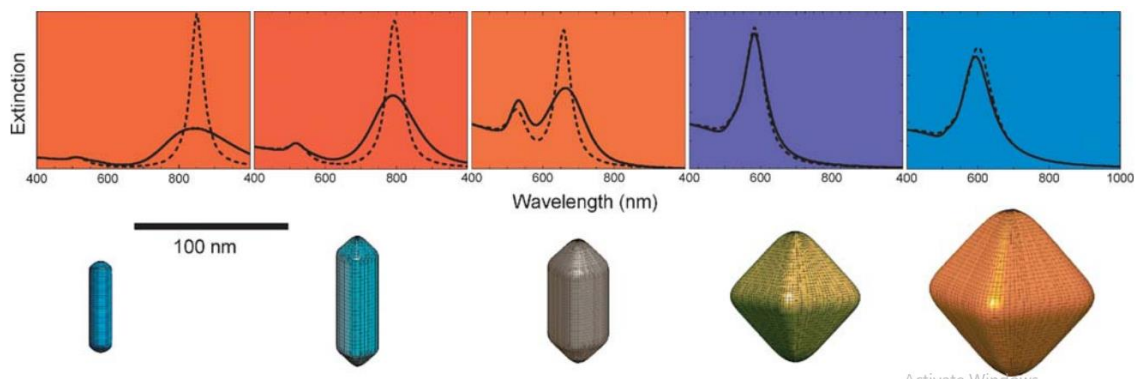
No entanto, foi somente nas últimas duas décadas que os químicos ganharam a capacidade de sintetizar nanopartículas metálicas anisotrópicas de forma controlada e reproduzível, começando a apreciar verdadeiramente suas propriedades dependentes da forma e do tamanho das partículas metálicas, e especialmente de ouro (GRZELCZAK et al., 2008; LI et al., 2014; LOHSE e MURPHY, 2013b).

Nanoestruturas complexas e anisotrópicas, tais como nanobastões, bipirâmides, fios, prismas, cubos e octaedros são de especial interesse por conta de suas propriedades estruturais, ópticas, eletrônicas, magnéticas e catalíticas diferentes, mais sintonizáveis e versáteis e, na maioria das vezes, superiores às de AuNPs esféricas. Assim, do ponto de vista da aplicação de nanomateriais tornou-se altamente interessante sintetizar nanopartículas das mais diferentes morfologias. Dentre as diversas características observadas, o interesse científico foi especial em relação as novas possibilidades observadas na ressonância de plásmon diferenciada, observada nessas morfologias, ver Figura 8 (CARBÓ-ARGIBAY et al., 2007; LI et al., 2014; RASHID e MANDAL, 2008).

A forma esférica é a morfologia mais favorável termodinâmica e cineticamente. Para acessar estruturas mais complexas, é necessário encontrar condições reacionais que sejam capazes de romper a propensão ao crescimento isotrópico e, de maneira oposta, direcionar o crescimento das AuNPs para uma dimensão anisotrópica. No entanto, uma vez que a simetria do núcleo de ouro é quebrada a AuNP exibirá vários modos de ressonância de plasmón de superfície, com bandas de absorção correspondentes aos diferentes eixos e vértices

presentes na superfície da AuNP (LOHSE e MURPHY, 2013a; VIGDERMAN et al., 2012).

Figura 8. Diferentes AuNPs anisotrópicas e seus respectivos espectros de absorção. A cor da representação gráfica das partículas é correspondente a cor de suas soluções, e a cor dos espectros corresponde à luz transmitida através da solução



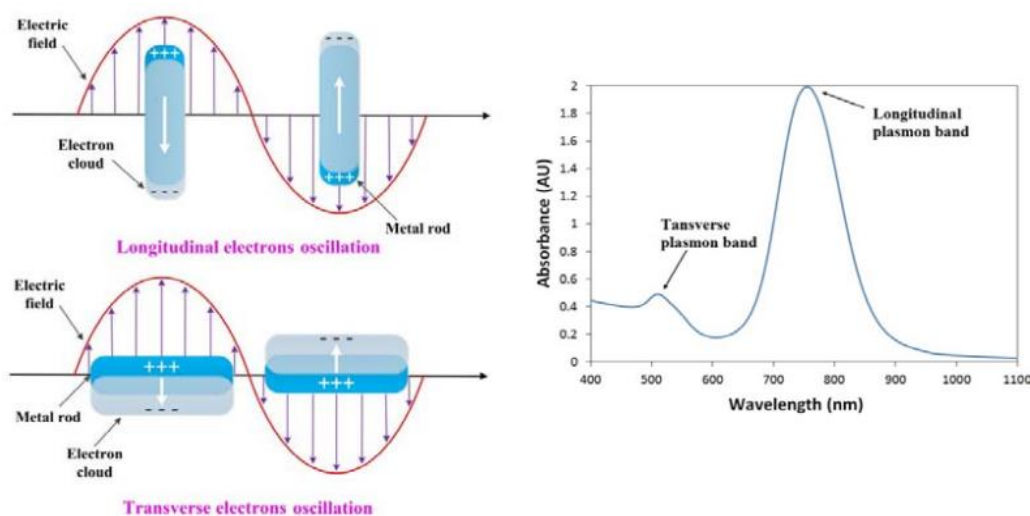
Fonte: adaptado de MYROSHNYCHENKO et al., 2008;

Dentre as diversas formas anisotrópicas já sintetizadas, nanobastões de ouro (AuNRs) atraíram maior atenção por parte da comunidade científica devido a sua LSPR particular, possibilitando sua aplicação em terapia fototermal, biossensores, detecção de metais tóxicos, revestimento de vidros solares, e espectroscopia Raman amplificada por superfície (SERS - Surface Enhanced Raman Spectroscopy), dentre diversas outras aplicações. Desde que foram observados como subprodutos da síntese de NPs esféricas, em 1992, grandes esforços foram direcionados em atingir o controle sobre sua morfologia (ALKILANY et al., 2012; CAO et al., 2014a; EUSTIS e EL-SAYED, 2006; JAYABAL et al., 2015; KOZEK et al., 2013; STOKES et al., 2010; DA SILVA, 2016).

Essas aplicações se baseiam no fato de que, diferentemente das partículas esféricas, nas quais a nuvem eletrônica oscila num único sentido de ressonância plasmônica, gerando uma única banda de absorção no espectro; nos AuNRs há dois modos de ressonância, pois a oscilação se distribui em dois sentidos e assim, são observadas duas bandas de absorção. Uma primeira banda em menor comprimento de onda, correspondente a oscilação dos elétrons

no sentido transversal do AuNR, e uma segunda, com maior absorção, em maior comprimento de onda, correspondente a oscilação no sentido longitudinal, ver Figura 9 (ALKILANY et al., 2012; CAO et al., 2014b; LOHSE e MURPHY, 2013b).

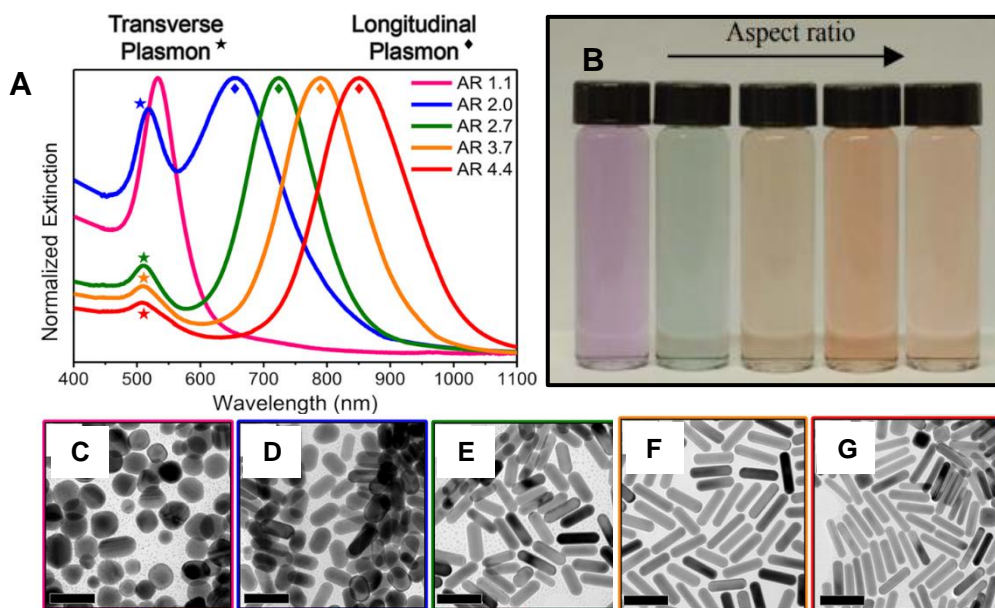
Figura 9. Ilustração esquemática da oscilação da LSPR para nanobastões de ouro e Espectro de absorção de AuNRs evidenciando as bandas de plasmon longitudinais e transversais correspondentes à oscilação de elétrons



Fonte: CAO, 2014

O comprimento de onda da LSPR longitudinal dos AuNRs depende fortemente de sua taxa de proporção (TP) (razão largura/comprimento). Conseqüentemente, o comprimento de absorção dessa banda longitudinal pode ser modulado a partir do controle do tamanho e morfologia dos AuNRs, desde o meio da região visível do espectro eletromagnético (~600 nm) até a região do infravermelho (~1800 nm), simplesmente alterando a TP do bastão. Os AuNRs mostram uma dependência linear entre sua TP e o comprimento de onda da LSPR longitudinal para bastões com taxas entre 2 e 5. A energia da ressonância longitudinal é dependente da taxa, mas não dependente do comprimento, no entanto, as dimensões da partícula têm uma forte influência nas propriedades óticas do AuNR, principalmente na eficiência de absorção versus dispersão da luz (ALKILANY et al., 2012; BURROWS et al., 2016; CAO et al., 2014a; LOHSE e MURPHY, 2013b).

Figura 10. **A)** Espectros de extinção UV-vis/IR-próximo e **B)** colorações de soluções de AuNRs e com diferentes TP; Imagens de MET dos AuNRs de diferentes taxas utilizadas no espectro retratado **C)** TP = 1.1, **D)** TP = 2.0, **E)** TP = 2.7, **F)** TP = 3.7 e **G)** TP = 4.4 (escala em 50 nm)

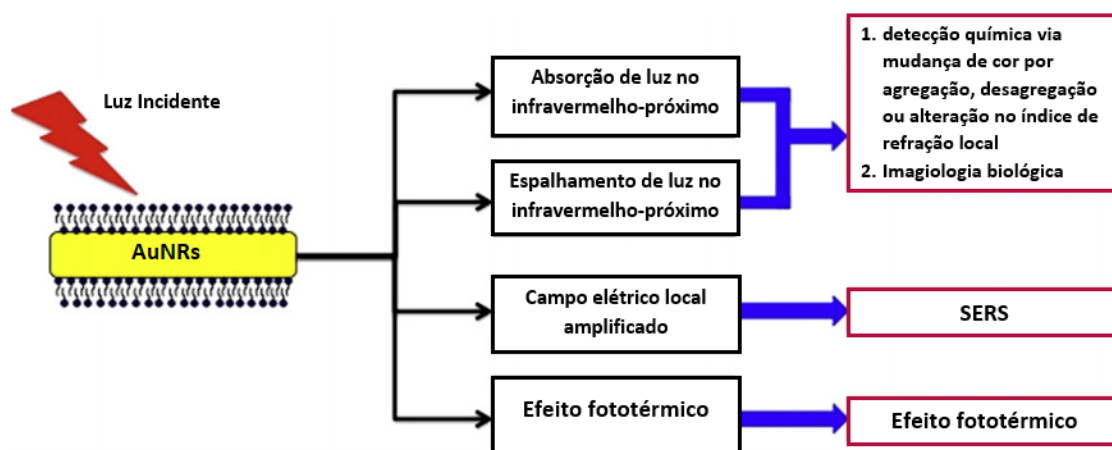


Fonte: Adaptado de BURROWS et al, 2016; CAO et al, 2014

Essa possibilidade de modulação do comprimento de onda em que ocorre a absorção plasmônica longitudinal do AuNR é o que possibilita que essas partículas sejam apropriadas para diversas aplicações, levando à um enorme e crescente interesse da comunidade científica nas mesmas. O principal interesse em AuNRs surge por causa de sua utilidade e multifuncionalidade para o diagnóstico e tratamento do câncer, e é decorrente da existência do intervalo do espectro eletromagnético conhecido como “*water window*” (janela da água). Este intervalo situa-se aproximadamente entre 800 e 1300 nm e pode ser usado para diagnósticos medicinais e terapia fototermal. Nesta região a absorção pelos tecidos aquosos do corpo é relativamente baixa, e assim, aplicando os AuNRs em tecidos cancerosos, seria possível incidir diretamente luz infravermelha e então detectar e destruir tumores, sem o uso de drogas conjugadas, de modo que os tecidos saudáveis sejam minimamente afetados pela terapia, como pode ser visto nas ilustrações representadas nas Figuras 11 e 12 (ALKILANY et al,

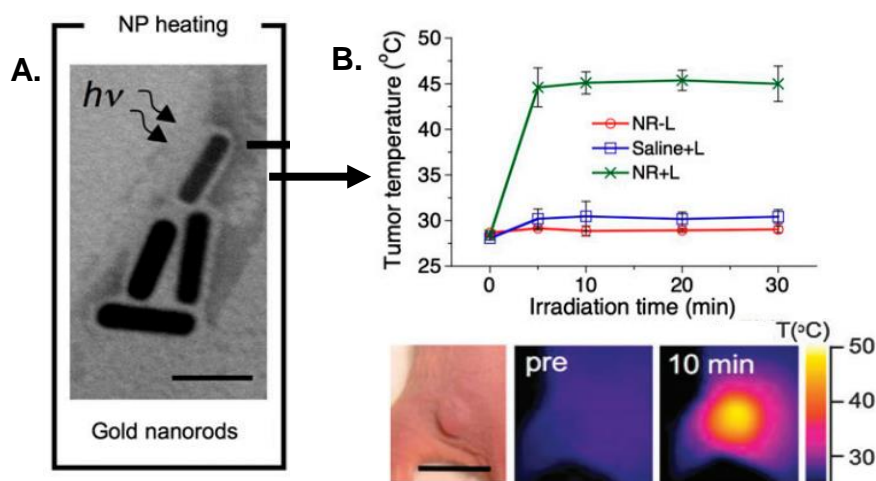
2012; LI et al, 2014; LOHSE e MURPHY, 2013; PARK et al, 2010; HUANG et al, 2006).

Figura 11. Efeitos ópticos, elétricos e térmicos resultantes da irradiação de nanobastões de ouro com luz na região visível e infravermelho próximo do espectro e suas correspondentes aplicações



Fonte: ALKILANY et al., 2012

Figura 12. A) Imagem de MET de AuNRs injetados em tecido tumoral para irradiação **B)** Alterações de temperatura induzidas pela irradiação localizada de laser em tecidos injetados com AuNRs conforme tempo de irradiação



Fonte. Adaptado PARK et al, 2010.

