

Luciano Roni Silva Lara

**OBTENÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DA
ATIVIDADE DE UM NANOCATALISADOR DE Pd⁽⁰⁾
SINTETIZADO *IN SITU* SOB A SUPERFÍCIE DE
Fe₃O₄@DEXTRANA PARA REDUÇÃO DO 4-NITROFENOL**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Doutor em Química

Orientador: Prof. Dr. Josiel Barbosa Domingos

Florianópolis

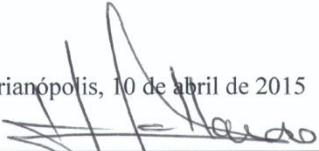
2015

LUCIANO RONI SILVA LARA

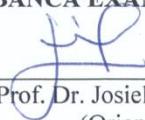
Obtenção, caracterização e avaliação da atividade de um nanocatalisador de Pd⁽⁰⁾ sintetizado *in situ* sob a superfície de Fe₃O₄@dextrana para redução do 4-nitrofenol

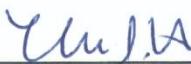
Esta tese foi julgada e aprovada para obtenção do Título de Doutor em Química no Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

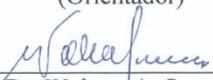
Florianópolis, 10 de abril de 2015


Prof. Dr. Hugo Alejandro Gallardo Olmedo
(Coordenador do curso)

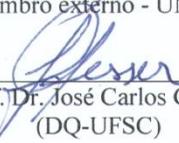
BANCA EXAMINADORA

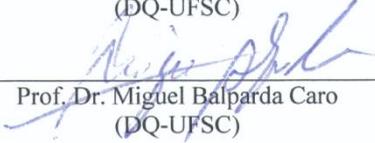

Prof. Dr. Josiel B. Domingos
(Orientador)


Profa. Dra. Elisa Souza Orth
(Relatora-UFPR)


Prof. Dr. Wolmar A. Severo Filho
(Membro externo - UNISC)


Profa. Dra. Maria da G. Nascimento
(DQ-UFSC)


Prof. Dr. José Carlos Gesser
(DQ-UFSC)


Prof. Dr. Miguel Balparda Caro
(DQ-UFSC)

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Lara, Luciano Roni Silva

Obtenção, caracterização e avaliação da atividade de um nanocatalisador de Pd(0) sintetizado in situ sob a superfície de Fe₃O₄@dextrana para redução do 4-nitrofenol / Luciano Roni Silva Lara ; orientador, Josiel Barbosa Domingos - Florianópolis, SC, 2015.

169 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, . Programa de Pós-Graduação em Química.

Inclui referências

1. Química. 2. redução do 4-nitrofenol. 3. paládio. 4. catálise. 5. nanopartículas magnéticas. I. Barbosa Domingos, Josiel . II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

*Este trabalho é dedicado à minha mãe
Sônia Maria Silva Lara.*

AGRADECIMENTOS

A DEUS pela dádiva da vida e pela força que me deu para nunca desistir dos meus objetivos.

À minha mãe Sônia Maria Silva Lara que esteve sempre presente nos momentos mais difíceis, nunca me deixando carente de apoio, amor, compreensão e solidariedade.

Ao meu orientador Prof. Josiel B. Domingos, minha eterna gratidão, pelo profissionalismo, orientação, parceria, conversas de incentivo, amizade e paciência que foi desprendida sem medir esforços para a realização deste trabalho.

Um agradecimento muito especial a Prof^a. Maria da Graça do Nascimento pela amizade, profissionalismo e inspiração, pelas conversas de incentivo e importante auxílio no desenvolvimento da parte escrita deste trabalho.

À grande amizade e ao companheirismo do colega Alexandre Zottis e à importante parceria durante grande parte do desenvolvimento deste trabalho.

Ao amigo Caio P. Marques pela amizade, incentivo e parceria em estudos durante grande parte do curso.

Ao amigo e colega Welman Curi, em especial, pela grande ajuda nas análises e interpretação dos dados cinéticos. Ao Bruno e ao Deonildo pelos auxílios nas análises de TEM e HRTEM.

Não poderia deixar de agradecer aos amigos e colegas novos e antigos do laboratório (LaCBio): Aline, Eloah, Kelly, Lidiane, Laize, Tábata, Renato, Marcelo Volpato, Marcelo Quint, Letícia, Marco, Cleiton, Lucas, Sara, Drielly, Suelen, Dagoberto, Prof. Galetto que estiveram presentes no meu dia-a-dia de experimentos, discussões de resultados e pelos abençoados cafés, “happy hours” e momentos de descontração.

Ao doutorando Juliano Carvalho Ramos do laboratório LEMA pelas ajudas nas análises de ICP.

Agradeço também a todos os amigos que cultivei no Departamento de Química da UFSC, pessoas estas importantes na minha formação acadêmica e pessoal.

Agradeço a todos aqueles que trabalham no Departamento de Química da UFSC (Central de Análises, Laboratórios) e, em especial, aos funcionários da secretaria da Pós-Graduação: Grace e Jadir que

sempre me trataram com respeito e estiveram dispostos a ajudar-me na resolução de qualquer assunto que lhes era possível resolver.

Aos amigos e mestres inspiradores Profs. Márcia F. Do Rego (Ensino Médio), Rosana Schneider e Wolmar Severo (Graduação).

Aos Profs. Valderes Drago e Alexandre Viegas pelas contribuições na Síntese das NPSM e discussão das análises de VSM, respectivamente.

Ao Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da UFSC.

Também agradeço ao LNLS pelos experimentos de SAXS. Ao CNPQ pelo suporte financeiro da pesquisa e pela bolsa de doutorado e à UFSC pela estrutura.

Por fim, gostaria de homenagear em especial os colegas e amigos Juliano Vicente (*in memoriam*) e Juan Ricardo (*in memoriam*), os quais deixaram saudades pelos momentos de descontração, risadas e conversas motivadoras.

“Mas Deus escolheu as coisas loucas deste mundo para confundir as sábias; e Deus escolheu as coisas fracas deste mundo para confundir as fortes;”

1º Coríntios

RESUMO

O objetivo principal deste trabalho é a preparação, caracterização e avaliação da atividade catalítica das nanopartículas (NPs) de Pd impregnadas no suporte magnético magnetita e estabilizada por dextrana. As NPs-Pd foram preparadas por crescimento *in situ* sob a superfície de nanopartículas superparamagnéticas (NPSMs) (Fe_3O_4 @dextrana/Pd⁽⁰⁾). O controle do crescimento das NPs-Pd foi feito com o auxílio de NaBH_4 , como agente redutor. O catalisador de Fe_3O_4 @dextrana/Pd foi totalmente caracterizado por diversas técnicas tais como espectroscopia de infravermelho, espalhamento de luz dinâmico, espalhamento de raios-X a baixos ângulos, microscopia eletrônica de transmissão e varredura, e difração de raios-X de pó. A caracterização mostrou que o catalisador é constituído de um suporte feito de Fe_3O_4 @dextrana composto por unidades de nanocristais com tamanho de 9,7 nm, formando *nanoclusters* de 105,6 nm, contendo as NPs-Pd de 7,8 nm impregnadas em sua superfície. Os estudos cinéticos foram realizados por UV-vis, sendo que a atividade catalítica foi avaliada pela reação modelo de redução do *p*-nitrofenol (Nip), utilizando NaBH_4 . Aplicando um modelo de reação de superfície *pseudo*-molecular, a reação foi investigada pelo modelo teórico de isoterma de adsorção, revelando ser uma reação bimolecular que segue o mecanismo de *Langmuir-Hinshelwood*. A atividade catalítica do nanocatalisador Fe_3O_4 @dextrana/Pd com área superficial de $3,33 \text{ m}^2 \text{ L}^{-1} \times 10^{-3}$ (0,0053 mg L^{-1} de Pd) pode ser efetivamente analisada, e foi possível obter os parâmetros cinéticos k_L , K_{BH_4} e K_{Nip} . Os resultados mostraram que as moléculas de Nip possuem afinidade de adsorção muito maior do que BH_4^- pela superfície das NPs-Pd, resultado da influência do caráter hidrofóbico do Nip sob a constante de adsorção do substrato. Um novo parâmetro de atividade catalítica “ ξ ” foi proposto e utilizado com sucesso na comparação com outros catalisadores reportados na literatura. As NPSMs de Fe_3O_4 @dextrana/Pd apresentaram um valor de $\xi = 3,65 \text{ L mg}^{-1} \text{ s}^{-1}$, superior ao citado na literatura. O estudo do reuso de Fe_3O_4 @dextrana/Pd demonstrou que é possível reutilizar as mesmas por até 5 vezes com cerca de 99% de conversão do Nip e valor alto de TOF, 692 h^{-1} .

Palavras-chave: redução, *p*-nitrofenol, magnetita, paládio, Fe_3O_4 @dextrana/Pd, nanopartículas.

ABSTRACT

The aim of this work was the preparation, characterization and evaluation of catalytic activity of Pd nanoparticles (NPs) impregnated in magnetite and stabilized by dextran. The Pd NPs were prepared by the *in situ* growth under the surface of superparamagnetic nanoparticles. The growth control of Pd NPs was made with the aid of NaBH_4 , as reducing agent. The catalyst Fe_3O_4 @dextran/Pd was fully characterized by several techniques such as: infrared spectroscopy, dynamic light scattering, X-ray scattering at small angle, transmission and scanning electron microscopy, and diffraction X-ray powder. The characterization revealed that the catalyst consisted of a support made of Fe_3O_4 @dextran nanocrystals composed of units with 9.7 nm in size, forming *nanoclusters* of 105.6 nm containing NPs of Pd with 7.8 nm diameter, impregnated in the surface. The kinetic studies were performed by UV-vis spectroscopy, and the catalytic activity was evaluated by the model reaction of the *p*-nitrophenol (Nip) reduction, using NaBH_4 as a reducing agent. Applying a *pseudo*-molecular surface reaction approach, the reduction reaction could be investigated by means of a theoretical adsorption model, revealing that the reaction is bimolecular and followed the *Langmuir-Hinshelwood* mechanism. The catalytic activity of nano-catalyst of Fe_3O_4 @dextran/Pd, with a surface area of $3.33\text{m}^2\text{L}^{-1}\times 10^3$ ($0.0053\text{ mg L}^{-1}\text{Pd}$), could be effectively determined, obtaining the kinetic parameters k_L , K_{BH_4} and K_{Nip} . These kinetics results showed that the Nip molecules have higher affinity for the catalyst surface than the molecules of BH_4^- , as a result of the influence of the Nip hydrophobic character. A new catalytic activity parameter " η " was proposed and effectively used for comparison with other recent reported catalysts. The reuse studies showed that could be reused up to 5 times with about 99% conversion of Nip and a high TOF value, 692 h^{-1} .

Keywords: reduction, *p*-nitrophenol, magnetite, Fe_3O_4 @dextran/Pd, palladium, nanoparticles.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema geral do desenvolvimento do trabalho da tese.....	34
Figura 2. Publicações sobre nanopartículas magnéticas nos últimos 20 anos.....	36
Figura 3. Representação esquemática das diferentes aplicações para os óxidos de ferro.....	37
Figura 4. Diferentes efeitos magnéticos que ocorrem em nanopartículas magnéticas.....	40
Figura 5. Estrutura cristalina da magnetita Fe_3O_4 , em verde (átomos de Fe^{2+}) e em castanho (átomos de Fe^{3+}), e em branco (átomos de O).....	42
Figura 6. Crescimento e estabilização de nanopartículas.....	44
Figura 7. Tipos de Estabilização de NPs: (a) eletrostática, (b) estérica e (c) eletroestérica.....	45
Figura 8. Exemplos de NPSM de Fe_3O_4 com diferentes morfologias.....	48
Figura 9. Nanocubos de Fe_3O_4 obtidos por estudo de tamanho controlado.....	49
Figura 10. Representação da estrutura de um nanogel magnético de Fe_3O_4 -Pd.....	51
Figura 11. Complexo Pd-dipiridil heterogenizados em NPSM usado em reações Click.....	51
Figura 12. Representação da obtenção de NPs de Pt estabilizadas por LIs modificados e suportadas em NPSM.	52
Figura 13. Glutationa suportada em NPMG como organocatalisador.	53
Figura 14. Redução da ciclohexanona com CoFe_2O_4 -APTES-Pd ⁽⁰⁾	54
Figura 15. Compostos carbonílicos reduzidos por nanoferrita de níquel.....	54
Figura 16. Redução de compostos carbonílicos com Fe_3O_4 -Ni e glicerol.....	55
Figura 17. Redução de azidas aromáticas substituídas.	55

Figura 18. Redução da ligação dupla C=C com catalisador Fe ₃ O ₄ -NH ₂ -Pd...	56
Figura 19. Preparação do catalisador Fe ₃ O ₄ -QS-Pd.	57
Figura 20. Usos do catalisador Fe ₃ O ₄ -quitosana-Pd em reações de redução de ligações duplas C=C	57
Figura 21. Redução do azul de metileno com Au@PPy-Fe ₃ O ₄	58
Figura 22. Hidrogenação assimétrica de iminas com RuTsDPEN-Fe ₂ O ₃	59
Figura 23. Abertura de epóxido com nanogel magnético de Pd.....	60
Figura 24. Redução de α,β-epoxicetonas com Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ /BNAH.....	60
Figura 25. Exemplos clássicos de redução de nitroarenos	62
Figura 26. Mecanismo de redução do nitrobenzeno.....	63
Figura 27. Representação esquemática do catalisador Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ /Ag utilizado na redução do 4-nitrofenol.	65
Figura 28. NPs de Ag/Fe ₃ O ₄ /PAM em diferentes tempos para redução do Nip66	
Figura 29. Síntese do catalisador Fe ₃ O ₄ @citrato/Au para redução do 4-nitrofenol.....	68
Figura 30. Redução de nitroarenos substituídos com CuFe ₂ O ₄ -G.....	69
Figura 31. Catalisador magnético estabilizado com mercaptopropil.....	71
Figura 32. Principais representações das etapas de catálise heterogênea: a) Langmuir-Hinshelwood; b) Eley-Rideal.....	72
Figura 33. Difratogramas (XRD) padrões de (a) Fe ₃ O ₄ -NH ₂ e (b)Fe ₃ O ₄ -NH ₂ -Pd ⁽⁰⁾	77
Figura 34. Exemplo de uma curva de magnetização de histerese (laço de histerese) que pode ser obtida por magnetômetro VSM.....	78
Figura 35. Fluxograma geral das metodologias empregadas.	83
Figura 36. Obtenção de nanopartículas Fe ₃ O ₄ @Dextrana por método solvotérmico.....	84

Figura 37. Redução de Pd ^(III) para Pd ⁽⁰⁾ sob à superfície de nanopartículas de Fe ₃ O ₄ @Dextrana.	85
Figura 38. Redução do 4-nitrofenol (Nip) para 4-aminofenol (Amp).....	86
Figura 39. Acompanhamento cinético do desaparecimento do íon nitrofenolato na região do UV-visível.....	86
Figura 40. Estabilização de Fe ₃ O ₄ pelos grupos hidroxílicos.....	92
Figura 41. TEM das nanopartículas de (Fe ₃ O ₄ @dextrana), proporção 1:1(a) e 1:3(b).	92
Figura 42. Análises de espectroscopia de infravermelho (FT-IR), dextrana 70 kDa , Fe ₃ O ₄ @dextrana e Fe ₃ O ₄ @dextrana/Pd.	94
Figura 43. Análise termogravimétrica da dextrana 70 kDa (em preto), Fe ₃ O ₄ @dextrana (em azul) e Fe ₃ O ₄ @dextrana/Pd ^o (em vermelho).....	96
Figura 44. Perfil de magnetização de Fe ₃ O ₄ @dextrana (a) e Fe ₃ O ₄ @dextrana/Pd (b) em temperatura ambiente.	99
Figura 45. Curva de correlação para espalhamento de luz dinâmico das NPSM de Fe ₃ O ₄ @dextrana (preto) e Fe ₃ O ₄ @dextrana/Pd (em vermelho).....	100
Figura 46. Gráfico de intensidade de espalhamento (I(Q)) versus dependência angular (Q) para os dados de SAXS de Fe ₃ O ₄ @dextrana/Pd (esferas) com seu ajuste correspondente (vermelho).	102
Figura 47. Micrografias de Fe ₃ O ₄ @dextrana, TEM(a) FEG (b).	104
Figura 48. Micrografias de Fe ₃ O ₄ @dextrana/Pd, TEM (a) SEM-FEG (b). ...	105
Figura 49. (a e b) HRTEM de Fe ₃ O ₄ @dextrana/Pd (c) histograma de HRTEM Fe ₃ O ₄ @dextrana/Pd.	106
Figura 50. Análises de EDS HRTEM dos nanoclusters de Fe ₃ O ₄ @dextrana/Pd ⁽⁰⁾ (a) Espectro de EDS Fe ₃ O ₄ @dextrana/Pd ⁽⁰⁾ (b) na faixa de 0-7,5 keV.	107

Figura 51. Difratoograma de DRXP de Fe_3O_4 @dextrana (a) e Fe_3O_4 @dextrana/Pd (b).....	109
Figura 52. Variação na absorvância em 400 nm em função do tempo em minutos com adição de [[Nip] = 0,1 mmol L ⁻¹ , [NaBH ₄] = 80 mmol L ⁻¹ , [Fe ₃ O ₄] = 0,1 mmol L ⁻¹] na ausência de NPs de Pd , em água, à 15 °C].	111
Figura 53. Variação no espectro de absorção no UV-visível do íon p-nitrofenolato (Nip) em 400 nm [[Nip] = 0,1 mmol L ⁻¹ , [Pd] = 0,016 mg L ⁻¹ e [NaBH ₄] = 100 mmol L ⁻¹ , a 15 °C].....	112
Figura 54. Linearização da cinética de primeira ordem no perfil da reação em relação do tempo à a 400 nm [[Nip] = 0,1 mmol L ⁻¹ , [Pd] = 0,016 mg L ⁻¹ e [NaBH ₄] = 100 mmol L ⁻¹ , a 15 °C].....	113
Figura 55. Variação da velocidade de reação inicial (v ₀) para a redução do Nip em função de [NaBH ₄] (esferas pretas, [Nip] = 0,1 mmol L ⁻¹) e v ₀ em função de [Nip] (esferas vermelhas, [NaBH ₄] = 100 mmol L ⁻¹).	114
Figura 56. Constante de velocidade aparente (k _{app}) em função da concentração do catalisador, para a redução do Nip, catalisada por Fe_3O_4 @dextrano/Pd [[Nip] = 0,1 mmol L ⁻¹ , [NaBH ₄] = 100 mmol L ⁻¹ , a 15 °C, R ² = 0,99].....	120
Figura 57. Efeito da adição de 5 mmol L ⁻¹ de EDTA , condições: [λ = 400 nm [Pd-Fe ₃ O ₄] = 0,020 mg de Pd, [NaBH ₄] = 100 mmol L ⁻¹ , [NIP] = 0,1mmol L ⁻¹] à 15 °C, adição de EDTA no início da reação (em preto), adição de EDTA em 10 min. de reação (em vermelho) e sem adição de EDTA (em verde).	126
Figura 58. Influência da variação de [EDTA] na velocidade de reação (K _{app}), [condições :[Nip] = 0,1 mmolL ⁻¹ , [NaBH ₄] = 100 mmol, em água à 15 ° C]... 126	
Figura 59. Estudo da influência do EDTA na absorvância do Nip na presença do suporte Fe_3O_4 @dextrana , condições: [λ = 400 nm, [Nip] = 0,1 mmolL ⁻¹ , [NaBH ₄] = 50 mmol], em água à 15° C.	127

Figura 60. Recuperação do catalisador para reuso (a) catalisador disperso no meio reacional (b) atração magnética (imã de neodímio) para recuperar o catalisador..... **129**

Figura 61. Conversão do Nip catalisado pela $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{dextrana}/\text{Pd}$ por 5 ciclos. $[\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{dextran}/\text{Pd}] = 0,53 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{Nip}] = 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ e $[\text{NaBH}_4] = 100 \text{ mmol L}^{-1}$, 15°C (a) (%) conversão (b) TOF em h^{-1} **131**

Figura 62. Micrografias de TEM de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{dextrana}/\text{Pd}$, (a) após 1º reciclo (b) após o 5º reciclo. **132**

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Desempenhos da hidrogenação competitiva de ciclohexeno e 3-buten-1-ol utilizando NPs magnéticas e Pd como catalisador	61
Tabela 2. Variação das concentrações de Nip utilizando Fe_3O_4 @dextrana/Pd ⁽⁰⁾ como catalisador.	87
Tabela 3. Variação das concentrações de NaBH_4 utilizando Fe_3O_4 @dextrana/Pd ⁽⁰⁾ como catalisador.	88
Tabela 4. Variação das concentrações de Pd ⁽⁰⁾ presentes nas nanopartículas de Fe_3O_4 @dextrana/Pd ⁽⁰⁾ como catalisador.....	88
Tabela 5. Resultados da análise de espectroscopia de absorção atômica em chamas.	97
Tabela 6. Constantes de velocidade de Langmuir e adsorção dos reagentes.....	117
Tabela 7. Comparação do parâmetro das atividades catalíticas do catalisador Fe_3O_4 @dextran/Pd para redução do Nip com dados da literatura.....	123
Tabela 8. Parâmetros k_{app} e \bar{H} obtidos nos 5 ciclos do reuso de Fe_3O_4 @dextrana/Pd na reação de redução do Nip.	130

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

μ	momento dipolo magnético
AAPS	N-(2-aminoetil)-3-amino-propil-trimetoxi-silano
A_{\max}	absorbância máxima
APTES	3 amino-propil-trietoxi-silano
B	resposta ao campo externo ou indução magnética
BNAH	1-benzil-1-4-dihidro nicotinamida
d	tamanho do cristalito
D_H	diâmetro hidrodinâmico aparente
DRXP	difração de raios-x de pó
EDS	espectroscopia de energia dispersiva
EDTA	ácido etilenodiamino tetra-acético
EGTA	ácido etileno glicol bis tetra-acético
EXAFS	estrutura fina de absorção de raios x estendido
FAA	análise de absorção atômica
FCC	sistema cúbico de face centrada
Fe_3O_4	óxido de ferro do tipo magnetita
GO	óxido de grafeno
H	campo aplicado
HRTEM	microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução
K_{app}	constante de velocidade aparente em s^{-1}
k_{BH4}	constante de absorção de borohidreto
K_L	constante de Langmuir

k_{Nip}	constante de absorção de <i>p</i> -nitrofenol
kOe	kilo-Oersteds
<i>M</i>	Magnetização
<i>m</i>	(<i>meta</i>) substituinte na posição 3 do anel benzênico
MPS	3-mercaptopropil-trimetoxi-silano
<i>M_s</i>	magnetização de saturação
NPs	Nanopartículas
NPSM	nanopartícula superparamagnética de Fe ₃ O ₄
<i>o</i>	(<i>orto</i>) substituinte na posição 2 do anel benzênico
Oe	força magnetizante expressa em unidade de Oersteds
<i>p</i>	(<i>para</i>) substituinte na posição 4 do anel benzênico
<i>p</i> -Nitrofenol	Nip
QS	Quitosana
<i>R_H</i>	raio hidrodinâmico aparente
SAXS	espalhamento de raios X à baixo ângulo
T _B	temperatura de bloqueio
T _c	temperatura de Curie
TEM	microscopia eletrônica de transmissão
TGA	análise termogravimétrica
TOF	frequência de turnover
TON	número de turnover
TsDPEN	(<i>p</i> -tolueno sulfonil)1,2-difenil etileno diamina
<i>v₀</i>	velocidade inicial de reação
VSM	magnetização de vibração de amostra
XPS	espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X
β	largura do pico a meia altura

ζ	potencial zeta
θ	ângulo de Bragg
λ_{\max}	frequência máxima de absorvância
σ	parâmetro de dispersidade
χ	susceptibilidade magnética
ξ_5	novo parâmetro de atividade catalítica
@	indicação de uso de estabilizantes
μ	momento dipolo magnético
AAPS	N-(2-aminoetil)-3-amino-propil-trimetoxi-silano
A_{\max}	absorvância máxima
APTES	3 amino-propil-trietoxi-silano
B	resposta ao campo externo ou indução magnética
BNAH	1-benzil-1-4-dihidro nicotinamida
d	tamanho do cristalito
D_H	diâmetro hidrodinâmico aparente
DLS	espalhamento de luz dinâmico
DRXP	difração de raios-x de pó
EDS	espectroscopia de energia dispersiva
EDTA	ácido etilenodiamino tetra-acético
EGTA	ácido etileno glicol bis tetra-acético
EXAFS	estrutura fina de absorção de raios x estendido
FAA	análise de absorção atômica
FCC	sistema cúbico de face centrada
Fe_3O_4	óxido de ferro do tipo magnetita
FT-IR	infravermelho por transformada de Fourier
GO	óxido de grafeno

H	campo aplicado
HRTEM	microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução
ICP	espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente
k_{BH4}	constante de absorção de borohidreto
kK_{aap}	constante de velocidade aparente em s ⁻¹
K_L	constante de Langmuir
k_{Nip}	constante de absorção de <i>p</i> -nitrofenol
kOe	kilo-Oersteds
<i>M</i>	Magnetização
<i>m</i>	(<i>meta</i>) substituinte na posição 3 do anel benzênico
MPS	3-mercaptopropil-trimetoxi-silano
<i>Ms</i>	magnetização de saturação
NPs	Nanopartículas
NPSM	nanopartícula superparamagnética de Fe ₃ O ₄
<i>o</i>	(<i>orto</i>) substituinte na posição 2 do anel benzênico
Oe	força magnetizante expressa em unidade de Oersteds
<i>p</i>	(<i>para</i>) substituinte na posição 4 do anel benzênico
<i>p</i> -Nitrofenol	Nip
QS	Quitosana
R_H	raio hidrodinâmico aparente
SAXS	espalhamento de raios X à baixo ângulo
T _B	temperatura de bloqueio
T _c	temperatura de Curie
TEM	microscopia eletrônica de transmissão
TGA	análise termogravimétrica
TOF	frequência de turnover

TON	número de turnover
TOPAS	software utilizado no tratamento dos dados DRXP
TsDPEN	(<i>p</i> -tolueno sulfonil)1,2-difenil etileno diamina
v_0	velocidade inicial de reação
VSM	magnetização de vibração de amostra
XPS	espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X
β	largura do pico a meia altura
ζ	potencial zeta
θ	ângulo de Bragg
λ_{\max}	frequência máxima de absorbância
σ	parâmetro de dispersidade
χ	susceptibilidade magnética
ξ	novo parâmetro de atividade catalítica

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	31
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	35
2.1 Histórico: Nanopartículas Metálicas e Nanopartículas Magnéticas	35
2.2 Óxidos de Ferro e Propriedades Magnéticas	36
2.3 Magnetita (Fe_3O_4)	41
2.4 Síntese e Estabilização de Nanopartículas Magnéticas (NPSM)	43
2.5 Nanopartículas Magnéticas como Suporte de Catalisadores.....	50
2.6 Atividade Catalítica de Nanocatalisadores.....	71
2.7 Caracterização de Nanocatalisadores Magnéticos	73
3 OBJETIVOS	79
4 PARTE EXPERIMENTAL	80
4.1 Reagentes.....	80
4.2 Procedimentos, Materiais e Equipamentos	80
4.3 Metodologia.....	82
4.3.1 <i>Síntese de Nanopartículas Magnéticas Fe_3O_4@Dextrana por Método Solvotérmico</i>	84
4.3.2 <i>Preparação das NPSM (Fe_3O_4@dextrana/$\text{Pd}^{(0)}$)</i>	85
4.3.4 <i>Estudo do Reuso do Catalisador</i>	90
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	91
5.1 Síntese do Nanocatalisador.....	91
5.1.2 <i>Espectroscopia de Infravermelho (FT-IR)</i>	93
5.1.3 <i>Análise por Termogravimetria e Absorção Atômica</i>	95

5.1.4	<i>Análise de Magnetização de Vibração de Amostra (VSM)</i>	97
5.1.5	<i>Análise de Espalhamento de Luz Dinâmico (DLS)</i>	99
5.1.6	<i>Espalhamento de Raios X a Baixo Ângulos (SAXS)</i>	101
5.1.7	<i>Análises Microscópicas de TEM e SEM</i>	103
5.1.8	<i>Análise de Difração de Raios X de Pó (DRXP)</i>	108
5.2	Atividade catalítica de Fe ₃ O ₄ @dextrana/Pd.....	110
5.2.1	<i>Cinética de Adsorção de Langmuir</i>	113
5.2.2	<i>Comparando Atividades: Proposta de um Novo Parâmetro Catalítico</i>	118
5.2.3	<i>Efeito do EDTA na redução do Nip</i>	124
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	134
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	136
8	REFERÊNCIAS	137
8	ANEXOS	158

1 INTRODUÇÃO

A catálise é um dos principais processos químicos na síntese de novas moléculas de interesse industrial. Para a viabilidade e desenvolvimento de processos industriais de medicamentos, química fina, polímeros, fibras, combustíveis, tintas, lubrificantes, além de diversos outros produtos essenciais para o ser humano, é essencial a presença de catalisadores adequados para cada processo. Assim, processos catalíticos industriais mais avançados necessitam de pesquisa e desenvolvimento, principalmente na síntese de catalisadores mais seletivos e com maior estabilidade ^[1].

Nas últimas décadas, o desenvolvimento de novos métodos em catálise e síntese orgânica tem sido extensivamente explorado, priorizando, principalmente, a utilização de “tecnologias limpas” ^[2]. O termo “tecnologias limpas” é atribuído para ações que tenham como objetivo eliminar ou reduzir a poluição, o lixo, o consumo de energia, o abuso no uso de água e a agressão à natureza ^[3; 4].

A química sustentável ou “Química verde” é extremamente importante, principalmente devido à crescente preocupação em relação à redução, à eliminação e/ou à recuperação de reagentes nocivos à saúde humana e ao meio ambiente, bem como em relação à reutilização de matérias-primas derivadas de fontes não renováveis. A catálise verde é uma das subdivisões mais importantes da química verde. Diante deste contexto, catalisadores ambientalmente corretos para protocolos sintéticos, além de condições reacionais alternativas na síntese de novos catalisadores mais eficientes, constituem um papel fundamental para o alcance de uma maior sustentabilidade dos processos químicos ^[5].

O uso da nanotecnologia na preparação de catalisadores mais eficientes vem sendo muito explorado e uma diversidade de novos nanomateriais que apresentam atividade catalítica vêm sendo explorados atualmente. O grande desafio tem sido aliar eficiência catalítica e a viabilidade de aplicação industrial. Uma das reações mais comumente utilizadas como padrão para estudar a atividade catalítica de novos catalisadores é a redução de compostos nitroaromáticos. Estes compostos são considerados como um dos poluentes que mais ocorrem em águas residuais provenientes de indústrias na produção de pesticidas, corantes sintéticos e herbicidas ^[6], como, por exemplo, o *p*-nitrofenol.

Entretanto, o *p*-nitrofenol pode ser facilmente convertido em aminofenol, um importante intermediário utilizado na indústria farmacêutica. O borohidreto de sódio (NaBH_4) é o agente redutor mais utilizado, e em meio aquoso sob condições ambientes, a utilização de nanopartículas (NPs) metálicas como um sistema catalítico, tem se mostrado ser um método muito promissor.

Estudos sobre a síntese e aplicações de nanopartículas superparamagnética de Fe_3O_4 (NPSM) têm despertado grande interesse nas últimas décadas. As NPSM vêm ganhando cada vez mais espaço em áreas como Física, Química, Bioquímica e Engenharia e outras, possibilitando importantes aplicações tecnológicas, tais como carreamento de fármacos, biosensores, agentes de contraste em imagem por ressonância magnética (IRM), refinamento de petróleo, purificação de águas residuais e síntese de catalisadores reaproveitáveis, dentre outras [7; 8; 9]. As NPSM destacam-se por possuírem diversas vantagens como elevada área superficial e volume, custo de produção relativamente baixo, ausência de citotoxicidade em relação a outros metais de transição (Ti, Ag, Au, etc.)^[10]. Além disso, podem ser removidas com aplicação de campo magnético devido à sua propriedade superparamagnética.

Nesse contexto, o uso de NPSM para aplicação na área de catálise heterogênea a fim de que sejam reutilizadas constitui uma realidade de modo que possam superar as dificuldades e limitações no reaproveitamento de catalisadores, como, por exemplo, das NPs de $\text{Pd}^{(0)}$ que apresentam elevada atividade, porém de difícil reaproveitamento.

Assim, o uso de NPSM possibilita que estas sejam utilizadas como suportes e destacam-se por suas propriedades magnéticas permitindo que o catalisador possa ser recuperado [11; 12; 13].

Os estabilizantes utilizados na síntese desta NPSM podem conferir propriedades distintas, sendo que estes podem ser planejados de acordo com a reação que se pretende catalisar [14]. As NPSM podem ser obtidas por diversos métodos [8], e dentre eles destaca-se a preparação por coprecipitação, que por ser uma síntese rápida, constitui um método prático e simples, em meio aquoso e de custo baixíssimo, possibilitando elevada escala de produção.

Porém, a desvantagem é que sua preparação resulta em NPSM com baixa qualidade, quanto à sua dispersidade. Esta dificuldade no controle de tamanho é devido ao difícil ajuste de pH, que a fim de evitar a precipitação influencie na estabilidade coloidal. Outros métodos, tais como por micro-ondas, micela reversa, sol-gel, decomposição térmica têm sido

utilizados, o que permitem ajustar de forma mais regular o tamanho médio das NPSM em solução [8]. Porém, essas metodologias implicam em maior cuidado na preparação, tempos mais longos de reação e uso de solventes orgânicos, além de usar reagentes com custos mais elevados. Outra alternativa é o método solvotérmico, que pode conferir características à superfície das NPSM como hidrofílicas ou hidrofóbicas, dependendo do estabilizante utilizado, o que permite diferentes aplicações. Este método possibilita que a síntese seja realizada em apenas uma única etapa (*one-step* ou *one-pot* [15; 16]), na qual os solventes ambientalmente aceitos possam ser usados no processo. A escolha do estabilizante destas NPSM é fundamental e permite que o catalisador possa apresentar melhor afinidade com o substrato, e o meio reacional de interesse. Especificamente, em relação à catálise, os polímeros funcionalizados são bons estabilizantes e se tornam atrativos, pois a atividade catalítica das NPs pode ser resultado das propriedades da cadeia polimérica e do núcleo metálico de forma combinada [14].

Nos últimos anos, nosso grupo já vem desenvolvendo trabalhos relevantes, envolvendo a preparação de nanocatalisadores com elevada eficiência e atividade catalítica. A reação de redução de nitrofenóis tem sido muito utilizada como padrão para a comparação de eficiência catalítica por ser uma reação simples e de alto interesse industrial [17; 18].

A combinação de biopolímeros e NPs como as de Ag já foram comprovadamente bem sucedidas na preparação de novos catalisadores por nosso grupo de pesquisa [19]. Além disso, também é do nosso conhecimento que as NPs de Pd⁽⁰⁾ demonstram alta atividade catalítica deste metal nobre em uma série de transformações químicas incluindo a redução de nitroaromáticos [20]. Porém limitações como o difícil reaproveitamento inviabilizam processos em larga escala com estes catalisadores.

Neste trabalho, o grande desafio foi obter um nanocatalisador de Pd⁽⁰⁾ eficiente suportado NPSM obtidas solvotérmicamente *via* método *one-pot*. Outro fator relevante foi a combinação de um biopolímero natural (dextrana 70 kDa) como estabilizador do núcleo destas NPSM, e associação inédita de NPs de Pd⁽⁰⁾ formada através do crescimento *in situ*, como catalisador da reação de redução do *p*-nitrofenol (Nip) (Figura 1).

O mecanismo da redução do Nip utilizando NPs de Pd suportadas na superfície de Fe_3O_4 @dextrana foi investigado utilizando modelo teórico de isotermas de adsorção. Em suma, tendo em mãos o novo catalisador (Fe_3O_4 @dextrana/Pd), o foco principal do estudo foi apresentar uma proposta mais confiável para comparar diferentes sistemas que usam nanopartículas para catalisar a redução do Nip.

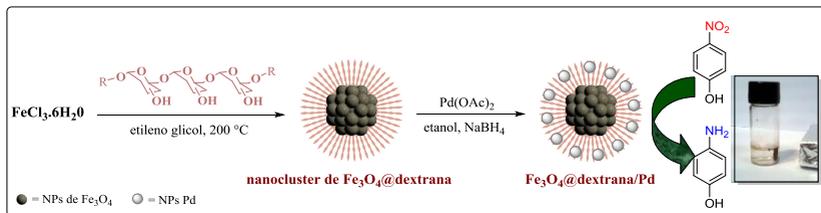


Figura 3. Esquema geral do desenvolvimento do trabalho da tese.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Histórico: Nanopartículas Metálicas e Nanopartículas Magnéticas

Os termos nanociência e nanotecnologia são amplamente conhecidos por serem atribuídos à ciência e à tecnologia do século 21. A definição mais comum para nanotecnologia é “a habilidade de fazer coisas: medir, ver, prever e fazer na escala de átomos e moléculas (1 a 100 nm) e explorar as novas propriedades que surgem nesta escala” [21; 22; 23]. O interesse em sistemas menores que 100 nm não é recente.

Historicamente, o interesse pelo uso de nanopartículas ocorreu no início do século XIX. Os primeiros trabalhos foram realizados por Michael Faraday, considerado por muitos, um dos pioneiros no desenvolvimento da nanotecnologia. Suas contribuições foram através das primeiras investigações com relação às propriedades ópticas dos colóides de ouro, publicadas pela *Royal Society Academy of London* [24]. No entanto, somente após 100 anos surgiram as primeiras publicações para explicar a síntese desses colóides.

A reconhecida referência para o surgimento da nanociência e nanotecnologia ocorreu na Califórnia em 1959 pelo físico Richard Feynman, o qual proferiu uma palestra na Reunião Anual da Sociedade Americana de Física intitulada “*There's plenty of room at the bottom*” (“Há muito espaço lá embaixo”). Na palestra, Feynman demonstrou ser possível condensar na cabeça de um alfinete as páginas dos 24 volumes da Enciclopédia Britânica. Assim surgia uma grande e promissora janela de descobertas a partir da preparação de materiais em escala atômica e molecular [25].

As diversas áreas do magnetismo contribuíram para o conhecimento atual sobre nanopartículas magnéticas. Durante a década de 70 foram realizados diversos estudos sobre sistemas de desordem de *spin*. O acúmulo de conhecimento sobre este tema nos anos seguintes, sem dúvida, constituiu a influência mais importante sobre avanços em nanopartículas magnéticas [26].

Somente na década de 90 houve uma expansão em pesquisas e desenvolvimento de síntese de nanopartículas magnéticas. O crescimento constante dos estudos de nanopartículas magnéticas envolvendo diversas linhas de pesquisa nos últimos 20 anos pode ser demonstrado na Figura 2. Na busca feita nos sites *scifinder* e *sciencedirect*, por palavras chaves (Fe_3O_4 + nanoparticles + magnetics), é possível visualizar claramente o grande aumento das pesquisas em nanopartículas magnéticas desde 1994 até os dias hoje [27; 28].