Embora já seja evidenciado que a atividade catalítica de nanopartículas metálicas – bem como a maioria de suas demais propriedades – seja em grande parte dependente de sua forma e tamanho; e que, por consequência, o número de sítios catalíticos ativos nas NPs anisotrópicas seja consideravelmente maior

que em partículas esféricas, apresentando assim, frequentemente, maior atividade catalítica. Em particular, observa-se que relatos de catálise utilizando AuNRs ainda são muito raros (MOHANTA et al., 2016; ZHAO et al., 2015).

Este fato não é surpreendente, uma vez que a síntese bem controlada, simplificada e com alto rendimento de nanobastões é relativamente recente, e permanece ainda como objeto de diversos estudos científicos. A maioria dos estudos neste campo, foca-se em estabilizar os AuNRs ou modificar sua superfície, ou ainda, liga-lo a outros metais nanoparticulados. De modo a observar o impacto desses processos nas diversas propriedades e aplicações dos nanobastões. Além disso, ainda há poucos estudos comparativos da atividade catalítica dessa morfologia, nos quais frequentemente observa-se a comparação entre morfologias dispersas em diferentes ambientes químicos, e/ou que provém de métodos de síntese não semelhantes (BAI et al., 2009; KUNDU et al., 2009; LAMEI et al., 2017; MOHANTA et al., 2016; SON et al., 2014).

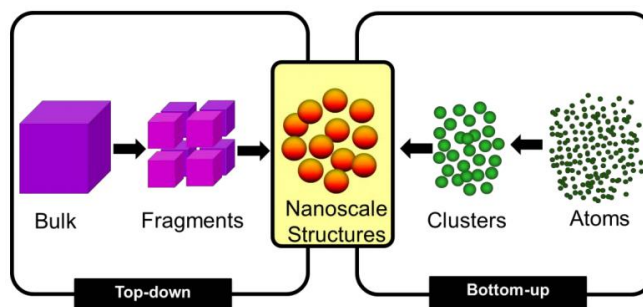
2.1.5. Métodos de síntese de NPs metálicas

Nanopartículas metálicas consistem de partículas sólidas com dimensões intermediárias entre os metais em sua forma mássica e os átomos metálicos que as constituem. Deste modo, são duas as abordagens possíveis de se chegar a estrutura nanométrica, como pode ser visto na Figura 13, o método *Top-down*, no qual parte-se do metal macroscópico que passa por sucessivos processos de “quebra” até se atingir fragmentos nanométricos; e o método *Bottom-up*, no qual os átomos constituintes são quimicamente ligados até que formem aglomerados sólidos nanométricos (DA SILVA, 2014; BRÉCHIGNAC et al., 2007; MUKHERJI et al., 2018; RAWAT, 2015).

As rotas *top-down* envolvem a síntese de nanomateriais, decompondo o material mássico usando várias forças físicas. A energia física para redução de tamanho pode ser aplicada como energia mecânica, elétrica e/ou energia térmica. Alguns desses métodos são a sonólise, nanolitografia, ablação por laser de alta energia (Figura 14) e descarga de arco elétrico. De forma geral a maioria dos métodos *top-down* apresenta problemas relacionados a homogeneidade das partículas obtidas, e a sua posterior funcionalização (DE OLIVEIRA, 2017;

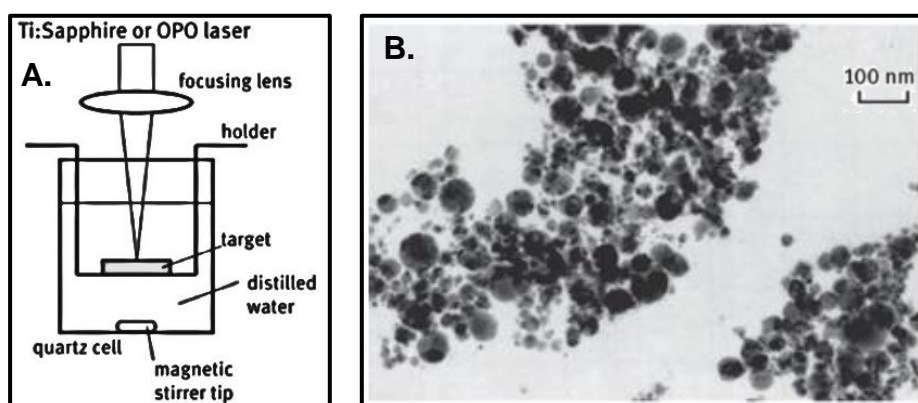
MUKHERJI et al, 2018; RAWAT, 2015; ZHAO et al, 2013).

Figura 13. Ilustração das rotas de produção de nanoestruturas, bottom-up e top-down



Fonte: RAWAT, 2015

Figura 14. A) Esquema ilustrando a ablação a laser em solução.; **B)** Imagem MET de partículas de prata em solução, preparada por laser



Fonte: MUKHERJI et al, 2018.

Por outro lado, a abordagem *bottom-up* gera nanoestruturas, após a devida otimização dos parâmetros de síntese, com maior controle de forma e tamanho, pois promove a construção da nanopartícula átomo por átomo e molécula por molécula, mantendo um controle sobre a síntese. Práticas baseadas em metodologias *bottom-up*, normalmente, empregam processos químicos por via úmida. Nesses casos, as NPs são preparadas a partir de precursores atômicos ou moleculares que se ligam quimicamente (ANGELO DA SILVA, 2014; DE OLIVEIRA, 2017).

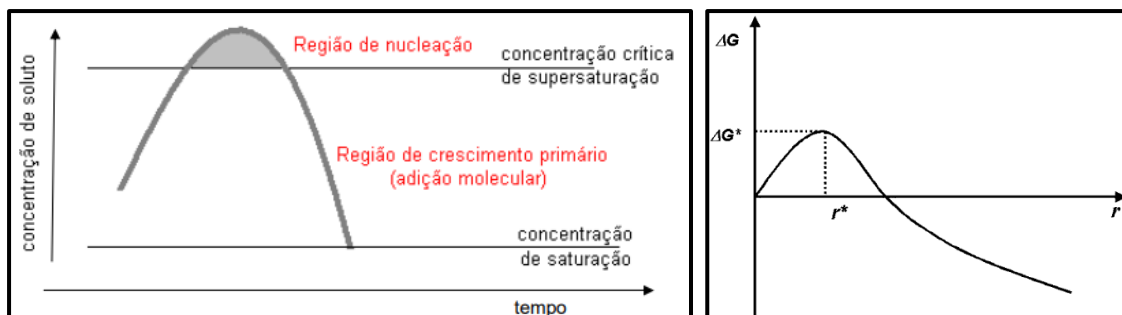
A formação de NPs metálicas por via úmida pode ser considerada, até certo ponto, apenas um processo controlado de precipitação do precursor

metálico. No entanto, apenas promover a precipitação de um composto não garante que o produto seja nanoparticulado e monodisperso. É necessário que este processo se dê em duas etapas bem distintas e controladas, de forma que, ao final do processo de síntese, tenha-se uma distribuição definida de tamanho e forma dessas partículas. A precipitação então, consiste de uma etapa de **nucleação**, seguida por um estágio de **crescimento** das partículas (ANGELO DA SILVA, 2014; BURDA et al., 2005; DE OLIVEIRA, 2017).

A etapa de nucleação consiste na formação de aglomerados de átomos (ou moléculas), que formarão os primeiros núcleos do retículo cristalino. Ela ocorre devido a força motriz da termodinâmica, pois a solução supersaturada não é estável em sua energia livre (ΔG). Quando a supersaturação atinge uma determinada concentração crítica, a energia livre global atinge também nível crítico, a partir do qual, inicia-se espontaneamente a formação de aglomerados de átomos, causando então, uma diminuição na superconcentração de precursor, e uma diminuição da energia livre no sistema (AN e SOMORJAI, 2012; ANGELO DA SILVA, 2014; BURDA et al., 2005).

Como ΔG , é a soma da energia livre devido à formação de um novo volume e da energia livre devido à nova superfície criada, o valor positivo máximo de ΔG é alcançado quando os núcleos cristalinos atingem um tamanho esférico de raio crítico (r^*), a energia livre máxima é a energia de ativação para nucleação. Os núcleos de raio maior que o raio crítico diminuirão ainda mais sua energia livre para crescimento e formarão núcleos estáveis que seguirão em crescimento para formar partículas, núcleos com r menor que o r^* irão se dissolver, ver Figura 15 (AN e SOMORJAI, 2012; ANGELO DA SILVA, 2014; BURDA et al., 2005; DE OLIVEIRA, 2017).

Figura 15. A) Ilustração do processo de formação de nanopartículas a partir de solução superconcentrada. B) Ilustração da energia livre global ΔG em função do tamanho do raio da partícula em crescimento



Fonte: ANGELO DA SILVA, 2014; BURDA et al, 2005

Quando a concentração cai abaixo do nível crítico, a etapa de nucleação chega ao fim, e inicia-se então a etapa de crescimento das partículas por adição molecular até que a concentração de equilíbrio da espécie precipitada seja atingida. Neste estágio, as NPs menores crescem mais rapidamente que as maiores pois a força motriz da energia livre é maior para partículas menores do que para as maiores, se as partículas forem ligeiramente maiores que o tamanho crítico. Durante a nucleação, o crescimento também pode ocorrer simultaneamente. Portanto, uma fase curta de nucleação e uma cinética de crescimento lenta, são necessárias para garantir a uniformidade de tamanho. Esse mecanismo de precipitação é conhecido como Modelo de LaMer (AN e SOMORJAI, 2012; ANGELO DA SILVA, 2014; BURDA et al, 2005).

A medida que as NPs crescem, o sistema se afasta cada vez mais da condição de supersaturação. Quando esse período é atingido, o tamanho do raio crítico r^* aumenta, e as partículas menores começam a dissolver-se e seus monômeros depositam-se na superfície de NPs maiores. A distribuição de tamanho, então, torna-se menos uniforme. Este processo é denominado Maturação de Ostwald. Além disso, nanopartículas são termodinamicamente instáveis e tendem a crescerem e aglomerarem-se para diminuir a energia total do sistema. Para produzir NPs estáveis, estas devem ser estabilizadas durante a reação (ANGELO DA SILVA, 2014; BURDA et al, 2005).

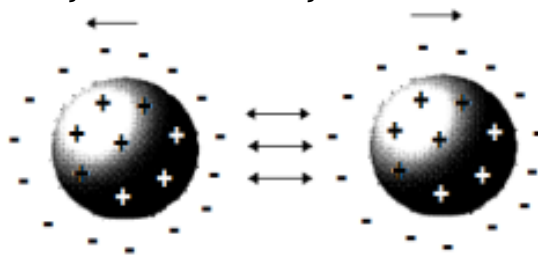
2.1.5.1. Estabilização de AuNPs

Partículas nanométricas estão sujeitas ao movimento browniano e, portanto, muitas vezes colidem umas com as outras. Elas então, tendem naturalmente, em virtude de sua alta energia superficial e instabilidade termodinâmica, a se associar via ligações fracas (aglomeração) ou ligações fortes (agregação) para formar partículas maiores e diminuir a energia total do sistema. Para evitar tais processos, as colisões entre as partículas devem ser evitadas (ANGELO DA SILVA, 2014; BRÉCHIGNAC et al., 2007).

Em curtas distâncias entre as NPs, duas partículas seriam atraídas por forças de van der Waals e, na ausência de quaisquer forças repulsivas, as partículas unem-se. Para contrapor esta atração, as NPs precisam ser estabilizadas em seu processo de síntese por adição de reagentes que protejam a superfície, como ligantes orgânicos e compostos iônicos, ou pela sua imobilização em ambiente inertes, como uma matriz inorgânica (suporte) ou polímeros (BRÉCHIGNAC et al., 2007; BURDA et al., 2005; FELDHEIM e FOSS, 2002; SCHMID, 2004).

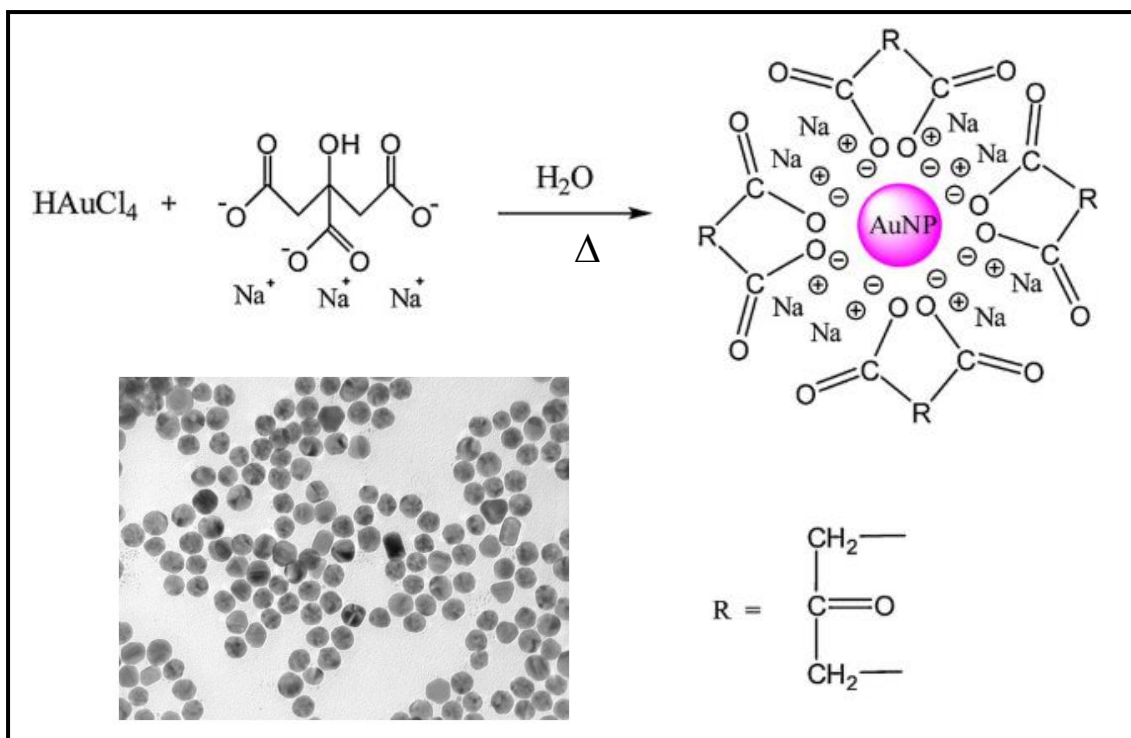
A estabilidade por proteção da superfície pode ser atingida por dois métodos: *estabilização eletrostática* (Figura 16) e *estabilização estérica*. O primeiro método, é realizado predominantemente em meio aquoso na presença de compostos iônicos. A adsorção destes compostos na superfície das NPs resulta numa dupla camada elétrica em torno das partículas, gerando repulsão Coulômbica. Se o potencial elétrico associado à dupla camada está suficientemente elevado, então a repulsão eletrostática entre as partículas impede a sua agregação (DE OLIVEIRA, 2017; SCHMID, 2004; SILVA, 2008).