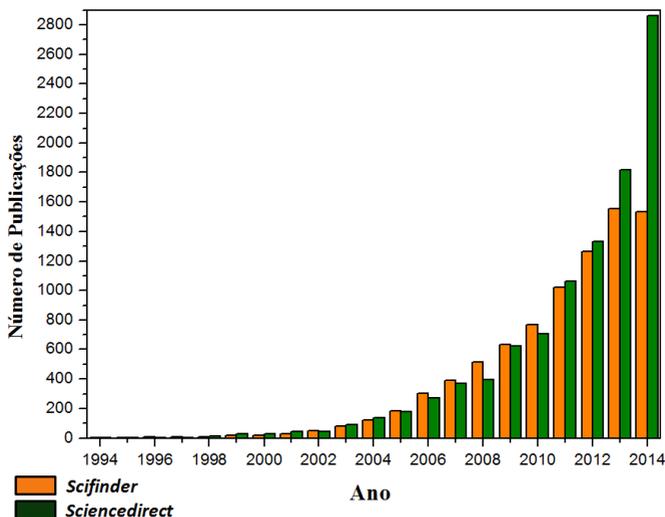


Figura 4. Publicações sobre nanopartículas magnéticas nos últimos 20 anos.

Atualmente, a nanotecnologia tem um papel central no âmbito acadêmico e industrial. Uma das pioneiras, mais importantes e promissoras aplicações da nanotecnologia é a nanocatálise, sendo que esta apresenta amplo interesse no mercado industrial. Os nanocatalisadores são atrativos pois apresentam características superiores em relação à atividade, à seletividade, à durabilidade e à recuperação, podendo contribuir muito para resolver os atuais problemas ambientais, sociais e industriais.

2.2 Óxidos de Ferro e Propriedades Magnéticas

Os óxidos de ferro são a classe dos óxidos mais comuns encontrados em nosso planeta. Além de serem abundantes na natureza, são facilmente sintetizados em laboratório ou em escala industrial. Também,

destacam-se por suas manipuláveis propriedades físico-químicas, o que os torna de grande interesse para uso industrial ^[29].

São considerados óxidos de ferro os compostos formados pelos elementos químicos Fe com O e/ou OH. A família de óxidos de ferro é constituída por cerca de 16 compostos, dos quais os principais são os FeO (Wustita), $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Maghemita), $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Hematita), $\delta'\text{-FeOOH}$ (Feroxita), $\gamma\text{-FeOOH}$ (Lepidocrocita), $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (Bernalita), o Fe_3O_4 (Magnetita), dentre outros ^[29].

Os óxidos de ferro desempenham um papel importante em diversas áreas, tais como no ambiente, indústria química, mineralogia, geologia, biologia, medicina, dentre outras (Figura 3). Estes óxidos têm despertado interesses tanto como núcleo, quanto como coroa em nanoestruturas.

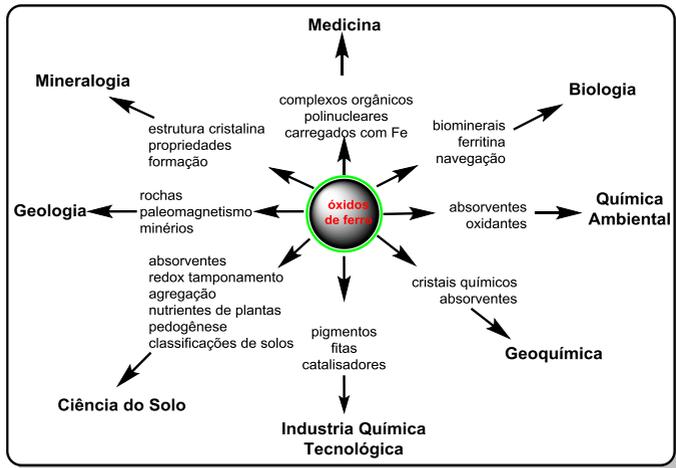


Figura 5. Representação esquemática das diferentes aplicações para os óxidos de ferro.

Em particular, destaca-se como aplicação de elevado interesse, a utilização de óxidos de ferro mistos ou puros (como $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4) empregados na fabricação em dispositivos para armazenamento de mídias magnéticas para áudio e vídeo ^[29].

A partir da década de 40, com a teoria de Neel sobre ferrimagnetismo, ocorreu o surgimento de um modelo que visa explicitar as propriedades magnéticas da maghemita e magnetita apresentando uma nova classe de material magnético, o comportamento ferrimagnético.

Atualmente, os materiais magnéticos podem ser divididos de acordo com o tipo de fenômeno^[29].

Em resumo, o comportamento magnético dos materiais pode ser dividido em dois grandes grupos. Os primeiros que não possuem *magnetização permanente*, e exibem uma resposta linear a um campo aplicado, e são constituídos pelos magnetos diamagnéticos, paramagnéticos ou antiferromagnéticos. Nesses materiais, a magnetização M é proporcional ao campo H ^[30]. Os materiais que apresentam comportamento não-linear são constituídos por ferromagnéticos e ferrimagnéticos. Estes materiais têm magnetização intrínseca e exibem uma elevada suscetibilidade magnética.

Para entender o comportamento magnético de materiais nanoparticulados basicamente é necessário conhecer dois tipos de fenômenos, o ferromagnetismo e o antiferromagnetismo. Existem vários tipos materiais originados destes dois fenômenos. Destaca-se em particular as NPs superparamagnéticas.

Se um material é inserido em campo magnético aplicado de intensidade H , os momentos magnéticos atômicos no material irão contribuir para uma resposta a esse campo magnético B , o campo magnético intrínseco do material que é descrito pela seguinte relação (Equação 1)^[30]:

$$B = \mu_0 (H + M) \quad \text{Eq. 1}$$

onde, μ_0 é a permeabilidade magnética sob o vácuo, e M é a magnetização do material.

Existe uma constante de proporcionalidade ao campo aplicado H , que é uma característica intrínseca de todo o material, conhecida como susceptibilidade magnética (χ)^[30]. De acordo com a Equação 2, a susceptibilidade magnética de uma determinada amostra pode ser definida como a relação entre a magnetização em uma dada temperatura em um campo magnético aplicado H .

$$\chi = M / H \quad \text{Eq. 2}$$

Os valores de χ são positivos para materiais paramagnéticos e negativos para materiais diamagnéticos.

Em presença de um campo magnético aplicado aos materiais que dão respostas não-lineares ao campo ocorre um processo de magnetização irreversível gerando uma curva de histerese $M \times H$. Geralmente, este tipo de comportamento é observado em grandes partículas magnéticas com uma estrutura de multidomínios formada por regiões de magnetização uniformemente separadas por paredes de domínio.

Atualmente sabe-se que materiais magnéticos nanoparticulados podem apresentar diferentes efeitos magnéticos. A Figura 4 apresenta uma visão muito simplificada de alguns importantes fenômenos presentes em pequenas partículas magnéticas. Na realidade, existe competição entre vários efeitos que estabelecem o comportamento magnético global. Portanto, a Figura 4a representa um perfil de ordenamento de spins em um material ferromagnético (FM) e na Figura 4b está representando um perfil de material que exhibe antiferromagnetismo (AFM).

Para os materiais ferromagnéticos (Figura 4a) e antiferromagnéticos (Figura 4b), os momentos de dipolo magnético constituem multidomínios que favorecem a interação entre spins, ocasionando mudanças no ordenamento. Entretanto, se o tamanho da partícula do material é diminuído, existe um volume crítico, abaixo do qual a formação de multidomínios não ocorre e a partícula apresenta somente um único domínio ($D < D_c$). A representação de nanopartículas antiferromagnéticas puras pode exibir relaxamento superparamagnético, bem como uma magnetização líquida decorrente de efeitos de borda ou de superfície descompensada (Figura 4b, setas em azul).

A Figura 4c representa uma curva de magnetização resultante da combinação de duas diferentes fases ferromagnéticas apresentadas na Figura 4a (setas magenta e setas pretas). Esta combinação pode ser útil na criação de novos nanomateriais, por exemplo, os magnetos permanentes, os quais são materiais que possuem uma alta remanência (M_r) e elevada coercividade (H_c).

A curva de histerese pode ser expressa por um balanço de energia atribuído ao movimento da parede de domínio entre o domínio magnético adjacente quando a temperatura e campo magnético aplicado são alterados, provocando o alinhamento dos momentos magnéticos no material.

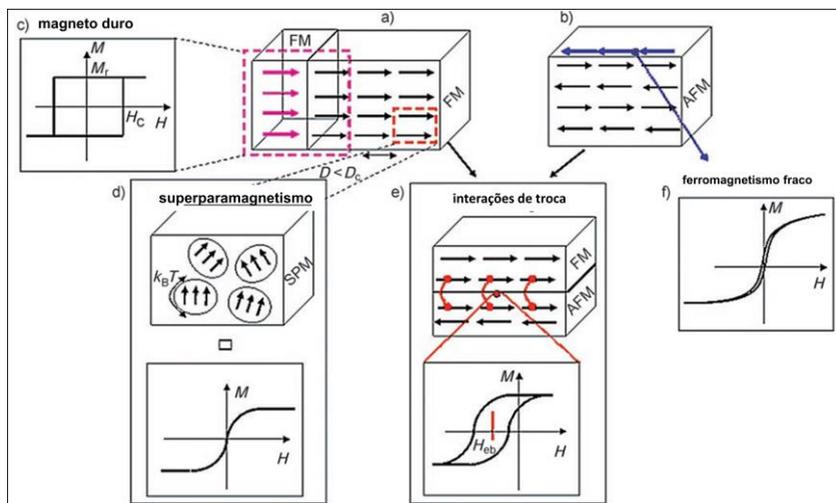


Figura 6. Diferentes efeitos magnéticos que ocorrem em nanopartículas magnéticas [9].

O material superparamagnético está representado pela Figura 4d, que ilustra os momentos magnéticos em um superparamagneto (SPM) e uma curva de magnetização, também conhecida como curva de histerese. Um material superparamagnético pode ser definido como uma associação de grandes momentos magnéticos que não estão interagindo e podem flutuar com a energia térmica, $K_B T$, sendo maior que a energia anisotrópica. Sendo assim, as partículas superparamagnéticas não apresentam remanência ou coercividade, isto é, não há nenhuma histerese na curva de magnetização. Nestes sistemas há sobreposição de dados em diferentes temperaturas gerando uma típica curva $M \times H$. O tempo necessário para a inversão da rotação, o denominado tempo de relaxamento τ , depende da barreira de energia entre os estados *spin-up* e *spin-down*, também chamado de orientação do eixo fácil, e da temperatura, e pode ser descrito pela Equação (3):

$$\tau = \tau_0 \exp (KV/k_B T) \quad \text{Eq. 3}$$

O termo K é a densidade de energia da anisotropia magnética da nanopartícula, V é o volume, consequentemente, KV é a barreira de energia associada com a magnetização que se desloca de um eixo preferencial inicial, através de um plano rígido, para outro eixo preferencial, e $K_B T$ é a

energia térmica. Com a diminuição do tamanho da partícula, $K_B T$ excede a barreira de energia KV e a magnetização é facilmente invertida.

Na representação mostrada na Figura 4e, existe um efeito de interação entre as duas fases (FM e AFM) com trocas de acoplamento (ligações representadas em vermelho). Com este efeito a histerese é deslocada ao longo do eixo do campo de polarização (H_b) e a coercividade aumenta substancialmente.

A combinação de alta magnetização de saturação (M_s) e o superparamagnetismo torna estes materiais muito atraentes como transportadores e suportes magnéticos. A preferência pelas nanopartículas superparamagnéticas é dada, principalmente porque elas são fortemente atraídas por um campo magnético aplicado, devido à contribuição dos momentos magnéticos individuais no interior de cada partícula, e porque se comportam essencialmente como materiais não magnéticos, na ausência de um campo magnético aplicado.

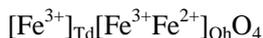
2.3 Magnetita (Fe_3O_4)

A magnetita- Fe_3O_4 é um minério de ferro de coloração preta e responsável pelas propriedades magnéticas das rochas, e vários organismos apresentam esse mineral para auxiliar na sua orientação geográfica^[31].

A magnetita- Fe_3O_4 foi um dos primeiros minerais estudados por difratometria de raios-X tendo sua estrutura cristalina determinado em 1915, sendo constituída por uma estrutura de espinélio inverso com um espaço agrupamento de $Fd3m$, com uma constante de rede de $a = 0,839$ ^[32]. Esta estrutura é constituída por 32 íons de O^{2-} regularmente organizados formando uma célula unitária cúbica de face centrada distribuídos ao longo da direção $\langle 110 \rangle$.

O cristal de Fe_3O_4 apresenta dois diferentes sítios de ferro, os tetraédricos que são ocupados por Fe (III), e os octaédricos ocupados por Fe (II) e Fe (III) (Figura 5). Geralmente, os cristais de Fe_3O_4 são revestidos, com camadas de estruturas octaédricas e misturas de estruturas octaédrica e tetraédrica, ao longo da direção $\langle 111 \rangle$. Planos de alto índice geralmente apresentam maior energia superficial. A sequência de $\gamma(111) < \gamma(100) < \gamma(110) < \gamma(220)$ para a fase cúbica de face centrada, podendo ser gerada a partir da distância entre os planos e o ponto central de Wulff. Como resultado disso, as nanopartículas são cercadas, principalmente por $\{111\}$ e exibição de morfologia octaédrica. No entanto, a forma do cristal é definida pela velocidade (R) de crescimento na direção $\langle 100 \rangle$ que na direção $\langle 111 \rangle$.

Assim, um crescimento mais rápido ao longo da direção $\langle 100 \rangle$ pode levar a partículas octaédricas, enquanto o crescimento mais rápido ao longo da direção $\langle 111 \rangle$ pode gerar partículas cúbicas. Para obtenção de várias morfologias, é necessário um controle diferenciado da velocidade de crescimento das facetas do núcleo. Com este objetivo, condições como o envolvimento do uso de surfactante, templates e outras condições específicas podem ser aplicadas. A denotação para Fe tetraédrico e Fe octaédrico é *Td* e *Oh*, respectivamente;



A proporção estequiométrica de $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ é igual a 0,5 mas pode variar de acordo com o método de preparação e com a adição de outros cátions na estrutura do espinélio ^[29].

Em meio líquido, o Fe_3O_4 apresenta-se como um colóide magnético também conhecido como ferrofluido e na presença de estabilizantes polares, tendem a ter afinidade com água, porém quando em meio apolar, tendem a afinidade com o querosene ^[29]. Os ferrofluidos na forma nanoparticulada são preparados para aplicações biomédicas, comumente dispersos em água ou meio tamponado sob um pH fisiológico.

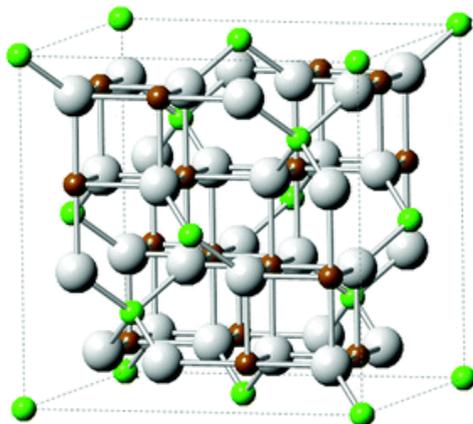


Figura 7. Estrutura cristalina da magnetita Fe_3O_4 , em verde (átomos de Fe^{2+}) e em castanho (átomos de Fe^{3+}), e em branco (átomos de O) ^[29].

A seguir será discutido um tópico acerca do controle de crescimento e da síntese de várias nanoestruturas de Fe_3O_4 .

2.4 Síntese e Estabilização de Nanopartículas Magnéticas (NPSM)

No processo de formação das NPSM, pode ocorrer agregação rápida, principalmente, devido à alta energia de superfície, gerando grandes aglomerados e, assim, ocasionando perda das suas propriedades originais. Isso, por sua vez, resulta em perda de sítios de reação e zonas de superfícies ativas, de superfície específica, aumentando, assim sua desativação ^[33]. Para produção de NPSM estáveis e retenção da sua atividade elevada necessita-se do término do crescimento de partícula e estabilização da sua superfície.

A morfologia do núcleo de NPSM formada pode ser determinada pela taxa de crescimento das diferentes faces do cristal ^[32]. A determinação na morfologia das NPSM é devido às faces que apresentam um crescimento mais lento, e as que possuem crescimento rápido são redissolvidas com maior rapidez. O tamanho da partícula pode ser controlada modificando os parâmetros da reação, tais como a temperatura, tempo, concentração de precursor, natureza do agente tensoativo, os quais desempenham um importante papel na nucleação, crescimento e estabilização das nanopartículas.

De acordo com a Figura 6, partindo de uma fase líquida homogênea, através de um controle de crescimento, é possível obter NPs de alta qualidade, ou seja, com diâmetro definido, distribuição monodispersa de tamanho e menor grau de aglomeração. Em geral, esses parâmetros podem ser limitados por dois principais fatores: 1) Melhores condições de controle de nucleação e crescimento do núcleo e 2) supressão eficiente dos processos de aglomeração. Sabe-se que esta aglomeração é energeticamente favorecida, levando a um crescimento descontrolado e conseqüentemente ao amadurecimento de Ostwald, que é o principal mecanismo para a desestabilização de NPs solúveis. Este mecanismo é resultante da polidispersão e da diferença de solubilidade e/ou dos potenciais químicos existentes entre as partículas pequenas e grandes. Desta forma, o crescimento de núcleos e o amadurecimento de Ostwald são processos exotérmicos que requerem entalpia de formação de sólidos, tais como energia de ligação de retículas. Por isso, NPs maiores são formadas enquanto NPs menores desaparecem devido ao efeito das diferenças de energia molecular das partículas. Conseqüentemente existe sempre um favorecimento energético da formação de sólidos sobre as nanopartículas

com grandes áreas superficiais, sítios de ligação insaturados e sítios de coordenação desocupados^[34].

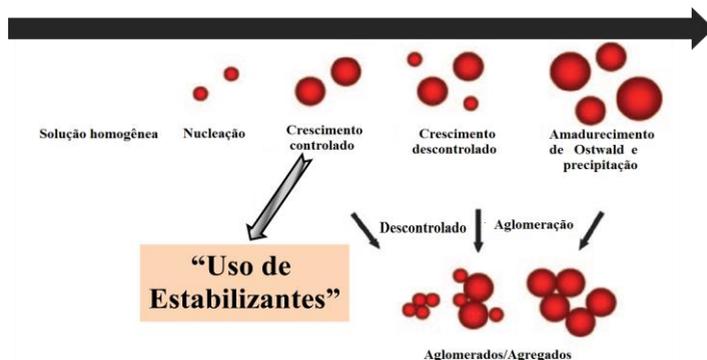


Figura 8. Crescimento e estabilização de nanopartículas^[34].

Deste modo, as NPs precisam ser estabilizadas, por exemplo, usando revestimento por ligantes orgânicos, inorgânicos ou associações com complexos organometálicos, a fim de evitar a formação de aglomerados irreversíveis, sendo possível reter as propriedades em nanoescala. Diversos ligantes tais como ácidos graxos, aminoácidos, polímeros e outros ligantes orgânicos funcionalizados têm sido investigados para ser empregados no controle de tamanho e estabilização destas nanopartículas. Tem sido reportado que a maior parte das NPSM derivadas de metais ou ligas metálicas são susceptíveis à oxidação, e o uso destes ligantes têm sido empregados na formação de estruturas-núcleos para proteger esses materiais e seus estados de oxidação^[35].

A estabilização das NPSM é basicamente explicada por dois mecanismos distintos^[14], a estabilização eletrostática e a estérica. Na estabilização eletrostática (a), tem-se a absorção de íons à superfície metálica. Neste caso, as NPSM possuem multicamadas, que se repelem por possuírem superfícies de cargas iguais, provocando uma força de repulsão Coulômbica entre cada partícula, podendo evitar a aglomeração^[36; 37]. Na estabilização estérica (b), o centro metálico é revestido por uma camada de material estericamente volumoso, evitando aglomeração das nanopartículas. Isso acontece quando são utilizados surfactantes, polímeros ou outras espécies orgânicas^[36; 38]. Quando ocorre a combinação dos dois mecanismos, estérico e eletrostático, tem-se a estabilização eletroestérica (c). Esta pode ser obtida com o uso de polieletrólitos ou surfactantes iônicos^[36; 39] (Figura 7).

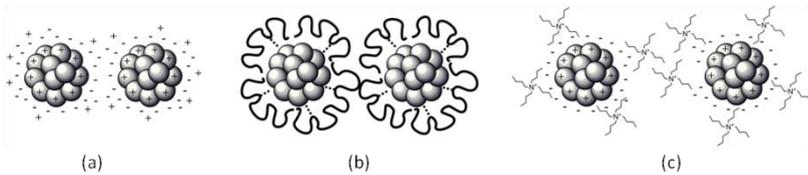


Figura 9. Tipos de Estabilização de NPs: (a) eletrostática, (b) estérica e (c) eletroestérica.

Nas últimas décadas, muitas pesquisas foram dedicadas para a síntese de NPs magnéticas. Especialmente durante os últimos anos, várias publicações descreveram rotas sintéticas eficientes, incluindo métodos de co-precipitação, decomposição térmica, microemulsão, sol-gel e síntese hidrotérmica ou solvotérmica. Cabe destacar que a escolha do estabilizante e o método de síntese podem influenciar diretamente na morfologia e tamanho da NPSM ^[9].

As nanopartículas magnéticas podem ser não revestidas, tais como aquelas que são estabilizadas apenas por moléculas metálicas, ou revestidas, por exemplo, apenas com uma camada de sílica ou carbono. Dependendo do tipo, podem oferecer vantagens e desvantagens que dependem da aplicação. As NPs magnéticas não revestidas podem ser facilmente preparadas e funcionalizadas utilizando estratégias tais como ligantes bifuncionais contendo grupos funcionais como carboxilatos, fosfatos, alcoxiorganosilanos etc. Entretanto, a maioria destes materiais pode facilmente oxidar numa atmosfera de ar. Notavelmente magnetita e metais de valência zero apresentam baixa estabilidade em meio ácido, podendo ocorrer alterações nas propriedades magnéticas. Sendo assim, o revestimento da superfície do nanomaterial é uma estratégia para proteger o caráter magnético do material.

A estabilização da superfície das NPSM de Fe_3O_4 pode se dar por repulsão estérica em uma dispersão aquosa por interação com monômeros, contendo alguns grupos funcionais como os carboxilatos ^[40]. Os grupos carboxilatos são muito conhecidos por interagir fortemente com a superfície do óxido metálico pela forte ligação bidentada entre metal e carboxilato. Moléculas bifuncionais contendo ácido carboxílico e um segundo grupo funcional podem ser utilizadas na funcionalização de superfícies de NPs magnéticas tais como Fe_3O_4 e outras ferritas. O grupo ácido carboxílico tende a ligar-se à superfície do nanomaterial

provavelmente com um grupo carboxilato, sendo que o outro grupo terminal fica para fora, dando origem às superfícies funcionalizadas. A estabilidade elevada da ligação entre óxido e carboxilato é a chave para a preparação de ferrofluidos orgânicos, como as NPs estabilizadas por ácido oléico. Neste caso, o grupo carboxilado liga-se a superfície do óxido de ferro e a cauda hidrofóbica proporciona um impedimento estérico que estabiliza as NPs em solução. Este tipo de estabilização pode ser ajustado, a fim de dispersar os ferrofluidos em meio hidrofóbico ou hidrofílico.

Há alguns relatos que os grupos carboxilato, possam ter importantes efeitos sobre o crescimento de NPSM de óxido de ferro, e influenciarem fortemente em suas propriedades magnéticas. Um exemplo disso foi um estudo sobre a investigação do efeito da concentração de íons de citrato sobre o tamanho das NPs de Fe_3O_4 ^[41]. Também há investigações que relatam o efeito das concentrações de ácido cítrico e descobriu-se que esse aumento influenciou na diminuição da cristalinidade das NPs de óxido de ferro e na geometria desses cristais formados^[42].

Revestimentos de NPSM de óxido de ferro também podem ser feitos com sílica, ouro, platina, gadolínio (III), ou paládio. Estes revestimentos não somente fornecem estabilidade para as NPs em solução, mas também auxiliam na ligação de vários ligantes biológicos na superfície das NPs^[30; 43; 44; 45]. A organização morfológica destas NPs caracteriza-se por apresentar um núcleo de óxido de ferro no núcleo com uma casca metálica externa de materiais inorgânicos, denominada “*core-shell*”.

O revestimento de NPSM por polímeros também é uma importante estratégia de estabilização. Neste caso, para o revestimento da magnetita (Fe_3O_4) vem sendo dada uma maior atenção para materiais poliméricos orgânicos. Os materiais para revestimento polimérico podem ser classificados como sintéticos e naturais. No que diz respeito às estratégias para recobrimento com polímeros, biopolímeros e polímeros hidrofílicos têm sido a principal atenção dos pesquisadores, pois conferem as mais interessantes características para aplicações em catálise^[30], além de potencial biocompatibilidade com tecidos e órgãos, visando aplicações biomédicas, como em IRM^[46].

Sistemas com polímeros naturais incluem gelatina, dextrana, pululano, amido etc.^[30]. Por exemplo, a quitosana^[47] é um polímero natural alcalino, atóxico, hidrofílico, biocompatível e biodegradável formado por cadeias de polissacarídeos catiônicos que é encontrado em exoesqueletos de crustáceos. Atualmente existem estudos que relatam a

preparação de NPSM encapsuladas em quitosana inclusive para aplicações biomédicas^[48].

Através de uma boa dispersão em solventes orgânicos, outras moléculas funcionalizadas com diferentes grupos como fosfato e sulfato, também foram explorados como estabilizadores eficientes de NPs de γ - Fe_2O_3 , como, por exemplo, os surfactantes, ácido alcanosulfônico e alcanofosfônico^[49]. Geralmente, os métodos utilizados para o revestimento de nanopartículas magnéticas com polímeros ou surfactantes diferem daqueles utilizados, por exemplo, por óxidos inorgânicos. Neste caso, os polímeros ou surfactantes podem ser quimicamente ou fisicamente adsorvidos ou ancorados sobre nanopartículas magnéticas a fim de formar camada simples ou dupla. Os polímeros podem conter uma variedade de grupos funcionais, além de ácidos carboxílicos e outros grupos como, fosfato e sulfato são adequados para revestimento de materiais magnéticos à base de óxido de ferro. Entre os polímeros mais vulgarmente utilizados são o polipirrol, a polianilina, o poli-alquil silano acrilato, além dos poliésteres, tais como poli-ácido láctico, poli-ácido glicólico e seus copolímeros.

Qi e col.^[50] reportaram cristais de NPSM sintetizados por método solvotérmico. A reação solvotérmica utilizou ferroceno de potássio, borohidreto de sódio, hidróxido de sódio, poli-vinil pirrolidona e etanol, que foram misturados e aquecidos a 180°C em autoclave. O grupo de Qi também concluíram que o crescimento da face $\langle 111 \rangle$ foi impedido pela adsorção de hidroxila sob a face $\langle 111 \rangle$. Quando houve a adição e aumento na concentração de NaOH, verificou-se uma mudança da forma esférica para forma octaédrica. Na Figura 8, é possível observar as diferenças de morfologia das partículas de acordo com a adição de diferentes concentrações de NaOH (mol L^{-1}) de (A, B) 0, (C) 0,5, (D) 0,7.

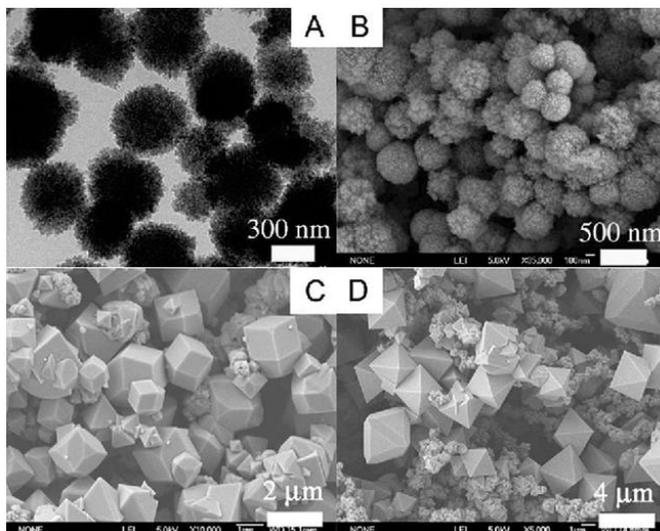


Figura 10. Exemplos de NPSM de Fe_3O_4 com diferentes morfologias ^[32].

Yang e col. ^[51] realizaram um estudo utilizando o método de decomposição térmica para sintetizar nanocubos monodispersos de Fe_3O_4 com tamanho controlados de 6 e 30 nm. Para isto, utilizaram $\text{Fe}(\text{acac})_3$ como um precursor, éter benzílico como solvente, e a 1,2-hexadecandiol, ácido oleico (OA), e oleilamina (OAm) como surfactantes (Figura 9 A-C). Segundo Yang, o grupo carboxílico do OA foi ligado seletivamente pelas faces do cristal que, conseqüentemente, serviu como controle do tamanho das nanopartículas. A OAm, no entanto, possuía comparativamente interações fracas e isotrópicas entre as faces, e, assim, modificava diferencialmente a morfologia das nanopartículas Fe_3O_4 .

Segundo o grupo de Kovalenko e col. ^[32; 52], quando utilizou-se $\text{Fe}(\text{OAc})_3$ ao vez de $\text{Fe}(\text{acac})_3$ como precursor (Figura 9 D-F) e estabilizadores tais como, oleato de sódio (NaOL), oleato de potássio (KOL), dibutil-oleato de amônio (DBAOL) e ácido oléico (OA), eles descobriram que a utilização de NaOL levou à formação de nanocubos, enquanto KOL gerou uma mistura de nanocubos com outras morfologias. Contudo, na presença de OA e DBAOL houve a formação de NPs esféricas. Neste caso, concluiu-se que anisotropia da velocidade de crescimento pode ser atribuída a diferenças de aderência do estabilizador na superfície, e que NaOL aderiu melhor a face (111).

Kim e col. ^[53] sintetizaram nanocubos monodispersos de Fe_3O_4 com tamanhos variando entre 20 e 160 nm, através da decomposição térmica com $\text{Fe}_3(\text{acac})_3$, em uma solução mista de ácido oléico e éter benzílico à 290 °C (Figura 9). Neste estudo foi possível observar que, os maiores tempos de reação e concentração de monômero, eram responsáveis pelo crescimento anisotrópico de nanocristais. Na Figura 9G está apresentado a proposta de mecanismo de crescimento desta NPs ^[32].

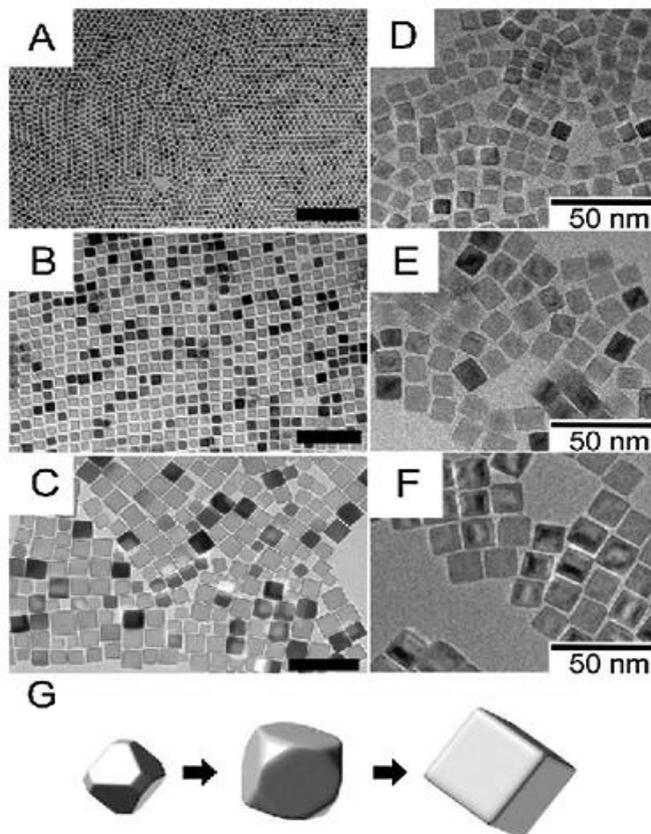


Figura 11. Nanocubos de Fe_3O_4 obtidos por estudo de tamanho controlado ^[32].

2.5 Nanopartículas Magnéticas como Suporte de Catalisadores

A catálise é de vital importância para o desenvolvimento da indústria química, principalmente para a transformação de matérias-primas em produtos ^[54]. Neste sentido, vem se realizando esforços visando a obtenção de novas alternativas para fornecimento de uma maneira sustentável para converter matérias-primas em novos produtos químicos e combustíveis de maior valor agregado. Métodos econômicos e ambientalmente corretos utilizando nanosuportes para catalisadores magneticamente recuperáveis têm sido utilizados em várias reações catalíticas. Aliado à sua fácil separação, tais materiais, também apresentaram maior seletividade e melhores parâmetros catalíticos, quando comparados a homólogos não suportados.

A imobilização de NPs metálicas tais como o Pd, Ni, Pt, entre outras, tem despertado a atenção como catalisadores para o acoplamento C-C e redução de compostos. Explorar métodos de recuperação e reuso destes metais, como o Pd, que além de elevado custo é de baixa abundância, têm sido uma necessidade. Assim, a utilização de NPSM como suporte catalítico torna-se muito promissora, devido à sua grande área superficial, baixa toxicidade, preparação relativamente simples e baixo custo ^[55]. Outro fator importante é sua fácil dispersibilidade em meios de reacionais, além da prática e fácil separação ao final da reação através aplicação de um campo magnético ^[56]. Neste caso, não havendo a necessidade de processos de filtração ao final de cada reação, desperdícios de reagentes são eliminados e o tempo do processo é reduzido ^[57].

A separação magnética é considerada como um processo “Verde”, sendo este um diferencial na escolha das NPSM como suportes para catalisadores de metais de transição, como no caso do Pd ^[14]. Por isso, recentemente diversas NPSM funcionalizadas têm sido empregadas em uma série de transformações orgânicas, mostrando serem excelentes catalisadores. Reações tais como acoplamento C-C, C-N e C-O, além de hidrogenação catalítica, destacam-se entre as importantes transformações químicas mais exploradas na investigação do desempenho de catalisadores magnéticos ^[57; 58; 59; 60; 61].

Em estudo realizado por Liao e col. ^[55], as nanopartículas magnéticas de Fe₃O₄, suportadas em nanofibras poliméricas de coordenação, formaram um gel nanocatalisador de nanofibras organometálicas. Este gel funcionou como suporte para Pd, que foi utilizado em reações orgânicas de acoplamento C-C de Suzuki-Miyaura apresentando ótima eficiência como catalisador. Este, também apresentou ótimos

resultados quanto a suas características magnéticas, podendo ser recuperado com um ímã ao final da reação (Figura 10).

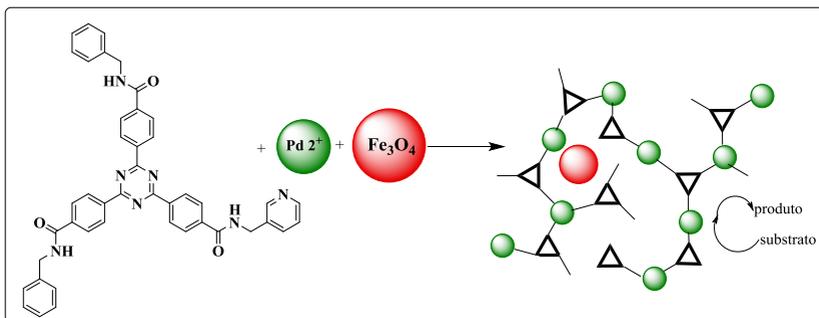


Figura 12. Representação da estrutura de um nanogel magnético de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Pd}$ ^[55].

As nanofibras de gel organometálicas apresentaram eficiência catalítica promissora, pois são suportes recicláveis, principalmente devido ao arranjo estrutural bem-ordenado e sítios catalíticos ativos. Uma estratégia excelente e com potencial produção de materiais multifuncionais, principalmente pela introdução de polímeros de coordenação em NPSM, pode ser demonstrada neste trabalho ^[55].

Lu e col. ^[62] sintetizaram complexos dipiridínicos de Pd suportados e imobilizados em nanopartículas magnéticas (Figura 11). Utilizando este catalisador obteve-se alta conversão para reações de Suzuki (82-99 %). A metodologia utilizada para obtenção destes complexos foi *via* reações “click”.

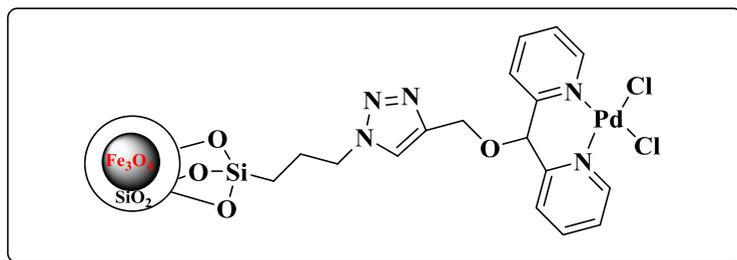


Figura 13. Complexo Pd-dipiridil heterogenizados em NPSM usado em reações Click ^[62].

NPs de platina (Pt) suportadas em NPSM e estabilizadas em líquidos iônicos (LIs) foram aplicadas eficientemente na catálise para a hidrogenação quimiosseletiva de aldeídos α,β -insaturados e alcinos ^[63]. A adsorção de NPs de Pt sobre as NPMGs-LIs funcionalizadas, foi seguida por troca iônica com K_2PtCl_4 , seguido pela redução com hidrazina (Figura 12).

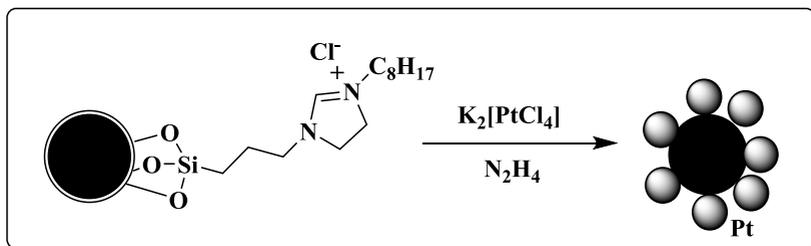


Figura 14. Representação da obtenção de NPs de Pt estabilizadas por LIs modificados e suportadas em NPSM ^[63].

Outra possibilidade que vem sendo bem estudada é o uso das NPSM como suportes de organocatalisadores. Polshettiwar e Varma ^[64] desenvolveram um nanocatalisador magnético estabilizado com glutathiona (GSH), um tripeptídeo encontrado intracelularmente e essencialmente em todos os organismos aeróbicos (Figura 13). A GSH é o tiol celular de baixa massa molar mais abundante.

Muitas reações da GSH envolvem o grupo sulfidrila (SH), altamente polarizável, tornando-o um bom nucleófilo para reações. Este nanocatalisador magnético feito de Fe_3O_4 e GSH foi ativo na síntese de diversos compostos orgânicos, utilizado nas reações de Paal-Knorr, adição de aza-Michael e síntese de pirazóis, ambos com rendimentos variando na faixa de 72-96%. Na reação de Paal-Knorr, todo o processo foi realizado em sistema de meio aquoso. Além disso, em todas as reações, o catalisador demonstrou excelente atividade, em uso de sistema de micro-ondas e possibilidade de até cinco reutilizações, sem perda significativa da atividade catalítica ^[64].