Figura 16. Representação da estabilização eletrostática



Nanopartículas de ouro esféricas podem ser obtidos por estabilização eletrostática; o método de Turkevich que envolve a estabilização por citrato de sódio, tem sido considerado como um dos mais populares, desde a sua introdução em 1951. Na síntese clássica, uma solução de HAuCl_4 é aquecida até fervura, e então citrato trissódico é adicionado rapidamente sob agitação vigorosa. O citrato funciona como agente redutor do precursor de ouro, e adsorve na superfície das AuNPs, formando uma dupla camada elétrica e estabilizando as partículas. Após alguns minutos, obtém-se uma suspensão coloidal vermelho vinho, de AuNPs com tamanhos de cerca de 20 nm. Desde sua criação diversos grupos de pesquisas vêm aperfeiçoando o método (SCHMID, 2004; ZHAO et al., 2013).

Figura 17. Esquema reacional de síntese de AuNPs pelo método de Turkevich, e imagens de MET de AuNPs de 18 nm sintetizadas pela redução de HAuCl_4 com citrato



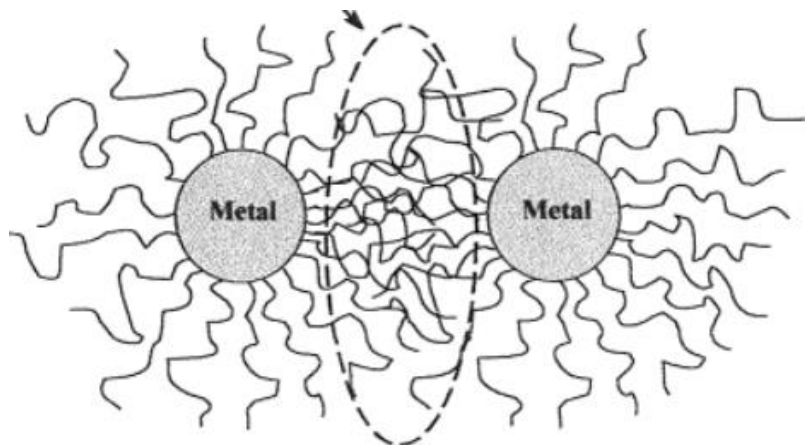
Fonte: Adaptado de ZHAO, 2013; adaptado de SCHMID, 2004.

Nanopartículas estabilizadas por citrato são sempre maiores que 10 nm, e isto se deve a modesta capacidade redutora do citrato trissódico. Além disso,

a estabilização eletrostática é bastante fraca, pois se a força iônica do meio for aumentada o suficiente ou se a carga superficial é reduzida pelo deslocamento de ânions adsorvidos por um adsorvato neutro de ligação mais forte, partículas eletrostaticamente estabilizadas podem coagular. Um segundo meio, mais eficiente, pelo qual as NPs podem ser impedidas de se agregar, é baseado em efeitos estéricos (SCHMID, 2004; ZHAO et al., 2013).

A estabilização estérica ocorre pela adição de macromoléculas como polímeros e surfactantes na superfície das partículas. A adsorção destas moléculas na superfície das partículas irá proporcionar uma camada protetora, promovendo uma repulsão através do impedimento estérico sofrido pelas partículas, como pode ser observado na Figura 18, onde a região central demarcada representa a região de maior concentração local e de maior interação estérica. O movimento das NPs torna-se limitado, e há uma diminuição da entropia do sistema. A fim de funcionar eficazmente, o protetor deve não só se coordenar a superfície da partícula, mas também ser adequadamente solvatado pelo fluido de dispersão (DE OLIVEIRA, 2017; SCHMID, 2004).

Figura 18. Representação esquemática da estabilização estérica de partículas coloidais metálicas



Fonte: DE OLIVEIRA, 2017.

NPs coloidais estericamente protegidas são mais estáveis em solução, podendo ser precipitadas e redispersas sem perderem suas características. Além disso a camada protetora desempenha outras funções importantes. De fato, as moléculas de revestimento também desempenham um papel na consolidação da rede cristalina da NPs, influenciando tanto as características

como solubilidade, tamanho e estrutura. Além disso, os agentes de cobertura podem induzir propriedades e aplicações específicas as partículas.

É ainda possível que as partículas sejam estabilizadas em solução por uma combinação dos dois métodos anteriormente discutidos. Neste caso os agentes estabilizantes são providos de uma parte polar e uma parte composta de uma cadeia lipofílica, sendo assim capazes de gerar uma dupla camada elétrica repulsiva e também promover uma repulsão estérica. Esse método promove ainda melhor estabilização e tipicamente utiliza surfactantes catiônicos alquilamônios de cadeia longa (SCHMID, 2004; SILVA, 2008). É interessante ressaltar que é este o caso brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), surfactante típico para a síntese de AuNRs e utilizado neste trabalho.

2.1.5.2. Controle morfológico das partículas – O método mediado por semente e a síntese de AuNRs

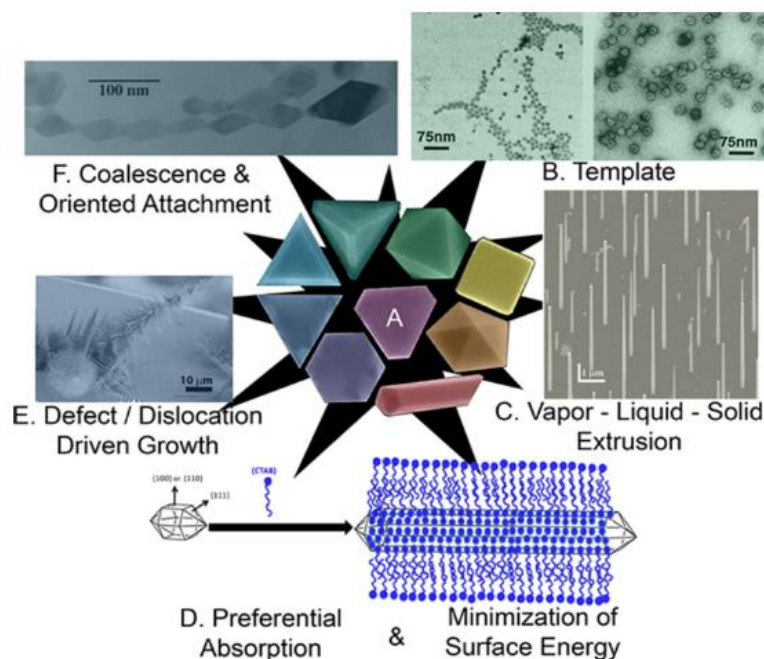
Em geral, os metais tendem a nuclear e crescer em nanopartículas de formas termodinamicamente mais estáveis com suas superfícies ligadas pelas facetas de baixa energia, de modo a minimizar a energia total da superfície. De todas as formas possíveis para NPs, a esférica é a forma mais estável termodinamicamente. Consequentemente, formas anisotrópicas não são favoráveis da perspectiva da termodinâmica (ANGELO DA SILVA, 2014; CARBÓ-ARGIBAY et al., 2007).

No entanto, existem estratégias para afetar suas formas finais, além do mecanismo de crescimento simples. As mais comuns e gerais sobre como controlar a forma de nanopartículas são através de uso de templates, extrusão vapor-líquido-sólido; absorção preferencial de ligantes; crescimento dirigido por defeitos; e coalescência e fixação orientada (Figura 19). Na maioria das vezes, o efeito de crescimento assimétrico está relacionado à diferença na velocidade de crescimento das facetas das nanopartículas (AN e SOMORJAI, 2012; BURROWS e VARTANIAN et al., 2016; DE OLIVEIRA, 2017).

Essa diferença de velocidade pode se dar em função do potencial de superfície de cada partícula, de modo que os agentes de cobertura estabilizantes utilizados não se ligam com a mesma eficiência aos diferentes planos

crystalográficos das partículas em crescimento, atuando assim, não somente como agentes estabilizantes, mas também como agentes direcionadores do crescimento por se ligarem preferencialmente a determinadas facetas da nanopartícula em crescimento, diminuindo a velocidade de crescimento dessas facetas e aumentando a das facetas com menor adsorção (ANGELO DA SILVA, 2014; DE OLIVEIRA, 2017).

Figura 19. Exemplos de formas alcançáveis de NPs de metais nobres, imagens de MET e MEV de partículas anisotrópicas obtidas por diferentes métodos, e demonstração da ligação preferencial de surfactante com diferentes facetas da nanopartícula em crescimento

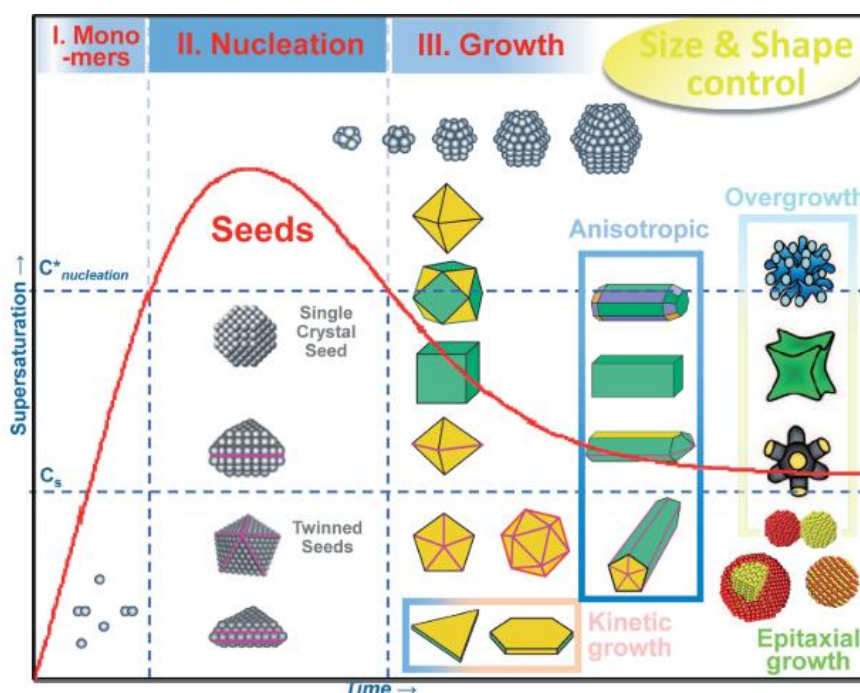


Fonte. BURROWS e VARTANIAN et al., 2016

No entanto, quando o tamanho aumenta, ele fica fora de controle e a forma também não é controlada. Portanto, a estratégia de crescimento de sementes emergiu como um método muito eficiente para sintetizar AuNPs monodispersas com tamanhos grandes e com formas bem definidas. O crescimento de nanopartículas anisotrópicas mediado por sementes é uma extensão lógica dos princípios de LaMer (nucleação e crescimento) para a síntese de coloides monodispersos (Figura 20). O método envolve não apenas a separação temporal de nucleação e crescimento, mas também separação

especial em diferentes vasos de reação permitindo a manipulação cuidadosa da cinética de crescimento e da morfologia do material produzido durante o crescimento (BURROWS e VARTANIAN et al., 2016; ZHAO et al., 2013).

Figura 20. Ilustração de estratégias sintéticas gerais para controle de tamanho e forma de NPs metálicas, combinada com o diagrama de LaMer



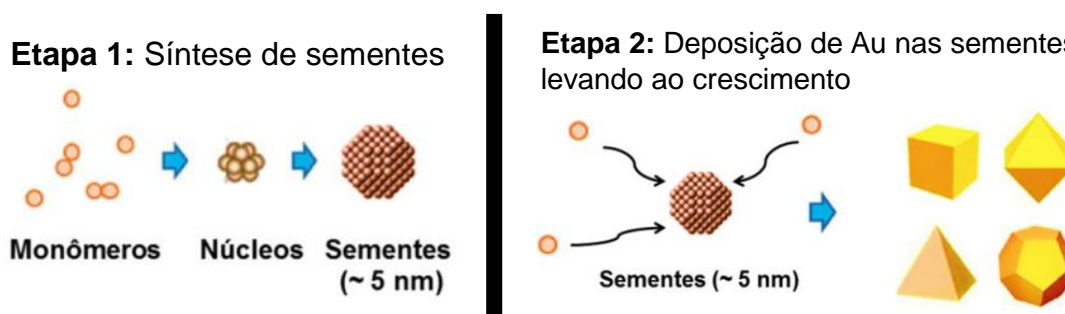
Fonte: AN e SOMORJAI, 2012

A síntese ocorre em duas etapas. Na primeira, AuNPs sementes são preparadas pela rápida redução de HAuCl_4 com NaBH_4 e um agente estabilizante. Na segunda etapa, as sementes são adicionadas a uma solução de crescimento contendo HAuCl_4 e os agentes estabilizadores e redutores, e o Au reduzido nesta etapa cresce na superfície da semente para formar AuNPs grandes e de outras formas (LI et al., 2014).

Os agentes redutores utilizados no segundo passo são sempre mais moderados que na primeira etapa, e somente reduzem o Au^{III} a Au^0 na presença das sementes de Au como catalisadores. Na ausência do catalisador (semente) Au^0 , o ácido ascórbico, tipicamente utilizado na síntese de nanobastões por este método, por exemplo, reduz Au^{III} para Au^{I} . Assim, o Au^0 reduzido na solução de crescimento só pode aderir à superfície das sementes, e não ocorrem formação

de novas núcleos. Como consequência do uso de um agente redutor leve, o segundo passo é muito mais lento que o primeiro. O tamanho, a forma e a superfície das partículas podem ser controlados pela quantidade e natureza dos agentes redutores e estabilizadores, bem como sua proporção com o precursor metálico (LI et al., 2014).

Figura 21. Ilustração da estratégia de síntese de nanopartículas mediada por semente



Fonte: Adaptado de DE OLVEIRA, 2017.

Embora a ideia inicial de um crescimento semeado tenha sido desenvolvida por Natan et al, para a síntese de AuNPs com 20 a 100 nm de tamanho, o método mediado por semente em seu procedimento moderno é creditado ao grupo de Murphy pela síntese de nanobastões de ouro derivados de NPs sementes estabilizadas por citrato, sendo posteriormente aperfeiçoado pelo grupo de El-Sayed, por adição de nitrato de prata (AgNO_3) à solução de crescimento, aumentando consideravelmente o rendimento e a uniformidade dos AuNRs obtidos. Este método se tornou o modelo para quase todas as sínteses de AuNRs subsequentes (ANGELO DA SILVA, 2014; GRZELCZAK et al., 2008; LI et al., 2014; ZHAO et al., 2013).

A grande maioria das sínteses de partículas anisotrópicas se baseia no método de crescimento mediado por semente e no direcionamento do crescimento pela ligação preferencial do surfactante a certas facetas da estrutura cristalográfica das NPs. Dentre as diversas morfologias anisotrópicas obtidas através do crescimento semeado, nenhuma foi tão largamente estudada quanto a síntese de nanobastões de ouro popularizada pelos estudos de Murphy e El-Sayed (DA SILVA, et al., 2013; GRZELCZAK et al., 2008).

As primeiras sínteses estabelecidas de AuNRs foram realizadas por redução eletroquímica dentro dos poros de templates pré-fabricados de sílica e alumina em presença de uma solução de surfactante, frequentemente sais de brometo de alquila, especialmente o brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB). Os surfactantes utilizados nesta metodologia foram inicialmente escolhidos por serem eletrólitos efetivos; no entanto, era conhecido na época que o CTAB formava micelas cilíndricas acima de sua segunda concentração micelar crítica e já se suspeitava que o CTAB poderia influenciar a direção do crescimento dos AuNRs mesmo nessas primeiras sínteses (ANGELO DA SILVA, 2014; LOHSE e MURPHY, 2013).