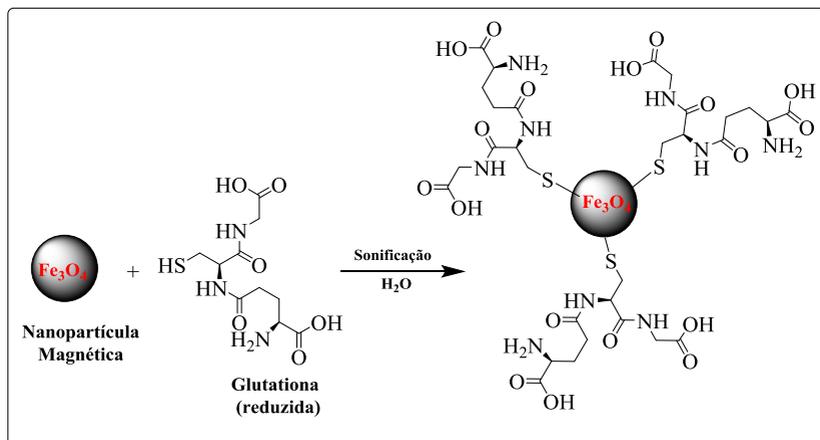


Figura 15. Glutaciona suportada em NPMG como organocatalisador ^[64].

Dentre diversas reações catalíticas possíveis, uma das mais utilizadas é a redução. Sabe-se que realizar reações de adição de hidrogênio a outros átomos é um método muito útil na conversão de grupos funcionais. Estas reações são utilizadas na pesquisa básica, em inúmeros processos industriais e também ocorrem em sistemas vivos. A redução de substratos orgânicos contendo grupos tais como nitro, azida, carbonílas, ligações C-C duplas ou triplas, são transformações muito importantes na síntese orgânica [14].

Atualmente vem sendo realizados estudos com relação à utilização de NPSM, impregnado com diversos metais, como Pd, Au, Co e Ni, na redução de vários compostos orgânicos ^[65]. Diante deste contexto, serão apresentados alguns estudos de aplicação de nano catalisadores magnéticos suportados em Fe_3O_4 em reações de redução.

Das diversas possibilidades para aplicação de NPSM em redução de compostos, uma das possíveis é a redução de ciclohexanona para ciclohexanol (Figura 14). Um exemplo de aplicação bem sucedida de NPSM pode ser observado no estudo realizado por Demirelli e col. ^[12] que empregaram um catalisador de $Pd^{(0)}$ magneticamente reciclável, estabilizado por 3-amino-propil-trietoxi-silano (APTES), $CoFe_2O_4$ -APTES. A redução de $Pd^{(II)}$ para $Pd^{(0)}$ foi realizada com $NaBH_4$, originando a NPSM $CoFe_2O_4$ -APTES- $Pd^{(0)}$. As reduções dos nitroaromáticos, 4-nitroanilina e 1,3 dinitrobenzeno, também apresentaram boa eficiência e recuperação do catalisador $CoFe_2O_4$ -APTES- $Pd^{(0)}$.

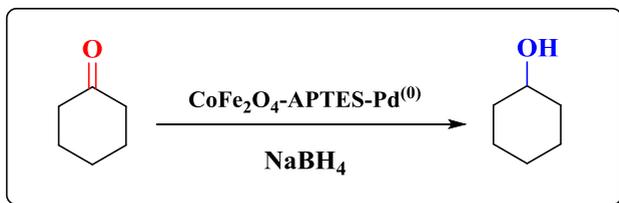


Figura 16. Redução da ciclohexanona com $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-APTES-Pd}^{(0)}$ [12].

A reação de redução de compostos carbonílicos aos correspondentes álcoois é também um exemplo bem estudado por se tratar de uma transformação extremamente importante para os químicos orgânicos. A utilização de catalisadores mais eficientes para estas transformações, por exemplo, usando NPs [66], pode levar a enantiômeros com maior régio e quimiosseletividade [67]. Os metais mais utilizados neste tipo de transformação são os Pd, Au, Ni, dentre outros. Polshettiwar e col. [66] exploraram uma alternativa mais barata e realizaram a redução de uma variedade de cetonas utilizando como catalisador NPs de Ni suportado em Fe_3O_4 (nanoferrita de Ni), sob irradiação de microondas (Figura 15). As condições reacionais foram substrato (1mmol), 50 mg de nanoferrita de Ni, isopropanol (2 mL) e temperatura de 100 °C com irradiação de MW por 45 min. Os rendimentos mais altos foram para os compostos substituídos na posição 4 e os rendimentos mais baixos foram os substituídos na posição 2. O estudo mostrou boa reciclabilidade da nanoferrita de Ni, que pode ser reutilizada na redução do fenilacetileno por até cinco vezes, sem perda significativa no rendimento.

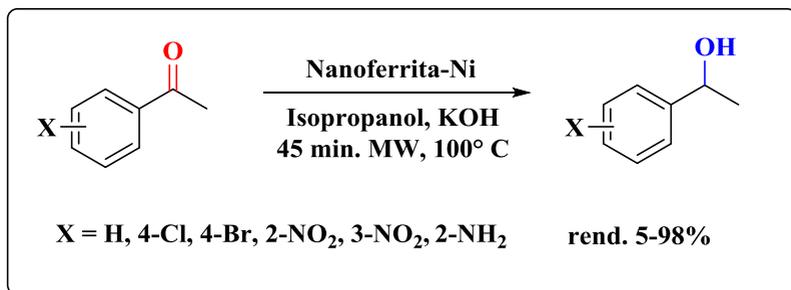


Figura 17. Compostos carbonílicos reduzidos por nanoferrita de níquel [66].

De modo análogo, Gawade e col. [68] propuseram a síntese de NPs de Ni suportado em Fe_3O_4 para a redução de compostos carbonílicos, desta

vez utilizando glicerol, como alternativa ambientalmente correta de agente redutor (Figura 16). As condições reacionais foram substrato (1mmol), KOH (2 mmol), glicerol (3 mL), 50 mg de NPSM-Ni (8,85% de Ni). O melhor rendimento foi para o composto não substituído ($R=H$ e $X=H$) com 94%. Salienta-se que o catalisador de Ni é de baixo custo e a interação resistente entre Ni e NPSM fez com que o mesmo pudesse ser reaproveitado por oito vezes sem perda significativa na atividade catalítica e seletividade.

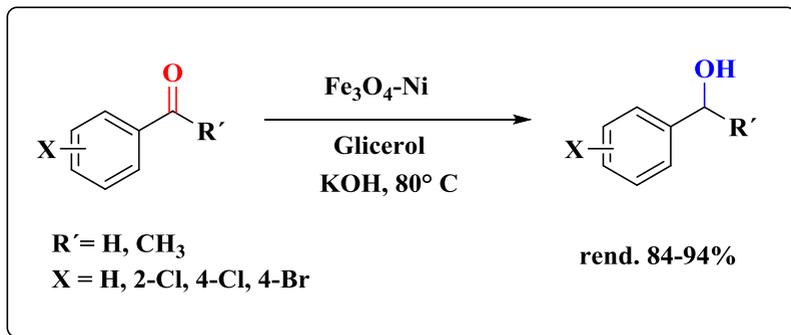


Figura 18. Redução de compostos carbonílicos com $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ni}$ e glicerol ^[68].

A redução de grupos azida também abrange um papel importante, atuando como intermediários de diversos compostos obtidos sinteticamente. O estudo realizado por Pagoti e col. ^[69] mostrou ser possível aplicar um método verde, onde as azidas aromáticas puderam ser convenientemente reduzidas na presença das NPs de Fe_3O_4 e hidrato de hidrazida, em meio aquoso a 120°C , conforme apresentado na Figura 17. As NPs de Fe_3O_4 foram facilmente separadas com um ímã externo, e recicladas por dez vezes sem perda significativa nos rendimentos do produto formado.

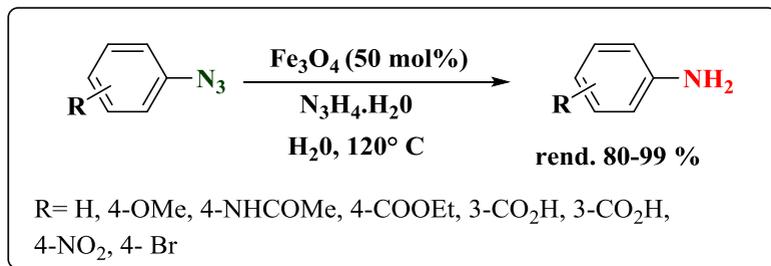


Figura 19. Redução de azidas aromáticas substituídas ^[69].

Zhang e col. ^[70] prepararam um catalisador de Fe_3O_4 estabilizado com 1,6-hexanodiamina “*via one-pot*”, impregnada com NPs de Pd ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-NH}_2\text{-Pd}$). O catalisador apresentou alta eficiência na redução de compostos insaturados alcançando um valor de TOF (do inglês “*turnover frequency*”) de $83,33 \text{ h}^{-1}$ sob atmosfera de H_2 , em etanol, em temperatura ambiente. O catalisador também foi testado com êxito em outras reações, como na redução de nitro aromáticos e na reação de Heck, obtendo-se os produtos com rendimentos $> 92\%$ em todas as reações investigadas. Além disso, o catalisador pode ser reciclado por oito vezes sem perda significativa da sua atividade (Figura 18).

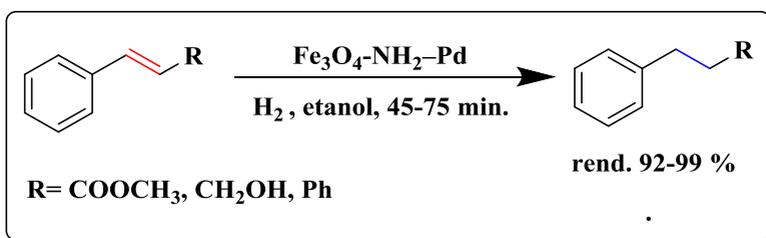


Figura 20. Redução da ligação dupla C=C com catalisador $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-NH}_2\text{-Pd}$ ^[70].

Zhou e col. ^[71] realizaram a síntese *via one-pot* de NPs de Fe_3O_4 por coprecipitação, onde o estabilizante utilizado foi a quitosana (QS). Em seguida, o Pd na forma de PdCl_2 foi impregnado na NPs (Figura 19).

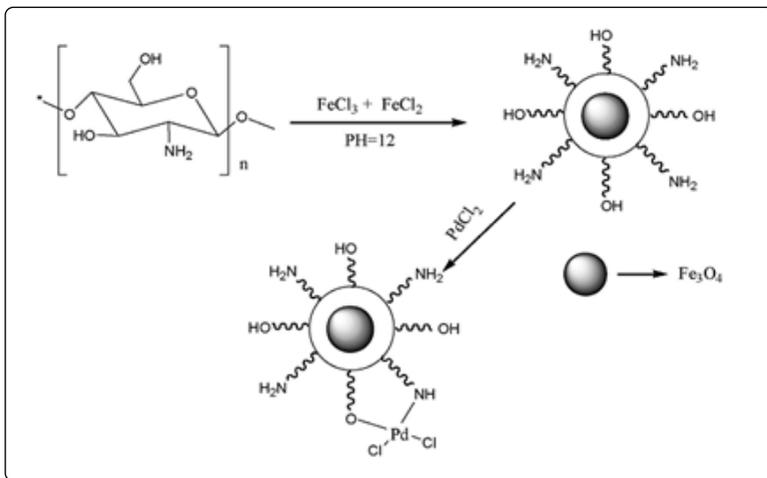


Figura 21. Preparação do catalisador Fe₃O₄-QS-Pd ^[71].

O catalisador Fe₃O₄-QS-Pd⁽⁰⁾ foi preparado a partir da mistura de (1,00 g) contendo CS-Fe₃O₄ e Pd^(II) numa solução de NaBH₄ na proporção de 1:5 (de catalisador:NaBH₄) em etanol (30 mL) e mantido sob refluxo durante 2 hs. Com o uso deste catalisador, as reações de redução foram rápidas para os vários compostos insaturados estudados além dos nitroaromáticos, sob atmosfera de H₂, em etanol e temperatura ambiente. O catalisador pode ser recuperado a partir da mistura de reação de uma maneira fácil e reciclado por cinco vezes, sem perda significativa de atividade (Figura 20).

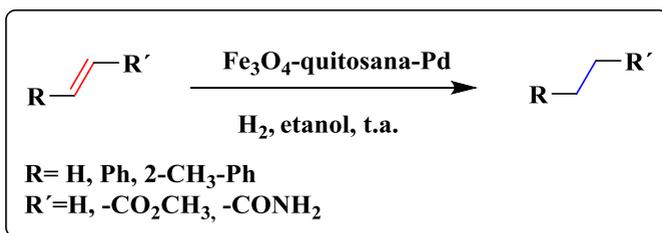


Figura 22. Usos do catalisador Fe₃O₄-quitosana-Pd em reações de redução de ligações duplas C=C ^[71].

Outra alternativa para aplicação para os nanocatalisadores com suporte magnético é na redução de corantes como o azul de metileno (Figura 21). Recentemente, Yao e col. ^[72] viabilizaram a redução do azul de metileno utilizando NPs de Au como catalisador na presença do suporte Fe_3O_4 . As NPs de Au foram impregnadas em suporte magnético de Fe_3O_4 estabilizado com um polipirrol ($\text{Au@PPy-Fe}_3\text{O}_4$) como catalisador em meio aquoso na presença de NaBH_4 como agente redutor. A reação foi acompanhada por UV-vis através da alteração da intensidade de absorbância no comprimento de onda de absorbância máxima do corante azul de metileno. O catalisador pode ser reciclado e reutilizado por até cinco vezes apresentando boa eficiência. Sendo assim, a alta flexibilidade e praticidade deste método de redução, aliado à forma heterogênea destes nanocatalisadores, que são recicláveis e altamente estáveis, potencializam a sua viabilidade de aplicação no tratamento de águas residuais na indústria.

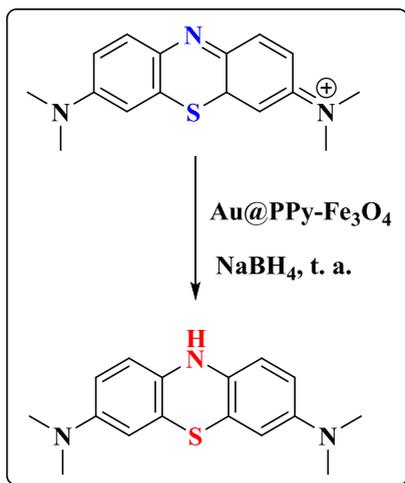
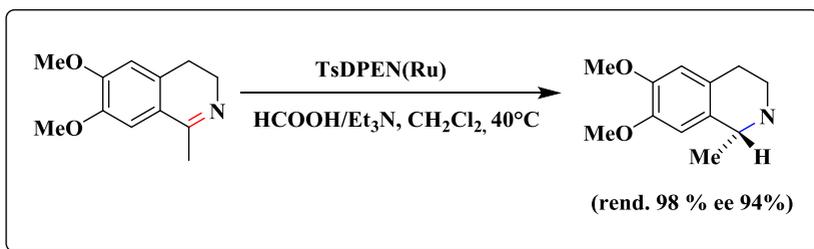


Figura 23. Redução do azul de metileno com $\text{Au@PPy-Fe}_3\text{O}_4$.

Li e col. ^[73] realizaram um estudo de hidrogenação assimétrica, sintetizando um catalisador de rutênio, que foi imobilizado em um nano material magnético de Fe_2O_3 , suportado no complexo (TsDPEN (*p*-tolueno sulfonil)1,2-difenil etileno diamina). O TsDPEN foi eficientemente utilizado na estabilização das NPs de Ru, evitando assim a agregação das nanopartículas. O RuTsDPEN foi enxertado no suporte de Fe_2O_3 via ligações entre os grupos silanos. De acordo com a Figura 22, utilizando

(RuTsDPEN-Fe₂O₃) foi possível realizar a hidrogenação assimétrica de iminas em um sistema contendo HCOOH-Et₃N. Com o uso deste catalisador heterogêneo foi possível alcançar valores de rendimento de 98% e um ee_p= 94 %. O escopo deste protocolo também pode ser estendido para a hidrogenação por transferência assimétrica (ATH) de cetonas aromáticas, onde o sistema HCOOH-Et₃N atuou como azeótropo e doador de hidrogênio, em CH₂Cl₂ como solvente a 40 °C. Além disso, o RuTsDPEN-Fe₂O₃ pode ser reutilizado consecutivamente pelo menos por nove vezes, obtendo-se valores de ee_p que variaram de 90-94%. Entretanto, neste estudo o tempo de reação variou entre, 1,5 a 7 hs, alcançando atividades comparáveis às iniciais com 99% de conversão ao produto desejado. Com a análise de ICP foi possível comprovar que houve a lixiviação de 11% de rutênio após as nove corridas reacionais (Figura 22).



epóxidos, em temperatura ambiente sob 1atm de H_2 . Além disso, também foi possível realizar 25 ciclos reacionais com o mesmo catalisador sem perda significativa de atividade (Figura 23) ^[74].

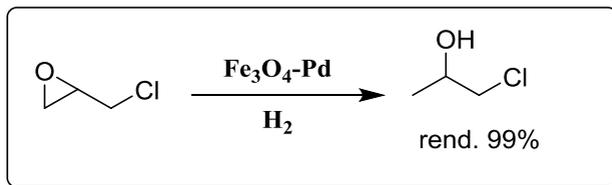


Figura 25. Abertura de epóxido com nanogel magnético de Pd ^[74].

Em 2012, Xu e col. ^[75] publicaram a redução de epóxidos com um organocatalisador funcionalizado magneticamente (Figura 24). O catalisador era baseado em um hidreto orgânico, 1-benzil-1,4-dihidronicotinamida (BNAH). O hidreto foi suportado em magnetita revestida de sílica ($Fe_3O_4@SiO_2$) e mostrou uma atividade eficiente na redução catalítica de α , β -epoxicetonas. Este foi o primeiro exemplo de um composto hidreto orgânico (BNAH) suportado com NPSM ($Fe_3O_4@SiO_2/BNAH$), utilizado na hidrogenação catalítica de α , β -epoxicetonas. Este catalisador torna-se uma alternativa potencial tanto em pesquisas de laboratório, bem como na produção em escala industrial. Depois da reação de redução, o catalisador pode ser separado por simples atração magnética, tornando mais fácil a purificação do produto.

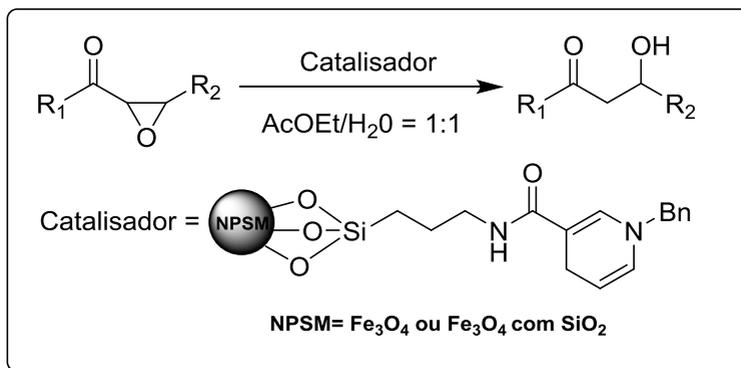
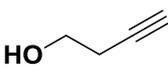


Figura 26. Redução de α,β -epoxicetonas com $Fe_3O_4@SiO_2/BNAH$ ^[75].

Da Silva e Rossi ^[76] prepararam NPs de Pd suportadas em NPSM, recobertas com alcoxi-organosilanos e avaliaram a influência dos grupos funcionais NH₂ e SH, presentes na superfície da NPSM sobre a hidrogenação dos compostos 3-butin-1-ol e ciclohexeno. A eficiência dos catalisadores suportados com NPSM pode ser comparada ao comercial Pd/C, porém quando reciclados, somente o catalisador com NPSM não apresentou desativação para reações sucessivas. Os valores de conversão e seletividade foram determinados por CG. Foi dado destaque para a discriminação catalítica entre os substratos. Segundo Silva e Rossi ^[76] tal como era esperado, a redução de 3 butin-1-ol ocorreu mais rapidamente que a redução de ciclohexeno, com o Pd suportado em NPSM. Entretanto, nenhuma olefina foi hidrogenada quando o composto acetilênico estava presente. Em contrapartida, na redução com o uso de Pd/C, os substratos olefínico e acetilênico foram reativos apresentando conversões sem discriminação entre ambos. Na Tabela 1, estão apresentados os resultados obtidos para o experimento de competitividade catalítica.

Tabela 1. Desempenhos da hidrogenação competitiva de ciclohexeno e 3-butin-1-ol utilizando NPs magnéticas e Pd como catalisador ^[76].

Catalisador ^(a)	Conversão (%)	
		
Pd/Fe ₃ O ₄ -NH ₂	-	43,7
Pd/Fe ₃ O ₄ -en	-	-
Pd/Fe ₃ O ₄ -SH	-	10,5
Pd/C	45,6	14,9

(a) Condições reacionais: ciclohexeno (12,5 mmol), 3-butin-1-ol (12,5 mmol), Pd (0,002 mmol), 6 bar de H₂, 75°C e 1h.

Na presença de catalisadores, grupos nitro são facilmente reduzidos a aminas primárias por vários métodos. Por exemplo, na hidrogenação catalítica, metais tais como platina, paládio ou níquel são frequentemente utilizados como catalisadores. A facilidade com a qual os grupos nitro são reduzidos é particularmente útil na preparação de arilaminas, em que a sequência $\text{ArH} \rightarrow \text{ArNO}_2 \rightarrow \text{ArNH}_2$ é a rota padrão para obtenção destes compostos, que é de grande interesse para os químicos orgânicos. Alguns exemplos clássicos de conversão de nitroarenos em suas respectivas aminas estão descritas na Figura 25 ^[77].

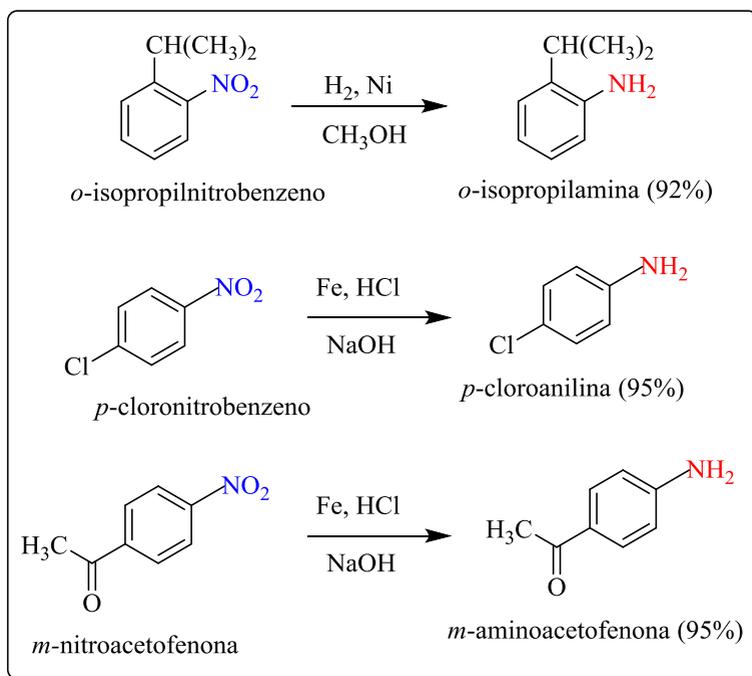


Figura 27. Exemplos clássicos de redução de nitroarenos^[77].

No entanto, de acordo com a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos, os nitrofenóis aparecem como prioridade na lista de poluentes tóxicos. Por isso, novas alternativas para eliminação dos compostos nitroaromáticos como, por exemplo, o *p*-nitrofenol (Nip), têm sido foco de pesquisadores nos últimos anos. Os principais produtos que

apresentam nitroaromáticos em sua composição e contribuem para a contaminação ambiental são inseticidas, herbicidas, fármacos, além de matérias-primas para tintas, plásticos, suprimentos de guerra, entre outros^[6; 78]. A presença destes compostos fenólicos nas águas residuais despertou a atenção dos pesquisadores por novas alternativas para remediação deste poluente perigoso, que possui alta toxicidade.

Assim, novos nanocatalisadores vêm sendo preparados, e a reação de redução do *p*-nitrofenol (Nip) para *p*-aminofenol (Amp) tem sido uma estratégia muito utilizada para demonstrar a atividade catalítica de diversos catalisadores magnéticos. Industrialmente, as reações de redução de nitrocompostos, têm sido muito úteis, principalmente devido ao alto valor agregado das aminas correspondentes, servindo, por exemplo, como um importante intermediário do paracetamol^[79]. Dada a importância de compostos nitroaromáticos, como o 4-Amp, ressalta-se a existência de uma grande demanda de catalisadores ambientalmente corretos para a redução catalítica direta destes compostos^[80]. Também, é importante destacar a importância da presença de um catalisador que diminua a barreira cinética da reação, já que somente a presença do NaBH₄ não é capaz de reduzir os nitrofenóis^[81; 82].

Na Figura 26, está apresentado um esquema propondo mecanismo simplificado das etapas envolvendo a hidrogenação catalítica do nitrobenzeno. O mecanismo de redução catalítica do nitrobenzeno para anilina é muito simples, com auxílio de 3 moles de hidrogênio agindo diretamente sob os oxigênios do grupo nitro, ocorrendo a eliminação de água no meio reacional.

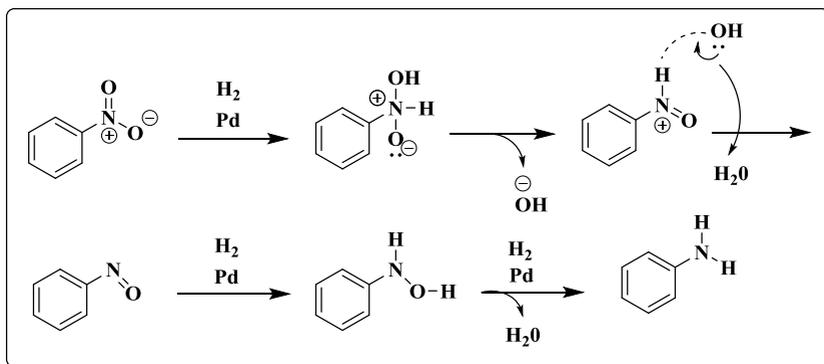


Figura 28. Mecanismo de redução do nitrobenzeno.

Os nanocatalisadores vêm sendo explorados atualmente, constituído na forma de diversas espécies de metais, tais como Ag, Au, Ni, Cu e Pd na forma de nanoestruturada. Reações padrão para a determinação da atividade destes materiais são imprescindíveis. Diversos grupos de pesquisa, ao redor do mundo, vêm explorando novos nanocatalisadores do tipo NPSM, com diferentes metais, e a reação padrão escolhida muitas vezes tem sido a redução de nitroaromáticos. A seguir são descritos alguns exemplos.

NPSM funcionalizada com NPs de Ag

As NPs de Ag têm sido extensivamente aplicadas para redução de nitrocompostos. A utilização de silanos para estabilização de NPSM é uma estratégia que já vem sendo bem difundida, principalmente porque a sílica coloidal é considerada um material termoestável e resistente à coagulação, e também evita a agregação das partículas NPs.

Du e col.^[83] sintetizaram um catalisador magnético de Ag ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{Ag}$). Seu núcleo magnético de Fe_3O_4 foi revestido a base tetra-etoxi-silano, e o crescimento das NPs de Ag ocorreu utilizando o sal AgNO_3 como precursor e *n*-butilamina como redutor, em etanol. Estas NPSM ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{Ag}$) apresentaram um alto desempenho na redução do nitrofenol, obtendo 95% de conversão ao produto em 14 min. O reuso deste foi realizado por 6 vezes, e obteve-se boa reciclagem, sem perda significativa da sua atividade catalítica.

Shin e col.^[84] obtiveram um material semelhante, porém o estabilizante utilizado era um tetra-etil-*o*-silicato. O estudo mostra mais um exemplo que, onde foi possível aplicar o método de deposição de NPs de Ag, sobre a superfície das esferas das NPMS de ± 283 nm ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Ag}$). Além disso, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Ag}$ (Figura 27) foi destacado pelas propriedades de resistência à oxidação e à coagulação. As partículas de NPs foram utilizadas como catalisadores na redução do 4-nitrofenol, 3-nitrofenol e 2-nitrofenol, e a ordem de desempenho catalítico para os nitrocompostos estudados foi 4-Nip>2-Nip>3-Nip.

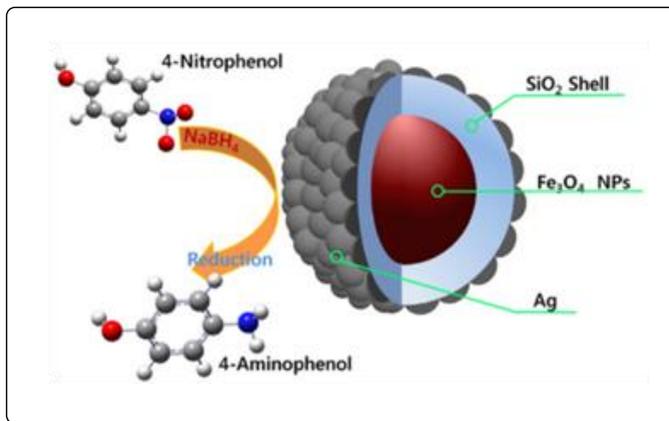


Figura 29. Representação esquemática do catalisador $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{Ag}$ utilizado na redução do 4-nitrofenol ^[84].

Chen e col. ^[85] empregaram a funcionalização do aminoácido *L*-arginina como estabilizante no controle de crescimento das NPMS (de Fe_3O_4). Neste estudo, as NPs de óxido e hidróxido de ferro foram revestidas com NPs de Ag, resultando em um catalisador magnético com diâmetro de $13,8 \pm 3,0$ nm, onde 8,53% de sua massa era correspondente à NPs de Ag. Os sais FeSO_4 (20 mM) e AgNO_3 (20 mM) foram dissolvidos em solução aquosa de *L*-arginina (20 mg/ml), individualmente. Todo preparo foi feito em solução aquosa pH 10, o meio agiu redutor na formação das NPs (óxido de ferro/Ag). A solução de FeSO_4 foi fortemente agitada a 70 °C durante 1 h. Em seguida foram adicionados um volume igual de solução de AgNO_3 e agitou-se a 70 °C por mais 8 hs para a obtenção das NPs (óxido de ferro/Ag). Para a determinação da melhor condição de síntese, a concentração de AgNO_3 na mistura de reação foi variada de 10-80 mM e o tempo de reação entre 1-24 h(s). Ao final, o catalisador mostrou bom desempenho na sua atividade catalítica da redução do 4-nitrofenol para 4-aminofenol, com NaBH_4 em meio aquoso. Além disso, a reação de redução seguiu cinética de *pseudo*-primeira ordem. As correspondentes constantes de velocidade aumentaram de acordo com a temperatura e concentração de catalisador. Porém, houve diminuição da velocidade com o aumento da concentração inicial do Nip, resultando em uma energia de ativação de 28,2 kJ/mol e um mecanismo de difusão controlada. Também pode-se observar que o catalisador mostrou boa estabilidade, sendo que não houve perda de atividade significativa após o reuso por 5 ciclos reacionais.

No trabalho publicado por Ai e col. ^[10], o biopolímero alginato foi utilizado como estabilizante de NPs magnéticas. A formação das NPs foi originada a partir de uma mistura de alginato de sódio e NPs de Fe_3O_4 em solução aquosa, sob agitação vigorosa, juntamente com uma solução de $\text{Ba}(\text{Ac})_2$, onde após 1 h resultou em um gel marrom escuro. As NPs de Ag foram preparadas na forma de esferas magnéticas ($\text{Ag}@\text{AMH}$), por método fotoquímico sob irradiação através de uma lâmpada 500 XW, durante 5 min. O resultado foi a obtenção de um biohidrogel inédito ($\text{Ag}@\text{AMH}$) que apresentou um bom desempenho como catalisador. Este catalisador exibiu excelente atividade na redução catalítica de 4-nitrofenol para o 4-aminofenol com NaBH_4 em solução aquosa, podendo ser reciclado por 3 ciclos sucessivos com eficiência superior a 99% de conversão ao produto.

Jiang e col. ^[86] utilizaram uma estratégia de síntese via *one-pot* com poliacrilamida (PAM) como estabilizante e citrato de sódio como surfactante. Os sais precursores das NPSM foram $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ e $\text{Ag}(\text{NO}_3)_3$, e a reação de síntese ocorreu em meio aquoso, por método hidrotérmico. No que diz respeito à síntese das NPSM, a mudança do tamanho do núcleo entre 50 e 100 nm sofreu influência direta do tempo de reação e das concentrações dos reagentes, em relação ao produto final (Figura 28). As nanoesferas sintetizadas apresentaram alto desempenho na redução catalítica do 4-nitrofenol (4-Nip). Além disso, apresentou possibilidade de reuso devido à sua propriedade magnética e alto potencial de aplicação em outras reações catalíticas e na área biomédica.

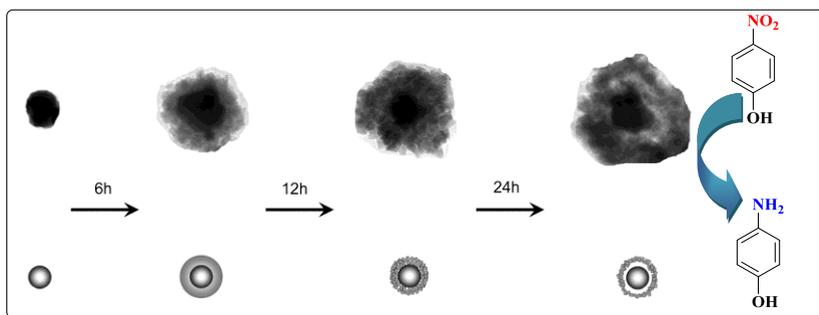


Figura 30. NPs de $\text{Ag}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PAM}$ em diferentes tempos para redução do Nip ^[86].

NPSM funcionalizada com NPs de Au

De modo análogo às NPSM funcionalizadas com NPs de Ag, é também possível produzir NPSM funcionalizadas com NPs de Au. Wu e

col. ^[87] efetuaram a síntese *in situ* das NPSM com Fe_3O_4 , oleilamina e AuCl_4 em temperatura ambiente. O catalisador sintetizado apresentou boa atividade catalítica para a redução de 4-Nip, na presença de NaBH_4 em água. Chen e col. ^[88] também relataram a produção de NPSM funcionalizada com NPs de Au. Desta vez o revestimento das NPSM envolveu grupos silano ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Au}$) e aplicação na redução do Nip também mostrou alto desempenho catalítico, na presença de NaBH_4 em água. Ao final da reação de redução, o catalisador pode ser separado, e reutilizado por até nove ciclos consecutivos.

Do mesmo modo, outros grupos de pesquisa como Zhang e col. ^[89], e Zhu e col. ^[90], também relataram a síntese de NPSM revestidas com grupos silano. O grupo de Yang preparou microesferas de tripla camada de ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{sílica}/\text{polietilenoglicol dimetacrilato-co-4-vinil-piridina}$), utilizadas como estabilizadores para NPs de Au. O grupo de Zhu preparou microesferas magnéticas multifuncionais, compostas por crescimento *in situ* de nanopartículas de Au, sobre filmes de polieletrólitos em multicamadas. As microesferas magnéticas preparadas pelos dois grupos mostraram um bom desempenho na redução catalítica de 4-Nip em meio aquoso.

Várias outras rotas sintéticas de NPSM e impregnação com NPs de Au também podem ser utilizadas. Recentemente Hu e col. ^[91] propuseram uma rota para o crescimento *in situ* de NPs de Au. Neste estudo, as NPSM foram estabilizadas com óxido de grafeno partindo do sal precursor $\text{Fe}_3(\text{acac})_3$, formando o nanocompósito $\text{GO-Fe}_3\text{O}_4\text{-Au}$. Após a funcionalização com grupos amino e devido à superfície carregada positivamente, os nanocompósitos $\text{GO-Fe}_3\text{O}_4$ puderam adsorver sementes de NPs de Au carregadas negativamente. Foi acrescentado mais uma etapa com a adição de HAuCl_4 como solução precursora de ouro e glicose como redutor, levando a um crescimento *in situ* de cristais de NPs de Au na formas de concha ou esferas conectadas à superfície das $\text{GO-Fe}_3\text{O}_4$, originando um catalisador altamente eficiente.

Estes nanocompósitos preparados foram caracterizados e a atividade catalítica foi avaliada na redução de 4-nitrofenol como uma reação modelo. As NPs de $\text{GO-Fe}_3\text{O}_4$ apresentaram um alto desempenho catalítico com conversão de 100% ao produto em uma velocidade de 100 s. Além disso, o novo catalisador pode ser armazenado por mais de um mês e facilmente recuperado e reutilizado pelo menos por dez vezes. Comparando com os nanocompósitos, sem crescimento de cristal *in situ*, a fixação do suporte com formação das conchas ou esferas, não só aparentemente

melhoram a atividade catalítica e reciclagem, mas também aumentam a sua estabilidade.

Em outro estudo bem recente, Yan e Sun ^[92] realizaram a síntese de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{citrato}/\text{Au}$ com formação *in situ* de NPs, diretamente sobre a superfície das NPSM de Fe_3O_4 contendo grupos carboxilato. Os reagentes de partida da síntese foram FeCl_3 , citrato de trisódio, acetato de sódio e etileno glicol. O método de síntese escolhido foi o solvotérmico, pois esta via de síntese evita a utilização de reagentes tóxicos e reduz a necessidade de modificações sobre a superfície de Fe_3O_4 . O nanocatalisador de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{citrato}/\text{Au}$ foi bem caracterizado e apresentou alto desempenho para a redução catalítica de 4-nitrofenol (0,05 mg de catalisador com conversão de 95% em 8 min) (Figura 29).

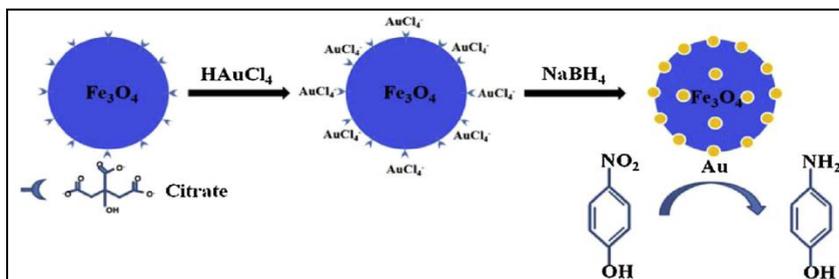


Figura 31. Síntese do catalisador $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{citrato}/\text{Au}$ para redução do 4-nitrofenol. ^[92]

Métodos envolvendo a síntese e estabilização com quitosana ^[93], calixarenos ^[94], celulose carboxilada ^[95], dentre outros estabilizantes são muito empregados na redução catalítica do 4-nitrofenol, apresentando desempenho distinto de acordo com o tamanho da nanopartícula sintetizada.