A partir dessa observação, novos métodos de redução eletroquímica e fotorredução foram desenvolvidos utilizando as micelas cilíndricas do CTAB como templates “macios” e gerando AuNRs com todas as dimensões em escala nanométricas. Contudo, essas sínteses também eram bastante laboriosas em seus processos, difíceis de aumentar sua escala e levavam a uma mistura de AuNPs (esferas, bastões, cubos, placas e prismas), caindo então em desuso com o advento do método de crescimento mediado por semente (LOHSE e MURPHY, 2013; XU e CORTIE, 2006).

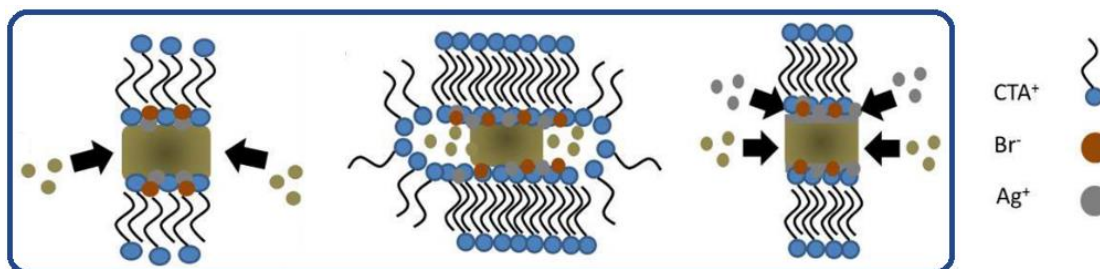
A síntese moderna de AuNRs pelo método mediado por semente se baseia na capacidade estabilizante e direcionadora de crescimento do CTAB. Três diferentes mecanismos são encontrados na literatura para a quebra de simetria e o crescimento direcionado: i) O CTAB liga-se preferencialmente com as facetas $\{110\}$ e $\{100\}$, permitindo o crescimento apenas nas faces longitudinais livres; ii) As micelas cilíndricas do CTAB funcionam como um templates guiando o crescimento; iii) A prata se reduz e se deposita preferencialmente na faceta $\{110\}$, envenenando-as e impedindo crescimento nessas facetas (LI et al., 2014; LOHSE e MURPHY, 2013).

Figura 22. Ilustração dos 3 mecanismos propostos para o crescimento mediado por semente de nanobastões de ouro

(A): Adsorção preferencial do CTAB na face transversal

(B): Micelas de CTAB funcionando como templates macios

(C): Deposição de monocamada de Ag^0 na face transversal



Fonte: Adaptado de LOHSE e MURPHY, 2013

2.2. NANOCATÁLISE E A REDUÇÃO QUÍMICA DO P-NITROFENOL

2.2.1. Catálise e Catalisadores

A palavra “catálise” foi cunhada por J. J. Berzelius em 1836, originada do grego “*katálysis*”, com o significado de “colapso”, referindo-se à quebra das barreiras associadas a uma reação química. A catálise é uma área do conhecimento que traz incontáveis benefícios para a sociedade. Sua importância deve-se ao grande número de aplicações dos processos catalíticos que existem atualmente, desde a pesquisa acadêmica até as grandes indústrias. A catálise fornece métodos sustentáveis e econômicos para transformar matérias-primas em produtos químicos valiosos (POLSHETTIWAR e ASEFA, 2013; POLSHETTIWAR e VARMA, 2010; SCHMAL, 2011).

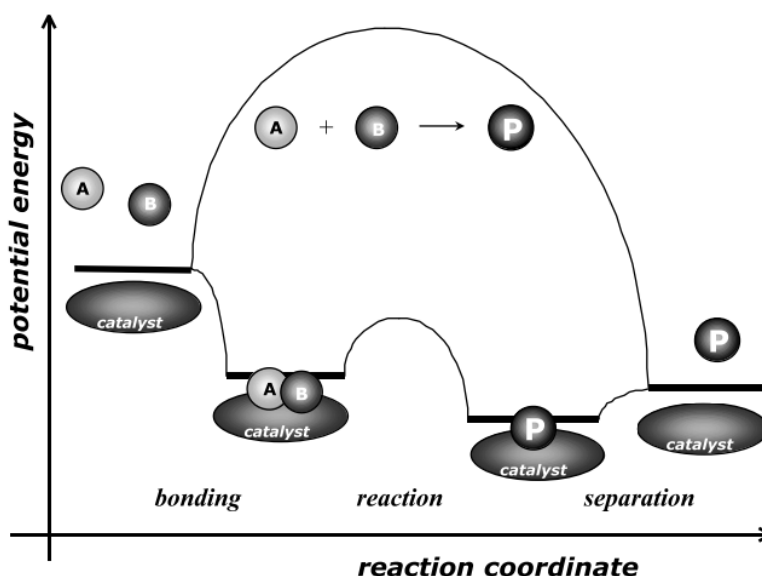
Aproximadamente 85 a 90% dos produtos da indústria química são feitos em processos catalíticos. Catalisadores são crucialmente necessários para uma enormidade de procedimentos industriais, desde a produção de alimentos até a síntese de compostos químicos de alta complexidade e valor agregado. Além disso, os processos biológicos dos seres vivos dependem de enzimas, que são os tipos de catalisadores mais específicos, os quais se pode pensar (CHORKENDORFF e NIEMANTSVERDIET, 2007; DE OLIVEIRA, 2017;

POLSHETTIWAR e ASEFA, 2013).

A catálise é um processo no qual a velocidade de uma reação é influenciada pela adição de uma substância química (catalisador) para diminuir a energia de ativação e, então, alterar o mecanismo de reação, fornecendo um caminho alternativo de reação, com energia de ativação menor que o caminho convencional (DIAS et al., 2012).

Um catalisador acelera uma reação química através da formação de ligações com as moléculas dos reagentes, e permitindo que ocorra a reação entre eles, formando um produto, que se separa do catalisador, e o deixa inalterado de tal forma que ele está disponível para a próxima reação. A reação catalítica é um evento cíclico em que o catalisador participa e é recuperado em sua forma original no final do ciclo (CHORKENDORFF e NIEMANTSVERDIET, 2003).

Figura 23. Diagrama da energia potencial de uma reação catalítica heterogênea, com reagentes (A e B) e produtos gasosos e um catalisador sólido



Fonte: CHORKENDORFF e NIEMANTSVERDIET, 2007

A catálise é principalmente classificada em duas vertentes: *catálise homogênea*, quando reagentes e catalisador encontram-se solubilizados na mesma fase; e *catálise heterogênea*, quando apresentam-se em fases distintas.

Catalisadores homogêneos são geralmente complexos ou compostos, moleculares ou iônicos, solúveis, possuem sítios catalíticos mais facilmente acessíveis e, assim, exibem frequentemente boa atividade catalítica. Além disso, suas estruturas e grupos funcionais podem ser facilmente alterados para resultar em quimio-, regio- e enantiosseletividade. No entanto, apesar das suas muitas vantagens e de serem amplamente utilizados na indústria, os catalisadores homogêneos têm algumas desvantagens, principalmente a dificuldade em se separar os produtos finais da reação, do catalisador (CHORKENDORFF e NIEMANTSVERDIET, 2003; POLSHETTIWAR e ASEFA, 2013; POLSHETTIWAR e VARMA, 2010).

Para superar os problemas de separação em catalisadores homogêneos os catalisadores heterogêneos emergiram como uma solução lógica, sendo tipicamente sólidos que catalisam reações de moléculas em gás ou em solução. Os catalisadores heterogêneos geralmente possuem inúmeras vantagens, como a facilidade de manuseio, a recuperação eficiente, a estabilidade aprimorada e a capacidade de reutilização. No entanto, como os reagentes e os catalisadores encontram-se necessariamente em duas fases diferentes, a interação entre eles é reduzida. Isso, por sua vez, pode resultar na redução da atividade catalítica total em catalisadores heterogêneos, em comparação com suas contrapartes homogêneas. A possível lixiviação de sítios catalíticos, seja pela clivagem das ligações covalentes com o material de suporte sólido, ou pela possível dessorção dos grupos catalíticos do suporte, também pode ser um problema para alguns sistemas catalíticos heterogêneos (CHORKENDORFF e NIEMANTSVERDIET, 2003; POLSHETTIWAR e ASEFA, 2013; POLSHETTIWAR e VARMA, 2010).

Diante desses sistemas opostos, e das razões econômicas e ecológicas pelas quais processos mais eficientes e limpos são demandados pela sociedade, novos sistemas catalíticos, com as vantagens dos sistemas homogêneo e heterogêneo, permitindo transformações químicas rápidas e seletivas com excelente rendimento do produto, aliadas à facilidade de separação e recuperação do catalisador, são altamente desejados. As nanopartículas surgem então como promissoras alternativas sustentáveis para os materiais

convencionais, dando origem à uma nova vertente, a nanocatálise (CÁRDENAS-LIZANA e KEANE, 2013; DE OLIVEIRA, 2017; POLSHETTIWAR e ASEFA, 2013).

2.2.2. *Nanocatálise*

O uso de NPs em catálise apareceu ainda no século XIX, antes mesmo de seu entendimento e compreensão, com o uso de prata na fotografia e a decomposição do peróxido de hidrogênio catalisada por platina. Nos primeiros anos do século XXI, após os diversos avanços nanotecnologia, observou-se um crescimento exponencial no número de publicações no campo da catálise com nanopartículas. A nanocatálise é um dos campos mais interessantes da nanociência, e pode ser uma ponte para lacuna entre catalisadores homogêneos e heterogêneos (ABBET e HEIZ, 2005; ASTRUC et al., 2005).

Partículas em escala nanométrica tem sua área superficial exposta aumentada em comparação com os correspondentes mássicos, aumentando assim o contato entre os reagentes e o catalisador de maneira dramática e simulando os catalisadores homogêneos. Ao mesmo tempo, sua insolubilidade nos solventes de reação torna-os facilmente separáveis da mistura reacional como catalisadores heterogêneos, o que, por sua vez, torna o isolamento do produto uma etapa de pouco esforço. Além disso, a atividade e a seletividade do nanocatalisador podem ser manipuladas podem ser moduladas através do tamanho, morfologia e composição das partículas (ANGELO DA SILVA, 2014; POLSHETTIWAR e VARMA, 2010).

A maioria dos catalisadores heterogêneos são feitos de partículas metálicas de alguns nanômetros de tamanho, e todas as etapas elementares das reações catalíticas, homogêneas ou heterogêneas, ocorrem em escala atômica (ou molecular). Assim, as interações catalíticas sempre ocorrem em uma escala nanométrica, e a catálise é intrinsecamente um fenômeno em nanoescala. A palavra nanocatálise, de fato, não se aplica ao fenômeno catalítico em si, mas às propriedades característica e particulares dos catalisadores. Os principais objetivos da área da nanocatálise, portanto, são melhorar as atividades e seletividades de catalisadores, e entender os mecanismos catalíticos (ABBET e

HEIZ, 2005; ASTRUC et al., 2005; POLSHETTIWAR e ASEFA, 2013).

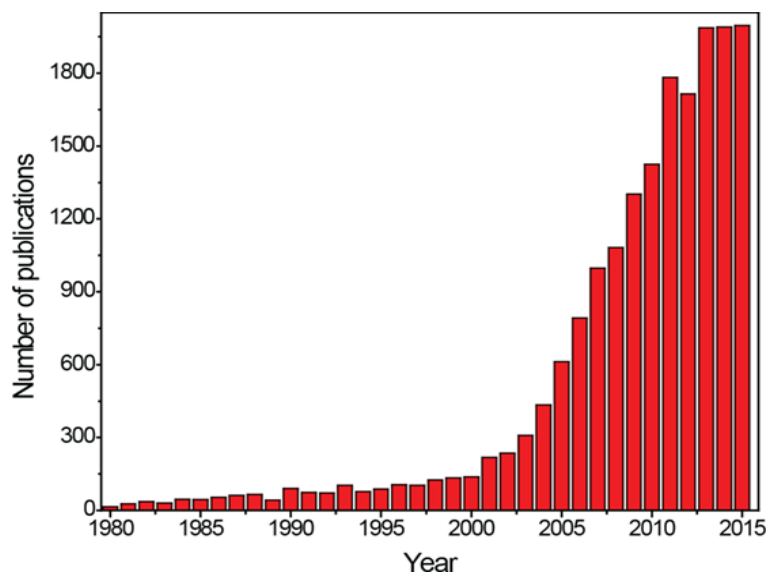
A partir desses objetivos, os desafios científicos na nanocatálise são a síntese de nanocatalisadores com o controle da forma e tamanho, pois esses fatores são capazes de afetar diretamente a atividade catalítica e a seletividade, e a compreensão de o quanto e por que meios as mudanças nas nanoestruturas afetam as reações catalíticas em que são empregadas (BURDA et al., 2005; CÁRDENAS-LIZANA e KEANE, 2013; LI et al., 2014; POLSHETTIWAR e VARMA, 2010; SCHMAL, 2011).

Um grande número de cientistas, tem seguido estas linhas, pesquisando, e organizando diversos artigos de revisão, especialmente no sentido de elaborar mecanismos para as reações catalíticas testadas, e comparar a atividade catalítica em função da composição, forma, tamanho, agente estabilizante, faces cristalinas expostas, entre outras características das nanopartículas que afetam seu comportamento catalítico. Citando-se por exemplo, trabalhos como os de Narayanan e El-Sayed demonstrando que há uma correlação razoável entre a atividade catalítica de NPs com diferentes formas e a fração de átomos localizados em cantos ou bordas; e de Fenger et al. que, surpreendentemente, observou que AuNPs de tamanho intermediário, apresentam melhor atividade catalítica que as de menor tamanho (ANSAR e KITCHENS, 2016; BURDA et al., 2005; FENGER et al., 2012; LI et al., 2014; SCHMAL, 2011).

2.2.3. *Nanocatálise por AuNPs.*

A importância do uso de catalisadores de ouro é claramente evidenciada pela explosão no número de publicações acadêmicas que lidam com AuNPs como catalisadores nos últimos anos. O número de textos referentes a catálise com AuNPs na década de 1980 chegava a pouco mais de 100 publicações, no entanto aumentou para quase 2000 até 2015, como pode ser visto no gráfico da figura 23, abaixo. Além disso, alguns livros e várias revisões abrangentes também foram publicados sobre esse tópico e a atividade de patentes aumentou sensivelmente desde então, chegando a cerca de 500 patentes por ano. (ALSHAMMARI e KALEVARU, 2016)

Figura 24. Publicações sobre catálise por ouro na literatura acadêmica



Fonte: ALSHAMMARI e KALEVARU, 2016

Nanopartículas de ouro mostram excelente desempenho catalítico para muitas reações químicas. No entanto, durante muito tempo, o ouro foi considerado um metal pouco interessante do ponto de vista catalítico, devido ao fato de não adsorver moléculas como hidrogênio e oxigênio em sua superfície. Essa situação se modificou quando foi descoberto que, na faixa de tamanho nanométrico, o ouro se transforma em um catalisador muito ativo para várias reações. Desde que Hutchings descobriu que o ouro é o catalisador de escolha para a hidrocloreção de acetileno e da descoberta de Haruta de que AuNPs suportadas em um determinado tipo de material são muito ativas para a oxidação de CO em baixas temperaturas, o estudo das propriedades catalíticas de nanopartículas de ouro tem prosperado (BURDA et al., 2005; CÁRDENAS-LIZANA e KEANE, 2013; CHEN, Yangying et al., 2006; OLIVEIRA, 2009; POLSHETTIWAR e VARMA, 2010; QIN et al., 2019).

Uma das principais razões pelas quais AuNPs foram ignoradas por muitos é que, na maioria dos casos, as nanopartículas de ouro suportadas, preparadas pelo método tradicional de impregnação, excediam um intervalo crítico de tamanho nanométrico acima do qual os catalisadores de ouro não são ativos. Para superar esse problema, os métodos de deposição-precipitação, e coprecipitação foram adotados, e têm se mostrado eficazes para muitos suportes

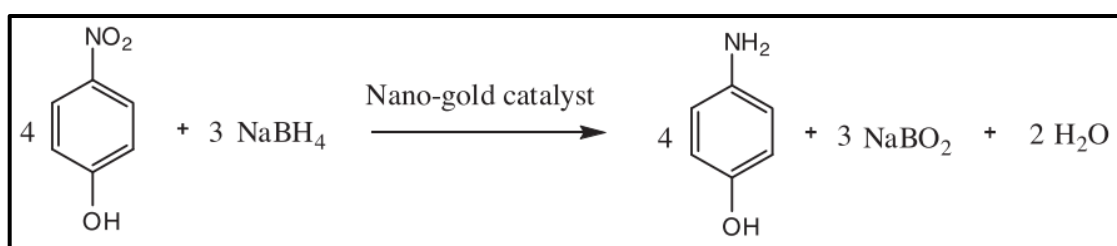
de óxidos. Outros exemplos notáveis da catálise por nano-ouro são a hidrogenação seletiva das ligações N-O, a oxidação de álcoois à ácidos ou aldeídos, e a formação de peróxido de hidrogênio (ABAD et al., 2005; ANGELO DA SILVA, 2014; CORMA e SERNA, 2006; HARUTA, 2003; HUTCHINGS et al., 2008).

2.2.4. Redução química de 4-nitrofenol (4-NP)

Os processos de redução são transformações químicas fundamentais e importantes na síntese orgânica e na indústria química. Entre as muitas reações catalisadas pelas AuNPs, a redução de derivados nitro é um grande desafio devido à natureza poluente desses compostos. No entanto, alguns compostos nitroaromáticos, como compostos de nitrofenóis, corantes orgânicos, entre outros, são intermediários importantes em processos industriais e agrícolas. Esses produtos químicos são inevitavelmente lançados no meio ambiente. Portanto, remover e degradar esses compostos para produtos químicos menos tóxicos e que também apresentem valor agregado é muito importante (QIN et al., 2019; ZHANG et al., 2019).

Ao mesmo tempo, aminas aromáticas são extensivamente usadas no setor de química fina, para a manufatura de uma diversidade de fármacos, inseticidas, pigmentos e cosméticos. A redução química de nitroaromáticos é uma rota fácil para se produzir amino-aromáticos. Dentre essas reações, a redução do 4-nitrofenol é especialmente importante (ADITYA et al., 2015a; LAMEI et al., 2017; ZHANG et al., 2019; ZHAO et al., 2015).

Figura 25. Equação química da redução catalítica de 4-NP catalisada por AuNPs.



Fonte: ZHAO et al., 2015.

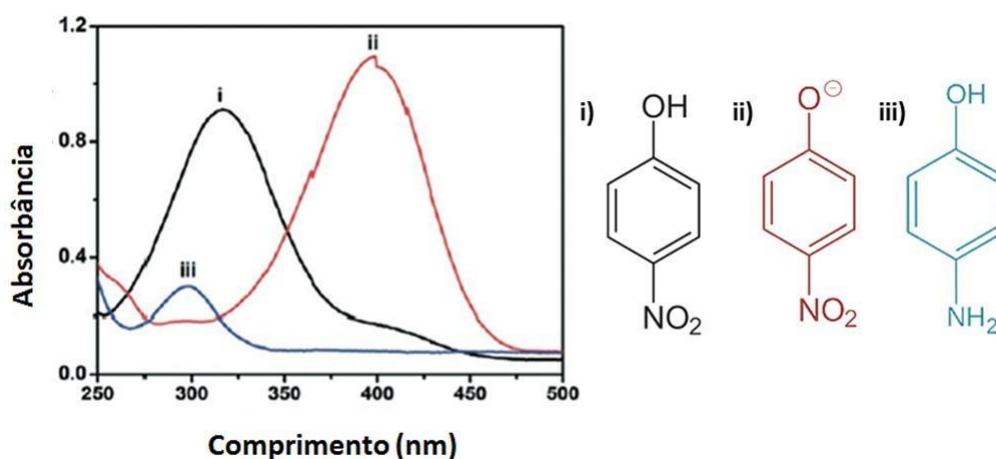
A rota mais eficiente para a redução de 4-NP é o uso de NaBH_4 como um redutor e um catalisador de metálico. Esta reação foi relatada pela primeira vez em 2002 pelos grupos de Pal e Esumi, que divulgaram suas características que foram utilizadas por um grande número de pesquisadores. O 4-nitrofenol é antropogênico e é um composto bastante tóxico, causa danos ao sistema nervoso central, fígado e rins. Já seu produto de reação o aminofenol é essencial nas indústrias farmacêuticas para a síntese de drogas analgésicas, antipiréticas entre outros fármacos, inibidores de corrosão, lubrificantes anticorrosivos e como um revelador fotográfico (ADITYA et al., 2015a; LAMEI et al., 2017; ZHAO et al., 2015).

Além disso, para estudar a eficácia de qualquer nanopartícula metálica em um processo catalítico, é importante encontrar uma reação “modelo”. A reação deve ser convincente, confiável e deve ter um apelo universal para que possa ser estudada com convicção usando uma configuração experimental simples. Tal reação deve ser bem controlada, produzindo um único produto a partir de um único reagente a temperaturas amenas, não deve ocorrer na ausência do catalisador, e os dados cinéticos e constantes obtidas de tal reação podem ser comparados para diferentes sistemas nanoparticulados. Até hoje, apenas a redução química do 4-nitrofenol por borohidreto de sódio apresenta-se qualificada, nestas condições, para o estudo da atividade catalítica de nanomateriais, apresentando conveniência experimental por ser facilmente acompanhada através do Uv-Vis. Na figura 26 pode ser observado a absorção no espectro de ultravioleta visível das três espécies químicas encontrada no processo de conversão do *p*-nitrofenol (ADIYTA et al., 2015b; GU et al., 2014; ZHAO et al., 2015).

Nanopartículas de ouro coloidais 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 catalítico, a maioria destes estudos, foca-se principalmente na influência do tamanho e do método sintético. Na maioria desses estudos, os pesquisadores utilizam apenas NPs esféricas para verificar sua eficiência catalítica, portanto, apenas um número ainda bastante pequeno de pesquisas foca-se na atividade

catalítica de nanobastões e ouro, torna-se menor ainda quando aplicados à redução do 4-NP (Figura 26). Além disso, ainda há poucos estudos comparativos da atividade catalítica dessa morfologia, nos quais frequentemente observa-se a comparação entre morfologias dispersas em diferentes ambientes químicos, e/ou que provém de métodos de síntese não semelhantes (CHAKRABORTY et al., 2018; COMOTTI et al., 2004; DE OLIVEIRA, Francielle Moura, 2017; KUNDU et al., 2009; MOHANTA et al., 2016; QIN et al., 2019; SON et al., 2014).

Figura 26. Espectro de ultravioleta visível das espécies: i) *p*-nitrofenol, ii) íon *p*-nitrofenolato; e iii) *p*-aminofenol



Fonte: SUN et al, 2014

Neste cenário de desenvolvimento de novos materiais e sua aplicabilidade catalítica em sinergia com questões econômicas e ambientais, a síntese de nanopartículas de ouro, e o estudo de suas aplicações em catálise permanecem como objeto de muitos estudos científicos. Constituindo assim, o ponto de partida para o desenvolvimento deste trabalho: a síntese de nanobastões e nanoesferas de ouro, e sua avaliação comparativa como catalisadores na reação de redução do *p*-nitrofenol. Foi realizada uma série de experimentos para sintetizar as duas morfologias de nanopartículas, e em seguida, comparar as reatividades catalíticas das duas com diferentes morfologias na redução de *p*-nitrofenol. A partir desses experimentos, parâmetros físico-químicos como a constante de velocidade aparente e a energia de ativação das reações foram obtidos para ambos os sistemas.

3 METODOLOGIA

Este trabalho é constituído de duas etapas experimentais, sendo elas: i) síntese em meio aquoso de nanobastões de nanoesferas de ouro, seguindo a metodologia de crescimento mediado por sementes, e, em seguida, ii) avaliação das nanopartículas sintetizadas como catalisadores na reação de redução química do *p*-nitrofenol por NaBH₄, para avaliar o potencial catalítico das diferentes morfologias e condições reacionais. Todas as etapas experimentais foram realizadas no Grupo de Catálise e Reatividade Química do IQB-UFAL

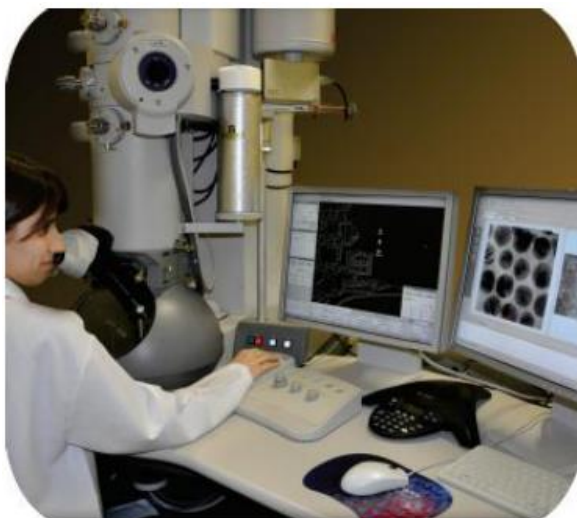
3.1 Técnicas de Caracterização

As nanopartículas 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.

3.1.1 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 27.

Figura 27. Ilustração do microscópio eletrônico de transmissão



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

3.1.2 Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta Visível - UV-vis

A caracterização das nanopartículas anisotrópicas e das reações de conversão do *p*-nitrofenol foram realizadas no Uv-Vis Varian Cary 50 (Figura 28), com sua configuração a 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, realizamos também uma linha de base com água deionizada e a faixa de absorção é entre 200 a 1000 nm.

Figura 28. Ilustração do aparelho de Uv-vis utilizado neste trabalho



Fonte: Autor

3.2. Síntese de Nanopartículas

3.2.1. Nanobastões de Ouro

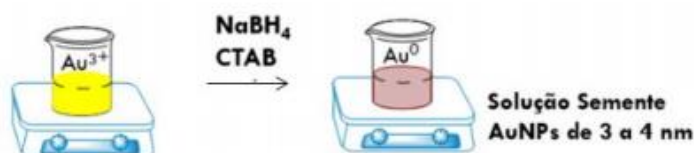
A realização da síntese de nanobastões, ocorreu basicamente em duas etapas, a primeira foi a síntese da solução semente e a segunda síntese da solução do crescimento das nanopartículas, ver Figura 29.

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, é adicionada rapidamente e de uma única 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.

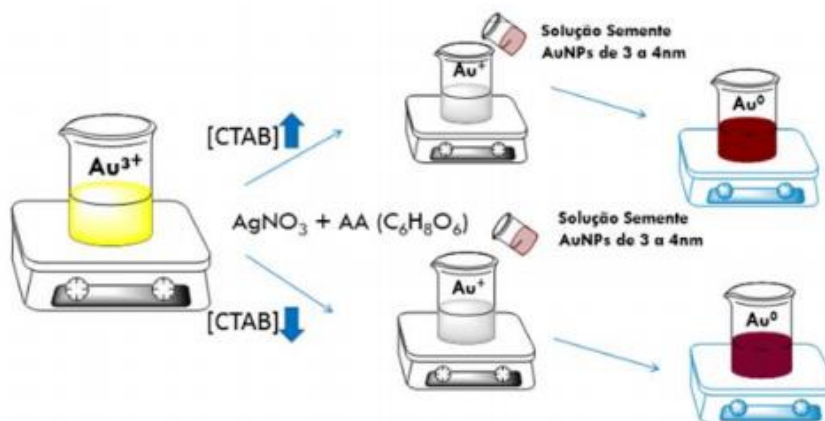
A solução de crescimento foi preparada, em um tubo de vidro de 20 mL, uma solução aquosa de $\text{HAuCl}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (5,0 mL; $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$), de CTAB (2,5 mL; $0,20 \text{ mol L}^{-1}$), e AgNO_3 (0,150 mL; $0,40 \text{ mmol L}^{-1}$). Com baixa agitação, a solução aquosa de Ácido Ascórbico (AA) (0,070 mL; $0,80 \text{ mmol L}^{-1}$) foi adicionado rapidamente e de uma única vez. Imediatamente, a cor mudou de amarelo para incolor depois adicionou-se 60 μL da solução 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.

Figura 29. Ilustração do esquema de síntese de nanobastões de ouro realizado

Etapa 1: Síntese da solução semente (Seed)



Etapa 2: Síntese da solução crescimento



Fonte: Silva, 2014.

3.2.2 Nanoesferas de ouro (AuNSs)

O procedimento experimental para a síntese de nanoesferas de ouro segue de acordo com a metodologia proposta por Silva e colaboradores, 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 de crescimento das esferas, onde a massa do CTAB ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$) será de 0,08 g para 10 mL de água deionizada, onde usou-se apenas 2,5 mL da solução preparada (DA SILVA, et al., 2013).

3.3. Testes catalíticos da conversão do 4-nitrofenol em 4-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 (4-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 íon *p*-nitrofenolato (PNP). Posteriormente ao adicionar o catalisador ao sistema, a solução assume uma coloração incolor, indicando que houve a redução completa do material, Figura 30. (FENGER et al., 2012)

Figura 30. Ilustração da reação final da conversão do *p*-nitrofenol



Fonte: Autor

Os testes catalíticos foram realizados, observando-se a influência de diferentes condições: i) concentração do agente redutor e ii) variação de temperatura (25, 35, 40, e 55 $^{\circ}\text{C}$).

3.4 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.

$$[4NP] = \frac{Abs - 0,0838214}{11,5611} \quad \text{Equação 1}$$

Após a conversão das absorbâncias 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.

$$[4NP] = [PNP]_0 - k \cdot t \quad \text{Equação 2}$$

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

Como a temperatura e a velocidade de reação estão diretamente ligadas, pode-se calcular a energia de ativação, através da equação de Arrhenius, ver equação 3.

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

Onde, k = Constante de velocidade (s^{-1}); A = Constante de Arrhenius; E_a = Energia de ativação; R = Constante geral dos gases e T = Temperatura (K).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

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.