NPSM funcionalizada com NPs de Ni

Zamani e Kianpour ^[96] prepararam um nanocatalisador de Ni utilizando β -alanina-acrilamida ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\beta$ -alanina-acrilamida/Ni). O nanocompósito magnético obtido exibiu excelente atividade catalítica, sendo uma nova alternativa para a redução de compostos nitroaromáticos, juntamente com um elevado nível de capacidade de reutilização. Este nanocompósito magnético foi testado na redução de compostos nitroaromáticos diferentes, na presença de NaBH_4 .

NPSM funcionalizada com NPs de Cu

Recentemente, Feng e col. descobriram que, NPSM contendo Cu, apresentavam um alto desempenho catalítico na redução do 4-nitrofenol. A utilização inédita de Cu em NPSM conferiu várias vantagens, tais como estabilidade, monodispersidade, baixo custo, simplicidade e rápida separação em relação a outros catalisadores para redução do 4-nitrofenol. A NPSM de CuFe_2O_4 mostrou-se altamente eficiente, na redução catalítica de 4-nitrofenol para 4-aminofenol, com conversão de 95% dentro de 40 segundos na presença de NaBH_4 . Utilizando excesso de NaBH_4 no meio reacional, a cinética pode ser descrita com uma equação de cinética de *pseudo-primeira* ordem para a redução de 4-nitrofenol^[97].

O grupo de Zhang^[98] também preparou um catalisador a base de ferrita de Cu-grafeno. O híbrido de NPSM ($\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-G}$) foi produzido *via* método hidrotérmico e utilizado eficazmente como catalisador quimioseletivo para redução de grupos nitro de vários nitroarenos (Figura 30).

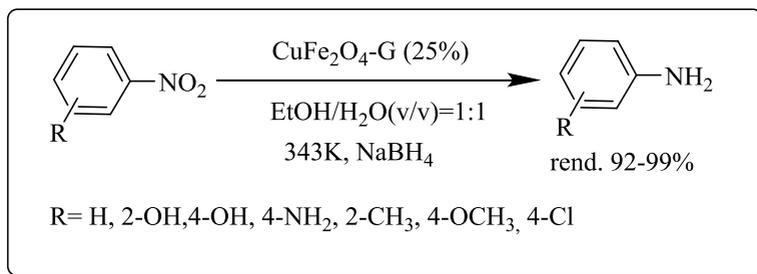


Figura 32. Redução de nitroarenos substituídos com $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-G}$ ^[98].

NPSM funcionalizada com NPs de Pd

Ying e col. revestiram as NPs de magnemita (Fe_2O_3) com sílica e o catalisador magnético de Pd modificado com grupos amino e tióis ($\text{Pd}^{(0)}/\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$) foi utilizado com sucesso na redução do nitrobenzeno. Os novos catalisadores $\text{Pd}/\text{HS-SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$) e $\text{Pd}/\text{H}_2\text{NSiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ apresentaram atividade superior ao catalisador comercial Pd/C. Após

quatorze ciclos reacionais de redução do nitrobenzeno, as NPs de Pd/HS-SiO₂/Fe₂O₃ sofreram aglomeração, enquanto que nos ciclos de redução com o sistema Pd/H₂N-SiO₂/Fe₂O₃ permaneceram altamente dispersas, e seu tamanho médio manteve-se em 4,8 nm. Este desempenho sugeriu que durante a redução do nitrobenzeno *N*-(2-aminoetil)-3-amino-propil-trimetoxi-silano (AAPS) apresentou maior estabilidade que o ligante (3-mercaptopropil)-trimetoxi-silano (MPS), proporcionando melhor dispersão de NPs de Pd durante a hidrogenação de nitrobenzeno [99].

Demirelli e col. [100] reportaram um procedimento de síntese de catalisador à base de hexaferritas MFe₁₂O₁₉ (M=Ba, Sr) estabilizadas com 3 amino-propil-trietoxi-silano (APTES), MFe₁₂O₁₉-Pd⁽⁰⁾. As NPS (SrFe₁₂O₁₉ e BaFe₁₂O₁₉) apresentaram um tamanho médio de cristalito de 26 ± 3 nm e 29 ± 2 nm, respectivamente. Embora os valores de magnetização de saturação (M_s) foram inferiores, comparados com a literatura, o caráter magnético do catalisador possibilitou a recuperação e reutilização por pelo menos nove ciclos reacionais consecutivos, sem qualquer diminuição da atividade catalítica.

O grupo de Demirelli [11] reportou outra forma de funcionalizar magneticamente as NPs de Pd⁽⁰⁾, através da mistura de sais de Fe³⁺ e Ni²⁺ para a preparação do suporte de NiFe₂O₄-APTES por método de co-precipitação. De modo análogo, Demirelli [12] também novas NPSM com outro suporte magnético para Pd⁽⁰⁾ utilizando sais de Fe³⁺ e Co²⁺. Embora houvesse várias etapas na síntese das NPs, ambos os catalisadores apresentaram alto desempenho para a redução da 4-nitroanilina e 1,3-dinitrobenzeno [11; 12; 100].

Niu e col. [101] relataram a síntese e caracterização de um catalisador magnético de Pd^(III) e Pd⁽⁰⁾ suportadas em NPs de Fe₃O₄ (Fe₃O₄@SiO₂-SH), que foram estabilizadas com tetraetilortosilicato (TEOS), modificados com mercaptopropiltrimetoxisilano, conforme apresentado na Figura 31. O catalisador com Pd⁽⁰⁾ teve boa atividade na redução de uma série de compostos nitroaromáticos e insaturados, enquanto os de Pd^(III) foram eficientes somente para reações de acoplamento C-C.

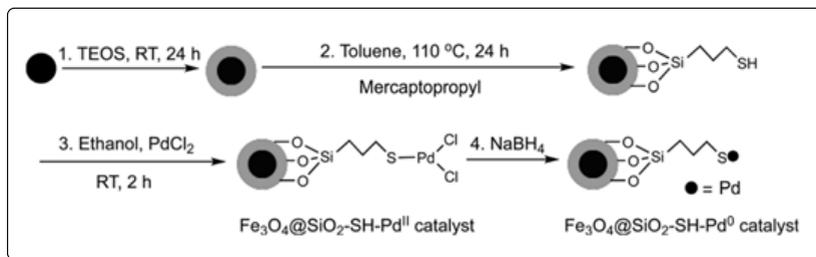


Figura 33. Catalisador magnético estabilizado com mercaptopropil ^[101].

2.6 Atividade Catalítica de Nanocatalisadores

Nos processos industriais são utilizados catalisadores heterogêneos e homogêneos. Catalisadores do tipo heterogêneo podem ter sua estrutura constituída principalmente de duas formas; a primeira constituída somente pelo metal ativo; e uma segunda cuja estrutura apresenta duas fases, sendo uma o suporte e outra o metal ativo.

As principais variáveis que compõem um catalisador são: tamanho do grão, tamanho dos poros, área superficial ou específica, localização da fase ativa, interação da fase ativa com o suporte, tamanho das partículas, propriedades mecânicas e estabilidade a térmica ^[102].

De maneira geral, o suporte não é uma fase ativa, mas serve para aumentar e dispersar a fase ativa. Atualmente são desenvolvidos catalisadores nanoestruturados, com NPs sobre suportes com tamanho médio de partículas na ordem 2-20 nm, que apresentam alta dispersidade sobre um suporte, podendo conferir alta atividade, seletividade e propriedades específicas ^[102]. De modo geral, as nanoestruturas metálicas podem apresentar atividade catalítica em soluções aquosas e/ou em fase orgânica, respectivamente.

Portanto, a avaliação da atividade de nanocatalisadores heterogêneos pode ser realizada principalmente por dois tipos distintos de tratamento. No primeiro é aplicado um modelo *quasi*-homogêneo ^[103; 104]. Neste caso, o tratamento cinético aplicado é feito através da relação entre os parâmetros, constante de velocidade aparente da reação (k_{app}) normalizada pela área superficial da nanopartícula (por unidade de volume) (S). Como exemplo deste modelo cinético pode ser destacado a reação de redução com NaBH₄ do *p*-nitrofenol (Nip) para o *p*-aminofenol (Amp) com

um catalisador de área superficial S , conforme mostrado na Equação 4 [18; 19; 38; 105; 106; 107; 108; 109; 110]

$$\frac{-d[Nip]}{dt} = k_{app}[Nip] = k_1 S[Nip][NaBH_4] \quad \text{Eq. 4}$$

A utilização do tratamento cinético *quasi*-homogêneo das reações com catálise por NPs tem sido muito discutido na literatura [18; 19; 38; 88; 89].

Entretanto existe um segundo modelo denominado *semi*-heterogêneo. Neste caso, um modelo teórico de isoterms de adsorção é aplicado para modelar a reação sobre a superfície do catalisador. Os modelos de *Eley-Rideal* e *Langmuir-Hinshelwood* são os dois principais modelos teóricos usados para descrever a catálise heterogênea.

No mecanismo de *Eley-Rideal* que está ilustrado na Figura 32b, apenas um dos reagentes, por exemplo, o reagente A absorve sobre a superfície do catalisador e o reagente B fica no meio reacional. As espécies adsorvidas e as não ligadas reagem quando ambos se encontram, e o produto C é formado. Esta é a etapa determinante da velocidade da reação. Em seguida, o produto C é desorvido da superfície do catalisador.

De acordo com a ilustração da Figura 32a, no mecanismo de *Langmuir-Hinshelwood* ocorre a adsorção de ambos os reagentes, A e B. Neste caso, a etapa determinante da velocidade de reação ocorre na interação de ambos os reagentes A e B na superfície do catalisador. Ambos os reagentes adsorvem nos sítios ativos na superfície do catalisador e em seguida ocorre a desorção do produto C por difusão [111].

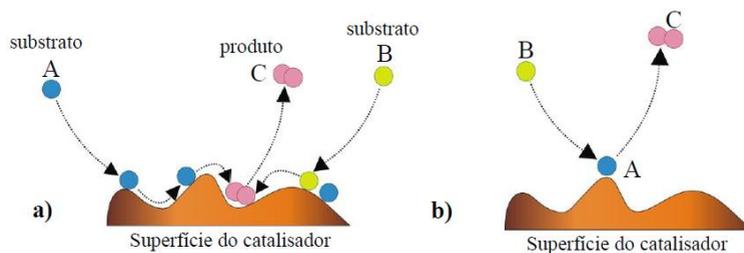


Figura 34. Principais representações das etapas de catálise heterogênea: a) Langmuir-Hinshelwood [111]; b) Eley-Rideal [111].

Nos últimos anos, estes tratamentos cinéticos têm sido muito explorados por nosso grupo de pesquisa. Um bom exemplo disso é o estudo publicado por Elias e col. ^[112] que realizaram um estudo mecanístico da redução de *p*-nitrofenol avaliando a atividade catalítica de NPs de Ag estabilizadas por PVP preparadas por método de otimização com análise multivariada. Neste caso, a avaliação do mecanismo de interação do *p*-nitrofenol e NaBH₄ com a superfície do catalisador foi estendida avaliando-se a redução do nitroaromáticos com diferentes substituíntes e verificando-se suas diferenças de interação com a superfície do catalisador. Para isto, foi aplicado com sucesso o modelo cinético *semi*-heterogêneo de *Langmuir-Hinshelwood*. Os principais resultados apresentados mostraram que os nitroaromáticos tiveram maior capacidade de absorção com o catalisador do que os íons de borohidreto, sendo que os nitroaromáticos que apresentam grupos substituintes retiradores de elétrons foram os mais favorecidos cataliticamente.

2.7 Caracterização de Nanocatalisadores Magnéticos

A seguir serão descritos alguns princípios básicos das técnicas mais importantes utilizadas para caracterização de catalisadores.

2.7.1 Análises espectroscópicas na região do infravermelho (IV)

Amostra sólida finamente dividida e dispersa em um haleto alcalino (KBr é o mais utilizado). A mistura contendo pequena proporção de amostras (por exemplo, 1 mg: 300 mg de KBr), formando uma pastilha clara e transparente. Materiais que podem formar filmes, como polímeros e resinas, são analisados diretamente, sendo que o filme deve ser o mais fino possível. Na caracterização de superfícies, a amostra é preparada sob a forma de pastilha autossuportada em que uma pequena quantidade do sólido (~20 mg) é prensada de forma a obter uma espessura de décimos de mm ^[54].

2.7.2 Análises termogravimétrica (TGA)

O método termogravimétrico permite realizar a determinação da perda ou ganho de massa durante o aquecimento com programação de temperatura. Geralmente é adicionada uma massa de cerca de 10 mg em

um cadinho, passando um fluxo de gás inerte ou gás reagente e acompanhando a perda de massa com uma microbalança sensível em μg . Neste caso, é possível determinar as variações térmicas durante o aumento de temperatura, indicando mudanças de fases que ocorrem em diferentes temperaturas.

Na decomposição da amostra, é feita a determinação da perda de massa das amostras referentes à remoção de água, à decomposição dos precursores ou transformação de fases durante o aquecimento sob atmosfera oxidante (O_2), uma taxa de cerca de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ até $1000\text{ }^\circ\text{C}$ [54].

2.7.3 Análise de espalhamento de luz dinâmico (DLS)

O espalhamento de luz é uma interação da radiação com partículas suspensas em um meio através do qual a radiação é transmitida. Ao incidir na partícula, parte da radiação é espalhada e a intensidade do espalhamento depende, basicamente, do tamanho e morfologia da partícula.

Através de medidas de espalhamento de luz dinâmico (DLS) com luz polarizada e despolarizada medem-se flutuações no tempo da intensidade de luz espalhada, causadas pelos movimentos das partículas em solução. A partir da medição destas flutuações é possível determinar o coeficiente de difusão das partículas em solução e determinar o raio dinâmico das partículas.

2.7.4 Análises de Espalhamento de Raios-X a Baixos Ângulos (SAXS)

O espalhamento de Raios-X a Baixos Ângulos (SAXS) possibilita estudos de transformações estruturais em macromoléculas, análise de materiais microporosos, compósitos nanocristalinos, polímeros e blendas, membranas biológicas proteínas em solução com uma elevada definição do tempo. A partir da técnica de SAXS com cisalhamento é possível a visualização de alguns parâmetros, não obtidos pelos espalhamentos de luz estático e dinâmico. Em alguns sistemas poliméricos, a mudança de fase, a natureza polietrolítica e o grau de ordenamento são bem definidos.

2.7.5 Análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET)

O poder de resolução do microscópio é definido pelo comprimento de onda do elétron, juntamente com outros fatores (sistema de lentes, diâmetro e penetração do feixe e interação do feixe com a amostra). A microscopia eletrônica se utiliza de feixe de elétrons. Portanto, considerando as propriedades ondulatórias do elétron, um fino feixe dessas partículas interagindo com uma amostra em condições apropriadas define um alto poder resolvente.

No MEV, o caminho ótico entre a amostra e a imagem não existe e o que se observa é o resultado das interações entre os elétrons do feixe primário e a superfície da amostra. O feixe de elétrons é gerado em um catodo, normalmente um filamento de tungstênio (W) ou hexaboreto de lantânio, que é aquecido por uma corrente elétrica. Pelo efeito termiônico, é gerado um feixe de elétrons que é acelerado por um sistema de eletrodos, chamado de canhão de elétrons. Esse feixe primário é então colimado por lentes condensadoras que desmagnificam e reduzem muito seu diâmetro (esta redução é realizada usando duas ou mais lentes magnéticas em série e antes que ele seja focalizado na amostra pela lente objetiva). Ao incidir a amostra, o feixe primário interage com os átomos do material e provoca espalhamento e emissão de vários tipos de radiação, que incluem elétrons secundários, elétrons retroespalhados e raios X característicos.

A amostra para MEV pode ser analisada sem qualquer tratamento prévio, entretanto, é importante que a amostra esteja seca, e que seja condutora. Para catalisadores na forma de pó, o material pode ser depositado sobre uma fita de carbono dupla-face colocada a um *stub* de alumínio, de latão ou até mesmo de poliestireno.

No MET, a tensão de aceleração aplicada vai determinar a velocidade dos elétrons no feixe que será colimado pelas lentes condensadoras, da mesma forma que ocorre no MEV. A distinção básica entre MEV e MET está muito relacionada ao feixe de elétrons, ou seja, pela intensidade do feixe e a forma como ele é controlado através da coluna óptico-eletrônica que definem boa parte do que se pode obter numa análise de varredura ou transmissão. Existem algumas diferenças entre ambos os equipamentos que devem ser consideradas. Uma delas é que no MET, a coluna óptico-eletrônica é um pouco mais longa que no MEV, pois há um número maior de lentes. A imagem é formada a partir da interação dos elétrons transmitidos através da amostra, que é então ampliada e focada em

dispositivo de imagem, por exemplo, um filme fotográfico ou um sensor de câmera CCD (*charge-couple device*). Na catálise, as análises de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) são particularmente importantes para observações na estrutura de materiais e permitem o monitoramento de processos químicos em nível atômico.

A preparação de amostras de catalisadores, na maioria das vezes, é relativamente simples. Para catalisadores em pós, o material é disperso em um solvente, água, álcool etílico ou álcool isopropílico e a suspensão formada de ser sonicada por alguns minutos. Uma ou mais gotas dessa suspensão são depositadas em um suporte, denominado grade (após evaporação do solvente, estão prontas as amostras para análise).

2.7.6 Análises Difração de Raios-X de Pó (DRXP)

A difração de raios-X de pó (DRXP) é reconhecida como a técnica mais importante na identificação de compostos que apresentam estrutura cristalina. Pela técnica de DRXP é possível caracterizar importantes parâmetros como cristalinidade, ou seja, o arranjo dos átomos nos compostos sólidos, bem como ângulos de ligação. Um feixe de raios-X com comprimento de onda conhecido é incidido no cristal e, variando-se o ângulo de incidência são adquiridos os difratogramas com linhas localizadas em ângulos determinados que irão caracterizar a estrutura cristalina e os parâmetros cristalográficos da amostra. A análise do tamanho do cristalito “d” é feita nas amostras cristalinas usando a equação de Scherrer (Equação 5);

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad \text{Eq. 5}$$

onde, k é dado pelo coeficiente de forma do ponto da rede recíproca, sendo que para Fe_3O_4 , este valor é aproximadamente 0,9, λ é o comprimento de onda (1,540 Å), β é a largura do pico a meia altura e o θ é o ângulo de Bragg ^[14]. O padrão de difração pode ser usado para quantificar, por exemplo, a proporção de óxido de ferro formado de uma mistura por meio da comparação entre as intensidades de pico experimental e do difratograma de referência (Figura 33).

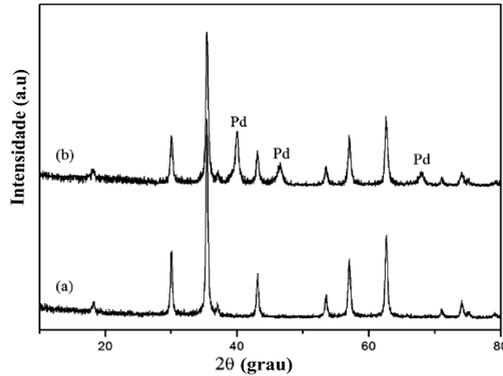


Figura 35. Difratogramas (XRD) padrões de (a) $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-NH}_2$ e (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-NH}_2\text{-Pd}^{(0)}$ [113].

2.7.7 Análises de Magnetização de Vibração de Amostra (VSM)

Medidas de magnetização também podem ser usadas para obtenção de informações sobre os tamanhos das partículas e as distribuições de partículas, com relação à sua susceptibilidade (M/H). O magnetômetro SQUID e o magnetômetro de vibração de amostra (VSM) são aparelhos utilizados na determinação da magnetização líquida de nanopartículas magnéticas. O VSM é a técnica mais comum para medidas da magnetização em temperatura ambiente, e as propriedades magnéticas são medidas em função do campo magnético aplicado. Sendo assim, através da obtenção da magnetização M (magnetização) em função de H (força de campo magnético) é possível determinar os parâmetros: magnetização de saturação M_s , a magnetização residual em $H = 0$ (M_r , magnetização remanescente), e a coercividade (H_c), a área externa necessária para reduzir “a volta” da magnetização a zero. O parâmetro mais comumente utilizado na determinação da magnetização é o parâmetro o M_s dado em emu/g [14] (Figura 34).

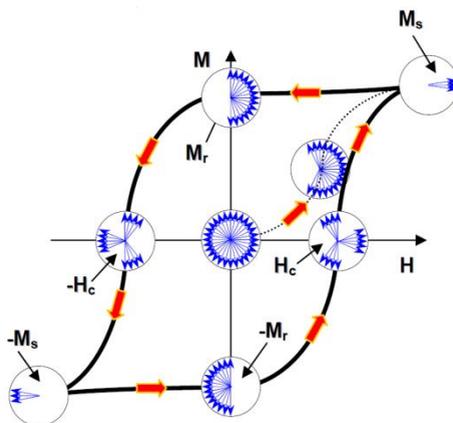


Figura 36. Exemplo de uma curva de magnetização de histerese (laço de histerese) que pode ser obtida por magnetômetro VSM. Parâmetros (M = Magnetização; M_r = Magnetização remanente ou remanecência; M_s = Magnetização de Saturação; H = campo coersivo; H_c = Campo coersivo ou coersividade).

Outras técnicas tais como absorção atômica, calorimetria de varredura diferencial (DSC), espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios (XPS), EXAFS, RAMAN também são exploradas na caracterização de nanopartículas magnéticas [14; 114]. Os métodos de caracterização são extremamente importantes para determinação de diversos parâmetros físico-químicos e catalíticos, pois envolvem a determinação de áreas superficiais, características de ligação química, volume e distribuição de poros de metais sólidos porosos ou não, além de diversos fatores relacionados à estrutura do catalisador, aplicado em catálise heterogênea. Estes métodos são importantes para a determinação da área ativa dos metais suportados, sendo que as propriedades catalíticas, bem como os processos de ativação e desativação do catalisador, são dependentes da condição estrutural.

3 OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho é realizar a avaliação catalítica do nanocatalisador magnético de Pd⁽⁰⁾ suportado em NPs de magnetita (Fe₃O₄) e estabilizado com polissacarídeo natural (dextrana 70 kDa).

Para cumprir estas metas, os objetivos específicos são;

- Obtenção do novo nanocatalisador de Fe₃O₄@dextrana/Pd
- Síntese com a aplicação do método solvotérmico *via one-pot* para a preparação de nanopartículas superparamagnéticas de Fe₃O₄ (NPSM);
- Preparação *via* crescimento *in situ* de NPs de Pd⁽⁰⁾ sob a superfície das Fe₃O₄@dextrana na presença do redutor NaBH₄;
- Caracterização das NPSM de Fe₃O₄@dextrana e Fe₃O₄@dextrana/Pd pelas técnicas de DLS, SAXS, SEM, TEM, HRTEM, VSM e DRXP;
- Avaliação da atividade catalítica com modelo de isotermas de adsorção em reações de redução do *p*-nitrofenol, variando as concentrações de redutor e do substrato no meio reacional;
- Estudo da influência da concentração de catalisador na velocidade da reação de redução do *p*-nitrofenol;
- Comparação dos dados obtidos com outros reportados na literatura;
- Avaliação do potencial de reaproveitamento do nanocatalisador Fe₃O₄@dextrana/Pd.

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Reagentes

Os reagentes que foram utilizados no desenvolvimento deste trabalho são: dextrana 70 kDa (Sigma-Aldrich), acetato de paládio Pd(OAc)₂(Sigma-Aldrich, 98%), borohidreto de sódio (NaBH₄, Alfa Aesar, 98%) (Sigma-Aldrich, 98%), Acetato de Sódio (Vetec, 99%), cloreto de ferro (III) 6.H₂O (Sigma-Aldrich, 99%) e 4-nitrofenol (Riedel, 99%). Os solventes utilizados foram: etileno glicol (Nuclear 99,5%) e etanol (Synth, 99%), sendo empregados sem purificação prévia. A água foi deionizada em sistema Milli-Q (Millipore, resistividade de 18,2 Ωm) e degaseificada em um ultrassom, sob vácuo, a 40 °C por 30 min.

4.2 Procedimentos, Materiais e Equipamentos

Neste estudo, a caracterização das nanopartículas foi realizada conforme descrito a seguir.

As análises espectroscópicas de infravermelho foram realizadas na região de 4000-400 cm⁻¹, utilizado um espectrofotômetro modelo JASCO FT/IR-4100, localizado no Laboratório de Materiais do Ateliê de Conservação e Restauração de Bens Culturais da Fundação Catarinense de Cultura. Para a obtenção dos espectros de infravermelho (FTIR), as amostras foram preparadas a partir de uma mistura de reagentes contendo 2mg de nanopartícula e 100 mg de KBr, que foram trituradas em gral de ágata, deixando-se em dissecador por 24 hs, para serem analisadas no espectrômetro de infravermelho.

As análises termogravimétricas (TGA) foram realizadas em um equipamento TGA-50 (Shimadzu), na central de análises do departamento de Química da UFSC, no intervalo de temperatura entre 25 e 700 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. Nesta análise, as amostras de 5mg foram inseridas em um cadinho de platina sob atmosfera inerte de N₂ (50 mL/1 min.⁻¹).

As análises de absorção atômica foram realizadas em um Espectrômetro de Absorção Atômica na Central de Análises da UFSC, sendo que as amostras foram analisadas em triplicata. A quantidade inicial

utilizada na preparação das amostras partiu de 10 mg. As amostras foram dissolvidas em solução de HNO_3 1% para leitura.

As análises de ICP foram realizadas em aparelho ICP-MS modelo ELAN 6000 (Perkin-Elmer-Sciex, Thornhill, Canadá), localizado na Central de Análises da UFSC, sendo que, as amostras foram analisadas em quintuplicata.

As medidas de magnetização foram realizadas em um magnetômetro de amostra vibrante, modelo Microsense EV9, situado no laboratório multiusuário de caracterização magnética de materiais do Departamento de Física da UFSC. A leitura das amostras foi feita através da interpretação da curva de histerese visando obter valores de magnetização de saturação (M/H) em emu/g.

A técnica de espalhamento de luz dinâmico (DLS, do inglês *Dynamic Light Scattering*) foi empregada para a obtenção do diâmetro médio hidrodinâmico (D_H) das nanopartículas, em um espectrômetro Zeta sizer Nano ZS (Malvern Instruments, UK), mantendo-se a temperatura constante em 25 ± 1 °C. As análises de TEM foram realizadas nos Microscópios eletrônicos de transmissão JEM-1011 100kV e JEM-2100 200kV, ambos localizados no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME-UFSC).

Os experimentos de SAXS foram realizados na linha SAXS1 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), em Campinas, SP. As soluções analisadas foram adicionadas em uma célula sob vácuo, com temperatura controlada, composta de duas janelas de mica separadas em 1 mm, normal ao feixe ^[115].

Os estudos de difração de raios-X (DRXP) na forma de pó foram realizadas em um Difrátômetro de raios-X para monocristais, modelo X'Pert Pro, com auxílio do software X'Pert High Score Plus do departamento de Física da UFSC.

Os estudos cinéticos de redução dos compostos nitroaromáticos foram realizados utilizando o Espectrofotômetro UV-vis Varian modelo Cary 50 Bio, acoplado a um banho termostatizado, mantendo-se a temperatura em 15 ± 1 °C.

Todo o material utilizado (béqueres, balões volumétricos, cubetas etc.) foi lavado previamente com ácido nítrico concentrado (HNO_3) ou água-régia (HNO_3/HCl 1:3), principalmente os frascos de preparação das NPs. As cubetas de quartzo utilizadas nos estudos cinéticos também foram limpas em solução piranha (mistura de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ 4:1) para remoção de qualquer traço nanoparticulado que pudesse influenciar na reação estudada.

4.3 Metodologia

Na Figura 35 encontra-se, de forma simplificada, o fluxograma empregado nos procedimentos de síntese e caracterização das nanopartículas superparamagnéticas (NPSM), dos estudos cinéticos e de reuso do catalisador.

Primeiramente realizou-se a síntese do suporte catalítico (Fe_3O_4 @dextrana) utilizando o método solvotérmico *via one-pot*. Após foi realizada a preparação do novo nanocatalisador Fe_3O_4 @dextrana/Pd por impregnação de NPs de Pd⁽⁰⁾ sintetizadas *in situ* sob a superfície do suporte Fe_3O_4 @dextrana.

Em seguida, as NPs previamente sintetizadas foram caracterizadas pelas técnicas de infravermelho (IV), análise por termogravimetria (TGA), Absorção Atômica, análise de magnetização de vibração de amostra (VSM), espalhamento de luz dinâmico (DLS), difração de raios X de pó (DRXP), microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (FEG), microscopia eletrônica de transmissão (TEM), microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM).

Em outra etapa do trabalho foi realizado a avaliação da atividade catalítica através do estudo cinético da reação de redução do 4-nitrofenol (Nip) em diferentes condições. Também foi avaliado o efeito da adição do EDTA na cinética da redução do Nip.

Foi feita uma avaliação da atividade do Fe_3O_4 @dextrana/Pd através da determinação dos parâmetros cinéticos a fim de verificar a eficiência do sistema catalítico. Além disso, realizou-se uma avaliação do potencial de reuso do catalisador através da reciclagem das NPs de Pd suportadas em Fe_3O_4 @dextrana.

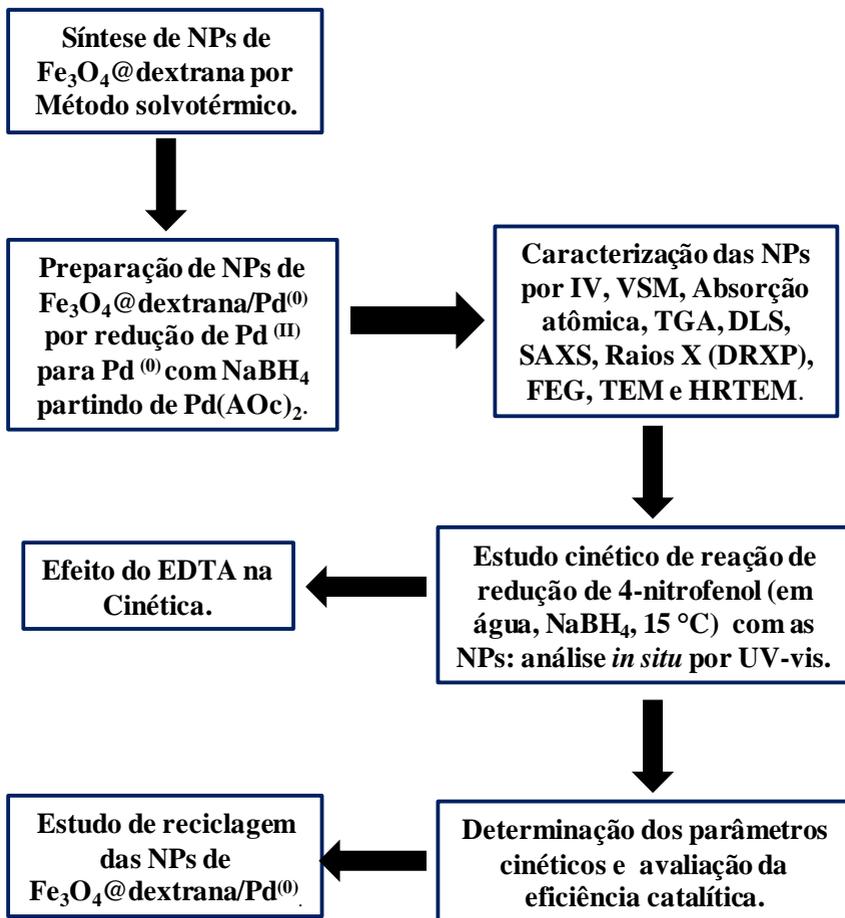


Figura 37. Fluxograma geral das metodologias empregadas.

4.3.1 Síntese de Nanopartículas Magnéticas Fe₃O₄@Dextrana por Método Solvotérmico

Em um frasco de 100 mL foi solubilizado 30 mmol em relação ao monômero do polímero natural dextrana 70 kDa (4,86 g) em 70 mL de etileno glicol a 60 °C e mantido sob atmosfera inerte de N₂ por 10 minutos. Este procedimento foi adaptado de Zhuo e Diao ^[116], e de Wang e col. ^[117]. Em seguida foi adicionado 30 mmol de NaAc anidro (2,46 g) previamente solubilizado em 10 mL de etileno glicol. Por fim, foram adicionados 10 mmol de FeCl₃.6H₂O (2,70 g). Após completa solubilização de todos os reagentes, sob atmosfera inerte, o sistema foi submetido a 200 °C, durante 6 horas. Depois de retirada e resfriada, a amostra foi lavada com H₂O por 3 vezes e por mais 3 vezes com etanol. Ao final da purificação, a amostra foi sonicada em ultrassom até ficar completamente suspensa em H₂O. Ao final, as nanopartículas magnéticas de Fe₃O₄@dextrana sintetizadas foram submetidas a um campo magnético com auxílio de imã de neodímio, separadas e secas a 50 °C (Figura 36).

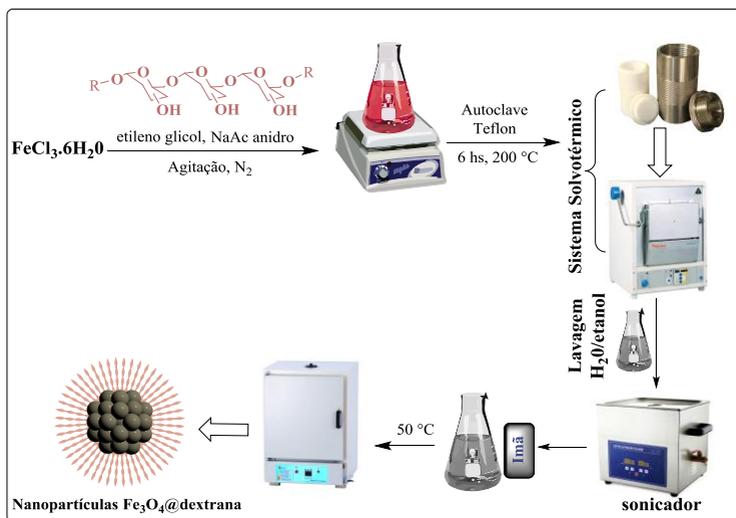


Figura 38. Obtenção de nanopartículas Fe₃O₄@Dextrana por método solvotérmico.

4.3.2 Preparação das NPSM ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{dextrana}/\text{Pd}^{(0)}$)

Esta metodologia foi adaptada dos grupos de Zhu e Diao ^[116], e de Zang e col. ^[70]. Conforme apresentado na Figura 37, em um frasco de 100 mL foram adicionados 20 mL de uma solução etanólica contendo 104,63 mg de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{dextrana}$, que foi adicionada a outros 20 mL de solução etanólica contendo 10,11 mg de $\text{Pd}(\text{OAc})_2$. A mistura foi homogeneizada com auxílio de agitação e sonicada por 1 h. Uma solução de 10 mL contendo 18,92 mg de NaBH_4 gotejada lentamente na mistura sob agitação vigorosa. Ao final da adição de todos reagentes, as concentrações finais foram: 9 mmol L^{-1} de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Dextrana}$, $0,9 \text{ mmol L}^{-1}$ de $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ e 10 mmol L^{-1} de NaBH_4 . Manteve-se a solução final em 35°C sob agitação vigorosa por mais 10 hs. Em seguida a separação das nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{dextrana}/\text{Pd}^{(0)}$ foi realizada com o auxílio de um campo magnético (barra de neodímio), que foi induzido aproximando-o do frasco contendo a solução. Após a separação, as nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{dextrana}/\text{Pd}^{(0)}$ foram lavadas com H_2O e etanol por 3 vezes e secadas na estufa. As partículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{dextrana}/\text{Pd}^{(0)}$ foram submetidas para análise de absorção atômica para determinação do percentual de Pd presente.

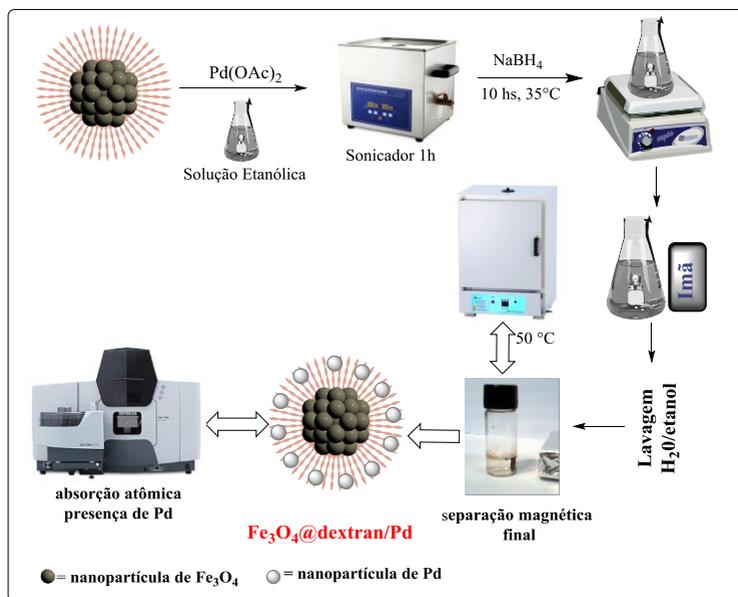


Figura 39. Redução de $\text{Pd}^{(\text{II})}$ para $\text{Pd}^{(0)}$ sob à superfície de nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Dextrana}$.

4.3.3 Estudo Cinético

A atividade catalítica das $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{dextrana}/\text{Pd}^{(0)}$ foi determinada cineticamente utilizando-se a reação de redução do Nip para a respectiva amina (4-aminofenol, Amp (c) , Figura 38) em uma célula de quartzo de 4 mL a 15 °C.

As soluções de NaBH_4 utilizadas em todos os experimentos foram preparadas em banho de gelo, para aumentar a estabilidade deste redutor. Assumiu-se a concentração em mgL^{-1} de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{dextrana}/\text{Pd}^{(0)}$ como o resultado do percentual de Pd presente no catalisador, obtido na análise de absorção atômica.

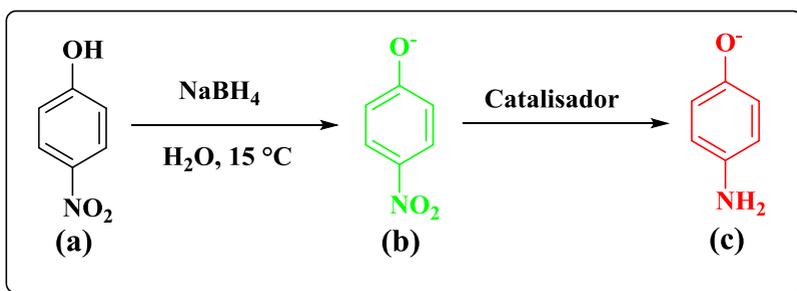


Figura 40. Redução do 4-nitrofenol (Nip) para 4-aminofenol (Amp).

O acompanhamento das cinéticas foi realizado em aparelho de UV-visível (Figura 39a) através da diminuição da absorbância máxima A_{max} com λ_{max} , em 400nm (Figura 39b), referente à banda de absorção do íon nitrofenolato que corresponde ao valor da concentração inicial do Nip presente no início da cinética. As concentrações usadas em cada experimento estão descritas a seguir.

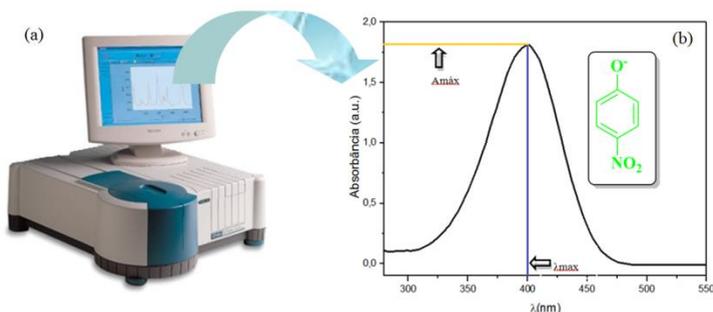


Figura 41. Acompanhamento cinético do desaparecimento do íon nitrofenolato na região do UV-visível.

Foram realizados experimentos variando-se a concentração dos reagentes envolvidos na redução do Nip. Os reagentes usados neste estudo foram Nip, NaBH₄ e Pd (Fe₃O₄@dextrana/Pd⁽⁰⁾). Em cada experimento mantinha-se fixa a concentração de dois dos reagentes e variava-se apenas um. As concentrações de Nip, NaBH₄ e Pd usadas em cada experimento estão descritas respectivamente nas Tabelas 2, 3 e 4. Em todos os experimentos cinéticos utilizou-se soluções estoque com concentrações previamente preparadas de [Nip]=10 mM; [NaBH₄]= 500 mMol L⁻¹ e [Fe₃O₄@dextrana/Pd⁰]= 1,06 mg L⁻¹ de Pd.

Tabela 2. Variação das concentrações de Nip utilizando Fe₃O₄@dextrana/Pd⁽⁰⁾ como catalisador.

Entrada	[Nip]mmol L⁻¹
1	0,001
2	0,005
3	0,01
4	0,02
5	0,03
6	0,04
7	0,05
8	0,075
9	0,1
10	0,15

Condições reacionais [Pd⁽⁰⁾]=2,13 x 10⁻⁵ mg L⁻¹; 1,06 x 10⁻⁵ mg L⁻¹ e 5,32 x 10⁻⁶ mg L⁻¹. [NaBH₄] 100 mmol L⁻¹, volume final da solução= 3,5 mL, 15 °C.

Tabela 3. Variação das concentrações de NaBH_4 utilizando Fe_3O_4 @dextrana/ $\text{Pd}^{(0)}$ como catalisador.

Entrada	$[\text{NaBH}_4]$ mmol L^{-1}
1	1
2	2,5
3	4
4	5
5	10
6	15
7	25
8	50
9	75
10	100
11	150

Condições Reacionais: $[\text{Pd}^{(0)}] = 2,13 \times 10^{-5} \text{ mg L}^{-1}$; $1,06 \times 10^{-5} \text{ mg L}^{-1}$ e $5,32 \times 10^{-6} \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Nip}] = 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$; volume final de solução = 3,5 mL, 15 °C.

Tabela 4. Variação das concentrações de $\text{Pd}^{(0)}$ presentes nas nanopartículas de Fe_3O_4 @dextrana/ $\text{Pd}^{(0)}$ como catalisador.

Entrada	$[\text{Pd}^\circ]$ mg L^{-1}
1	$1,06 \times 10^{-5}$
2	$1,59 \times 10^{-5}$
3	$2,13 \times 10^{-5}$
4	$2,66 \times 10^{-5}$
5	$5,32 \times 10^{-6}$
6	$7,98 \times 10^{-6}$

Condições Reacionais: $[\text{NaBH}_4] = 100 \text{ mmol L}^{-1}$; $[\text{Nip}] = 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$; volume final de solução = 3,5 mL, 15 °C.

Para a análise dos dados foram extraídos dois parâmetros das curvas cinéticas; a velocidade inicial v_0 (que consiste na velocidade na queda da absorbância do composto analisado nos primeiros 10% da reação) e a constante de velocidade aparente k_{app} (que foi obtida ajustando-se a curva cinética com uma equação não-linear de *pseudo*-primeira ordem utilizando-se o software Origin). Para a obtenção da velocidade inicial da reação v_0 em termos de concentração, os valores de absorbância foram divididos pelo coeficiente de absorvidade molar, ϵ , do reagente de partida ou do respectivo produto.

Para os experimentos de variação da concentração de NPs de Pd⁽⁰⁾ (em mg L⁻¹), contido em Fe₃O₄@dextrana/Pd⁽⁰⁾, foi obtido um gráfico de k_{app} versus S , S é a área superficial das NPs de Pd⁽⁰⁾. S é calculado de acordo com a equação 6;

$$S = (4\pi R_{NP}^2 \times N_{NP}) / V_R \quad \text{Eq. 6}$$

onde S é a área superficial total normalizada para a unidade de volume do sistema (área superficial específica), R_{NP} é o raio da nanopartícula (obtido por meio das micrografias), V_R é o volume final da reação e N_{NP} é o número de NPs formadas, que é obtido por meio da equação 7;

$$N_{NP} = W / m_{NP} \quad \text{Eq. 7}$$

onde W é a massa de Pd⁽⁰⁾ no meio reacional e m_{NP} é a massa de uma NP. Por sua vez, W foi encontrado por meio de análise de absorção atômica. Já m_{NP} , a massa de uma NP foi calculada por meio da Equação 8;

$$m_{NP} = \rho \times V_{NP} \quad \text{Eq. 8}$$

onde ρ é a densidade do átomo de Pd (12,0 g cm⁻³) e V_{NP} é o volume de uma NP, dado pela Equação 9;

$$V_{NP} = 4/3 \times \pi \times R_{NP}^3 \quad \text{Eq. 9}$$

4.3.4 Estudo do Reuso do Catalisador

A eficiência catalítica no reuso das NPSM de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{dextrana}/\text{Pd}^{(0)}$ foi estudada utilizando-se o mesmo método do estudo cinético descrito no item 4.5. Porém, neste caso as concentrações dos reagentes contidos na cubeta utilizadas neste experimento foram: $[\text{Nip}] = 0,1\text{mmol L}^{-1}$; $[\text{NaBH}_4] = 100\text{ mmol L}^{-1}$ e $[\text{Pd}^{(0)}] = 5,31 \times 10^{-4}\text{ mg L}^{-1}$ ($0,005\text{ mmol.L}^{-1}$). Ao final de cada ciclo, o catalisador foi mantido na célula com auxílio de uma barra de neodímio e lavado 3 vezes com água e reutilizado por cinco ciclos sucessivos.

Durante todos os ciclos reacionais foram coletados os dados dos perfis cinéticos que foram usados para calcular os parâmetros TON e o TOF, além dos valores de conversão do 4-nitrofenol. Para o valor do TOF foi levado em consideração o tempo final da cinética, onde não há mais variação da absorbância com o tempo.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Síntese do Nanocatalisador

A estratégia para a síntese do nanocompósito de Fe_3O_4 @dextrana, usado como suporte para as nanopartículas de Pd (NPs de Pd), foi bem sucedida com a aplicação do método solvotérmico, tornando-se uma opção eficiente como estratégia de preparação de NPSM utilizadas para a catálise. Os grupos hidroxilas presentes na cadeia do polissacarídeo da dextrana (Figura 40(b)) foram usados como estabilizantes das nanopartículas de óxido de ferro em forma de magnetita (Fe_3O_4).

Relatos da interação bem sucedida entre os grupos hidroxilas e NPs metálicas estão descritos por outros pesquisadores. Qian e col. ^[118] mostraram que um polímero funcionalizado com grupos catecois atuou como ligante das nanopartículas metálicas de Pd através da coordenação entre os grupos hidroxilas e estes metais. Em um estudo feito por Yuan e col. ^[119], estes mostraram que líquidos iônicos (LIs) baseados em grupos imidazólicos e funcionalizados com hidroxilas estabilizaram efetivamente, por meio de ligações de H, as espécies de Pd zero. Neste estudo, os LIs funcionalizados com grupos hidroxilas, em comparação aos LIs não funcionalizados, também aceleraram a formação das nanopartículas, além de protegê-las da oxidação. De modo análogo Zhan e col. estudaram a estabilização de NPs de Ag-Pd e CuO-Pd por LIs imidazólicos sugerindo que as hidroxilas presentes atuaram eficientemente no controle do crescimento das NPs.

Em outro estudo feito por Wan e col. ^[120], homopolímeros derivados de metacrilato de glicerol e seus copolímeros em bloco foram usados na estabilização do óxido de ferro da espécie magnetita- Fe_3O_4 . Neste caso, a coordenação entre o polímero e óxido de ferro também foi favorecida pelos grupos hidroxilas presentes neles.

Deste modo, a possibilidade de utilizar a dextrana como ligante e estabilizante de nanopartículas magnéticas de Fe_3O_4 (Fe_3O_4 @dextrana) e associá-las com NPs de Pd ⁽⁰⁾ foi uma alternativa bem sucedida. É importante destacar que o nanocompósito sintetizado Fe_3O_4 @dextrana foi utilizado pela primeira vez para estabilizar as NPs de Pd, proporcionando a obtenção de um nanocatalisador inédito de Fe_3O_4 @dextrana/Pd⁽⁰⁾.

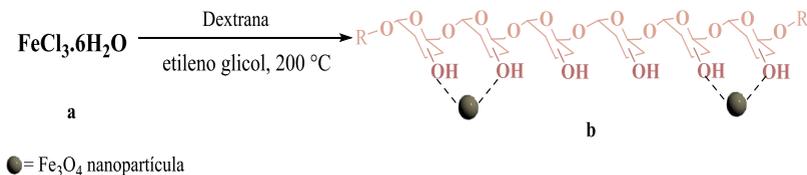


Figura 42. Estabilização de Fe_3O_4 pelos grupos hidroxílicos; precursor sal de Ferro (III) (a) cadeia com polimérica com grupos hidroxílicos estabilizando as nanopartículas de Fe_3O_4 (b).

As nanopartículas superparamagnéticas de Fe_3O_4 (NPSM) foram preparadas com estequiometria de 1:1 (Fe^{3+} /dextrana 70 kDa). A síntese *one-pot*, pelo método solvotérmico, mostrou ser uma rota adequada e robusta para a preparação de NPSM dispersas em água, o que é ideal para a aplicação em suportes catalíticos. Destaca-se que, na busca do melhor rendimento, foi verificado se houve alguma influência direta da proporção ligante: sal metálico (dextrana: FeCl_3) no rendimento final da síntese de Fe_3O_4 @dextrana.

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) revelaram que, a mudança da proporção estequiométrica do estabilizante de (1:1 para 1:3) não resultou em alterações significativas na morfologia das NPSM, mantendo-se na forma de esférica, em ambas as proporções utilizadas (Figura 41). Estes resultados correspondentes a Fe_3O_4 @dextrana (1:1) TEM serão discutidos detalhadamente em seguida de acordo com item 5.1.7.

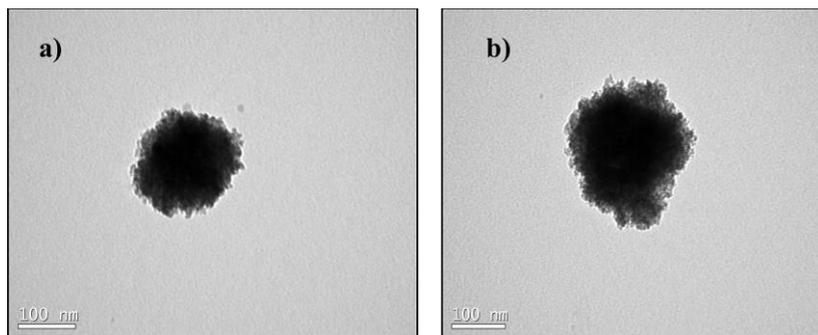


Figura 43. TEM das nanopartículas de (Fe_3O_4 @dextrana), proporção 1:1(a) e 1:3(b).

Com relação ao rendimento total da síntese, o percentual obtido na proporção 1:1 foi de 9,4 %, enquanto que na proporção 1:3 foi de 2,9 %. Portanto, devido à maior quantidade em massa molar (%), as NPSM obtidas na proporção 1:1 foram usadas como suporte para o nanocatalisador de Paládio (Pd), pois nestas condições obteve-se uma quantidade de material suficiente para realizar todos os estudos. Todas as caracterizações foram realizadas para o suporte feito na proporção (1:1). O crescimento das NPs de Pd foi feito *in situ* através da adição de Pd(OAc)₂ e do redutor NaBH₄, sob a superfície das nanopartículas de Fe₃O₄@dextrana. Os detalhes das caracterizações dos nanocompósitos, suporte Fe₃O₄@dextrana e catalisador Fe₃O₄@dextrana/Pd, serão descritos nos próximos itens. Salienta-se também que a metodologia empregada pode conferir maior características de hidrofiliicidade ao catalisador Fe₃O₄@dextrana/Pd, sendo ideal para aplicação de catálise em meio aquoso.

5.1.2 Espectroscopia de Infravermelho (FT-IR)

A análise por FT-IR após a síntese e purificação das NPSM revelaram a presença dos grupos funcionais referentes ao polissacarídeo dextrana e ao óxido de ferro magnetita-Fe₃O₄.

Os espectros de FT-IR observados na Figura 42, revelaram a presença dos grupos funcionais que compõem a estrutura do biopolímero, o polissacarídeo dextrana que atuou como estabilizante das NPSM. Também são observadas as bandas das ligações Fe-O presentes no núcleo da NPSM, formado por Fe₃O₄.

Através das bandas presentes nos espectros, é possível observar o estiramento característico de deformação axial simétrica (ν_s OH) em 3430 cm⁻¹, referente à vibração do grupo O-H, presente no estabilizante dextrana. Esta banda também pode ser atribuída à absorção de H₂O na superfície do óxido de ferro (Fe₃O₄). Outra banda muito importante verificada no suporte Fe₃O₄@dextrana e no catalisador Fe₃O₄@dextrana/Pd é a observada em 582 cm⁻¹, atribuída ao estiramento Fe_{Td}-O-Fe_{Oh}. Também foi possível verificar uma banda atribuída à deformação angular simétrica do grupo OH (δ_s OH) em 1630 cm⁻¹. Esta é atribuída aos grupos OH presentes na dextrana. Embora as amostras de Fe₃O₄@dextrana e Fe₃O₄@dextrana/Pd tenham sido previamente secas, não foi descartado que algum traço de H₂O esteja presente na superfície das NPSM. Essas observações estão de acordo com os resultados obtidos por Ai e col. ^[10], os quais realizaram a

caracterização de NPs de Fe_3O_4 , desta vez revestidas com gel a base de alginato e impregnadas com NPs de Ag.

Comparando os espectros de dextrana (preto), Fe_3O_4 @dextrana (vermelho) e Fe_3O_4 @dextrana/Pd (azul) observa-se que no espectro em azul houve uma redução da intensidade de banda de absorção na região entre 1040 e 1070 cm^{-1} , que é atribuída à deformação axial C-O e/ ou C-C, característicos de polissacarídeos, sugerindo modificações na força de ligação C-O, e, conseqüentemente, novas interações do tipo (Pd-O) por meio de coordenações entre Pd e o oxigênio proveniente das hidroxilas presentes na estrutura do polissacarídeo. Além disso, é possível verificar que há diferenças de simetria nos espectros da Fe_3O_4 @dextrana e Fe_3O_4 @dextrana/Pd, nas bandas em 582 cm^{-1} e 1630 cm^{-1} , evidenciando que a presença de Pd pode influenciar na intensidade das bandas atribuídas aos grupamentos presentes no polissacarídeo.

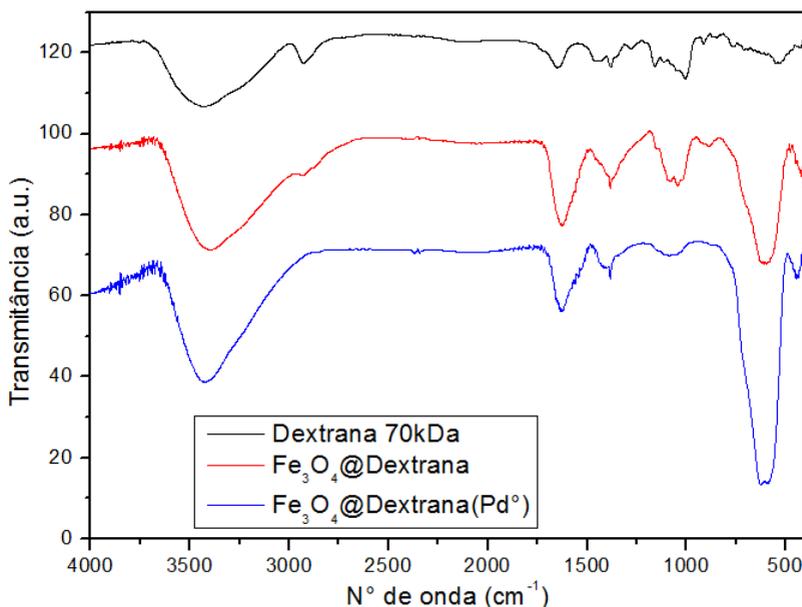


Figura 44. Análises de espectroscopia de infravermelho (FT-IR), dextrana 70 kDa , Fe_3O_4 @dextrana e Fe_3O_4 @dextrana/Pd.

As bandas de infravermelho observadas nestes espectros são compatíveis com as encontradas em outros estudos onde a dextrana

também foi utilizada como estabilizante de Fe_3O_4 [121; 122]. Portanto, os resultados destas análises mostraram boas evidências de que as NPs de Fe_3O_4 @dextrana e Fe_3O_4 @dextrana/Pd foram efetivamente revestidas pelo polissacarídeo dextrana, pois os principais grupos funcionais da dextrana e Fe_3O_4 foram efetivamente caracterizados nas amostras analisadas.

5.1.3 Análise por Termogravimetria e Absorção Atômica

Com a utilização destas técnicas foi possível identificar quali e quantitativamente o material inorgânico presente nos nanocompósitos. A curva de análise termogravimétrica (TGA) apresentada na Figura. 43, referente ao polímero dextrana (Figura 43a), forneceu dados da perda de massa inicial de 7,5 %, associado à perda de água fisicamente absorvida pelo polissacarídeo (dextrana), em um gradiente de temperatura de 0-190 °C. Este resultado é similar ao descrito por Jurikova e col. [123], onde foi observado um padrão de comportamento de decomposição térmica com notável perda de massa do polissacarídeo em 339° C, em total de 82%.

Para a amostra de Fe_3O_4 @dextrana, a curva de TGA (Figura 43c) revelou perda de massa de 11,1% em uma faixa de temperatura entre 170-800 °C, que é atribuída à perda de material orgânico correspondente à dextrana, usado para o revestimento de NPSM.

Na Figura 43b está apresentado o perfil termogravimétrico da amostra de Fe_3O_4 @dextrana/Pd. Inicialmente, observa-se uma perda de 1,5% de massa, atribuída a traços de água fisicamente adsorvidos na superfície do Fe_3O_4 @dextrana/Pd. Em seguida, foi observado uma perda de massa de 8,1%, na faixa de temperatura entre 150-800 °C. Os dados da curva de TGA mostraram uma diferença de 3,0% de perda de massa total entre as amostras de Fe_3O_4 @dextrana/Pd (em azul) e Fe_3O_4 @dextrana (em vermelho). Com estas observações, evidencia-se que esta diferença de perda de massa pode estar diretamente associada ao teor de NPs de Pd impregnada na superfície das NPSM.

Sendo assim, a decomposição térmica das amostras dextrana, Fe_3O_4 @dextrana e Fe_3O_4 @dextrana/Pd teve dois estágios principais. O primeiro referente à perda de massa, envolvendo principalmente a perda de água da dextrana e nas amostras de Fe_3O_4 revestidas por dextrana. O segundo referente à perda notável de massa, ocorreu em uma faixa de ± 200 °C, correspondente à perda evolutiva de massa da dextrana até alcançar ± 330 °C. Entre 400-800 °C não houve perda significativa de massa,

indicando apenas a presença de óxido de ferro e/ou Pd dentro desta faixa de temperatura.

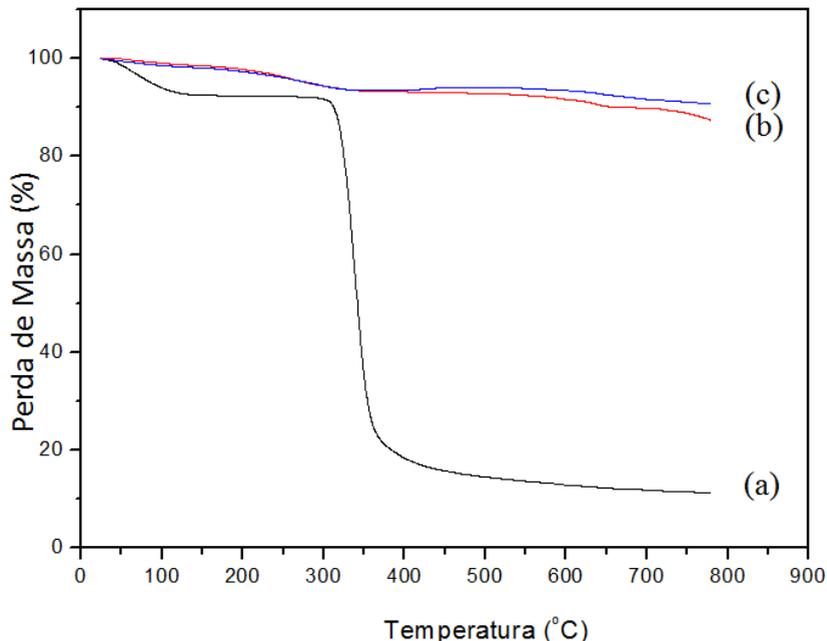


Figura 45. Análise termogravimétrica da dextrana 70 kDa (em preto), Fe_3O_4 @dextrana (em azul) e Fe_3O_4 @dextrana/Pd° (em vermelho).

A quantidade de massa orgânica presente nas amostras contendo Fe_3O_4 deste estudo foi menor do que a observada no estudo feito por Jurikova e col. ^[123] usando síntese por coprecipitação, onde houve perda de massa entre 38 a 55 %. Easo e Mohanam ^[124] também realizaram a síntese por coprecipitação, e os valores de perda de massa orgânica encontrados por eles na análise de TGA foram de aproximadamente 50 %. Estes valores podem ser atribuídos às diferenças do método de síntese, juntamente com a proporção dextrana: sal de ferro utilizada nos diferentes estudos.

As análises de absorção atômica referentes às amostras de Fe_3O_4 @dextrana e Fe_3O_4 @dextrana/Pd, presentes na Tabela 5, mostraram os percentuais (%) de Fe e Pd presentes nas duas amostras. O resultado da análise de absorção atômica da amostra Fe_3O_4 @dextrana/Pd apresentou o

valor de 3,3% para a presença de Pd, confirmando as evidências anteriormente observadas na análise por TGA, quando observou diferenças de perda de massa entre Fe_3O_4 @dextrana e Fe_3O_4 @dextrana/Pd.

Além disso, a comparação do percentual (%) de massa de Fe presente nas amostras Fe_3O_4 @dextrana e Fe_3O_4 @dextrana/Pd foram de acordo com o esperado, pois em ambas as amostras a maior parte do percentual (%) em massa de Fe é 50 %, somado com as quantidades de oxigênio resultam em cerca de 89% de perda em massa, atribuída aos constituintes da magnetita cuja fórmula composta por átomos de oxigênio e ferro é Fe_3O_4 .

Tabela 5. Resultados da análise de espectroscopia de absorção atômica em chamas.

Entrada	Fe (%)	Pd (%)
Fe_3O_4 @dextrana	50,0	-
Fe_3O_4 @dextrana/Pd	50,2	3,3

Os resultados das análises de TGA e adsorção atômica foram importantes para determinação da quantidade de matéria orgânica, material magnético e NPs de Pd, presentes nas NPSM sintetizadas. Estes dados também são úteis para determinação do caráter magnético do catalisador, que é feito a partir da massa de óxido de ferro do catalisador.

5.1.4 Análise de Magnetização de Vibração de Amostra (VSM).

As propriedades magnéticas das amostras de Fe_3O_4 @dextrana e Fe_3O_4 @dextrana/Pd foram investigadas utilizando a técnica VSM (magnetização de vibração de amostras).

Na Figura 44, é apresentado um ciclo de histerese típico pelo qual as amostras foram submetidas em temperatura ambiente. Os resultados são consistentes com outros estudos que abordam a síntese e aplicação de catalisadores de Pd funcionalizados com NPSM [70; 125; 126].

A curva de magnetização em função do campo magnético aplicado revelou um comportamento superparamagnético para as nanopartículas de Fe_3O_4 @dextrana e Fe_3O_4 @dextrana/Pd. Destaca-se a ausência de histerese em temperatura ambiente, além do magnetismo remanente e a coercitividade, que foram ambos próximos de zero. Ou seja, os valores

encontrados para Fe_3O_4 @dextrana e Fe_3O_4 @dextrana/Pd foram: coercitividade (8,0 e 5,5 Oe) e remanência (1,1 e 0,6 emug⁻¹) indicando superparamagnetismo das microesferas, que formam os *nanoclusters* antes e depois do crescimento das NPs de Pd, sob a superfície das NPSM.

Estes resultados são consistentes com outros relatos que atribuem o superparamagnetismo das nanopartículas magnéticas sintetizadas, principalmente devido à ausência de remanência e coercitividade [29; 127; 128] destes materiais. Salienta-se que, a ausência de remanência e coercitividade observada na análise de magnetização de Fe_3O_4 @dextrana/Pd está associada à presença de monodomínios das partículas, o que confirma o fenômeno de superparamagnetismo deste material.

Ainda é importante notar que as nanopartículas de Fe_3O_4 @dextrana e Fe_3O_4 @dextrana/Pd apresentaram valores de magnetização de saturação (M_s) elevados, sendo de 62,5 emu/g e 55,8 emug⁻¹, respectivamente. Estes resultados também apresentam concordância com estudos anteriores [129; 130; 131], onde as nanopartículas magnéticas utilizadas como suporte catalítico apresentaram altos valores de magnetização de saturação. O valor padrão para partículas magnéticas não recobertas está registrado na literatura em uma faixa entre 92-100 emu g⁻¹ a 300K [29; 132; 133]. Contudo, a presença do polímero como estabilizante contribuiu para a redução do valor de M_s , e mesmo assim, o valor encontrado neste estudo foi considerado um alto valor de magnetização.

Além disso, a pequena redução de M_s na amostra de Fe_3O_4 @dextrana/Pd sugere mais uma vez a presença de NPs de Pd, como será descrito na discussão das análises de HRTEM. Estas pequenas reduções nos valores de M_s observados nas NPSM, recobertas com Pd, são consistentes com outras investigações [131; 134]. Nestes casos, após o crescimento das nanopartículas de Pd sobre a superfície das NPSM, sempre houve uma redução no valor M_s , indicando que a presença de um outro metal, como o Pd, influenciou diretamente no valor de magnetização.

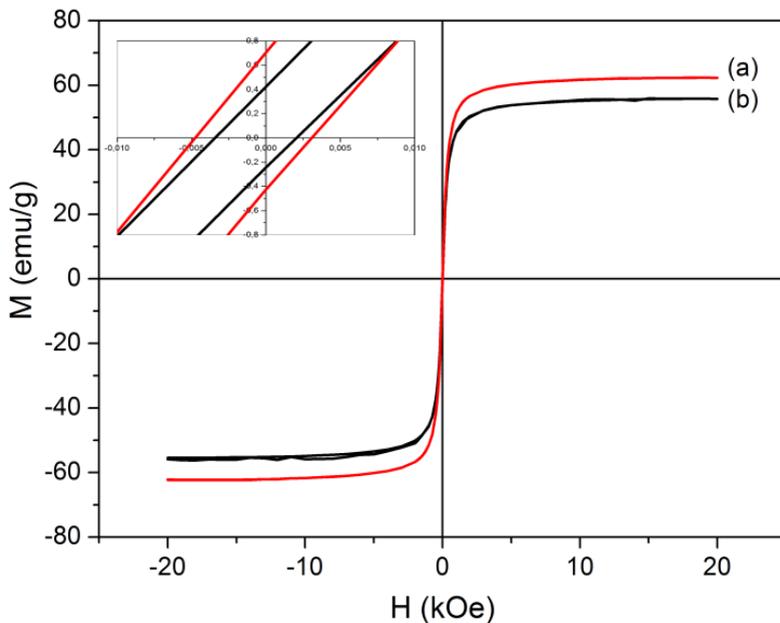


Figura 46. Perfil de magnetização de Fe_3O_4 @dextrana (a) e Fe_3O_4 @dextrana/Pd (b) em temperatura ambiente.

Mesmo assim, as NPs de Fe_3O_4 @dextrana e Fe_3O_4 @dextrana/Pd, preparadas neste trabalho, mantiveram excelentes propriedades magnéticas, pois puderam ser eficientemente separadas da solução com um pequeno ímã permanente de Neodímio.

Destaca-se que somente as nanopartículas de magnetita- Fe_3O_4 que apresentam tamanho inferior a um diâmetro crítico de 30 nm tendem a apresentar propriedades superparamagnéticas através da presença de monodomínios ^[131]. Diante deste resultado, a análise de magnetização também se apresenta como uma alternativa para previsão do tamanho das partículas sendo inferior a 30 nm.

5.1.5 Análise de Espalhamento de Luz Dinâmico (DLS)

A análise de espalhamento de luz dinâmico (DLS, do inglês *Dynamic Light Scattering*) foi realizada como uma caracterização

adicional, apenas sendo um monitoramento da formação das NPSM, pois a medida foi realizada em apenas no ângulo de 173° . A técnica forneceu o raio hidrodinâmico aparente (R_H) das NPSM de Fe_3O_4 @dextrana e Fe_3O_4 @dextrana/Pd, conforme apresentado na Figura 45.

A dispersidade não pôde ser determinada por meio de análise cumulativa porque ambas as amostras tiveram uma segunda distribuição de agregados. Porém, a intensidade do espalhamento de luz foi fortemente influenciada pela massa molar das partículas. Deste modo, levando em consideração o tamanho das partículas, foi possível evidenciar que a presença de grandes agregados pode ser explicada pela formação de clusters de nanopartículas, sendo ainda necessárias análises com outras técnicas, como a microscopia eletrônica para a confirmação dos resultados.

A partir do programa obtido no aparelho Malvern Nanozetazizer ZS, foi possível determinar os dados de raio hidrodinâmico, sendo $R_H=301,7$ (equivalente a 7%) e $R_H=77,0$ (equivalente a 93%), referente à amostra Fe_3O_4 @dextrana. Para o nanocompósito de Fe_3O_4 @dextrana/Pd, os valores encontrados foram de $R_H=281,9$ (equivalente a 5%) e $R_H=60,4$ (equivalente a 95%). Ambas as amostras foram analisadas usando uma solução de concentração de $0,01 \text{ mmolL}^{-1}$ de Pd (Fe_3O_4 @dextrana/Pd) e 1 mmolL^{-1} de Fe (Fe_3O_4 @dextrana).

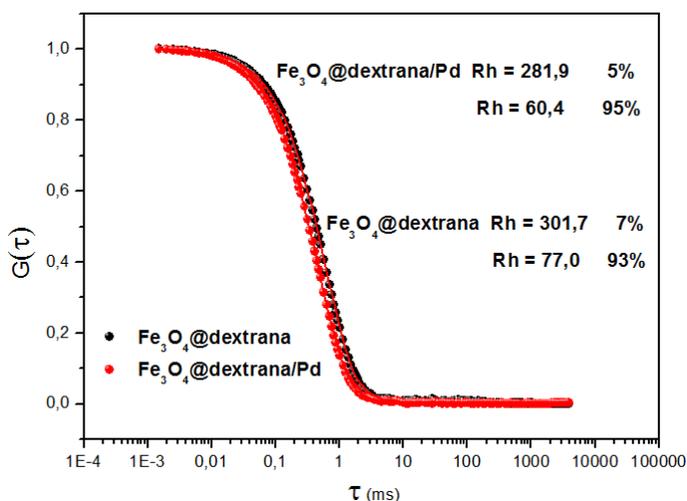


Figura 47. Curva de correlação para espalhamento de luz dinâmico das NPSM de Fe_3O_4 @dextrana (preto) e Fe_3O_4 @dextrana/Pd (em vermelho).

Para comprovação destes resultados, faz-se necessário o uso de técnicas como a microscopia eletrônica de transmissão (TEM), análise de difração de raios X de pó (DRXP) e SAXS.

5.1.6 Espalhamento de Raios X a Baixo Ângulos (SAXS)

As medidas de SAXS foram realizadas para analisar o tamanho das nanopartículas de Fe_3O_4 @dextrana/Pd. A intensidade de espalhamento de SAXS $I(q)$ de uma solução isotrópica de NPSM incorporada em uma matriz com uma densidade eletrônica constante, após normalização com o espalhamento do fundo atribuído ao solvente, é dada pela Equação 10;

$$I(q) = NP(q)S(q) \quad \text{Eq. 10}$$

onde N é o número de partículas por unidade de volume, $P(q)$ é o fator forma de uma partícula individual e $S(q)$ é relacionado ao fator de interferência da partícula. Para sistemas diluídos, como é o caso, $S(q)$ é aproximadamente 1 e $I(q)$ é função do fator forma $P(q)$ dos objetos espalhados, correlacionado ao tamanho e forma. Neste caso específico, o $P(q)$ das Fe_3O_4 @dextrana/Pd foi modelado geometricamente como esferas (Equações 11 e 12), semelhante ao utilizado por Signori e col. [17]:

$$I(q) = V_p^2 \Delta\sigma^2 P(q, R) \quad \text{Eq. 11}$$

$$I(q) = \left(\frac{4}{3} \pi R^3 \Delta\sigma \right)^2 \left(\frac{3[\sin(qR) - qR \cos(qR)]}{(qR)^3} \right)^2 \quad \text{Eq. 12}$$

A dispersidade da amostra foi considerada usando a distribuição log-normal, para a qual a função densidade de probabilidade é descrita pela equação 13;

$$f(R, \mu, \sigma) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma R} \exp - \frac{\ln(R/\mu)^2}{2\sigma^2} \quad \text{Eq. 13}$$

onde R é o raio médio, e os parâmetros μ e σ são a média e desvio padrão da distribuição. O parâmetro σ fornece informação quantitativa da dispersidade das NPSM. Em concordância com o estudo feito por Santos e col. [18], a abordagem aqui feita no ajuste descreveu razoavelmente bem os resultados experimentais da análise de Fe_3O_4 @dextrana/Pd.

A Figura 46 apresenta o perfil de SAXS para Fe_3O_4 @dextrana/Pd, e a descrição da técnica pode ser obtida na literatura [135]. Portanto, o tamanho e forma de Fe_3O_4 @dextrana/Pd foi determinado por análises de SAXS, realizado na linha de luz SAXS1 do Laboratório de Luz Síncrotron. Foi possível ajustar o perfil de SAXS apresentado de forma esférica, obtendo os valores de $D = 105,6$ nm e $\sigma = 0,24$. O valor de σ encontrado representa que existe um razoável grau de dispersidade. Torna-se ainda necessário a realização de análises de microscopia para a confirmação da morfologia esférica e do grau de dispersidade encontrado nesta análise.

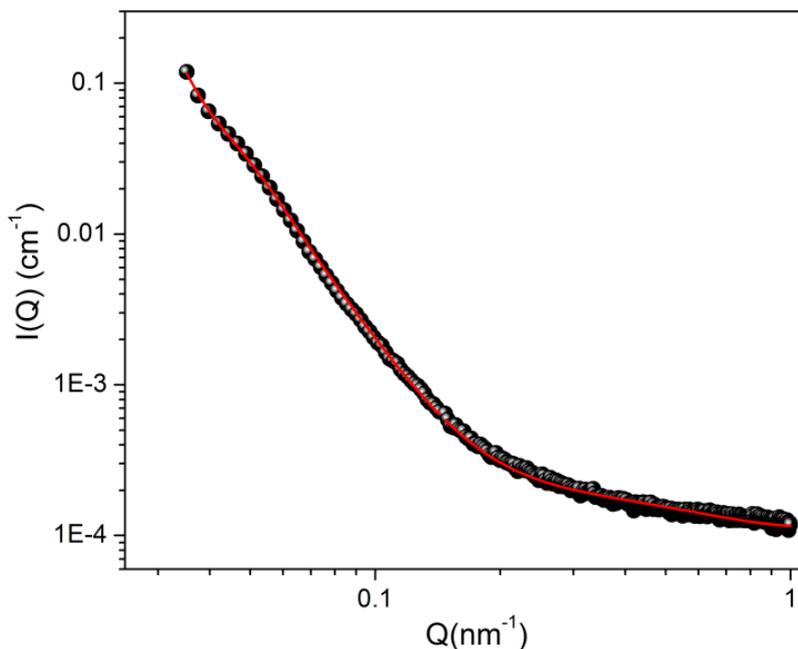


Figura 48. Gráfico de intensidade de espalhamento ($I(Q)$) versus dependência angular (Q) para os dados de SAXS de Fe_3O_4 @dextrana/Pd (esferas) com seu ajuste correspondente (vermelho).

5.1.7 Análises Microscópicas de TEM e SEM

As Figuras 47a e Figura 47b apresentamos dados de TEM e SEM-FEG para as partículas de Fe_3O_4 @dextrana. As micrografias são esféricas e com diâmetro maior que 100 nm. A análise de TEM revelou que as partículas são na verdade *nanoclusters*. Estas partículas são compostas por nanocristais com um tamanho menor que 10 nm, estando de acordo com o observado por Liu e col. ^[136], onde estes nanocristais encontram-se ligados uns aos outros, formando os *nanoclusters*.

Uma explicação para a formação dos *nanoclusters* visualizados na análise de TEM foi encontrada em uma revisão feita por Singamaneni e col. ^[137], os autores relataram a ação de duas forças importantes que estão relacionadas com a organização morfológica dos *nanoclusters*; sendo estas as interações dipolares fracas e as interações do tipo *van der Waals*. Segundo Singamaneni, as forças dipolares fracas são insuficientes para conduzir o processo de auto-ordenamento das partículas magnéticas, enquanto que nas interações de *van der Waals*, que ocorrem quando a distância de contato é pequena (isto é, no caso de ligantes como ácido octanóico), os *clusters* de nanopartículas podem ser formados, por exemplo, durante a evaporação do solvente.

De modo análogo, Ge e col. ^[138] sintetizaram NPSM com morfologia muito semelhante à morfologia obtida neste estudo. O tamanho dos cristais também era cerca de 10 nm, e o tamanho dos clusters variou entre 30 a 180 nm.

A etapa final da preparação do catalisador envolveu o crescimento *in situ* das NPs de Pd sobre de Fe_3O_4 @dextrana. Na análise de Fe_3O_4 @dextrana/Pd, as Figuras 48a e 48b de SEM-FEG e TEM, mostram, respectivamente, que a uniformidade na forma e tamanho das nanopartículas de magnetita- Fe_3O_4 foi mantida após o crescimento das NPs de Pd.

A presença das NPs da espécie de $\text{Pd}^{(0)}$ na superfície de Fe_3O_4 @dextrana é evidenciada pela análise de TEM de alta resolução (HRTEM), conforme imagem ampliada na Figura 49a, que apresenta um espaçamento interplanar com 0,226 nm de acordo com espaçamento de plano de rede (111) típico de sistemas cúbicos de face centrada (FCC) para cristais de Pd conforme padrão (ICSD: 180.871) ^[139; 140].