4.1 Síntese de nanopartículas anisotrópicas

Os nanobastões foram sintetizado empregando-se a metodologia baseada no procedimento desenvolvido pelo grupo de El-Sayed e adaptada por Silva, 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 (AgNO_3), ácido ascórbico e solução semente. Os bastões assumem tamanhos de aproximadamente 40 nm x 12 nm. A síntese para nanoesferas de ouro foi realizada por meio da metodologia baseada em Silva. Diferente dos AuNRs, as AuNSs só foram sintetizadas em presença do CTAB, com diâmetro de 20 nm, ver Figura 31.

Figura 31. 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

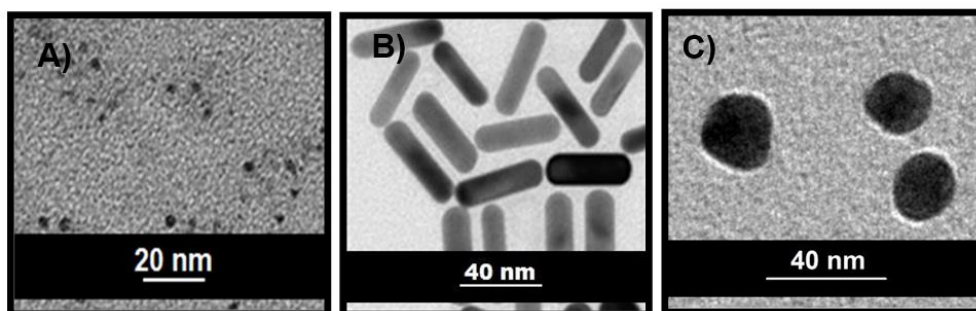
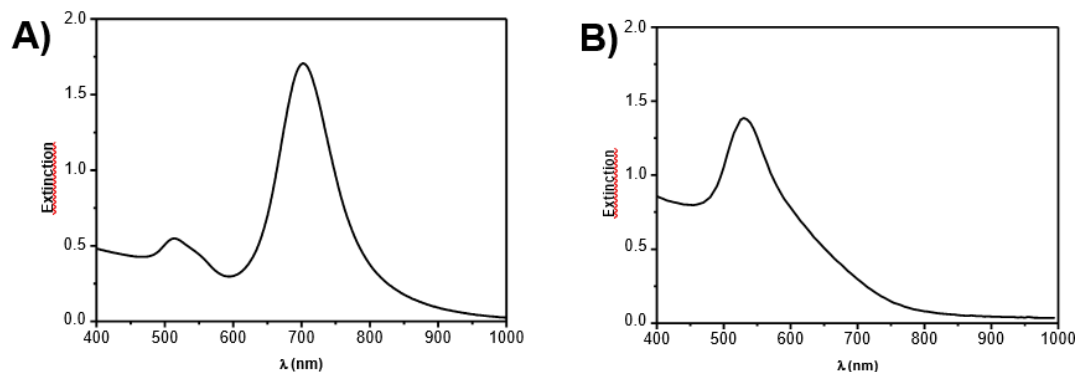


Figura 32. Espectros de absorção dos coloides contendo A) AuNRs e B) AuNSs



Fonte: Autor

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.

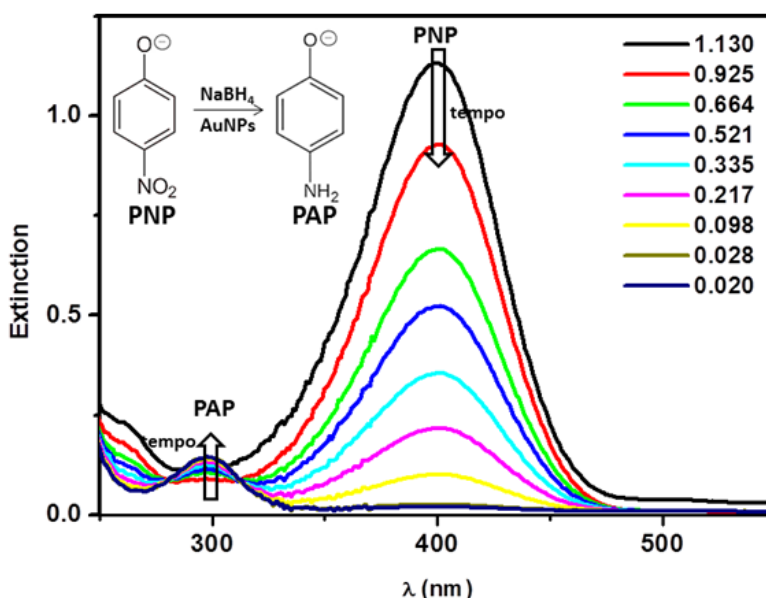
Utilizando-se o programa Imagem J, calculou-se os valores de comprimento e largura, ver Figura 31, fazendo em triplicata a análise de uma média de 200 nanopartículas, além das dimensões também se obteve valores da seletividade da síntese. Verificou-se que os nanobastões sintetizados assumem comprimento 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 aqui seletividade como a porcentagem de nanobastões formados frente ao número total de nanopartículas obtidas

4.2. 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 o surgimento da 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 33.

Figura 33. Espectro de ultravioleta visível do estudo cinético da conversão do *p*-nitrofenol



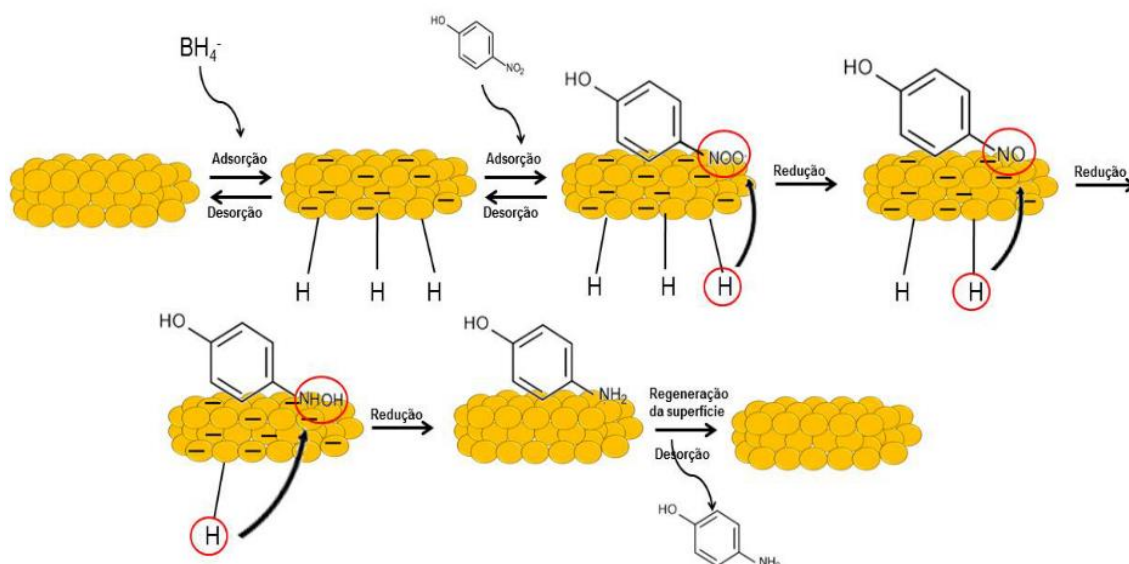
Com a presença de nanopartículas de ouro e adição do redutor borohidreto de sódio (NaBH_4) ao substrato *p*-nitrofenol (PNP), a absorvância que está a 400 nm do *p*-nitrofenolato imediatamente diminui com o desenvolvimento gradual do banda à 300 nm (λ_{max}) correspondente à formação do *p*-aminofenol (PAP), Figura 33. 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.

Praticamente todos os estudos publicados para a redução de 4-NP assumem que a catálise ocorre na superfície das nanopartículas. A maioria destes trabalhos conclui que a reação se dá através de um mecanismo de reação em superfície de Langmuir-Hinshelwood, mas alguns pesquisadores afirmam que

a reação se dá ou por um mecanismo de Eley-Rideal, também na superfície da partícula. Um número muito menor de relatos, afirma no entanto que ocorre por um mecanismo de lixiviação das NPs que gera espécies solúveis cataliticamente ativas (ADITYA et al., 2015b; GU et al., 2014b; ZHAO et al., 2015).

Pelo mecanismo de Langmuir-Hinshelwood, inicialmente o borohidreto de sódio em meio aquoso gera a forma ionizada, os íons de borohidreto. Este se coordena á superfície das nanopartículas de ouro e reagem para formar um complexo de hidreto com o ouro, posteriormente o *p*-nitrofenol (PN) também interage com a nanopartícula de ouro. Uma vez que ambos os substratos estão quimicamente adsorvidos sobre a superfície da nanopartículas de ouro, há uma sequência de três inserções migratórias, gerando o grupo nitroso (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. O mecanismo para redução catalisado por AuNRs pode ser visto na Figura 34.

Figura 34. Mecanismo da reação de redução do *p*-nitrofenol catalisada por AuNRs e borohidreto de sódio



Fonte: DE OLIVEIRA, 2016

4.3. Variação da concentração de redutor

A metodologia proposta por Fenger e colaboradores 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. 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 (GOEPEL et al., 2014).

A proposta consiste 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.

Tabela 1. Resultados do estudo da concentração do NaBH_4 com AuNRs e AuNSs

Reações	[NaBH_4] (mol.L^{-1})	Tempo para 100% de Conversão (s)		
		NaBH_4/PNP razão molar	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

Através dos dados obtidos, pode-se compreender que o sistema apresenta boa atividade catalítica mesmo utilizando a metade da concentração de catalisador inicial. A princípio, a proposta nesta etapa é compreender se a atividade catalítica, mesmo com a diminuição da concentração do NaBH_4 , 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 às nanoesferas de ouro. Possivelmente, este comportamento ocorre devido ao número de átomos na superfície dos diferentes catalisadores

Os AuNRs apresentam $1.95 \times 10^{-15} \text{ m}^2$ 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 4.

$$\text{Quantidade átomos} = \frac{A_{NPs}}{A_c} \quad \text{Equação 4}$$

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.

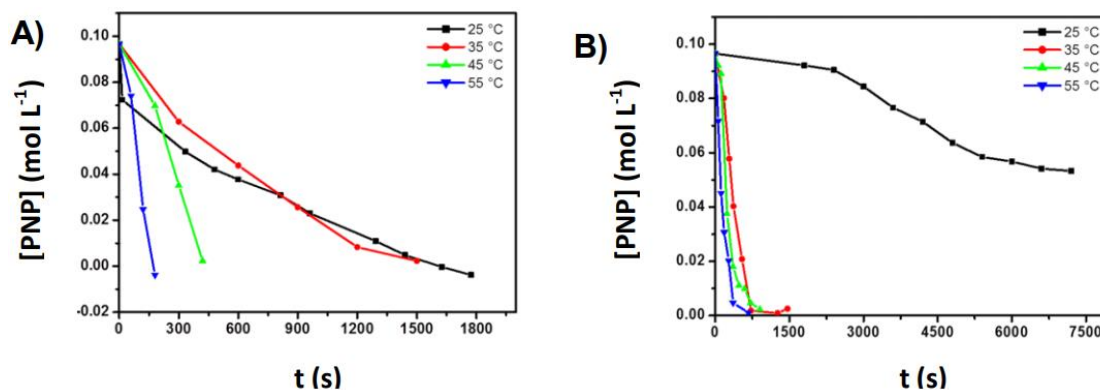
Além disso, publicações recentes demonstram que as facetas de maior índice, como é o caso da faceta $\{1, 1, 1\}$ dos AuNRs, menos bloqueada pelo CTAB e mais disponível para adsorção dos reagentes são mais ativas cataliticamente; e também que o rendimento da reação de redução química do PNP é uma função da área superficial livre das NPs utilizadas como catalisadores (EO et al., 2013; ZHANG et al., 2019).

4.4. Variação da Temperatura de Reação

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



Fonte: Autor

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 36 e 37. Observando essas figuras, é possível supor que a reação apresenta um perfil cinético de pseudo-primeira ordem, devido a linearidade observada nas reações

Figura 36. 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 e D) 55 °C usando AuNRs

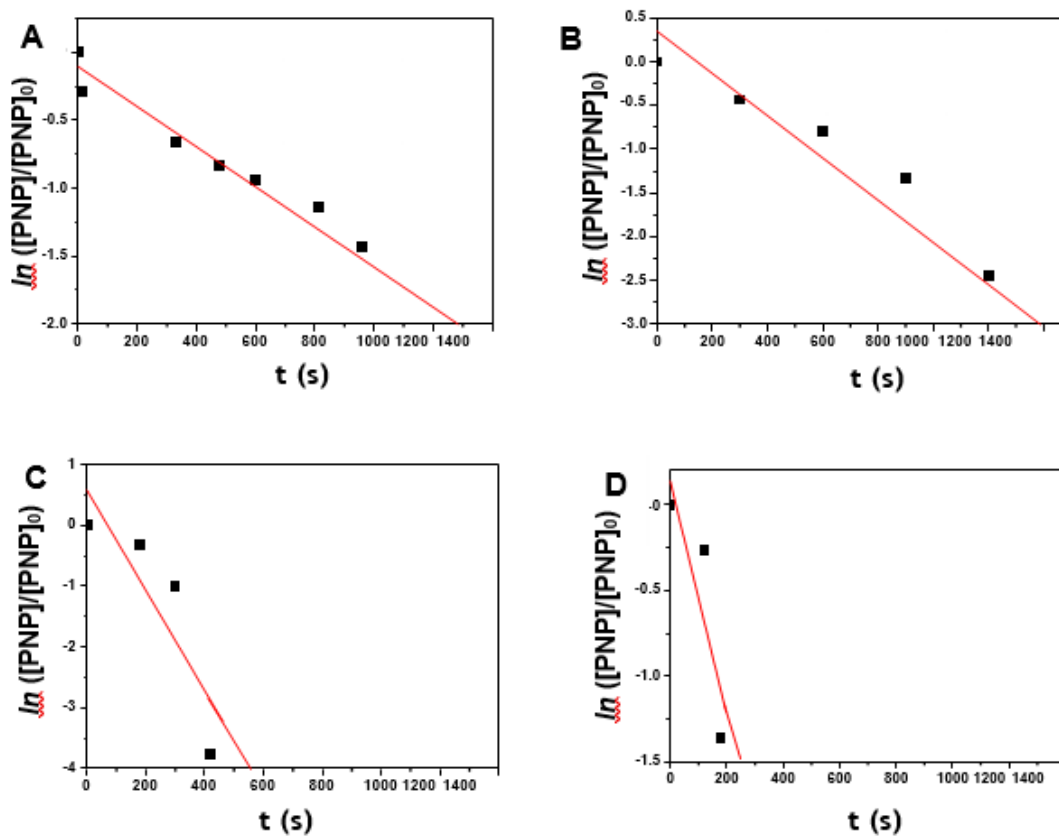
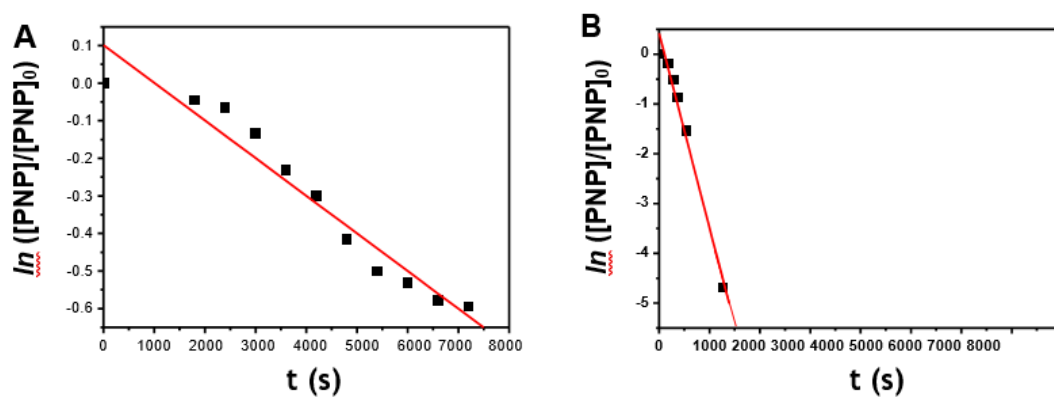
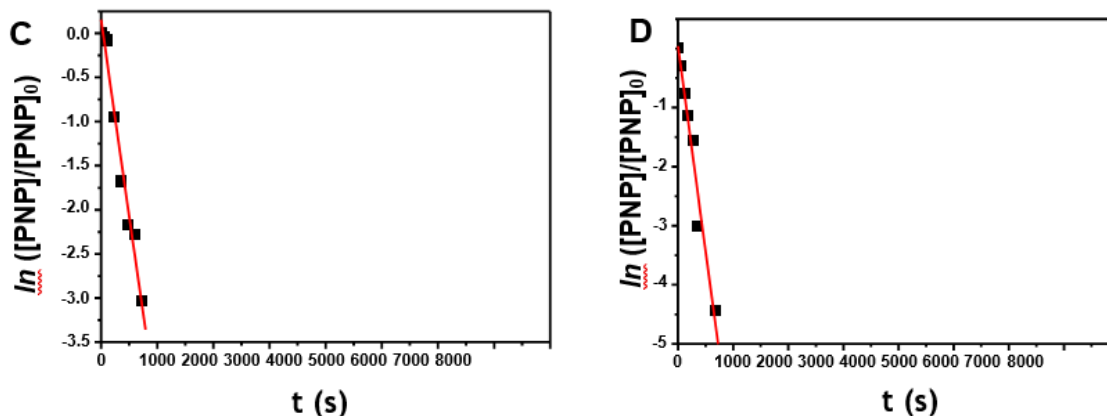


Figura 37. Gráfico $\ln([PNP]/[PNP]_0)$ versus tempo de reação (s) para conversão do PNP em diferentes temperaturas: A) 25 °C, B) 35 °C, C) 45 °C and D) 55 °C usando AuNSs





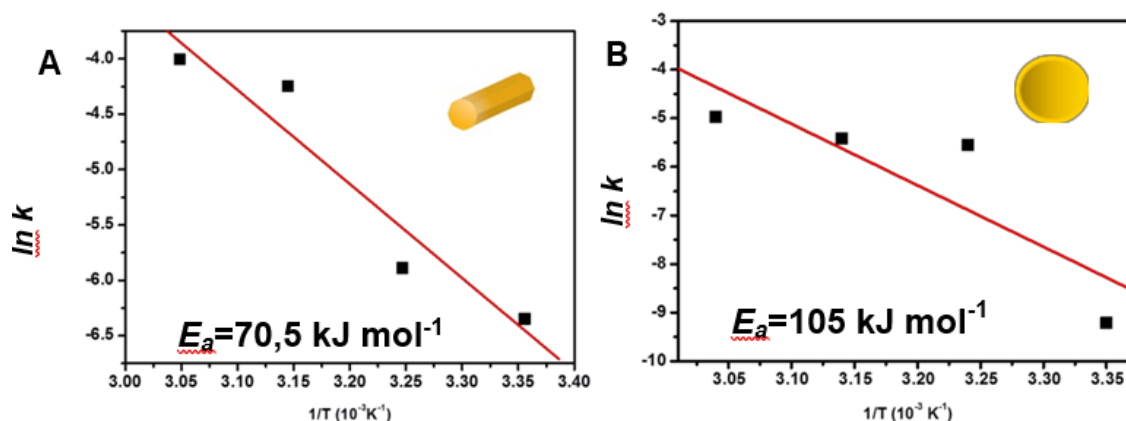
Além da ordem da reação, foram obtidos também o a constante aparente (k_{app}), através da equação de velocidade de primeira ordem, para cada reação, ver Tabela 2.

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 38.

Figura 38. Gráfico $\ln k$ versus $1/T$ para calcular a energia de ativação (E_a) para o cálculo da inclinação linear para reação de redução usando: A) AuNRs 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.

5 CONCLUSÕES

Em resumo, no presente estudo foram apresentadas a síntese e caracterização de nanopartículas de ouro, especificamente, nanobastões e nanoesferas à frente do CTAB e posteriormente aplicadas na catálise, onde foram realizados testes catalíticos com o *p*-nitrofenol como substrato inicial na presença do NaBH₄ 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 atividade 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 BIBLIOGRÁFICAS

ABAD, Alberto e colab. **A Collaborative Effect between Gold and a Support Induces the Selective Oxidation of Alcohols**. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 44, n. 26, p. 4066–4069, 27 Jun 2005. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15915525>>. Acesso em: 13 jan 2019.

ABBET, S. e HEIZ, U. **Nanocatalysis**. HEIZ, U.; LANDMAN, U. (Org.). **The Chemistry of Nanomaterials. Nanoscience and Technology**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2005. p. 551–588. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/978-3-540-32646-5>>. Acesso em: 12 jan 2019.

ADITYA, Teresa e PAL, Anjali e PAL, Tarasankar. **Nitroarene reduction: a trusted model reaction to test nanoparticle catalysts**. *Chemical Communications*, v. 51, n. 46, p. 9410–9431, 26 Maio 2015a. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C5CC01131K>>. Acesso em: 7 jan 2019.

ALKILANY, Alaaldin M. e colab. **Gold nanorods: Their potential for photothermal therapeutics and drug delivery, tempered by the complexity of their biological interactions**. *Advanced Drug Delivery Reviews*, v. 64, n. 2, p. 190–199, 1 Fev 2012b. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169409X11000500?via%3Dihub>>. Acesso em: 5 jan 2019.

ALSHAMMARI, Ahmad e KALEVARU, Venkata Narayana. **Supported Gold Nanoparticles as Promising Catalysts**. MISHRA, N. K. (Org.). **Catalytic Application of Nano-Gold Catalysts**. [S.l.]: InTech, 2016. p. 138. Disponível em: <<http://www.intechopen.com/books/catalytic-application-of-nano-gold-catalysts/supported-gold-nanoparticles-as-promising-catalysts>>. Acesso em: 13 jan 2019.

AN, Kwangjin e SOMORJAI, Gabor A. **Size and Shape Control of Metal Nanoparticles for Reaction Selectivity in Catalysis**. *ChemCatChem*, v. 4, n. 10, p. 1512–1524, 1 Out 2012. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/cctc.201200229>>. Acesso em: 7 jan 2019.

ANGELO DA SILVA, Monique Gabriella. **Hydroxylated surfactants as growth-driving agents for the synthesis of anisotropic gold nanoparticles.**

2014. Universidade Federal de Alagoas, 2014. Tese de Doutorado. Disponível em: <<http://www.repositorio.ufal.br/handle/riufal/1943>>. Acesso em: 8 jan 2019.

ANSAR, Siyam M. e KITCHENS, Christopher L. **Impact of Gold Nanoparticle Stabilizing Ligands on the Colloidal Catalytic Reduction of 4-Nitrophenol.**

ACS Catalysis, v. 6, n. 8, p. 5553–5560, 5 Ago 2016. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/10.1021/acscatal.6b00635>>. Acesso em: 12 jan 2019.

ASTRUC, Didier e LU, Feng e ARANZAES, Jaime Ruiz. **Nanoparticles as Recyclable Catalysts: The Frontier between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis.**

Angewandte Chemie International Edition, v. 44, n. 48, p. 7852–7872, 9 Dez 2005. Disponível em:

<<http://doi.wiley.com/10.1002/anie.200500766>>. Acesso em: 12 jan 2019.

BAI, Xiangtao e colab. **Synthesis of Amphiphilic Ionic Liquids Terminated Gold Nanorods and Their Superior Catalytic Activity for the Reduction of Nitro Compounds.** The Journal of Physical Chemistry C, v. 113, n. 41, p.

17730–17736, 15 Out 2009. Disponível em:

<<http://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp906378d>>. Acesso em: 7 jan 2019.

BAWA, Raj e colab. **Protecting new ideas and inventions in nanomedicine with patents.** Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine, v. 1, n. 2, p. 150–158, 1 Jun 2005. Disponível em:

<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1549963405000675?via%3Dihub>>. Acesso em: 14 dez 2018.

BRÉCHIGNAC, Catherine e HOUDY, Philippe e LAHMANI, Marcel.

Nanomaterials and nanochemistry. [S.l.]: Springer, 2007.

BURDA, Clemens e colab. **Chemistry and Properties of Nanocrystals of Different Shapes.** Chemical Reviews, v. 105, n. 4, p. 1025–1102, Abr 2005.

Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15826010>>. Acesso em: 16 dez 2018.

BURROWS, Nathan D. e VARTANIAN, Ariane M. e colab. **Anisotropic**

Nanoparticles and Anisotropic Surface Chemistry. The Journal of Physical Chemistry Letters, v. 7, n. 4, p. 632–641, 18 Feb 2016. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpcclett.5b02205>>. Acesso em: 9 jan 2019.

BURROWS, Nathan D. e LIN, Wayne e colab. **Surface Chemistry of Gold Nanorods.** Langmuir, v. 32, n. 39, p. 9905–9921, 4 Out 2016. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.langmuir.6b02706>>. Acesso em: 6 jan 2019.

CAO, Jie e SUN, Tong e GRATTAN, Kenneth T.V. **Gold nanorod-based localized surface plasmon resonance biosensors: A review.** Sensors and Actuators B: Chemical, v. 195, p. 332–351, 1 Maio 2014. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400514000732>>. Acesso em: 4 jan 2019.

CARBÓ-ARGIBAY, Enrique e colab. **Chemical Sharpening of Gold Nanorods: The Rod-to-Octahedron Transition.** Angewandte Chemie International Edition, v. 46, n. 47, p. 8983–8987, 3 Dez 2007. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/anie.200703259>>. Acesso em: 2 jan 2019.

CÁRDENAS-LIZANA, Fernando e KEANE, Mark A. **The development of gold catalysts for use in hydrogenation reactions.** Journal of Materials Science, v. 48, n. 2, p. 543–564, 10 Jan 2013. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s10853-012-6766-7>>. Acesso em: 7 jan 2019.

CATHERINE J. MURPHY, * e colab. **Anisotropic Metal Nanoparticles: Synthesis, Assembly, and Optical Applications.** 2005. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp0516846>>. Acesso em: 18 dez 2018.

CHAKRABORTY, Saptarshi e colab. **Comparison of Colloidal versus Supported Gold Nanoparticle Catalysis.** The Journal of Physical Chemistry C, v. 122, n. 14, p. 7749–7758, 12 Abr 2018. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpcc.8b00664>>. Acesso em: 12 jan 2019.

CHEN, Huanjun e colab. **Gold nanorods and their plasmonic properties.** Chem. Soc. Rev., v. 42, n. 7, p. 2679–2724, 11 Mar 2013. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C2CS35367A>>. Acesso em: 16 dez 2018.

CHEN, Yangying e colab. **Preparation and application of highly dispersed gold nanoparticles supported on silica for catalytic hydrogenation of aromatic nitro compounds.** *Journal of Catalysis*, v. 242, n. 1, p. 227–230, 15

Ago 2006. Disponível em:

<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021951706001977>>.

Acesso em: 13 jan 2019.

CHORKENDORFF, I. e NIEMANTSVERDIET, J. W. **Concepts of Modern Catalysis and Kinetics.** [S.l.]: Wiley-VCH, 2003. Disponível em:

<<http://doi.wiley.com/10.1002/3527602658>>. Acesso em: 12 jan 2019.

COMOTTI, Massimiliano e colab. **The catalytic activity of “naked” gold particles.** *Angewandte Chemie - International Edition*, v. 43, n. 43, p. 5812–5815, 5 Nov 2004.

CORMA, A. e SERNA, Pedro. **Chemoselective Hydrogenation of Nitro Compounds with Supported Gold Catalysts.** *Science*, v. 313, n. 5785, p.

332–334, 21 Jul 2006. Disponível em:

<<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16857934>>. Acesso em: 13 jan 2019.

DA SILVA, José Adriano. **ESTUDO DO MECANISMO DE CRESCIMENTO DE NANOBASTÕES DE OURO EM SISTEMAS COLOIDAI ATRAVÉS DE CÁLCULOS DE DINÂMICA MOLECULAR.** Dissertação de mestrado, 2016.

Universidade Federal de Alagoas, 2016.

DA SILVA, Monique G.A. e colab. **New aspects of gold nanorod formation via seed-mediated method.** *Comptes Rendus Chimie*, v. 16, n. 7, p. 640–650,

1 Jul 2013. Disponível em:

<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1631074813000155?via%3Dihub>>. Acesso em: 10 jan 2019.

DE OLIVEIRA, Francielle Moura. **Síntese de nanopartículas anisotrópicas de ouro e sua avaliação como catalisadores na redução química do p-nitrofenol.** 2017. 70 f. Universidade Federal de Alagoas, Dissertação de Mestrado, 2017.

DIAS, Flaviana R. F. e FERREIRA, Vitor F. e CUNHA, Anna C. **An Overview**

of the Different Types of Catalysts in Organic Synthesis. Revista Virtual de Química, v. 4, n. 6, p. 840–871, 2012. Disponível em: <<http://www.gnresearch.org/doi/10.5935/1984-6835.20120060>>. Acesso em: 12 jan 2019.

EL-SAYED, M. A. **Some interesting properties of metals confined in time and nanometer space of different shapes.** Accounts of Chemical Research, v. 34, n. 4, p. 257–264, 2001. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ar960016n>>. Acesso em: 22 dez 2018.

EO, Moonjung e colab. **Quantification of electron transfer rates of different facets on single gold nanoparticles during catalytic reactions.** Chemical Communications, v. 49, n. 45, p. 5204–5206, 10 Maio 2013. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=c3cc41627e>>. Acesso em: 7 jan 2019.

EUSTIS, Susie e EL-SAYED, Mostafa A. **Why gold nanoparticles are more precious than pretty gold: Noble metal surface plasmon resonance and its enhancement of the radiative and nonradiative properties of nanocrystals of different shapes.** Chem. Soc. Rev., v. 35, n. 3, p. 209–217, 27 Fev 2006. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=B514191E>>. Acesso em: 17 dez 2018.

FELDHHEIM, Daniel L. e FOSS, Colby A. **Metal nanoparticles : synthesis, characterization, and applications.** [S.l.]: Marcel Dekker, 2002.