Observando detalhadamente as Figuras 47b e 48b, é possível verificar que há pequenos poros, indicados pela diferença de contraste na imagem, principalmente nas extremidades. Além disso, a presença dos

poros também pode ser observada na análise de TEM conforme Figura 47a (ampliação 20 nm), sendo possível observar claramente que a esfera maior é formada por vários nanocristais menores, mais uma vez, mostrando que há formação de nanoclusters. Ainda na Figura 48b, pode ser observado o mesmo perfil morfológico para as partículas de Fe_3O_4 @dextrana/Pd. Não foi verificada mudança considerável no tamanho das esferas em relação à amostra de Fe_3O_4 @dextrana. A Figura 49c apresenta um gráfico de distribuição de tamanho, no qual foi possível verificar que o tamanho médio de todas as esferas que compõem o catalisador Fe_3O_4 @dextrana/Pd é de 9,35 nm.

A morfologia das NPs (Fe_3O_4 @dextrana e Fe_3O_4 @dextrana/Pd) é muito semelhante à observada por outros pesquisadores que utilizaram o método solvotérmico e realizaram a impregnação com outros metais como, por exemplo, com NPs de Au, sintetizadas Woo e Park^[141].

Outros estudos também discutem a morfologia de NPSM de Fe_3O_4 sintetizadas por método solvotérmico^[92; 142; 143; 144; 145]. Um exemplo disso, é o estudo de Wang e col.^[151] que sintetizaram micro e nanoestruturas de óxido de ferro com morfologias ajustáveis através do método solvotérmico por meio de variações nos parâmetros experimentais tais como tempo de reação, tipo de solvente e quantidade dos reagentes adicionados.

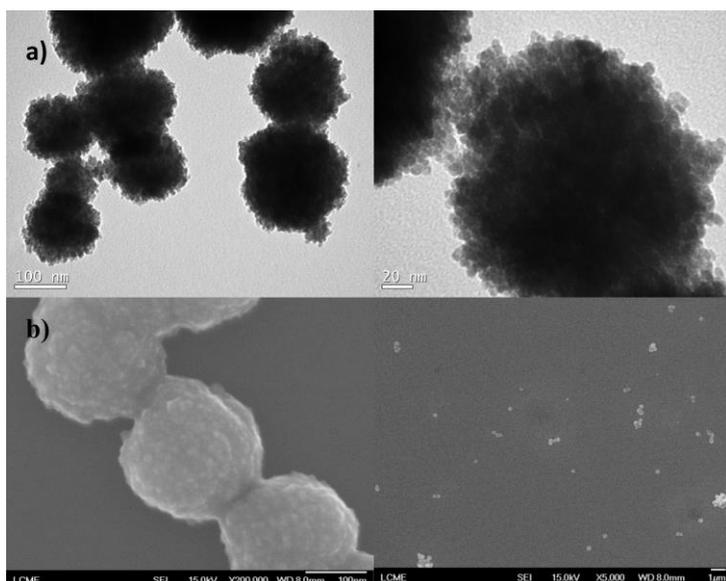


Figura 49. Micrografias de Fe_3O_4 @dextrana, TEM(a) FEG (b).

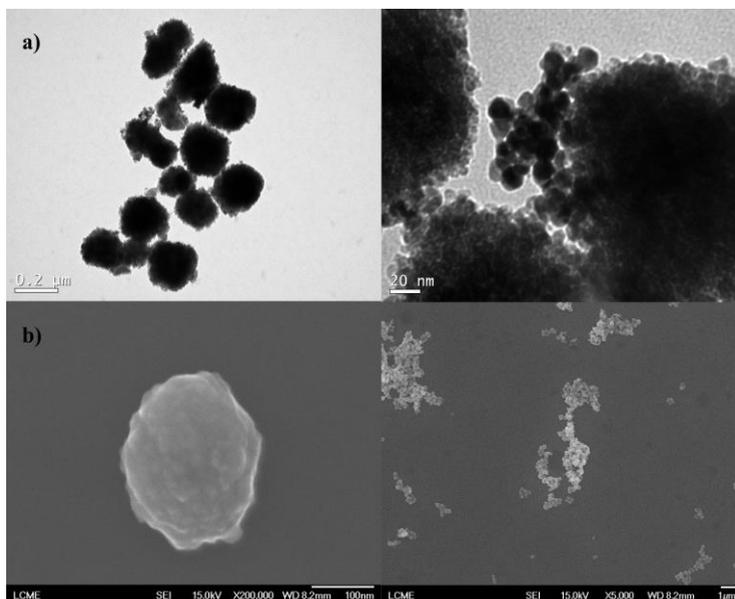


Figura 50. Micrografias de Fe_3O_4 @dextrana/Pd, TEM (a) SEM-FEG (b).

Portanto, o método solvotérmico é uma alternativa para obtenção de catalisadores formados por *nanoclusters*, na forma de esferas, com tamanho acima de 100 nm, sendo possível realizar o controle da morfologia de acordo com o interesse de aplicação^[151].

A identificação do tamanho das nanocristais que formaram clusters na amostra Fe_3O_4 @dextrana/Pd foi possível de ser analisada por microscopia de transmissão de alta resolução (HRTEM).

A análise de HRTEM também revelou que as NPs de Pd foram realmente impregnadas ao redor da superfície das esferas de Fe_3O_4 @dextrana, de fácil distinção por análise de EDS entre as diferentes espécies químicas envolvidas (círculos vermelhos e azul), conforme apresentado na Figura 50.

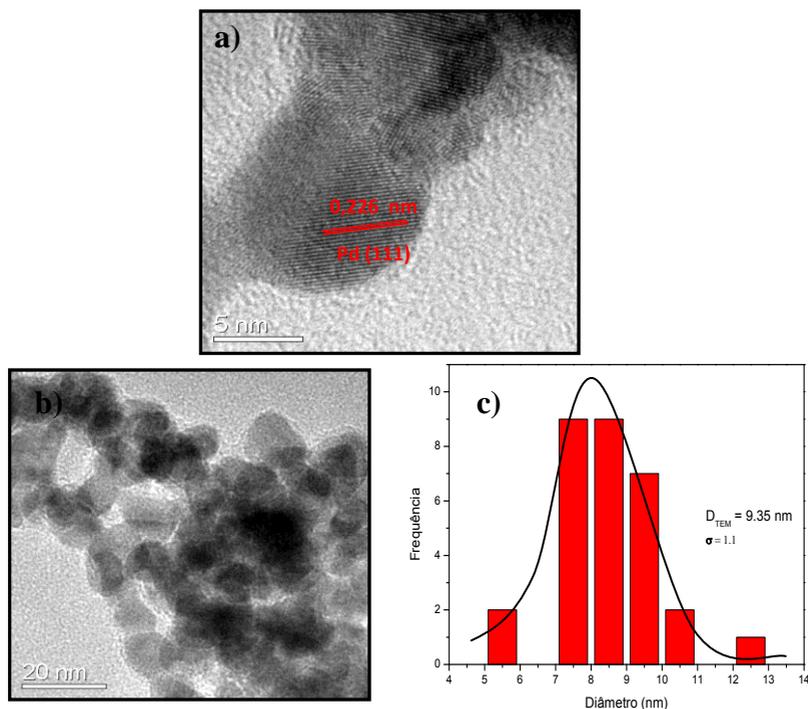


Figura 51. (a e b) HRTEM de Fe_3O_4 @dextrana/Pd (c) histograma de HRTEM Fe_3O_4 @dextrana/Pd.

Além da análise de EDS, a presença de NPs $\text{Pd}^{(0)}$ foi também confirmada por análises de DRXP (próximo item). Observando o gráfico da análise EDS, verifica-se que a composição elementar das nanopartículas de Fe_3O_4 @dextrana/Pd é principalmente constituída de Fe, Pd e O (Figura 50 b). Entre todos os picos, o mais abundante é o de Fe. Entre todos os picos, o mais abundante é o de Fe. Porém, ao contrário do que alguns estudos relatam ^[146], não é correto avaliar quantitativamente as espécies que constituem o catalisador por EDS, pois a técnica fornece somente dados das espécies contidas sob a superfície da partícula. Para isso foi realizada a análise de absorção atômica e TGA (item 5.1.3). Sendo assim, a presença das espécies químicas que constituem o catalisador podem ser caracterizadas somente qualitativamente por EDS. Entretanto, a identificação da espécie química por EDS comprova que a mesma faz parte

da estrutura do catalisador, e não de resíduos provenientes de falhas no processo de purificação ou espécies possivelmente lixiviadas durante a síntese, pois a análise EDS forneceu uma impressão digital dos elementos que compõem a partícula de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{dextrana}/\text{Pd}$.

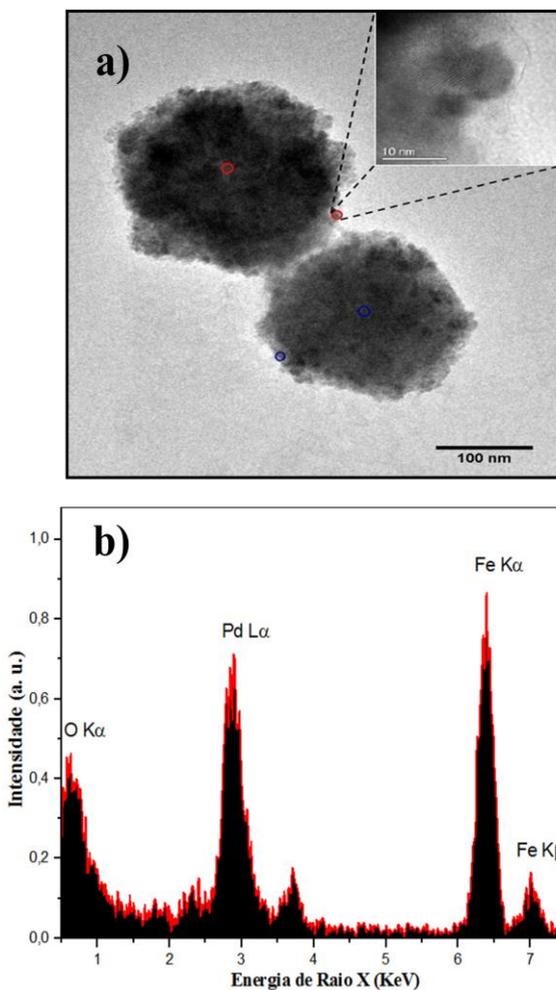


Figura 52. Análises de EDS HRTEM dos nanoclusters de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{dextrana}/\text{Pd}^{(0)}$ (a) Espectro de EDS $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{dextrana}/\text{Pd}^{(0)}$ (b) na faixa de 0-7,5 keV.

5.1.8 Análise de Difração de Raios X de Pó (DRXP)

A estrutura cristalina e a fase de Fe_3O_4 também foram caracterizadas por DRXP, de acordo com a Figura 51, e aponta os diferentes padrões de difratometria mostrando os picos de difração das nanopartículas superparamagnéticas de Fe_3O_4 obtidos por método solvotérmico.

Os espectros apresentados revelaram um padrão de difração típico de magnetita para Fe_3O_4 @dextrana na forma de *clusters*, não sendo detectados nenhuma impureza, como outras espécies de óxidos de ferro. O cartão de memória padrão de magnetita usado foi (JCPDS 88-0315), corroborando com outras caracterizações de Fe_3O_4 como, por exemplo, a síntese de nanoestruturas do tipo *core-shell* (*núcleo/casca*) de Fe_3O_4 @C realizados por Mao e col.^[147].

Diante disso, os resultados de DRXP para Fe_3O_4 @dextrana revelam uma cristalinidade elevada, que é semelhante aos resultados relatados por Zhang e col.^[70] que sintetizaram NPSM de Fe_3O_4 estabilizada por 1,6 hexanodiamina, usando também o método solvotérmico. De acordo com a Figura 51a, no difratograma de Fe_3O_4 @dextrana estão identificados seis picos de alta intensidade e característicos dos planos (220), (311), (400), (422), (511) e (440) em cerca de $2\theta = 30^\circ, 35^\circ, 43^\circ, 53^\circ, 57^\circ, 62^\circ$, respectivamente presentes nos cristais de Fe_3O_4 . O pico referente plano (311) em $2\theta = 35^\circ$ indica a presença de partículas puras de Fe_3O_4 ^[148].

O perfil encontrado por análise de DRXP corresponde a um padrão de estrutura do tipo spinélio inverso, correspondente à fase magnetita, estando de acordo com o estudo de caracterização de NPs de Fe_3O_4 realizado por Lin e col.^[149], onde estes seis picos também foram intensos como os encontrados para NPSM de Fe_3O_4 @dextrana. Os cálculos do tamanho médio do cristalito, para Fe_3O_4 @dextrana, revelaram um valor de 9,7 nm.

A Figura 51b mostra o difratograma de Fe_3O_4 @dextrana/Pd obtido após o crescimento de NPs de Pd sobre a superfície de Fe_3O_4 @dextrana, que além dos picos iniciais, apresenta um pico de difração adicional em 39° , que é atribuído à espécie de Pd no plano (111).

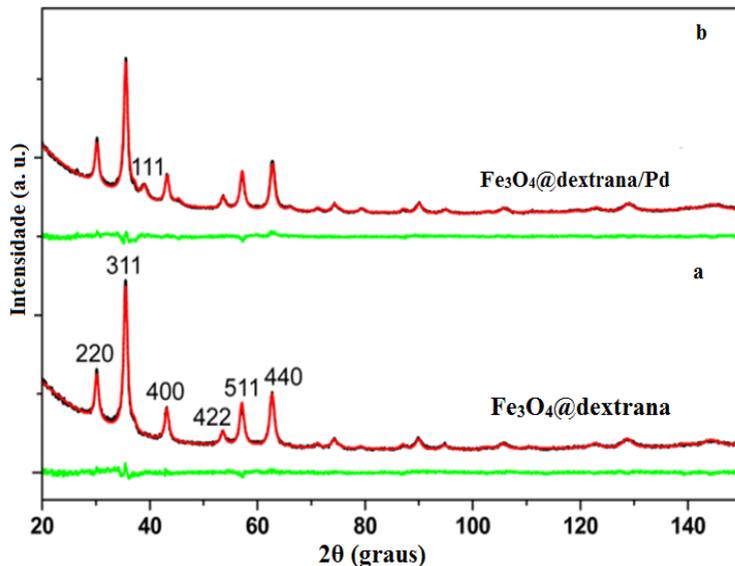


Figura 53. Difratoograma de DRXP de $\text{Fe}_3\text{O}_4@dextrana$ (a) e $\text{Fe}_3\text{O}_4@dextrana/Pd$ (b).

Através de cálculos, obteve-se um valor de espaçamento interplanar de 0,231 nm, característico do plano (111) típico de estrutura cúbica de face centrada (FCC) de Pd, que corrobora com resultados obtidos na análise de HRTEM, estando de acordo com Jang e col.^[150] (JPCDS 46-1043).

Os cálculos dos tamanhos médios dos cristallitos da estrutura de $\text{Fe}_3\text{O}_4@dextrana/Pd$ apresentaram o tamanho de 7,8 nm para as nanopartículas de Pd contidas na superfície de $\text{Fe}_3\text{O}_4@dextrana$. Esses valores foram obtidos através do método de refinamento TOPAS, conforme a literatura^[151]. Portanto, os valores médios do cristallito são correspondentes aos diâmetros determinados por TEM (Histograma HRTEM, Figura 49c), o permitiu supor que as NPs consistem de um único grão de cristal, unidade formadora dos *nanoclusters*.

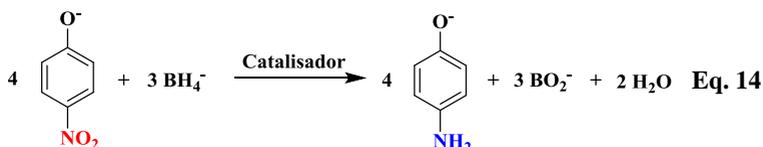
Além disso, a análise de DRXP de $\text{Fe}_3\text{O}_4@dextrana/Pd$ também revelou uma proporção em massa de 28:1 entre as NPs de magnetita e Pd, correlacionando com o resultado obtido (3,3%) em massa de Pd, presente na quantidade total do nanocatalisador, determinado pela espectroscopia de absorção atômica em chama.

Os resultados obtidos até este estudo, através da análise de DRXP, consolidaram as evidências observadas anteriormente, corroborando com os dados de HRTEM, comprovando que as NPs de Pd⁽⁰⁾ foram imobilizadas com sucesso sob a superfície das NPSM (Fe₃O₄@dextrana). Após a preparação e caracterização, as NPs de Fe₃O₄@dextrana/Pd foram usadas como catalisador na reação de redução do *p*-nitrofenol (Nip).

5.2 Atividade catalítica de Fe₃O₄@dextrana/Pd

A redução do Nip foi a reação selecionada como reação modelo para o estudo de atividade catalítica. Esta reação já foi amplamente discutida e utilizada para a avaliação, quantificação e comparação de diversos catalisadores baseados em NPs metálicas ^[17; 112].

Geralmente, novos catalisadores são obtidos e imobilizados em diversos tipos de suportes, tais como: MgO, SiO₂, filmes de TiO₂, γ-Al₂O₃, Mg-Al₂O₃, aluminossilicatos, carbono ativado e nanotubos de carbono, entre outros ^[152; 153; 154; 155; 156]. A redução total do Nip pode ser resumida, conforme mostra a Equação 14.



A atividade do nanocatalisador Fe₃O₄@dextrana/Pd foi atribuída à presença de NPs de Pd⁽⁰⁾, uma vez que somente com o suporte Fe₃O₄@dextrana nenhuma atividade catalítica foi detectada. De acordo com a Figura 52, não houve variação da concentração do íon *p*-nitrofenolato na presença de Fe₃O₄@dextrana, pois os valores de absorvância permaneceram constantes durante mais de 1h de reação. Neste experimento, antes da adição do Nip, a cinética foi feita somente com o solvente possibilitando a confirmação de que o sistema estava totalmente livre de traços de reagentes que pudessem influenciar na atividade do suporte.

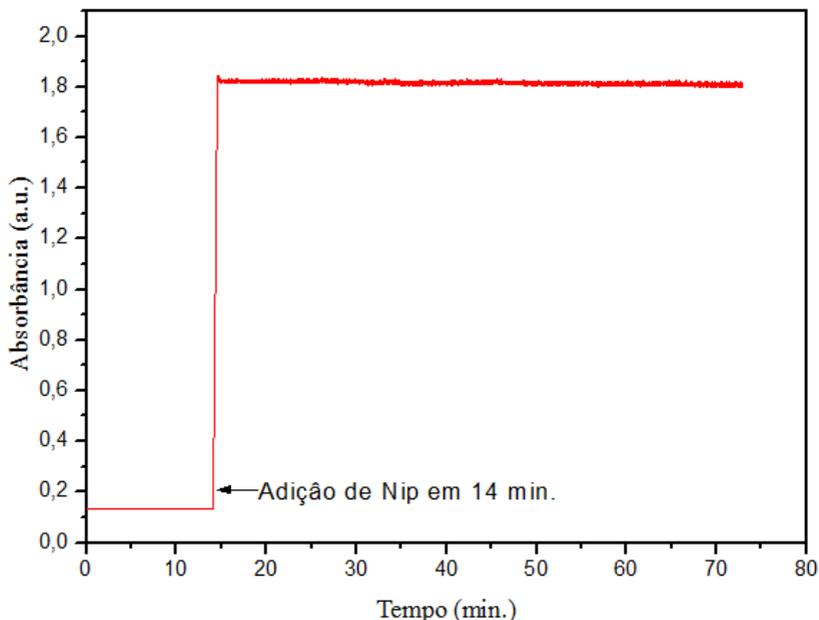


Figura 54. Variação na absorbância em 400 nm em função do tempo em minutos com adição de [[Nip] = 0,1 mmol L⁻¹, [NaBH₄] = 80 mmol L⁻¹, [Fe₃O₄] = 0,1 mmol L⁻¹] na ausência de NPs de Pd, em água, à 15 °C].

O íon *p*-nitrofenolato apresenta um perfil espectral distinto com um λ máximo de 400 nm (Figura 53a). Na presença das NPSM de Fe₃O₄@dextrana/Pd, o monitoramento da reação foi observado através da diminuição gradual com o tempo, da intensidade da banda de adsorção no UV-vis em 400 nm. Na presença de NaBH₄, a solução de Nip apresenta uma coloração amarelada, que diminuiu com o tempo até ficar completamente incolor, aliado à formação de uma outra banda de menor intensidade em 310 nm, que é atribuída à adsorção do *p*-aminofenolato (Amp, Figura 53b).

Com sucesso foi possível reduzir a interferência de formação de bolhas, causada pelo oxigênio, degaseificando-se a água utilizada na preparação das soluções dos reagentes usados nos estudos das cinéticas. Esta degaseificação foi realizada com o auxílio de uma bomba de vácuo e ultrassom. Além disso, a utilização de uma temperatura de 15 °C permitiu minimizar, qualquer tipo de interferência causada pela formação de bolhas em todos os experimentos cinéticos na redução do Nip.

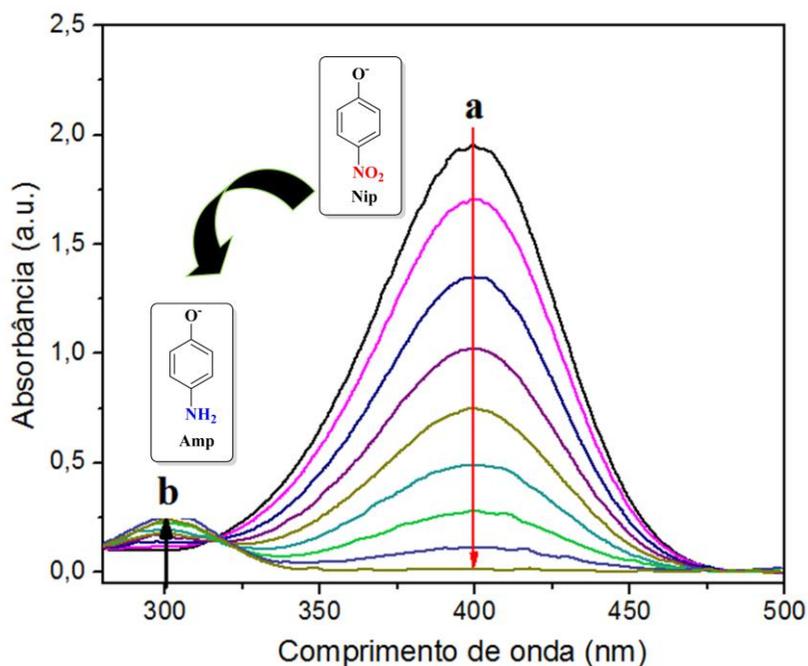


Figura 55. Variação no espectro de absorção no UV-visível do íon *p*-nitrofenolato (Nip) em 400 nm $[[\text{Nip}] = 0,1 \text{ mmol L}^{-1}, [\text{Pd}] = 0,016 \text{ mg L}^{-1} \text{ e } [\text{NaBH}_4] = 100 \text{ mmol L}^{-1}, \text{ a } 15 \text{ }^\circ\text{C}]$.

A concentração de NaBH_4 foi de um excesso considerável em relação ao Nip assegurando-se condições de *pseudo*-primeira ordem, como pode ser observado pelo ajuste linear de $\ln A/A_0$ (sendo A a concentração inicial de Nip) em função do tempo (Figura 54).

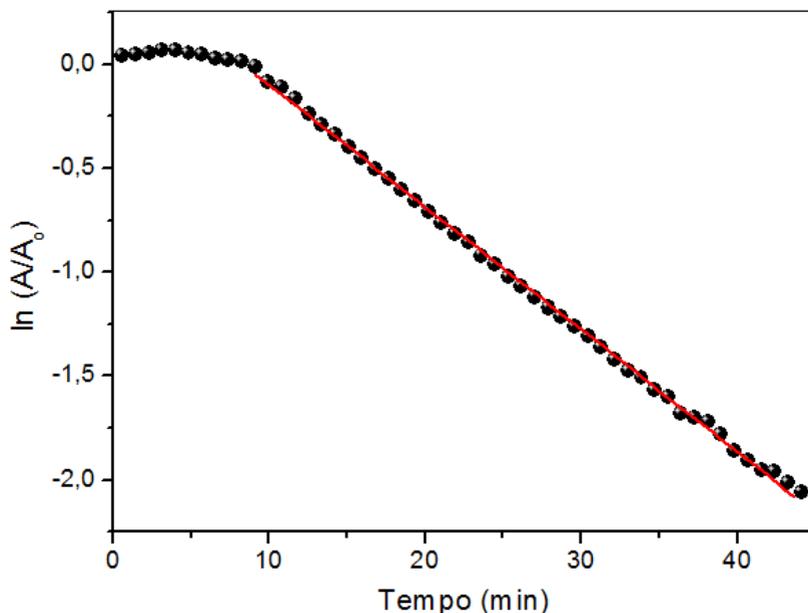


Figura 56. Linearização da cinética de primeira ordem no perfil da reação em relação do tempo à 400 nm $[[\text{Nip}] = 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{Pd}] = 0,016 \text{ mg L}^{-1}$ e $[\text{NaBH}_4] = 100 \text{ mmol L}^{-1}$, a $15 \text{ }^\circ\text{C}$].

Deste modo, o resultado da linearização da cinética foi importante para verificar que a reação realmente seguiu o modelo de *pseudo*-primeira ordem. A comprovação foi obtida através do ajuste da linearização típico de uma reação de primeira ordem; e assim foi possível realizar os estudos sobre as isotermas de adsorção de Langmuir.

5.2.1 Cinética de Adsorção de Langmuir

Com o objetivo de se realizar o estudo mecanístico da reação de redução do Nip, foram realizados diversos experimentos cinéticos onde as concentrações de todos os reagentes foram variadas independentemente.

Em um primeiro experimento o efeito da concentração de NaBH_4 na reação de redução do Nip na presença de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{dextrana}/\text{Pd}$ foi estudado. De acordo com a Figura 55 (esferas pretas), as concentrações de Nip e NPs de Pd (em $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{dextrana}/\text{Pd}$) foram mantidas e a concentração de NaBH_4 foi variada. Aumentando-se a concentração de

NaBH_4 , percebe-se um aumento na velocidade inicial da reação (v_0), até que essa atingiu um patamar de saturação de aproximadamente de $0,05 \text{ mol L}^{-1}$.

No segundo experimento, a concentração de NPs de Pd e NaBH_4 foi mantida constante em 100 mmol L^{-1} para assegurar a condição de *pseudo-primeira ordem* em relação a este redutor, e observou-se o mesmo perfil para a dependência de (v_0) em relação à concentração de Nip (Figura 55, esferas vermelhas), ocorrendo saturação quando esta atingiu aproximadamente $0,030 \text{ mmol L}^{-1}$.

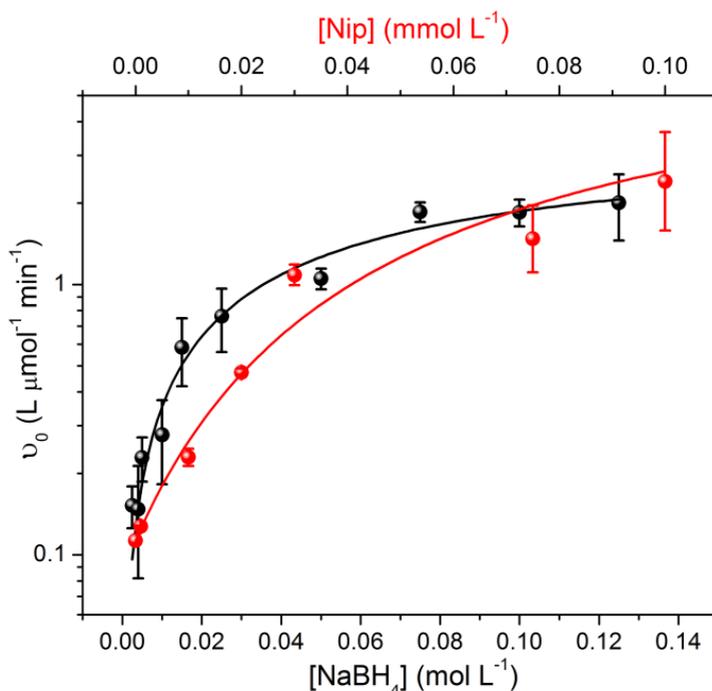
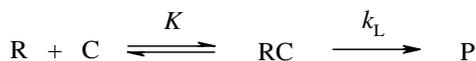


Figura 57. Variação da velocidade de reação inicial (v_0) para a redução do Nip em função de $[\text{NaBH}_4]$ (esferas pretas, $[\text{Nip}] = 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$) e v_0 em função de $[\text{Nip}]$ (esferas vermelhas, $[\text{NaBH}_4] = 100 \text{ mmol L}^{-1}$). As linhas representam o ajuste não-linear usando a equação 20. A área superficial (S) da NPs de Pd em $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{dextrana}/\text{Pd}$ em ambos os experimentos é de $3,33 \times 10^3 \text{ m}^2 \text{ L}^{-1}$.

Devido ao perfil de saturação observado para ambos os reagentes foi possível concluir que a reação seguiu o modelo de Langmuir, onde

ambos os reagentes são adsorvidos na superfície do catalisador, tratando-se de uma reação bimolecular. Como esse tipo de mecanismo é muito complexo, diante desta complexidade, partiu-se para a estratégia de utilizar um artifício experimental simplificando, e assim, para a interpretação dos dados foi levado em consideração a utilização de um dos reagentes na concentração de saturação, forçando a reação a seguir um mecanismo monomolecular.

Os perfis de concentração apresentados na Figura 55 podem ser interpretados como resultado de uma reação monomolecular que ocorre na superfície do catalisador, de acordo com Esquema 1. Este comportamento reacional, só é possível, se as concentrações de um dos reagentes, Nip ou NaBH₄, usadas nestes experimentos não afetarem a velocidade de reação, sendo que a dependência seja de ordem zero, e a superfície esteja saturada, resultando em uma “reação de superfície *pseudo*-monomolecular”. Nestes tipos de sistemas em altas concentrações de reagentes, a reação de redução ocorre na superfície cataliticamente ativa das NPs, seguindo um mecanismo monomolecular e a velocidade de reação será dependente da fração da superfície deste catalisador, recoberto pelo substrato.



Esquema 1: Reação monomolecular na superfície do catalisador

Sendo assim, conforme o Esquema 1, o reagente R (NaBH₄ sob alta concentração de Nip, ou Nip sob alta concentração de NaBH₄) interage com os sítios ativos sobre a superfície do catalisador (C, NPs de Pd) originando as espécies adsorvidas RC, sendo estas submetidas à reação de formação o produto final P.

Seguindo este raciocínio, a lei de velocidade global destes sistemas pode ser expressa pela Equação 15;

$$v = k_L S \theta_R \quad \text{Eq. 15}$$

Nesta equação, k_L é a constante de velocidade de Langmuir para formação do produto normalizada pela área superficial de todas as NPs, que é normalizada pelo volume de reação e θ_R é a fração da superfície do catalisador recoberta pelos reagentes. Sendo assim, θ_R é expresso pela Equação 16;

$$\theta_R = \frac{Kr[R]}{1 + Kr[R]} \quad \text{Eq. 16}$$

onde $C(R)$ é a concentração de um dos reagentes (NaBH_4 em altas concentrações de Nip, ou Nip em altas concentrações de NaBH_4). A combinação das equações 15 e 16 resulta na equação 17;

$$v = \frac{k_L SKr[R]}{1 + Kr[R]} \quad \text{Eq. 17}$$

Os valores de adsorção de BH_4^- (K_{BH_4}) e Nip (K_{Nip}) para todos os experimentos, estão apresentados na Tabela 6. Segundo a avaliação destes resultados, isto pode ser validado porque a concentração de um dos reagentes Nip ou NaBH_4 foi mantida constante, variando somente a concentração de somente um destes reagentes. Os experimentos de adsorção de BH_4^- (K_{BH_4}) e Nip (K_{Nip}) onde a concentração de Pd corresponde à área superficial de NPs de Pd de $3,33 \text{ (m}^2 \text{ L}^{-1}) \times 10^{-3}$ estão descritos na Figura 57, e os valores parâmetros obtidos: k_L , K_{BH_4} e K_{Nip} encontram-se na Tabela 6. Para obtenção destes parâmetros, as concentrações dos dois reagentes foram escolhidas de modo a estarem sempre acima do nível de saturação (dependência de ordem zero), garantindo que a superfície das NPs esteja sempre saturada por um dos reagentes.

Além disso, também foi possível obter os valores para isoterma de adsorção de BH_4^- para outras áreas superficiais de NPs. Quando houve um aumento nos valores de concentração de NPs de Pd, não foi observado a saturação de Nip, e não foi possível obter a constante de adsorção de Nip (K_{Nip}), provavelmente devido ao aumento significativo da área superficial das NPs (Ver anexos).

Na Tabela 6, estão descritos todos os valores das constantes de Langmuir e das isotermas de absorção possíveis para todas as áreas superficiais estudadas cineticamente.

Tabela 6. Constantes de velocidade de Langmuir e adsorção dos reagentes.

Área superficial (s) (m ² L ⁻¹) x 10 ³	k_L^a (mol m ⁻² s ⁻¹) x 10 ³	$K_{BH_4}^b$ (L mol ⁻¹)	K_{Nip}^b (L mol ⁻¹)
3,33	1.1 ± 0.30	10.9 ± 3.1	26587 ± 2619
6,65	7,76 ± 0,62	22,6 ± 4,7	-
13,30	4,18 ± 0,58	15,6 ± 4,6	-

^a constante de velocidade de Langmuir pela área superficial de NPs por unidade de volume; ^b constante de adsorção de Nip e BH₄⁻.

Destaca-se que quando é aplicando a equação 17 na Figura 55, k_L e K pode ser calculado utilizando um ajuste não linear das curvas. É importante notar que uma vez que k_L é um parâmetro de reação e tem o mesmo valor em ambos os ajustes, enquanto que o K é uma propriedade das moléculas dos reagentes.

Esta abordagem experimental foi recentemente proposta pelo nosso grupo de pesquisa, como um método simplificado, para analisar cinéticas de reações bimoleculares, catalisadas por NPs metálicas sob condições *semi*-heterogêneas^[157]. Neste estudo, a forma heterogênea resultante da associação das NPs de Pd impregnadas no suporte magnético (Fe₃O₄@dextrana) apresentou um comportamento semelhante ao observado em condições *semi*-heterogêneas, por exemplo, Ag-PVP^[112] ou Ag-PEI^[17] na forma de colóides. Esta é uma observação importante, principalmente por se tratar de nanocatalisadores com arranjos organizacionais distintos, suportados e não suportados. Ambos os estudos apresentam comportamentos cinéticos semelhantes devido ao fato do mecanismo de adsorção na superfície ser semelhante.

Cabe destacar uma observação importante, no que se refere aos valores apresentados na Tabela 7. A constante de adsorção para Nip (K_{Nip}) é muito maior que o valor encontrado para BH₄⁻ (K_{BH_4}). O principal fator deve ser um efeito hidrofóbico exercido por alguns domínios das cadeias polissacarídicas da dextrana, a qual pode favorecer a aproximação da molécula de Nip (mais hidrofóbica), aumentando a concentração local na superfície do catalisador.

Sendo assim, a etapa determinante na velocidade da reação é fornecida pela interação com a superfície do catalisador, ocorrendo uma competição entre ambos os reagentes pelos sítios ativos, e finalmente ocorrendo a dessorção do produto. Entretanto, quando um dos reagentes

tem uma maior afinidade com a superfície, um aumento desta concentração pode levar a uma redução na velocidade de reação. Por outro lado, se a relação entre reagentes não é otimizada, uma diminuição na concentração pode levar a um aumento da velocidade.

A velocidade v é, portanto, proporcional a k , e a superfície adsorvida por A e B. Após a inserção dos reagentes descritos pela isoterma de adsorção de Langmuir, a velocidade pode ser representada pela Equação 18.

$$K_{app} = \frac{k \cdot S \cdot K_{Nip} [Nip] \cdot K_{BH_4} [Nip]}{(1 + K_{Nip} [Nip] + K_{BH_4} [Nip])^2} k_{app} \quad \text{Eq. 18}$$

Os perfis de variação da concentração dos reagentes, Figura 58, puderam ser perfeitamente avaliados, empregando o modelo de adsorção de *Langmuir-Hinshelwood*.

Portanto, a atividade catalítica de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{dextrana}/\text{Pd}$ foi adequadamente analisada com sucesso em termos de isoterma de adsorção utilizando a abordagem experimental de *pseudo*-monomolecular. Estes comportamentos de saturação, obtidos na isoterma de adsorção para ambos os reagentes, indicam que a adsorção nas superfícies das NPs de Pd são necessárias antes de ocorrer um ciclo de reação de redução.

5.2.2 Comparando Atividades: Proposta de um Novo Parâmetro Catalítico

Existem vários parâmetros catalíticos, relatados atualmente na literatura, com objetivo de comparar a atividade entre diferentes catalisadores para a reação de redução do Nip, que é usada como modelo padrão de comparação. Em geral, estes estudos de obtenção de novos sistemas catalíticos usam a constante de velocidade de *pseudo*-primeira ordem (k_{obs}) ou (k_{app})^[158] sem considerar a quantidade de catalisador. Outro parâmetro que tem sido utilizado mais recentemente é o “parâmetro de atividade” κ , que é a relação da constante da velocidade de *pseudo*-primeira ordem com a massa total adicionada de catalisador. Contudo, tal parâmetro também não é totalmente adequado para fins comparativos, principalmente devido ao fato de ignorar o volume de reação e, conseqüentemente, a concentração de catalisador na solução reacional. Shen e col^[159] recentemente compararam a atividade catalítica de nanofios de PtPdBi

na reação de redução do *p*-nitrofenol. Estes pesquisadores compararam a atividade de usando k_M que é a constante k_a (s^{-1}) normalizada somente pela massa do catalisador (mg) $k_M = mg^{-1}s^{-1}$ e, portanto, desconsiderando o volume da reação. Também em outro estudo Lee e col. ^[160] compararam a de atividade catalítica de uma nanoestrutura do tipo core-shel Ni@Au usando o parâmetro que considera a constante de velocidade por unidade de massa ($k = s^{-1}g^{-1}$).

Portanto, no presente trabalho foi proposto um novo parâmetro comparativo denominado “ ξ ” ou “parâmetro de atividade”, que é a razão entre o k_{app} em relação à concentração do nanocatalisador metálico Pd, em massa por volume (Equação 19).

$$\xi = \frac{k_{app}}{[cat.]} \quad \text{Eq. 19}$$

Idealmente, o parâmetro k_{app} deve ser determinado sob condições de ordem zero em relação à $NaBH_4$ e a uma determinada variação da concentração de catalisador. A Figura 56 apresenta um perfil típico de linearização, relacionando o valor de k_{app} pela quantidade de catalisador em $mg L^{-1}$, em condições de excesso (de 1000x) de $NaBH_4$ em relação ao Nip. Este excesso foi suficiente para garantir as condições de ordem zero da reação em relação ao $NaBH_4$. Portanto, sobre as condições estudadas, o aumento na concentração de catalisador elevou linearmente o valor de k_{app} . Sendo assim, o “parâmetro de atividade” ξ pode ser determinado como a inclinação (*slope*) do gráfico de k_{app} em função da concentração do catalisador, como mostrado na Figura 56.