FENGER, R. e colab. **Size dependent catalysis with CTAB-stabilized gold nanoparticles.** Physical Chemistry Chemical Physics, v. 14, n. 26, p. 9343, 13 Jun 2012. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=c2cp40792b>>. Acesso em: 12 jan 2019.

FERREIRA, Hadma Sousa e RANGEL, Maria do Carmo. **Nanotecnologia: aspectos gerais e potencial de aplicação em catálise.** Química Nova, v. 32, n. 7, p. 1860–1870, 2009. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422009000700033&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt>. Acesso em: 22 dez 2018.

FEYNMAN, Richard. **Feynman's lecture> There's Plenty of Room at the**

Bottom. Caltech Engineering and Science, Volume 23:5, p. 22–36, 1959.

Disponível em: <<http://www.zyvex.com/nanotech/feynman.html>>.

FOUNTAIN, Henry. **Nanotechnology in Sabres From Damascus, a New Look at the Seafloor and Predicting Reef Damage - The New York Times.**

Disponível em:

<<https://www.nytimes.com/2006/11/28/science/28observ.html?scp=1&sq=Antique+Nanotubes&st=nyt>>. Acesso em: 18 dez 2018.

FREESTONE, Ian e colab. **The Lycurgus Cup — A Roman nanotechnology.**

Gold Bulletin, v. 40, n. 4, p. 270–277, Dez 2007. Disponível em:

<<http://link.springer.com/10.1007/BF03215599>>. Acesso em: 19 dez 2018.

GOEPEL, Michael e colab. **Hydrogenation of p-nitrophenol to p-aminophenol as a test reaction for the catalytic activity of supported pt catalysts.** Chemical Engineering and Technology, v. 37, n. 3, p. 551–554, 1 Mar 2014.

GRZELCZAK, Marek e colab. **Shape control in gold nanoparticle synthesis.**

Chemical Society Reviews, v. 37, n. 9, p. 1783, 15 Ago 2008. Disponível em:

<<http://xlink.rsc.org/?DOI=b711490g>>. Acesso em: 18 dez 2018.

GU, Sasa e colab. **Kinetic Analysis of the Catalytic Reduction of 4-Nitrophenol by Metallic Nanoparticles.** The Journal of Physical Chemistry C,

v. 118, n. 32, p. 18618–18625, 14 Ago 2014a. Disponível em:

<<http://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp5060606>>. Acesso em: 17 dez 2018.

GU, Sasa e colab. **Kinetic Analysis of the Catalytic Reduction of 4-Nitrophenol by Metallic Nanoparticles.** The Journal of Physical Chemistry C,

v. 118, n. 32, p. 18618–18625, 14 Ago 2014b. Disponível em:

<<http://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp5060606>>. Acesso em: 11 jan 2019.

HARUTA, Masatake. **When Gold Is Not Noble: Catalysis by Nanoparticles.**

The Chemical Record, v. 3, n. 2, p. 75–87, 1 Abr 2003. Disponível em:

<<http://doi.wiley.com/10.1002/tcr.10053>>. Acesso em: 10 jan 2019.

HUANG, Xiaohua e EL-SAYED, Mostafa A. **Gold nanoparticles: Optical properties and implementations in cancer diagnosis and photothermal**

therapy. Journal of Advanced Research, v. 1, n. 1, p. 13–28, 1 Jan 2010.

Disponível em:

<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2090123210000056>>.

Acesso em: 28 dez 2018.

HUTCHINGS, Graham J. e BRUST, Mathias e SCHMIDBAUR, Hubert. **Gold—
an introductory perspective.** Chemical Society Reviews, v. 37, n. 9, p. 1759,
15 Ago 2008. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=b810747p>>. Acesso
em: 16 dez 2018.

JAIN, Prashant K. e colab. **Noble Metals on the Nanoscale: Optical and
Photothermal Properties and Some Applications in Imaging, Sensing,
Biology, and Medicine.** Accounts of Chemical Research, v. 41, n. 12, p. 1578–
1586, 16 Dez 2008. Disponível em:

<<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ar7002804>>. Acesso em: 22 dez 2018.

JAYABAL, Subramaniam e colab. **A gold nanorod-based localized surface
plasmon resonance platform for the detection of environmentally toxic
metal ions.** The Analyst, v. 140, n. 8, p. 2540–2555, 30 Mar 2015. Disponível
em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C4AN02330G>>. Acesso em: 5 jan 2019.

KELLY, K. Lance e colab. **The optical properties of metal nanoparticles: The
influence of size, shape, and dielectric environment.** Journal of Physical
Chemistry B, v. 107, n. 3, p. 668–677, 2003. Disponível em:

<<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp026731y>>. Acesso em: 22 dez 2018.

KOZEK, Krystian A. e colab. **Large-Scale Synthesis of Gold Nanorods
through Continuous Secondary Growth.** Chemistry of Materials, v. 25, n. 22,
p. 4537–4544, 26 Nov 2013. Disponível em:

<<http://pubs.acs.org/doi/10.1021/cm402277y>>. Acesso em: 5 jan 2019.

KUNDU, Subrata e LAU, Sean e LIANG, Hong. **Shape-Controlled Catalysis
by Cetyltrimethylammonium Bromide Terminated Gold Nanospheres,
Nanorods, and Nanoprisms.** The Journal of Physical Chemistry C, v. 113, n.
13, p. 5150–5156, 2 Abr 2009. Disponível em:

<<http://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp811331z>>. Acesso em: 7 jan 2019.

LAMEI, Kamran e colab. **Magnetically Recoverable Gold Nanorods as a Novel Catalyst for the Facile Reduction of Nitroarenes Under Aqueous Conditions**. *Catalysis Letters*, v. 147, n. 2, p. 491–501, 25 Fev 2017.

Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s10562-016-1921-4>>. Acesso em: 7 jan 2019.

LI, Na e ZHAO, Pengxiang e ASTRUC, Didier. **Anisotropic Gold Nanoparticles: Synthesis, Properties, Applications, and Toxicity**.

Angewandte Chemie International Edition, v. 53, n. 7, p. 1756–1789, 10 Fev 2014. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/anie.201300441>>. Acesso em: 18 dez 2018.

LINFENG GOU e MURPHY*, Catherine J. **Fine-Tuning the Shape of Gold Nanorods**. *Chemistry of Materials*, v. 17, n. 14, p. 3668–3672, 2005. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cm050525w?journalCode=cmatex>>. Acesso em: 18 dez 2018.

LOHSE, Samuel E. e MURPHY, Catherine J. **The Quest for Shape Control: A History of Gold Nanorod Synthesis**. *Chemistry of Materials*, v. 25, n. 8, p. 1250–1261, 23 Abr 2013. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/10.1021/cm303708p>>. Acesso em: 3 jan 2019.

MOHANTA, Jagdeep e SATAPATHY, Smithsagar e SI, Satyabrata. **Porous Silica-Coated Gold Nanorods: A Highly Active Catalyst for the Reduction of 4-Nitrophenol**. *ChemPhysChem*, v. 17, n. 3, p. 364–368, 1 Fev 2016. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/cphc.201501127>>. Acesso em: 7 jan 2019.

MUKHERJI, Suparna e colab. **Synthesis and characterization of size- and shape-controlled silver nanoparticles**. *Physical Sciences Reviews*, v. 0, n. 0, 25 Ago 2018. Disponível em: <<http://www.degruyter.com/view/j/psr.ahead-of-print/psr-2017-0082/psr-2017-0082.xml>>. Acesso em: 8 jan 2019.

MYROSHNYCHENKO, Viktor e colab. **Modelling the optical response of gold nanoparticles**. *Chemical Society Reviews*, v. 37, n. 9, p. 1792, 15 Ago 2008. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=b711486a>>. Acesso em: 17 dez 2018.

NIKOOBAKHT, Babak e EL-SAYED*, Mostafa A. **Preparation and Growth Mechanism of Gold Nanorods (NRs) Using Seed-Mediated Growth Method.**

2003. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cm020732l>>. Acesso em: 18 dez 2018.

NUNES, Abner Magalhães. **Síntese, caracterização e potenciais aplicações biológicas de nanopartículas metálicas.** 2014. Universidade Federal de Alagoas, Trabalho de Conclusão de Curso, 2014.

OLIVEIRA, Rafael de Lima. **Nanocatalisadores de ouro: preparação, caracterização e desempenho catalítico.** 2009. Biblioteca Digital de Teses e Dissertações da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/46/46134/tde-26042010-104333/>>. Acesso em: 22 dez 2018.

PACHECO, Laís Henrique. **Desenvolvimento de um sistema contendo nanopartículas de ouro dispersas em material graxo e sua aplicação em espectroscopia raman intensificada por superfícies (SERS) para avaliação de moléculas orgânicas sulfuradas.** 2017. Universidade Federal de Alagoas, Dissertação de Mestrado, 2017. Disponível em: <<http://www.repositorio.ufal.br/handle/riufal/1705>>. Acesso em: 18 dez 2018.

PARK, Ji-Ho e colab. **Cooperative nanomaterial system to sensitize, target, and treat tumors.** Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, v. 107, n. 3, p. 981–6, 19 Jan 2010. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20080556>>. Acesso em: 7 jan 2019.

POLSHETTIWAR, Vivek e ASEFA, Tewodros. **Nanocatalysis Synthesis and Applications.** Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2013. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/9781118609811>>. Acesso em: 12 jan 2019.

POLSHETTIWAR, Vivek e VARMA, Rajender S. **Green chemistry by nanocatalysis.** Green Chemistry, v. 12, n. 5, p. 743, 11 Maio 2010. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=b921171c>>. Acesso em: 12 jan 2019.

QIN, Lei e colab. **Synthetic strategies and application of gold-based nanocatalysts for nitroaromatics reduction.** Science of The Total

Environment, v. 652, p. 93–116, 20 Fev 2019. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969718341081?via%3Dihub>>. Acesso em: 12 jan 2019.

RASHID, Md. Harunar e MANDAL, Tarun K. **Templateless Synthesis of Polygonal Gold Nanoparticles: An Unsupported and Reusable Catalyst with Superior Activity**. Advanced Functional Materials, v. 18, n. 15, p. 2261–2271, 11 Ago 2008. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/adfm.200800085>>. Acesso em: 2 jan 2019.

RAWAT, R S. **Dense Plasma Focus - From Alternative Fusion Source to Versatile High Energy Density Plasma Source for Plasma Nanotechnology**. Journal of Physics: Conference Series, v. 591, n. 1, p. 012021, 24 Mar 2015. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/1742-6596/591/i=1/a=012021?key=crossref.48d3f8a6e742c84274ee7df1cac667a8>>. Acesso em: 8 jan 2019.

REIBOLD, M. e colab. **Carbon nanotubes in an ancient Damascus sabre**. Nature, v. 444, n. 7117, p. 286–286, 16 Nov 2006. Disponível em: <<http://www.nature.com/articles/444286a>>. Acesso em: 18 dez 2018.

SARI, Funda e colab. **Bardet-biedl syndrome with vulva carcinoma presented with acute renal failure: A case report**. Hippokratia, v. 19, n. 2, p. 176–178, 2015. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja057254a>>. Acesso em: 7 jan 2019.

SCHMAL, Martin. **Catálise Heterogênea**. 1ª ed. Rio de Janeiro: Editora Synergia, 2011.

SCHMID, Günter. **Nanoparticles - From Theory to Application**. [S.l.: s.n.], 2004.

SILVA, Eid Cavalcante Da. **Síntese e propriedades ópticas de sistemas coloidais contendo nanopartículas de ouro dispersas em óleo de mamona**. 2008. Universidade Federal de Alagoas, Dissertação de mestrado, 2008. Disponível em: <<http://www.repositorio.ufal.br/handle/riufal/1096>>. Acesso em: 19 dez 2018.

SON, Myounghee e LEE, Jaewon e JANG, Du Jeon. **Light-treated silica-coated gold nanorods having highly enhanced catalytic performances and reusability**. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 385, p. 38–45, 1 Abr 2014. Disponível em:

<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1381116914000119>>.

Acesso em: 7 jan 2019.

STOKES, Nicholas L. e colab. **Spectrally selective coatings of gold nanorods on architectural glass**. *Journal of Nanoparticle Research*, v. 12, n. 8, p. 2821–2830, 7 Out 2010. Disponível em:

<<http://link.springer.com/10.1007/s11051-010-9864-y>>. Acesso em: 5 jan 2019.

THOMPSON, David. **Michael Faraday's recognition of ruby gold: the birth of modern nanotechnology**. *Gold Bulletin*, v. 40, n. 4, p. 267–269, Dez 2007. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/BF03215598>>. Acesso em: 19 dez 2018.

VIGDERMAN, Leonid e KHANAL, Bishnu P. e ZUBAREV, Eugene R.

Functional Gold Nanorods: Synthesis, Self-Assembly, and Sensing

Applications. *Advanced Materials*, v. 24, n. 36, p. 4811–4841, 18 Set 2012.

Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/adma.201201690>>. Acesso em: 3 jan 2019.

WHITE, Robin J. e colab. **Supported metal nanoparticles on porous materials. Methods and applications**. *Chem. Soc. Rev.*, v. 38, n. 2, p. 481–494, 2009. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=B802654H>>. Acesso em: 22 dez 2018.

XIA, Younan. **Concluding Remarks: Anisotropy: the good, the “bad” and ...** *Faraday Discussions*, v. 191, n. 0, p. 597–604, 6 Out 2016. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C6FD00177G>>. Acesso em: 16 dez 2018.

XU, X. e CORTIE, M. B. **Shape Change and Color Gamut in Gold Nanorods, Dumbbells, and Dog Bones**. *Advanced Functional Materials*, v. 16, n. 16, p. 2170–2176, 20 Out 2006. Disponível em:

<<http://doi.wiley.com/10.1002/adfm.200500878>>. Acesso em: 18 dez 2018.

ZARBIN, Aldo J G. **Química De (Nano)Materiais**. Quim. Nova, v. 30, n. 6, p. 1469–1479, 2007. Disponível em:
<<http://www.scielo.br/pdf/qn/v30n6/a16v30n6.pdf>>. Acesso em: 11 dez 2018.

ZHANG, Kaiqiang e colab. **Recent Advances in the Nanocatalyst-Assisted NaBH₄ Reduction of Nitroaromatics in Water**. ACS Omega, v. 4, n. 1, p. 483–495, 31 Jan 2019. Disponível em:
<<http://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsomega.8b03051>>. Acesso em: 11 jan 2019.

ZHAO, Pengxiang e colab. **Basic concepts and recent advances in nitrophenol reduction by gold- and other transition metal nanoparticles**. Coordination Chemistry Reviews, v. 287, p. 114–136, 2015. Disponível em:
<<file:///C:/Users/Leonice/Desktop/Lucas Rafael/Mendeley - papers and books/1-s2.0-S0010854515000119-main.pdf>>. Acesso em: 6 set 2017.

ZHAO, Pengxiang e LI, Na e ASTRUC, Didier. **State of the art in gold nanoparticle synthesis**. Coordination Chemistry Reviews, v. 257, n. 3–4, p. 638–665, 1 Fev 2013. Disponível em:
<<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0010854512002305>>. Acesso em: 15 dez 2018.