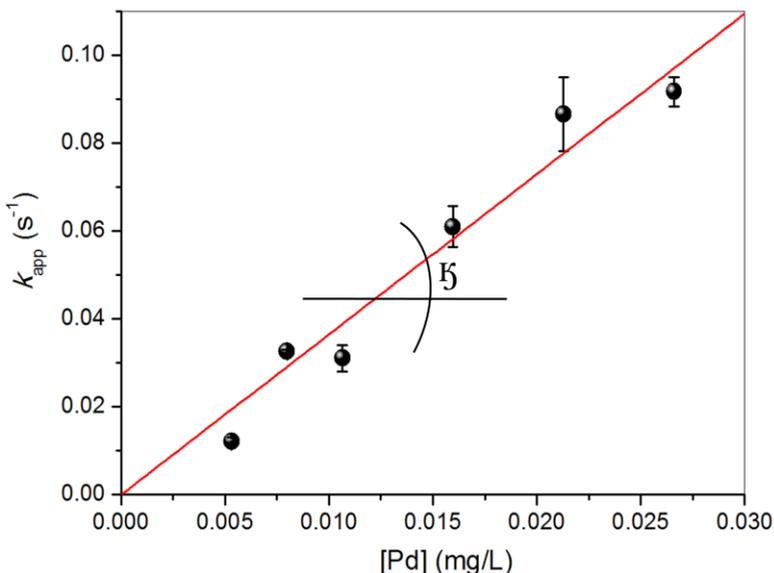


Figura 58. Constante de velocidade aparente (k_{app}) em função da concentração do catalisador, para a redução do Nip, catalisada por $Fe_3O_4@dextrano/Pd$ [[Nip] = 0,1 mmol L⁻¹, [NaBH₄] = 100 mmol L⁻¹, a 15 °C, R² = 0,99].

O perfil linear do aumento de k_{app} em função da concentração de catalisador de Pd pode ser atribuído à expansão da área superficial e a maior disponibilidade de sítios ativos de NPs de Pd. O valor de ξ determinado através do ajuste linear do gráfico foi de 3,65 Lmg⁻¹ s⁻¹.

Cabe destacar que a quantidade de catalisador aqui considerada, refere-se à massa de metal nobre presente (exemplo: Pd, Au, Ag, Ni, Cu ou Pt), na massa total de catalisador, geralmente determinada por espectrofotometria de absorção atômica de chama ou por análise de espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS).

Portanto, foi possível demonstrar que a atividade catalítica de $Fe_3O_4@dextrano/Pd$ é consideravelmente mais elevada que os outros nanocatalisadores de metais nobres. Este resultado pode ser comprovado através dos dados comparativos de parâmetros catalíticos recentemente publicados de acordo com a literatura atual, conforme está apresentado na Tabela 7. Comparando o catalisador $Fe_3O_4@dextrano/Pd$ com os diversos catalisadores listados atualmente, há uma grande diferença de magnitude dos valores de ξ , o que demonstra a influência de uma série de fatores que são importantes para obter um sistema catalítico altamente ativo.

Dentre alguns dos estudos citados na comparação estão o catalisador $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{quitosana}/\text{Au}$ preparado por Qiu e col.^[93], que também utilizaram um suporte magnético, estabilizado por outro polímero natural, desta vez a quitosana, impregnada com NPs de Au (Tabela 7, item 17). Analisando comparativamente a atividade destas NPs de Au na redução do Nip, verifica-se que o valor de $k_{app} = 0,0471\text{s}^{-1}$ é superior a muitos dos catalisadores relatados na literatura. Entretanto, ao calcular o valor de ζ para $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{quitosana}/\text{Au}$, verificou-se que foi muito inferior à $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{dextrana}/\text{Pd}$, isto principalmente porque a quantidade de catalisador em mg L^{-1} utilizada por Qiu foi muito maior que a quantidade usada neste trabalho. Além disso, comparando os tamanhos das NPs nos dois estudos verifica-se que o menor tamanho das NPs de Pd (8 nm) em relação às NPs de Au (22,05 nm), pode ter favorecido melhor a catálise, principalmente pela relação de uma área superficial maior em um tamanho de NPs menor.

Wu e col.^[161] realizaram a redução do Nip com catalisador preparado de nanocristais de Pd estabilizados por celulose (Tabela 7, item 4), outro polímero natural e, neste caso, o valor de ζ ($1,34 \times 10^{-1} \text{L mg}^{-1} \text{s}^{-1}$) foi superior ao encontrado para $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{quitosana}/\text{Au}$ ^[93], porém inferior ao de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{dextrana}/\text{Pd}$. Estas comparações somente podem ser feitas com maior confiança, pois o valor de ζ está considerando o volume total da reação nas mesmas unidades em todos os sistemas.

Ji e col.^[162] reduziram o Nip utilizando NPs de Ni suportadas em óxido de grafeno (Tabela 7, item 21). Apesar do Ni ser uma excelente alternativa como catalisador devido ao baixo custo em relação ao Pd, os parâmetros catalíticos mostraram que mesmo com as NPs Ni com tamanho muito pequeno, variando entre 2 a 4 nm, o valor de ζ ($2,40 \times 10^{-4} \text{L mg}^{-1} \text{s}^{-1}$) foi muito baixo em relação ao encontrado por $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{dextrana}/\text{Pd}$. Isso ocorre provavelmente por que a atividade catalítica do Ni normalmente é inferior ao Pd. Nota-se ainda que a quantidade de catalisador utilizada por Ji e col. ($62,5 \text{mg L}^{-1}$) é muito superior a utilizada neste estudo $0,0053 \text{mg L}^{-1}$ - $0,0027 \text{mg L}^{-1}$, o que certamente contribuiu para o melhor desempenho de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{dextrana}/\text{Pd}$, pois quanto maior a concentração de metal catalítico menor será o valor de ζ .

É importante observar que Wu e col.^[163], que também usaram NPs de Ni, suportadas em grafeno (Tabela 7, item 26) utilizando uma grande quantidade de metal 1200mg L^{-1} e, portanto, o valor de ζ foi o menor encontrado ($9,80 \times 10^{-6} \text{Lmg}^{-1} \text{s}^{-1}$). Observando o catalisador preparado de redes metalorgânicas com NPs de Cu^[164] é possível verificar, que a quantidade de metal utilizado ($3,19 \text{mg L}^{-1}$) influencia na obtenção de um

valor de η inferior ao utilizado neste trabalho, já que o pequeno valor de k_{app} é de $0,016 \text{ s}^{-1}$.

De maneira geral, percebe-se que os fatores como a quantidade de metal utilizado, espécie de metal e a área superficial, que está associada ao diâmetro das NPs, influenciam diretamente no desempenho da atividade catalítica dos diversos catalisadores comparados na literatura. As comparações apresentadas na Tabela 7 mostraram claramente que a concentração de Pd em mg L^{-1} contida em $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{dextrana}/\text{Pd}$ foi sempre inferior às concentrações de metal utilizadas nos outros trabalhos. Isto demonstrou que mesmo quando na utilizando concentrações inferiores de Pd, o valor de η é sempre superior aos demais estudos utilizando maiores concentrações de metal catalítico, aliando eficiência e economia.

Uma das principais contribuições do novo parâmetro catalítico “ η ” é a possibilidade de comparar adequadamente diferentes sistemas catalíticos levando em conta a quantidade de catalisador em massa por volume, uma vez que na maioria dos trabalhos existem dificuldades de realizar uma comparação mais precisa, principalmente devido a limitações na determinação dos sítios ativos totais em catalisadores suportados em sistemas heterogêneos.

Tabela 7. Comparação do parâmetro das atividades catalíticas do catalisador Fe₃O₄@dextran/Pd para redução do Nip com dados da literatura.

Item	Suporte	Metal Catalisador	Diâmetro ^d (nm)	Proporção NaBH ₄ :Nip	[Metal] ^a (mg L ⁻¹)	k _{app} ^b (s ⁻¹)	ξ ^c (L mg ⁻¹ s ⁻¹)	Referência
1	Fe ₃ O ₄ @dextrana	Pd	7,8	1000:1	0,0053 – 0,027 ^d	0,012 – 0,092 ^d	3,65 ^e	Este trabalho [165]
2	Nanocompósito de Fe ₃ O ₄ @SiO ₂	Pd	4,68	286:1	0,05	0,0201	4,02 x 10 ⁻¹	[165]
3	Nanofolhas de óxido de grafeno/SiO ₂ 2D	Au	5,0	2000:1	0,088	0,0173	1,97 x 10 ⁻¹	[166]
4	Nanocristais de celulose	Pd	1-40	316:1	0,0426	0,0057	1,34 x 10 ⁻¹	[161]
5	Polímero/cellulose nanocristalina	Au	2,95	1000:1	0,145	0,0051	3,50 x 10 ⁻²	[167]
6	Carbono amorfo	Pd	3,4	250:1	0,255	0,00883	3,46 x 10 ⁻²	[168]
7	Nanotubos de carbono/polímero hiperamificado	Pd	2,7	80:1	0,168	0,005	2,98 x 10 ⁻²	[169]
8	Óxido de grafeno/Fe ₃ O ₄	Au	3-7	200:3	1,47	0,0322	2,20 x 10 ⁻²	[91]
9	Fe ₃ O ₄ @C ₁₆ @CTS	Au	NA ^f	200:1	1,55	0,0306	1,97 x 10 ⁻²	[170]
10	Nanopartículas de Fe ₂ O ₄	Cu	160	200:1	10	0,12	1,20 x 10 ⁻²	[97]
11	Microesferas de poliestireno	Ag	30	100:1	0,539	0,00349	6,47 x 10 ⁻³	[171]
12	Redes metalorgânicas	Cu	2-3	1589:1	3,19	0,016	5,00 x 10 ⁻³	[164]
13	Filmes finos de cerâmica	Pt	NA ^f	31,25:1	0,875	0,00384	4,40 x 10 ⁻³	[172]
14	Fe ₃ O ₄ @óxido de grafeno	Ag	9-20	200:3	8,09	0,0267	3,30 x 10 ⁻³	[173]
15	Nanofibras PANI	Au	2,0	44:1	3,94	0,0117	2,97 x 10 ⁻³	[174]
16	Filmes finos de PVP	Pt	NA ^f	31,25:1	0,96	0,00214	2,20 x 10 ⁻³	[172]
17	Fe ₃ O ₄ @quitosana	Au	22,05	20:1	29,8	0,0471	1,58 x 10 ⁻³	[93]
18	Polímerofuncionalizado com hidroxilas	Pd	4,8	100:1	15,3	0,01075	7,03 x 10 ⁻⁴	[118]
19	Hidrogel de grafeno	Au	8-25	200:1	8,0	0,00317	4,00 x 10 ⁻⁴	[175]
20	Nanotubos de sílica	Ni	6,0	400:1	307	0,084	2,70 x 10 ⁻⁴	[176]
21	Óxido de grafenoreduzido	Ni	2-4	300:1	62,5	0,01482	2,40 x 10 ⁻⁴	[162]
22	Fe ₃ O ₄ @SiO ₂	Au	12-15	400:1	31,3	0,00583	1,90 x 10 ⁻⁴	[177]
23	SiO ₂ núcleo/casca	Au	104	363:1	105,05	0,014	1,33 x 10 ⁻⁴	[178]
24	Nanofibras de polianilina	Ag	20-100	32:1	260,55	0,02139	8,20 x 10 ⁻⁵	[179]
25	Fe ₃ O ₄	Au	2,8-5,8	40:1	172,7	0,0105	6,10 x 10 ⁻⁵	[180]
26	Grafeno	Ni	35-75	1320:1	1200	0,0117	9,80 x 10 ⁻⁶	[163]

^aconcentração de catalisador [metal nobre]; ^b valor da constante de *pseudo*-primeira ordem; ^c parâmetro catalítico, $\xi = k_{app}/[metal]$; ^d escala de k_{app} usado no gráfico da Figura 56; ^e obtido a partir do gráfico de k_{app} em função da [metal]; ^fNA = não avaliado.

5.2.3 Efeito do EDTA na redução do Nip

O ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA) é comumente utilizado como agente quelante de vários metais de transição. Tem sido bem documentado que o EDTA pode ser facilmente oxidado pelos metais Ce (IV), Mn (III), Cr (VI) e Pb (IV) em temperatura ambiente e íons Fe (III) em alta temperatura ^[181; 182; 183]. Também há estudos mostrando que nanopartículas magnéticas de Fe-C, estabilizadas com PEI e funcionalizadas com EDTA, atuam na remoção rápida de outros metais pesados como Cd e Cu, em meio aquoso ^[184]. Além disso, o EDTA também já mostrou bons resultados favorecendo o crescimento controlado de NPs de Ni ^[185], regulando a velocidade de redução do sal Ni(OAc)₂. Portanto, de maneira geral existe uma grande necessidade de conhecer melhor os efeitos do EDTA em reações envolvendo nanocatalisadores.

Neste sentido, investigou-se o efeito da adição de EDTA na redução do Nip, e os resultados estão apresentados na Figura 57. Comparando com a redução do Nip sem EDTA (verde), nota-se um aumento muito significativo na velocidade da reação com a adição de EDTA no início da reação (em preto), sendo que a reação foi completa após 5 min, havendo diminuição da absorbância em 400 nm, indicando o consumo total do reagente.

Ao comparar as reações sem EDTA (verde) e com adição de EDTA em 10 min de cinética (vermelho), observa-se que até os primeiros 10 min as duas possuem o mesmo caminho cinético, pois apresentam as mesmas condições. A redução completa do Nip sem adição de EDTA ocorreu em cerca de 40 min. Porém, quando é adicionado o EDTA após os 10 min, a reação tem um caminho cinético diferente, e em 19 min a conversão de Nip é completada, não sendo observada nenhuma absorbância em 400 nm.

Através do experimento de redução do Nip, com diferentes concentrações de EDTA, percebe-se claramente uma influência na mudança do valor de (k_{app}) em função da concentração de EDTA (Figura 58). Postula-se que algumas das NPs de Pd sofram desativação, contaminando a superfície do catalisador Fe₃O₄@dextrana/Pd. Neste caso, a adição do EDTA promoveria a limpeza da superfície do catalisador através da captura e formação de complexos de Pd. Para isso, algumas evidências foram encontradas: (a) Por exemplo, quando a concentração de EDTA é zero, o valor de k_{app} foi de 0,119 s⁻¹ e com a

adição das concentrações de $2,5 \text{ mmolL}^{-1}$ e 5 mmolL^{-1} de EDTA ao meio reacional, elevaram significativamente os valores de (k_{app}) para $0,326 \text{ s}^{-1}$ e $0,745 \text{ s}^{-1}$, respectivamente; (b) embora muitos complexos de EDTA não sejam estáveis ^[181], evidencia-se que uma maior concentração em relação ao substrato, favoreça a atuação do EDTA como agente complexante destas NPs de Pd; (c) além disso, a adição de EDTA pode causar modificações na morfologia das NPs, de modo análogo ao ocorrido em estudo com NPs de CuO ^[186], assim facilitando a aproximação do substrato à superfície do catalisador. Por fim, outro fator importante, o qual evidencia a ação do EDTA somente com Pd, é a não detecção da conversão do Nip na ausência de Pd em um sistema contendo somente o suporte de Fe_3O_4 @dextrana, EDTA e NaBH_4 , sugerindo que não há interação ou formação de complexos catalíticos quando o Pd não está impregnado no suporte (Figura 59).

No entanto, a instabilidade de complexos com EDTA pode levar a erros de reprodutibilidade em estudos mecanísticos de ação deste agente em reações de redução. Portanto, é necessário realizar estudos utilizando as técnicas de XPS, EXAFS, TEM, entre outras, visando à identificação de possíveis diferenças morfológicas e espécies de Pd, bem como os mecanismos de formação de complexos com EDTA, que possam estar favorecendo o aumento na velocidade da reação.

Mesmo assim, dentre as várias possibilidades de interações entre EDTA e Fe_3O_4 @dextrana/Pd que podem ocorrer no meio reacional, destaca-se a formação do complexo com o metal catalítico de Pd, impregnado na superfície do suporte e desativado durante o ciclo reacional. Além disso, outro fator que pode influenciar no aumento do valor de (k_{app}) é a formação de complexos com EDTA e Pd lixiviado da superfície do suporte para o meio reacional. Considerando estes comportamentos, é possível propor um mecanismo de ação de limpeza da superfície de Fe_3O_4 @dextrana, conforme apresentado no Esquema 2.

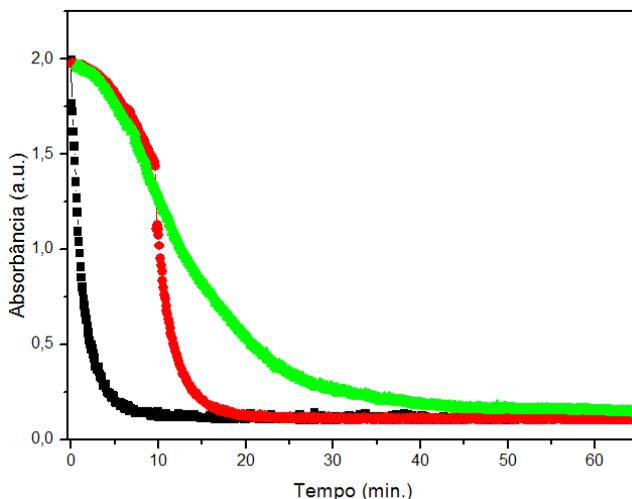


Figura 59. Efeito da adição de 5 mmol L⁻¹ de EDTA , condições: [$\lambda = 400$ nm [Pd-Fe₃O₄]= 0,020 mg de Pd, [NaBH₄]=100 mmol L⁻¹ , [NIP]= 0,1mmol L⁻¹] à 15 °C, adição de EDTA no início da reação (em preto), adição de EDTA em 10 min. de reação (em vermelho) e sem adição de EDTA (em verde).

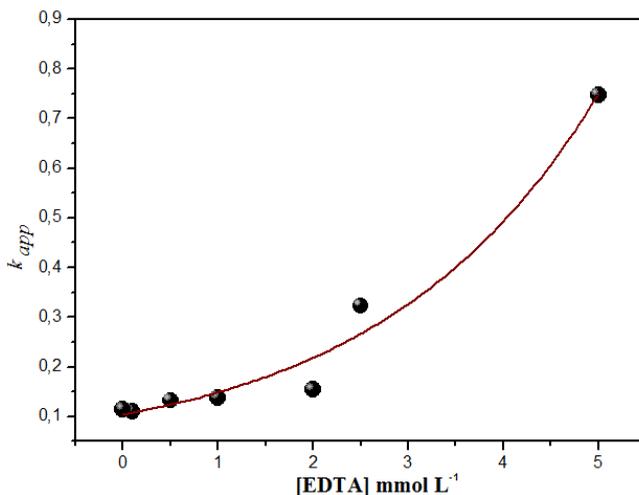


Figura 60. Influência da variação de [EDTA] na velocidade de reação (K_{app}), [condições :[Nip] = 0,1 mmolL⁻¹, [NaBH₄]= 100 mmol, em água à 15 ° C].

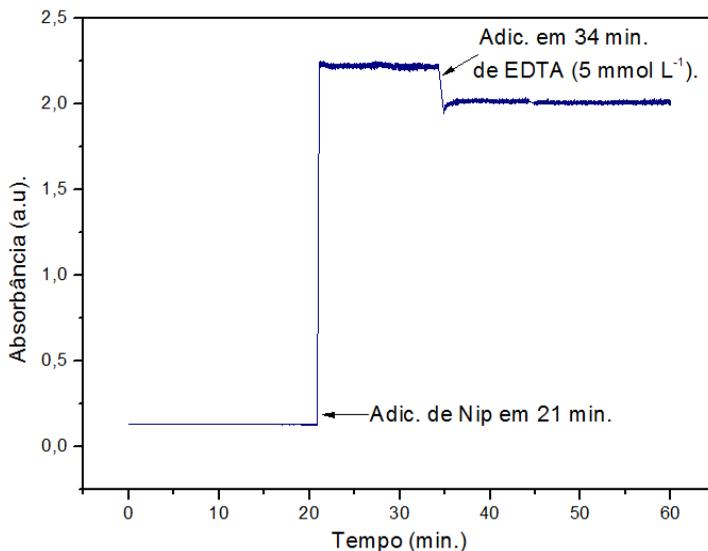
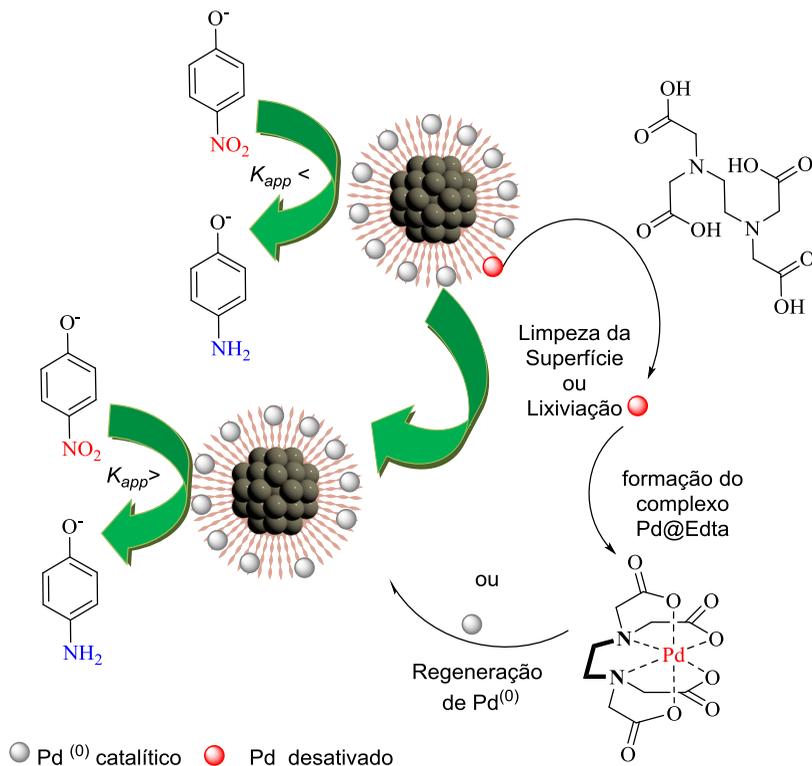


Figura 61. Estudo da influência do EDTA na absorbância do Nip na presença do suporte Fe_3O_4 @dextrana, condições: $[\lambda = 400 \text{ nm}]$, $[\text{Nip}] = 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{NaBH}_4] = 50 \text{ mmol}]$, em água à 15° C .

Também existem consonâncias com os estudos feitos por Ming e col. ^[187], nos quais foi comprovado que os efeitos de adição de estabilizantes aniônicos como o EDTA, por exemplo, na formação de NPs de Pd/C, favorece a obtenção de NPs com tamanho pequeno, monodisperso e com alta dispersão. Mecanismos como estes são passíveis de ocorrer no sistema contendo Fe_3O_4 @dextrana/Pd, pois estes fatores certamente podem ter influência direta na atividade catalítica das NPs de Pd. Analisando a morfologia das NPs de Pd/C, os estudos indicaram uma forte dependência do impedimento estérico e efeitos de coordenação com o estabilizante ^[187], quando estabilizantes como EDTA e EGTA estavam presentes. O uso destes estabilizantes beneficiaram a formação de pequenas NPs, principalmente por apresentarem um grande obstáculo, específico, estérico e aniônico. Fatores como a formação de compostos de coordenação formados entre os íons e as moléculas estabilizadoras como o EDTA facilitam a dispersão de NPs de Pd sobre a superfície do suporte. Este grande impedimento estérico e a formação de compostos de coordenação também podem diminuir a deposição de NPs de Pd em microporos do suporte de carbono, conforme descrito por Ming e col. ^[187].

Deste modo, estes dados servem como uma referência para estudos futuros que busquem o desenvolvimento de sistemas catalíticos mais eficientes.



Esquema 2: Mecanismo proposto para o efeito do EDTA atuando na limpeza da superfície da $\text{Fe}_3\text{O}_4@dextrana$ para retirada de Pd desativado.

5.2.4 Reuso de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{dextrana}/\text{Pd}$

Sistemas catalíticos semi-heterogêneos contendo suportes magnéticos como os óxidos de ferro (Fe_3O_4) são os mais comuns e explorados, principalmente porque não são intrinsecamente magnéticos na ausência de um campo magnético, mas facilmente magnetizados na presença de um campo magnético externo. Desta forma, a presença de um campo magnético torna-se uma forma suficientemente viável para recuperar quantitativamente tais partículas em solução ^[188].

Diante deste contexto, foi realizado um estudo para demonstrar a capacidade de reuso das NPSM sintetizadas neste trabalho através da redução do Nip. Após a realização de um primeiro ciclo reacional com $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{dextrana}/\text{Pd}$, o nanocatalisador foi facilmente separado do meio reacional com o auxílio de um ímã externo e, em seguida, lavado sucessivamente com água deionizada, e reutilizado por mais 4 ciclos sucessivos nas mesmas condições reacionais (Figura 60).

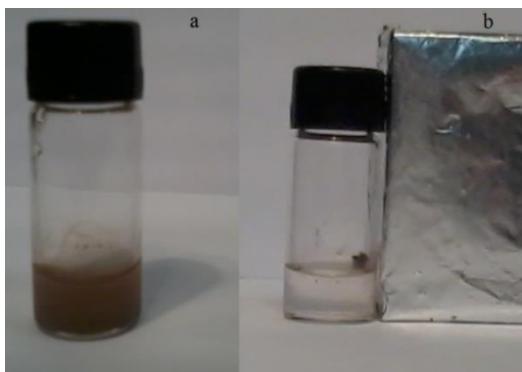


Figura 62. Recuperação do catalisador para reuso (a) catalisador disperso no meio reacional (b) atração magnética (ímã de neodímio) para recuperar o catalisador.

Verificou-se que o catalisador apresentou uma boa estabilidade durante todos os reciclos apresentando um valor de conversão em torno de 99% e com o valor de TOF de 694 h^{-1} . O TOF, em catálise heterogênea, é definido como: “o número de moléculas do reagente

convertidos por tempo por sítio catalítico para uma dada condição de reação”^[189]. A boa estabilidade e excelente atividade de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{dextrana}/\text{Pd}$ foi atribuída provavelmente devido à presença da dextrana como estabilizante da NPSM (Fe_3O_4), e seus múltiplos grupamentos hidroxilas que puderam coordenar com as NPs de $\text{Pd}^{(0)}$.

Embora os conceitos de TOF e o novo parâmetro catalítico “ \mathfrak{H} ” sejam distintos, foi possível apresentar os valores de TOF para as cinco utilizações sucessivas de Fe_3O_4 (Figura 61b). O valor de TOF é considerado como um parâmetro constante e utilizado como comparativo para sistemas catalíticos. Trata-se de uma frequência apenas com unidades de tempo⁻¹, entretanto, mesmo assim cabe destacar que o TOF é diretamente dependente da concentração dos reagentes e/ou produtos. Por isso, mesmo que com algumas limitações ainda é mais preciso, quando comparado com constantes de velocidades como k_{app} ^[190].

Entretanto, neste estudo também foi possível calcular os valores de \mathfrak{H} para os cinco ciclos sucessivos de redução do Nip. Na Tabela 8, estão apresentados os valores distintos dos parâmetros k_{app} e \mathfrak{H} para todos os ciclos de reuso de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{dextrana}/\text{Pd}$.

A concentração de catalisador inicialmente utilizada foi de 0,53 mgL^{-1} . Constatou-se que apenas uma pequena fração total de Pd, presente em $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{dextrana}/\text{Pd}$, sofreu lixiviação no meio reacional (2,7% em massa, determinado por ICP-MS). Os valores de \mathfrak{H} já estão corrigidos, considerando a pequena perda de massa em cada ciclo reacional.

Tabela 8. Parâmetros k_{app} e \mathfrak{H} obtidos nos 5 ciclos do reuso de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{dextrana}/\text{Pd}$ na reação de redução do Nip.

Ciclo	$k_{app}(\text{s}^{-1})$	$\mathfrak{H}(\text{L mg}^{-1} \text{s}^{-1})$
1	0,828	1,562
2	0,143	0,278
3	0,170	0,339
4	0,175	0,359
5	0,176	0,371

O estudo de reuso de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{dextrana}/\text{Pd}$ também revelou que durante os processos de lavagem que as NPs de Pd impregnadas no

suporte Fe_3O_4 @dextrana não sofreram desativação ou envenenamento significativo, que pudessem influenciar na capacidade de redução do Nip.

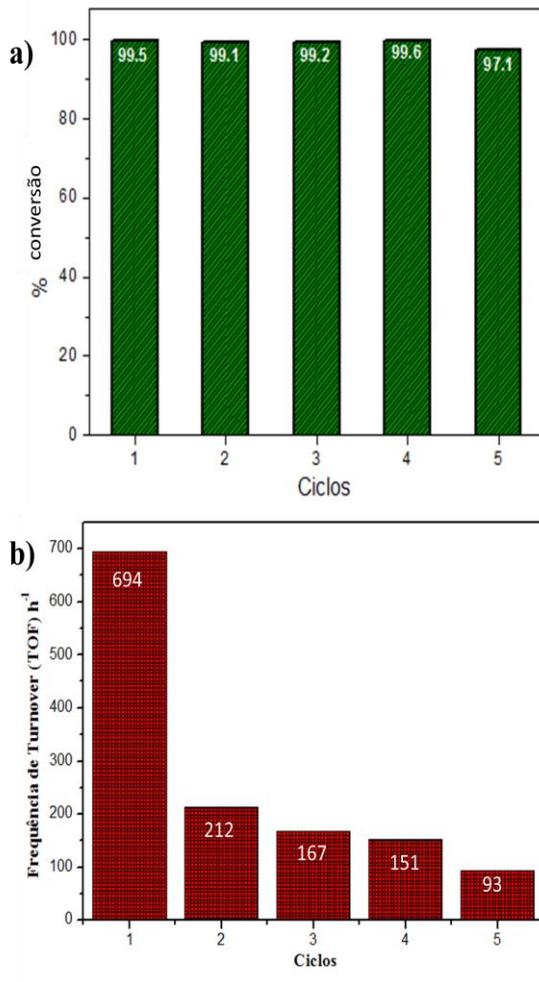


Figura 63. Conversão do Nip catalisado pela Fe_3O_4 @dextrana/Pd por 5 reciclos. $[\text{Fe}_3\text{O}_4$ @dextran/Pd] = 0,53 mg L^{-1} , $[\text{Nip}] = 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ e $[\text{NaBH}_4] = 100 \text{ mmol L}^{-1}$, 15°C (a) (%) conversão (b) TOF em h^{-1} .

A separação e reuso do catalisador indicou uma boa potencialidade de reciclagem do catalisador $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{dextrana}/\text{Pd}$ nesta reação de redução de Nip, pois conforme apresentado a Figura 61a, não houveram perdas significativas no valor de conversão do Nip após cinco ciclos de reação.

No primeiro ciclo de reação, o catalisador $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{dextrana}/\text{Pd}$ mostrou um alto valor de H em relação aos demais ciclos. Os valores de H obtidos do segundo ao quinto ciclo foram muito próximos, mostrando que após o primeiro ciclo não houveram diferenças consideráveis na atividade do catalisador.

Na Figura 62, estão representados as imagens de microscopias TEM após o 1° (a) e o 5° (b) reuso de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{dextrana}/\text{Pd}$. De acordo com as imagens foi possível verificar que não houve mudança significativa na morfologia do catalisador após o primeiro e o quinto ciclo. Observa-se que os nanocristais mantiveram formas esféricas após todos os ciclos de reuso, semelhante ao observado na Figura 49b (item 5.1.7).

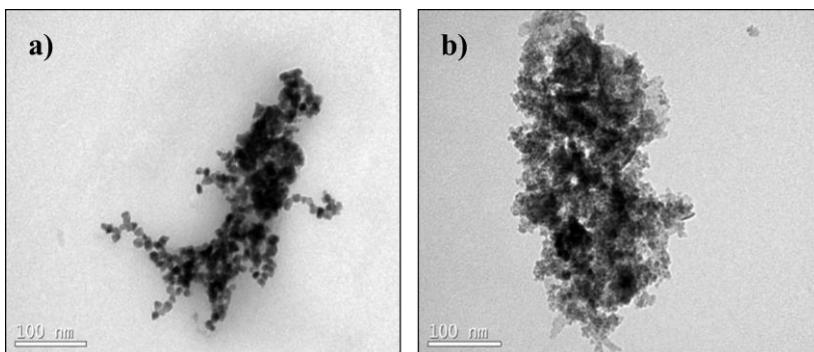


Figura 64. Micrografias de TEM de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{dextrana}/\text{Pd}$, (a) após 1° reciclo (b) após o 5° reciclo.

Cabe ainda ressaltar, que além da recuperação magnética, o uso do suporte $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{dextrana}$ também visou o impedimento de agregação das NPs de Pd evitando a redução de área superficial e consequentemente de sua atividade catalítica para sucessivos reusos. Portanto, o estudo de caracterização e avaliação catalítica de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{dextrana}/\text{Pd}$ puderam ser objetivamente realizadas sendo que todas as metas estabelecidas foram

alcançadas. Os resultados trouxeram avanços significativos, principalmente no que se refere à aplicação e ao uso de sistemas catalíticos com suportes magnéticos, pois a recuperação de catalisadores de NPs metálicas mostrou ser totalmente viável. Até então, esta recuperação era um dos maiores problemas encontrados, pois muitos dos catalisadores produzidos atualmente apresentam boa atividade catalítica, porém possuem limitações de reaproveitamento porque somente apresentam estabilidade quando suspensos em solução.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este estudo apresentou o desenvolvimento de um novo sistema catalítico heterogêneo aquoso baseado em NPs de Pd⁽⁰⁾ suportadas no nanocompósito Fe₃O₄@dextrana, utilizando a redução do Nip como uma reação modelo para avaliação da atividade catalítica, sendo esta uma opção prática e econômica. Esta reação foi efetivamente utilizada como uma reação catalítica de rotina e, portanto, o ideal para a avaliação de novos nanocatalisadores metálicos ^[158], e, portanto, sendo uma reação adequada para avaliar a atividade do nanocompósito magnético de Fe₃O₄@dextrana/Pd. O sistema catalítico avaliado vem ao encontro dos princípios da química verde, pois a reação é feita em meio aquoso, não necessita de solventes orgânicos e o catalisador é feito com suporte magnético de fácil recuperação.

O polímero natural dextrana 70 kDa estabilizou adequadamente o nanocompósito superparamagnético com o núcleo de óxido de ferro da espécie magnetita-Fe₃O₄ para aplicação em catálise, e a proporção estequiométrica 1:1 (sal de ferro: monômero dextrana) foi a mais adequada na obtenção do suporte catalítico (Fe₃O₄@dextrana). Além disso, o método solvotérmico *one-pot* favoreceu a obtenção de partículas com alta magnetização e hidrofobicidade desejável para aplicação em sistemas catalíticos aquosos.

O sistema de crescimento *in situ* de NPs de Pd sobre a superfície de Fe₃O₄@dextrana foi eficiente com a utilização de NaBH₄ como redutor de Pd^(II) para Pd⁽⁰⁾. Além disso, o anel glicosídico do polissacarídeo dextrana favoreceu a estabilização das NPSM de óxido de ferro e as NPs de Pd⁽⁰⁾, principalmente devido à abundância dos grupos hidroxilas do anel glicosídico que compõe a estrutura deste polímero.

Ambos os nanocompósitos preparados neste trabalho, o suporte Fe₃O₄@dextrana e o nanocatalisador Fe₃O₄@dextrana/Pd, foram completamente caracterizados pelas técnicas: IV, TGA, absorção atômica, DLS, SAXS, Potencial Zeta, FEG-SEM, TEM, HRTEM e DRXP.

Foi comprovado que é possível aplicar a modelagem da redução do Nip como uma reação de *pseudo*-primeira ordem, utilizando o catalisador de Pd⁽⁰⁾ contendo um suporte magnéticos por meio de modelos teóricos de adsorção, o qual revelou que a reação segue o mecanismo de *Langmuir-Hinshelwood*, sendo que ambas as moléculas de Nip e NaBH₄,

adsorvem na superfície do catalisador antes de ocorrer uma reação bimolecular.

Também foi mostrado que a simples comparação da constante *pseudo*-primeira ordem (k_{app}) ou (k_{app}) normalizada pela quantidade de metal, para este modelo de reação catalisada por nanopartículas metálicas suportadas nanopartículas superparamagnéticas (NPSM), não é muito adequada, uma vez que estes parâmetros não consideram o volume de reação e a concentração do metal. Neste sentido, o novo “parâmetro de atividade” (ξ) aqui proposto, que é a razão entre o k_{app} para a concentração do catalisador metálico em massa por volume, é uma solução simples para realizar com confiança a comparação de atividade catalítica entre os diferentes nanocatalisadores metálicos suportados.

Diante destes dados, usando um novo parâmetro atividade (ξ) proposto para comparação, pode ser mostrado que o catalisador $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{dextrana}/\text{Pd}$ apresentou um alto valor de atividade ($3,65 \text{ L mg}^{-1}\text{s}^{-1}$), superior aos demais catalisadores de NPs de Pd e de outros metais nobres apresentados recentemente na literatura. Assim, sem dúvida esta foi uma grande contribuição para estudos futuros de comparação de atividade de catalisadores metálicos.

A adição de EDTA no meio reacional causou um efeito significativo na redução do Nip, pois houve um aumento no valor de k_{app} de $0,119 \text{ s}^{-1}$ para $0,745 \text{ s}^{-1}$, provavelmente porque a adição de excesso de EDTA (5 mmol L^{-1}) favoreceu a formação de complexos com as espécies de Pd no meio reacional.

O nanocompósito superparamagnético $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{dextrana}/\text{Pd}$ mostrou ser altamente eficiente podendo ser reciclado por até cinco vezes e com conversão de cerca de 99%. Este desempenho torna este material promissor para aplicação em larga escala, sendo necessários novos estudos de dimensionamento e estabilidade no armazenamento do catalisador.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Sintetizar o suporte Fe_3O_4 @dextrana variando as condições como a temperatura, ordem de adição e proporção dos reagentes, visando aumentar ainda mais as propriedades magnéticas e melhorar a aplicação em catálise;
- Estudar a variação e influência da adição de sal de Pd na síntese *in situ* de NPs sobre a superfície de suportes magnéticos e estudar o desempenho catalítico destas NPs;
- Avaliar a substituição de NaBH_4 por outros redutores na síntese das NPs de Pd;
- Aplicar a catálise das NPSM em outras reações tais como a redução de ligações duplas e acoplamento C-C, visando estudar a versatilidade deste catalisador;
- Investigar a ação do EDTA no sistema catalítico através de estudos como o EXAFS e XPS buscando conhecer as espécies de Pd presentes no meio reacional;
- Estudar a influência do tempo de estocagem das NPs de Fe_3O_4 @dextrana/Pd sobre a atividade catalítica nas reações de redução do Nip.
- Verificar alternativas para impedir a lixiviação de NPs de Pd durante a reação, como a introdução do suporte em vesículas, por exemplo, com o uso de co-polímeros anfifílicos.

8 REFERÊNCIAS

- [1] ZAERA, F. *New Challenges in Heterogeneous Catalysis for the 21st Century*. **CATALYSIS LETTERS**, v. 142, n. 5, p. 501-516, 2012.
- [2] LEE, A. F.; PRABHAKARAN, V.; WILSON, K. *Surface X-ray studies of catalytic clean technologies*. **Chemical Communications**, v. 46, n. 22, p. 3827-3842, 2010.
- [3] BULATOV, I.; KLEMES, J. *Clean technologies: design aspects*. **Clean Technologies and Environmental Policy**, v. 12, n. 2, p. 87-90, 2010.
- [4] DUPONT, J. *Economia de átomos, engenharia molecular e catálise organometálica bifásica: conceitos moleculares para tecnologias limpas*. **Química Nova**, v. 23, n. 6, p. 825-831, 2000.
- [5] AMENGUAL, R.; GENIN, E.; MICHELET, V.; SAVIGNAC, M.; GENET, J. P. *Convenient synthesis of new anionic water-soluble phosphanes and applications in inter- and intramolecular Heck reactions*. **Advanced Synthesis & Catalysis**, v. 344, n. 3-4, p. 393-398, 2002.
- [6] GUPTA, V. K.; ATAR, N.; YOLA, M. L.; USTUNDAG, Z.; UZUN, L. *A novel magnetic Fe@Au core-shell nanoparticles anchored graphene oxide recyclable nanocatalyst for the reduction of nitrophenol compounds*. **Water Research**, v. 48, n., p. 210-217, 2014.
- [7] VEISEH, O.; GUNN, J. W.; ZHANG, M. Q. *Design and fabrication of magnetic nanoparticles for targeted drug delivery and imaging*. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 62, n. 3, p. 284-304, 2010.
- [8] LAURENT, S.; FORGE, D.; PORT, M.; ROCH, A.; ROBIC, C.; ELST, L. V.; MULLER, R. N. *Magnetic iron oxide nanoparticles: Synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications*. **Chemical Reviews**, v. 108, n. 6, p. 2064-2110, 2008.
- [9] LU, A. H.; SALABAS, E. L.; SCHUTH, F. *Magnetic nanoparticles: Synthesis, protection, functionalization, and application*. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 46, n. 8, p. 1222-1244, 2007.
- [10] AI, L. H.; YUE, H. T.; JIANG, J. *Environmentally friendly light-driven synthesis of Ag nanoparticles in situ grown on magnetically separable biohydrogels as highly active and recyclable catalysts for 4-nitrophenol*

- reduction. Journal of Materials Chemistry*, v. 22, n. 44, p. 23447-23453, 2012.
- [11] DEMIRELLI, M.; KARAOGLU, E.; BAYKAL, A.; SOZERI, H.; UYSAL, E.; DUYGULU, O. *Recyclable NiFe₂O₄-APTES/Pd Magnetic Nanocatalyst. Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, v. 23, n. 4, p. 937-943, 2013.
- [12] DEMIRELLI, M.; KARAOGLU, E.; BAYKAL, A.; SOZERI, H.; UYSAL, E. *Synthesis, characterization and catalytic activity of CoFe₂O₄-APTES-Pd magnetic recyclable catalyst. Journal of Alloys and Compounds*, v. 582, n., p. 201-207, 2014.
- [13] LIU, J.; WANG, L.; WANG, J.; ZHANG, L. T. *Simple solvothermal synthesis of hydrophobic magnetic monodispersed Fe₃O₄ nanoparticles. Materials Research Bulletin*, v. 48, n. 2, p. 416-421, 2013.
- [14] SHYLES, S.; SCHUNEMANN, V.; THIEL, W. R. *Magnetically Separable Nanocatalysts: Bridges between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis. Angewandte Chemie-International Edition*, v. 49, n. 20, p. 3428-3459, 2010.
- [15] PAREDES-GARCIA, V.; TOLEDO, N.; DENARDIN, J.; VENEGAS-YAZIGI, D.; CRUZ, C.; SPODINE, E.; LUO, Z. P. *One Pot Solvothermal Synthesis of Organic Acid Coated Magnetic Iron Oxide Nanoparticles. Journal of the Chilean Chemical Society*, v. 58, n. 4, p. 2011-2015, 2013.
- [16] HOSOKAWA, S.; JEON, H. J.; IWAMOTO, S.; INOUE, M. *Synthesis of Rare Earth Iron-Mixed Oxide Nanoparticles by Solvothermal Methods. Journal of the American Ceramic Society*, v. 92, n. 12, p. 2847-2853, 2009.
- [17] SIGNORI, A. M.; SANTOS, K. D.; EISING, R.; ALBUQUERQUE, B. L.; GIACOMELLI, F. C.; DOMINGOS, J. B. *Formation of Catalytic Silver Nanoparticles Supported on Branched Polyethyleneimine Derivatives. Langmuir*, v. 26, n. 22, p. 17772-17779, 2010.
- [18] SANTOS, K. D.; ELIAS, W. C.; SIGNORI, A. M.; GIACOMELLI, F. C.; YANG, H.; DOMINGOS, J. B. *Synthesis and Catalytic Properties of Silver Nanoparticle-Linear Polyethylene Imine Colloidal Systems. Journal of Physical Chemistry C*, v. 116, n. 7, p. 4594-4604, 2012.

- [19] EISING, R.; SIGNORI, A. M.; FORT, S.; DOMINGOS, J. B. *Development of Catalytically Active Silver Colloid Nanoparticles Stabilized by Dextran*. **Langmuir**, v. 27, n. 19, p. 11860-11866, 2011.
- [20] NOH, J. H.; MEIJBOOM, R. *Catalytic evaluation of dendrimer-templated Pd nanoparticles in the reduction of 4-nitrophenol using Langmuir-Hinshelwood kinetics*. **Applied Surface Science**, v. 320, n., p. 400-413, 2014.
- [21] ARNALL, A.; PARR, D. *Moving the nanoscience and technology (NST) debate forwards: short-term impacts, long-term uncertainty and the social constitution*. **Technology in Society**, v. 27, n., p. 23-38, 2005.
- [22] ADAMS, F. C.; BARBANTE, C. *Nanoscience, nanotechnology and spectrometry*. **Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy**, v. 86, n., p. 3-13, 2013.
- [23] SALERNO, M.; LANDONI, P.; VERGANTI, R. *Designing foresight studies for Nanoscience and Nanotechnology (NST) future developments*. **Technological Forecasting and Social Change**, v. 75, n. 8, p. 1202-1223, 2008.
- [24] FARADAY, M. *The Bakerian Lecture: Experimental Relations of Gold (and Other Metals) to Light*. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London**, v. 147, n., p. 144-181, 1857.
- [25] TOUMEY, C. *Plenty of room, plenty of history*. **Nature Nanotechnology**, v. 4, n. 12, p. 783-784, 2009.
- [26] BINDER, K.; YOUNG, A. P. *Spin-Glasses - Experimental Facts, Theoretical Concepts, and Open Questions*. **Reviews of Modern Physics**, v. 58, n. 4, p. 801-976, 1986.
- [27] SCIENCEDIRECT. www.sciencedirect.com: secondary title, 2014.
- [28] SCIFINDER. scifinder.cas.org: secondary title, 2014.
- [29] THANH, N. T. K. *Magnetic nanoparticles: from fabrication to clinical applications*. Boca Raton, FL CRC Press Taylor & Francis Group, 2012. 584 p.
- [30] ROSSI, L. M.; COSTA, N. J. S.; SILVA, F. P.; WOJCIESZAK, R. *Magnetic nanomaterials in catalysis: advanced catalysts for magnetic separation and beyond*. **Green Chemistry**, v. 16, n. 6, p. 2906-2933, 2014.

- [31] HANZLIK, M.; HEUNEMANN, C.; HOLTkamp-ROTZLER, E.; WINKLHOFFER, M.; PETERSEN, N.; FLEISSNER, G. *Superparamagnetic magnetite in the upper beak tissue of homing pigeons*. **Biometals**, v. 13, n. 4, p. 325-331, 2000.
- [32] YANG, C.; WU, J. J.; HOU, Y. L. *Fe₃O₄ nanostructures: synthesis, growth mechanism, properties and applications*. **Chemical Communications**, v. 47, n. 18, p. 5130-5141, 2011.
- [33] LIZ-MARZAN, L. M.; GIERSIG, M.; MULVANEY, P. *Synthesis of nanosized gold-silica core-shell particles*. **Langmuir**, v. 12, n. 18, p. 4329-4335, 1996.
- [34] GOESMANN, H.; FELDMANN, C. *Nanoparticulate Functional Materials*. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 49, n. 8, p. 1362-1395, 2010.
- [35] LU, Y.; YIN, Y. D.; MAYERS, B. T.; XIA, Y. N. *Modifying the surface properties of superparamagnetic iron oxide nanoparticles through a sol-gel approach*. **Nano Letters**, v. 2, n. 3, p. 183-186, 2002.
- [36] ROUCOUX, A.; SCHULZ, J.; PATIN, H. *Reduced transition metal colloids: a novel family of reusable catalysts?* **Chemical Reviews**, v. 102, n. 10, p. 3757-3778, 2002.
- [37] HIERREZUELO, J.; SADEGHPOUR, A.; SZILAGYI, I.; VACCARO, A.; BORKOVEC, M. *Electrostatic Stabilization of Charged Colloidal Particles with Adsorbed Polyelectrolytes of Opposite Charge*. **Langmuir**, v. 26, n. 19, p. 15109-15111, 2010.
- [38] AIKEN, J. D.; FINKE, R. G. *A review of modern transition-metal nanoclusters: their synthesis, characterization, and applications in catalysis*. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 145, n. 1-2, p. 1, 1999.
- [39] HANG, J.; SHI, L.; FENG, X.; XIAO, L. *Electrostatic and electrosteric stabilization of aqueous suspensions of barite nanoparticles*. **Powder Technology**, v. 192, n. 2, p. 166-170, 2009.
- [40] SAHOO, Y.; PIZEM, H.; FRIED, T.; GOLODNITSKY, D.; BURSTEIN, L.; SUKENIK, C. N.; MARKOVICH, G. *Alkyl Phosphonate/Phosphate Coating on Magnetite Nanoparticles: A Comparison with Fatty Acids*. **Langmuir**, v. 17, n. 25, p. 7907-7911, 2001.

- [41] BEE, A.; MASSART, R.; NEVEU, S. *Synthesis of very fine maghemite particles*. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 149, n. 1–2, p. 6–9, 1995.
- [42] FRIMPONG, R. A.; DOU, J.; PECHAN, M.; HILT, J. Z. *Enhancing remote controlled heating characteristics in hydrophilic magnetite nanoparticles via facile co-precipitation*. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 322, n. 3, p. 326–331, 2010.
- [43] CHEN, M.; YAMAMURO, S.; FARRELL, D.; MAJETICH, S. A. *Gold-coated iron nanoparticles for biomedical applications*. **Journal of Applied Physics**, v. 93, n. 10, p. 7551–7553, 2003.
- [44] ROBERTS, D.; ZHU, W. L.; FROMMEN, C. M.; ROSENZWEIG, Z. *Synthesis of gadolinium oxide magnetoliposomes for magnetic resonance imaging*. **Journal of Applied Physics**, v. 87, n. 9, p. 6208–6210, 2000.
- [45] ZHANG, C.; WÄNGLER, B.; MORGENSTERN, B.; ZENTGRAF, H.; EISENHUT, M.; UNTENECKER, H.; KRÜGER, R.; HUSS, R.; SELIGER, C.; SEMMLER, W.; KIESSLING, F. *Silica- and Alkoxysilane-Coated Ultrasmall Superparamagnetic Iron Oxide Particles: A Promising Tool To Label Cells for Magnetic Resonance Imaging*. **Langmuir**, v. 23, n. 3, p. 1427–1434, 2006.
- [46] YOFFE, S.; LESHUK, T.; EVERETT, P.; GU, F. *Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles (SPIONs): Synthesis and Surface Modification Techniques for use with MRI and Other Biomedical Applications*. **Current Pharmaceutical Design**, v. 19, n. 3, p. 493–509, 2013.
- [47] SIPOS, P.; BERKESI, O.; TOMBÁCZ, E.; ST. PIERRE, T. G.; WEBB, J. *Formation of spherical iron(III) oxyhydroxide nanoparticles sterically stabilized by chitosan in aqueous solutions*. **Journal of Inorganic Biochemistry**, v. 95, n. 1, p. 55–63, 2003.
- [48] BHATTARAI, S. R.; BAHADUR K.C, R.; ARYAL, S.; KHIL, M. S.; KIM, H. Y. *N-Acylated chitosan stabilized iron oxide nanoparticles as a novel nano-matrix and ceramic modification*. **Carbohydrate Polymers**, v. 69, n. 3, p. 467–477, 2007.
- [49] KRELLER, D. I.; GIBSON, G.; NOVAK, W.; VAN LOON, G. W.; HORTON, J. H. *Competitive adsorption of phosphate and carboxylate with natural organic matter on hydrous iron oxides as investigated by chemical force microscopy*. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 212, n. 2–3, p. 249–264, 2003.

- [50] QI, H. P.; CHEN, Q. W.; WANG, M. S.; WEN, M. H.; XIONG, J. *Study of Self-Assembly of Octahedral Magnetite under an External Magnetic Field. Journal of Physical Chemistry C*, v. 113, n. 40, p. 17301-17305, 2009.
- [51] YANG, H. T.; OGAWA, T.; HASEGAWA, D.; TAKAHASHI, M. *Synthesis and magnetic properties of monodisperse magnetite nanocubes. Journal of Applied Physics*, v. 103, n. 7, p., 2008.
- [52] KOVALENKO, M. V.; BODNARCHUK, M. I.; LECHNER, R. T.; HESSER, G.; SCHAFFLER, F.; HEISS, W. *Fatty acid salts as stabilizers in size- and shape-controlled nanocrystal synthesis: The case of inverse spinel iron oxide. Journal of the American Chemical Society*, v. 129, n. 20, p. 6352-+, 2007.
- [53] KIM, D.; LEE, N.; PARK, M.; KIM, B. H.; AN, K.; HYEON, T. *Synthesis of Uniform Ferrimagnetic Magnetite Nanocubes. Journal of the American Chemical Society*, v. 131, n. 2, p. 454-+, 2009.
- [54] SCHMAL, M. *Catalise Heterogênea*: Synergia, 2012. 376 p.
- [55] LIAO, Y.; HE, L.; HUANG, J.; ZHANG, J.; LIN ZHUANG, H. S.; SU, C.-Y. *Magnetite Nanoparticle-Supported Coordination Polymer Nanofibers: Synthesis and Catalytic Application in Suzuki-Miyaura Coupling. Applied Materials & Interfaces*, v. 2, n. 8, p. 2333-2338, 2010.
- [56] SHOKOUHIMEHR, M.; PIAO, Y.; JAEYUN, K.; JANG, Y.; HYEON, T. *A Magnetically Recyclable Nanocomposite Catalyst for Olefin Epoxidation. Angewandte Chemie-International Edition*, v. 46 n. 37, p. 7039 -7043, 2007.
- [57] LASKA, U.; FROST, C. G.; PRICE, G. J.; PLUCINSKI, P. K. *Easy-separable magnetic nanoparticle-supported Pd catalysts: Kinetics, stability and catalyst re-use. Journal of Catalysis*, v. 268, n. 2, p. 318-328, 2009.
- [58] BALANTA, A.; GODARD, C.; CLAVER, C. *Pd nanoparticles for C-C coupling reactions. Chemical Society Reviews*, v. 40, n. 10, p. 4973-4985, 2011.
- [59] CEYLAN, S.; FRIESE, C.; LAMMEL, C.; MAZAC, K.; KIRSCHNING, A. *Inductive Heating for Organic Synthesis by Using Functionalized Magnetic Nanoparticles Inside Microreactors. Angewandte Chemie-International Edition*, v. 47, n. 46, p. 8950-8953, 2008.

- [60] PACARDO, D. B.; SETHI, M.; JONES, S. E.; NAIK, R. R.; KNECHT, M. R. *Biomimetic Synthesis of Pd Nanocatalysts for the Stille Coupling Reaction*. **ACS Nano**, v. 3, n. 5, p. 1288-1296, 2009.
- [61] YAN, N.; XIAO, C. X.; KOU, Y. *Transition metal nanoparticle catalysis in green solvents*. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 254, n. 9-10, p. 1179-1218, 2010.
- [62] LV, G. H.; MAI, W. P.; JIN, R.; GAO, L. X. *Immobilization of dipyridyl complex to magnetic nanoparticle via click chemistry as a recyclable catalyst for Suzuki cross-coupling reactions*. **Synlett**, v., n. 9, p. 1418-1422, 2008.
- [63] ABU-REZIQ, R.; WANG, D.; POST, M.; ALPER, H. *Platinum nanoparticles supported on ionic liquid-modified magnetic nanoparticles: Selective hydrogenation catalysts*. **Advanced Synthesis & Catalysis**, v. 349, n. 13, p. 2145-2150, 2007.
- [64] POLSHETTIWAR, V.; VARMA, R. S. *Nano-organocatalyst: magnetically retrievable ferrite-anchored glutathione for microwave-assisted Paal-Knorr reaction, aza-Michael addition, and pyrazole synthesis*. **Tetrahedron**, v. 66, n. 5, p. 1091-1097, 2010.
- [65] POLSHETTIWAR, V.; LUQUE, R.; FIHRI, A.; ZHU, H. B.; BOUHRARA, M.; BASSETT, J. M. *Magnetically Recoverable Nanocatalysts*. **Chemical Reviews**, v. 111, n. 5, p. 3036-3075, 2011.
- [66] POLSHETTIWAR, V.; BARUWATI, B.; VARMA, R. S. *Nanoparticle-supported and magnetically recoverable nickel catalyst: a robust and economic hydrogenation and transfer hydrogenation protocol*. **Green Chemistry**, v. 11, n. 1, p. 127-131, 2009.
- [67] TEMBA, E. S. C. O., I. M. FERREIRA DE; DONNICI, C. L. *Álcoois Quirais: Métodos Químicos e Catalíticos de Obtenção por Redução Assimétrica*. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p. 112-122, 2003.
- [68] GAWANDE, M. B.; RATHI, A. K.; BRANCO, P. S.; NOGUEIRA, I. D.; VELHINHO, A.; SHRIKHANDE, J. J.; INDULKAR, U. U.; JAYARAM, R. V.; GHUMMAN, C. A. A.; BUNDALESKI, N.; TEODORO, O. M. N. D. *Regio- and Chemoselective Reduction of Nitroarenes and Carbonyl Compounds over Recyclable Magnetic Ferrite-Nickel Nanoparticles (Fe₃O₄-Ni) by Using Glycerol as a Hydrogen Source*. **Chemistry-a European Journal**, v. 18, n. 40, p. 12628-12632, 2012.

- [69] PAGOTI, S.; SURANA, S.; CHAUHAN, A.; PARASAR, B.; DASH, J. *Reduction of organic azides to amines using reusable Fe₃O₄ nanoparticles in aqueous medium.* **Catalysis Science & Technology**, v. 3, n. 3, p. 584-588, 2013.
- [70] ZHANG, F. W.; JIN, J.; ZHONG, X.; LI, S. W.; NIU, J. R.; LI, R.; MA, J. T. *Pd immobilized on amine-functionalized magnetite nanoparticles: a novel and highly active catalyst for hydrogenation and Heck reactions.* **Green Chemistry**, v. 13, n. 5, p. 1238-1243, 2011.
- [71] ZHOU, J. H.; DONG, Z. P.; YANG, H. L.; SHI, Z. Q.; ZHOU, X. C.; LI, R. *Pd immobilized on magnetic chitosan as a heterogeneous catalyst for acetalization and hydrogenation reactions.* **Applied Surface Science**, v. 279, n., p. 360-366, 2013.
- [72] YAO, T. J.; CUI, T. Y.; WANG, H.; XU, L. X.; CUI, F.; WU, J. *A simple way to prepare Au@polypyrrole/Fe₃O₄ hollow capsules with high stability and their application in catalytic reduction of methylene blue dye.* **Nanoscale**, v. 6, n. 13, p. 7666-7674, 2014.
- [73] LI, J.; ZHANG, Y. M.; HAN, D. F.; GAO, Q.; LI, C. *Asymmetric transfer hydrogenation using recoverable ruthenium catalyst immobilized into magnetic mesoporous silica.* **Journal of Molecular Catalysis a-Chemical**, v. 298, n. 1-2, p. 31-35, 2009.
- [74] KWON, M. S.; PARK, I. S.; JANG, J. S.; LEE, J. S.; PARK, J. *Magnetically separable Pd catalyst for highly selective epoxide hydrogenolysis under mild conditions.* **Organic Letters**, v. 9, n. 17, p. 3417-3419, 2007.
- [75] XU, H. J.; WAN, X.; SHEN, Y. Y.; XU, S.; FENG, Y. S. *Magnetic Nano-Fe₃O₄-Supported 1-Benzyl-1,4-dihydronicotinamide (BNAH): Synthesis and Application in the Catalytic Reduction of alpha,beta-Epoxy Ketones.* **Organic Letters**, v. 14, n. 5, p. 1210-1213, 2012.
- [76] DA SILVA, F. P.; ROSSI, L. M. *Palladium on magnetite: magnetically recoverable catalyst for selective hydrogenation of acetylenic to olefinic compounds.* **Tetrahedron**, v. 70, n. 20, p. 3314-3318, 2014.
- [77] CAREY, F. A. *Química Orgânica*. Porto Alegre: bookman, 2011, v.2. 592 p.
- [78] LAROUS, S.; MENIAI, A. H. *Elimination of organic pollutants from wastewater. Application to p-nitrophenol.* **Desalination and Water Treatment**, v. 51, n. 25-27, p. 5014-5020, 2013.

- [79] BAPTISTELLA, L. H. B. G., ROSANA ; IMAMURA, PAULO M. . *SÍNTESE DOS ANALGÉSICOS PARACETAMOL E FENACETINA E DO ADOÇANTE DULCINA: UM PROJETO PARA QUÍMICA ORGÂNICA EXPERIMENTAL*. **Química Nova**, v. 26, n. 2, p. 284-286, 2003.
- [80] SWATHI, T.; BUVANESWARI, G. *Application of NiCo2O4 as a catalyst in the conversion of p-nitrophenol to p-aminophenol*. **Materials Letters**, v. 62, n. 23, p. 3900-3902, 2008.
- [81] PRADHAN, N.; PAL, A.; PAL, T. *Silver nanoparticle catalyzed reduction of aromatic nitro compounds*. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 196, n. 2-3, p. 247-257, 2002.
- [82] LARSON, R. A.; MILLER, P. L.; CROWLEY, T. O. *Borohydride photoreduction of nitroaromatic compounds related to military ordnance constituents*. **Environmental Science & Technology**, v. 30, n. 4, p. 1192-1197, 1996.
- [83] DU, X. Y.; HE, J.; ZHU, J.; SUN, L. J.; AN, S. S. *Ag-deposited silica-coated Fe3O4 magnetic nanoparticles catalyzed reduction of p-nitrophenol*. **Applied Surface Science**, v. 258, n. 7, p. 2717-2723, 2012.
- [84] SHIN, K. S.; CHO, Y. K.; CHOI, J. Y.; KIM, K. *Facile synthesis of silver-deposited silanized magnetite nanoparticles and their application for catalytic reduction of nitrophenols*. **Applied Catalysis a-General**, v. 413, n., p. 170-175, 2012.
- [85] CHIOU, J. R.; LAI, B. H.; HSU, K. C.; CHEN, D. H. *One-pot green synthesis of silver/iron oxide composite nanoparticles for 4-nitrophenol reduction*. **Journal of Hazardous Materials**, v. 248, n., p. 394-400, 2013.
- [86] JIANG, W. Q.; ZHOU, Y. F.; ZHANG, Y. L.; XUAN, S. H.; GONG, X. L. *Superparamagnetic Ag@Fe3O4 core-shell nanospheres: fabrication, characterization and application as reusable nanocatalysts*. **Dalton Transactions**, v. 41, n. 15, p. 4594-4601, 2012.
- [87] WU, Y. P.; ZHANG, T.; ZHENG, Z. H.; DING, X. B.; PENG, Y. X. *A facile approach to Fe3O4@Au nanoparticles with magnetic recyclable catalytic properties*. **Materials Research Bulletin**, v. 45, n. 4, p. 513-517, 2010.

- [88] ZHENG, J. M.; DONG, Y. L.; WANG, W. F.; MA, Y. H.; HU, J.; CHEN, X. J.; CHEN, X. G. *In situ loading of gold nanoparticles on Fe₃O₄@SiO₂ magnetic nanocomposites and their high catalytic activity*. **Nanoscale**, v. 5, n. 11, p. 4894-4901, 2013.
- [89] ZHANG, H.; YANG, X. L. *Magnetic polymer microsphere stabilized gold nanocolloids as a facilely recoverable catalyst*. **Chinese Journal of Polymer Science**, v. 29, n. 3, p. 342-351, 2011.
- [90] ZHU, Y. H.; SHEN, J. H.; ZHOU, K. F.; CHEN, C.; YANG, X. L.; LI, C. Z. *Multifunctional Magnetic Composite Microspheres with in Situ Growth Au Nanoparticles: A Highly Efficient Catalyst System*. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 5, p. 1614-1619, 2011.
- [91] HU, J.; DONG, Y. L.; CHEN, X. J.; ZHANG, H. J.; ZHENG, J. M.; WANG, Q.; CHEN, X. G. *A highly efficient catalyst: In situ growth of Au nanoparticles on graphene oxide-Fe₃O₄ nanocomposite support*. **Chemical Engineering Journal**, v. 236, n., p. 1-8, 2014.
- [92] YAN, F.; SUN, R. Y. *Facile synthesis of bifunctional Fe₃O₄/Au nanocomposite and their application in catalytic reduction of 4-nitrophenol*. **Materials Research Bulletin**, v. 57, n., p. 293-299, 2014.
- [93] QIU, Y. F.; MA, Z.; HU, P. A. *Environmentally benign magnetic chitosan/Fe₃O₄ composites as reductant and stabilizer for anchoring Au NPs and their catalytic reduction of 4-nitrophenol*. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, n. 33, p. 13471-13478, 2014.
- [94] NIGRA, M. M.; HA, J. M.; KATZ, A. *Identification of site requirements for reduction of 4-nitrophenol using gold nanoparticle catalysts*. **Catalysis Science & Technology**, v. 3, n. 11, p. 2976-2983, 2013.
- [95] XIONG, R.; WANG, Y. R.; ZHANG, X. X.; LU, C. H.; LAN, L. D. *In situ growth of gold nanoparticles on magnetic gamma-Fe₂O₃@cellulose nanocomposites: a highly active and recyclable catalyst for reduction of 4-nitrophenol*. **Rsc Advances**, v. 4, n. 13, p. 6454-6462, 2014.
- [96] ZAMANI, F.; KIANPOUR, S. *Fast and efficient reduction of nitro aromatic compounds over Fe₃O₄/beta-alanine-acrylamide-Ni nanocomposite as a new magnetic catalyst*. **Catalysis Communications**, v. 45, n., p. 1-6, 2014.
- [97] FENG, J.; SU, L.; MA, Y. H.; REN, C. L.; GUO, Q.; CHEN, X. G. *CuFe₂O₄ magnetic nanoparticles: A simple and efficient catalyst for the*

- reduction of nitrophenol. Chemical Engineering Journal*, v. 221, n., p. 16-24, 2013.
- [98] ZHANG, H. Y.; GAO, S. T.; SHANG, N. Z.; WANG, C.; WANG, Z. *Copper ferrite-graphene hybrid: a highly efficient magnetic catalyst for chemoselective reduction of nitroarenes. Rsc Advances*, v. 4, n. 59, p. 31328-31332, 2014.
- [99] YI, D. K.; LEE, S. S.; YING, J. Y. *Synthesis and applications of magnetic nanocomposite catalysts. Chemistry of Materials*, v. 18, n. 10, p. 2459-2461, 2006.
- [100] DEMIRELLI, M.; KARAOGLU, E.; BAYKAL, A.; SOZERI, H. *M-hexaferrite-APTES/Pd(0) Magnetically Recyclable Nano Catalysts (MRCs). Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, v. 23, n. 6, p. 1274-1281, 2013.
- [101] NIU, J. R.; HUO, X.; ZHANG, F. W.; WANG, H. B.; ZHAO, P.; HU, W. Q.; MA, J. T.; LI, R. *Preparation of Recoverable Pd Catalysts for Carbonylative Cross-Coupling and Hydrogenation Reactions. Chemcatchem*, v. 5, n. 1, p. 349-354, 2013.
- [102] SHUMAL, M. *Catalise Heterogênea*. Rio de Janeiro: Synergia, 2011. 358 p.
- [103] TABOR, C.; NARAYANAN, R.; EL-SAYED, M. A. *Catalysis with Transition Metal Nanoparticles in Colloidal Solution: Heterogeneous or Homogeneous?* In: Rioux, R. (Ed.). **Model Systems in Catalysis**. New York: Springer, 2009, p.395 - 414.
- [104] BONNEMANN, H.; RICHARDS, R. M. *Nanosopic metal particles - Synthetic methods and potential applications. European Journal of Inorganic Chemistry*, v., n. 10, p. 2455-2480, 2001.
- [105] MEI, Y.; LU, Y.; POLZER, F.; BALLAUFF, M.; DRECHSLER, M. *Catalytic Activity of Palladium Nanoparticles Encapsulated in Spherical Polyelectrolyte Brushes and Core-Shell Microgels. Chemistry of Materials*, v. 19, n. 5, p. 1062, 2007.
- [106] MEI, Y.; SHARMA, G.; LU, Y.; BALLAUFF, M.; DRECHSLER, M.; IRRGANG, T.; KEMPE, R. *High Catalytic Activity of Platinum Nanoparticles Immobilized on Spherical Polyelectrolyte Brushes. Langmuir*, v. 21, n. 26, p. 12229, 2005.

- [107] PRADHAN, N.; PAL, A.; PAL, T. *Silver Nanoparticle Catalyzed Reduction of Aromatic Nitro Compounds*. **Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 196, n. 2-3, p. 247, 2002.
- [108] PANIGRAHI, S.; BASU, S.; PRAHARAJ, S.; PANDE, S.; JANA, S.; PAL, A.; GHOSH, S. K.; PAL, T. *Synthesis and size-selective catalysis by supported gold nanoparticles: Study on heterogeneous and homogeneous catalytic process*. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 12, p. 4596-4605, 2007.
- [109] SCHRINNER, M.; BALLAUFF, M.; TALMON, Y.; KAUFFMANN, Y.; THUN, J.; MÖLLER, M.; BREU, J. *Single Nanocrystals of Platinum Prepared by Partial Dissolution of Au-Pt Nanoalloys*. **Science**, v. 323, n. 5914, p. 617-620, 2009.
- [110] MEI, Y.; SHARMA, G.; LU, Y.; BALLAUFF, M.; DRECHSLER, M.; IRRGANG, T.; KEMPE, R. *High Catalytic Activity of Platinum Nanoparticles Immobilized on Spherical Polyelectrolyte Brushes*. **Langmuir**, v. 21, n. 26, p. 12229-12234, 2005.
- [111] ROTHENBERG, G. *Catalysis - Concepts and Green Applications* WILEY-VCH Verlag, 2008. 279 p.
- [112] ELIAS, W. C.; EISING, R.; SILVA, T. R.; ALBUQUERQUE, B. L.; MARTENDAL, E.; MEIER, L.; DOMINGOS, J. B. *Screening the Formation of Silver Nanoparticles Using a New Reaction Kinetics Multivariate Analysis and Assessing Their Catalytic Activity in the Reduction of Nitroaromatic Compounds*. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 24, p. 12962-12971, 2014.
- [113] ZHANG, F.; JUN, J.; XING, Z.; LI, S.; NIU, J.; LI, R.; MA, J. *Pd immobilized on amine-functionalized magnetite nanoparticles: a novel and highly active catalyst for hydrogenation and Heck reactions*. **Green Chemistry**, v. 13, n. 5, p. 1238-1243, 2011.
- [114] POLSHETTIWAR, V.; LUQUE, R.; FIIHRI, A.; HAIBO, Z.; BOUHRARA, M.; BASSET, J.-M. *Magnetically Recoverable Nanocatalysts*. **Chemical Reviews**, v. 42, n. 36, p. 3036-3075, 2011.
- [115] CAVALCANTI, L. P.; TORRIANI, I. L.; PLIVELIC, T. S.; OLIVEIRA, C. L. P.; KELLERMANN, G.; NEUENSCHWANDER, R. *Two new sealed sample cells for small angle x-ray scattering from macromolecules in solution and complex fluids using synchrotron radiation*. **Review of Scientific Instruments**, v. 75, n. 11, p. 4541-4546, 2004.

- [116] ZHU, M. Y.; DIAO, G. W. *Magnetically Recyclable Pd Nanoparticles Immobilized on Magnetic Fe₃O₄@C Nanocomposites: Preparation, Characterization, and Their Catalytic Activity toward Suzuki and Heck Coupling Reactions (vol 115, pg 24743, 2011)*. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 1, p. 1626-1626, 2012.
- [117] WANG, L. Y.; BAO, J.; WANG, L.; ZHANG, F.; LI, Y. D. *One-pot synthesis and bioapplication of amine-functionalized magnetite nanoparticles and hollow nanospheres*. **Chemistry-a European Journal**, v. 12, n. 24, p. 6341-6347, 2006.
- [118] QIAN, H. D.; HE, Q. Y.; ZHENG, J. F.; LI, S. H.; ZHANG, S. B. *Catechol-functionalized microporous organic polymer as supported media for Pd nanoparticles and its high catalytic activity*. **Polymer**, v. 55, n. 2, p. 550-555, 2014.
- [119] YUAN, X.; YAN, N.; KATSYUBA, S. A.; ZVEREVA, E. E.; KOU, Y.; DYSON, P. J. *A remarkable anion effect on palladium nanoparticle formation and stabilization in hydroxyl-functionalized ionic liquids*. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 14, n. 17, p. 6026-6033, 2012.
- [120] WAN, S. R.; ZHENG, Y.; LIU, Y. Q.; YAN, H. S.; LIU, K. L. *Fe₃O₄ nanoparticles coated with homopolymers of glycerol mono(meth) acrylate and their block copolymers*. **Journal of Materials Chemistry**, v. 15, n. 33, p. 3424-3430, 2005.
- [121] HONG, R. Y.; FENG, B.; CHEN, L. L.; LIU, G. H.; LI, H. Z.; ZHENG, Y.; WEI, D. G. *Synthesis, characterization and MRI application of dextran-coated Fe₃O₄ magnetic nanoparticles*. **Biochemical Engineering Journal**, v. 42, n. 3, p. 290-300, 2008.
- [122] BAI, H. W.; LIU, Z. Y.; SUN, D. D. *Highly water soluble and recovered dextran coated Fe₃O₄ magnetic nanoparticles for brackish water desalination*. **Separation and Purification Technology**, v. 81, n. 3, p. 392-399, 2011.
- [123] JURIKOVA, A.; CSACH, K.; MISKUF, J.; KONERACKA, M.; ZAVISOVA, V.; KUBOVCIKOVA, M.; KOPCANSKY, P. *Thermal Analysis of Magnetic Nanoparticles Modified with Dextran*. **Acta Physica Polonica A**, v. 121, n. 5-6, p. 1296-1298, 2012.
- [124] EASO, S. L.; MOHANAN, P. V. *Dextran stabilized iron oxide nanoparticles: Synthesis, characterization and in vitro studies*. **Carbohydrate Polymers**, v. 92, n. 1, p. 726-732, 2013.

- [125] BEYGADEH, M.; ALIZADEH, A.; KHODAEI, M. M.; KORDESTANI, D. *Biguanide/Pd(OAc)₂ immobilized on magnetic nanoparticle as a recyclable catalyst for the heterogeneous Suzuki reaction in aqueous media.* **Catalysis Communications**, v. 32, n., p. 86-91, 2013.
- [126] VEISI, H.; GHOLAMI, J.; UEDA, H.; MOHAMMADI, P.; NOROOZI, M. *Magnetically palladium catalyst stabilized by diaminoglyoxime-functionalized magnetic Fe₃O₄ nanoparticles as active and reusable catalyst for Suzuki coupling reactions.* **Journal of Molecular Catalysis a-Chemical**, v. 396, n., p. 216-223, 2015.
- [127] XIONG, R.; LU, C. H.; WANG, Y. R.; ZHOU, Z. H.; ZHANG, X. X. *Nanofibrillated cellulose as the support and reductant for the facile synthesis of Fe₃O₄/Ag nanocomposites with catalytic and antibacterial activity.* **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, n. 47, p. 14910-14918, 2013.
- [128] MU, B.; WANG, A. Q. *One-pot fabrication of multifunctional superparamagnetic attapulgite/Fe₃O₄/polyaniline nanocomposites served as an adsorbent and catalyst support.* **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, n. 1, p. 281-289, 2015.
- [129] WANG, Z. F.; SHEN, B.; ZOU, A. H.; HE, N. Y. *Synthesis of Pd/Fe₃O₄ nanoparticle-based catalyst for the cross-coupling of acrylic acid with iodobenzene.* **Chemical Engineering Journal**, v. 113, n. 1, p. 27-34, 2005.
- [130] MA, M. L.; ZHANG, Q. Y.; YIN, D. Z.; DOU, J. B.; ZHANG, H. P.; XU, H. L. *Preparation of high-magnetization Fe₃O₄-NH₂-Pd (0) catalyst for Heck reaction.* **Catalysis Communications**, v. 17, n., p. 168-172, 2012.
- [131] WANG, H. B.; ZHANG, Y. H.; ZHANG, Y. B.; ZHANG, F. W.; NIU, J. R.; YANG, H. L.; LI, R.; MA, J. T. *Pd immobilized on thiol-modified magnetic nanoparticles: A complete magnetically recoverable and highly active catalyst for hydrogenation reactions.* **Solid State Sciences**, v. 14, n. 9, p. 1256-1262, 2012.
- [132] LAM, U. T.; MAMMUCARI, R.; SUZUKI, K.; FOSTER, N. R. *Processing of iron oxide nanoparticles by supercritical fluids.* **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 47, n. 3, p. 599-614, 2008.
- [133] LI, L.; MAK, K. Y.; SHI, J.; LEUNG, C. H.; WONG, C. M.; LEUNG, C. W.; MAK, C. S. K.; CHAN, K. Y.; CHAN, N. M. M.; WU, E. X.; PONG, P. W. T. *Sterilization on dextran-coated iron oxide nanoparticles: Effects of*

autoclaving, filtration, UV irradiation, and ethanol treatment. Microelectronic Engineering, v. 111, n., p. 310-313, 2013.

- [134] WANG, P.; LIU, H. Z.; NIU, J. R.; LI, R.; MA, J. T. *Entangled Pd complexes over Fe₃O₄@SiO₂ as supported catalysts for hydrogenation and Suzuki reactions. Catalysis Science & Technology*, v. 4, n. 5, p. 1333-1339, 2014.
- [135] NARAYANAN, T. *Synchrotron Small-Angle X-Ray Scattering*. In: Borsali, R. e Pecora, R. (Ed.). **Soft Matter Characterization**: Springer Science+Business Media, LLC, 2008, p.899-948.
- [136] LIU, J.; SUN, Z.; DENG, Y.; ZOU, Y.; LI, C.; GUO, X.; XIONG, L.; GAO, Y.; LI, F.; ZHAO, D. *Highly Water-Dispersible Biocompatible Magnetite Particles with Low Cytotoxicity Stabilized by Citrate Groups. Angewandte Chemie International Edition*, v. 48, n. 32, p. 5875-5879, 2009.
- [137] SINGAMANANI, S.; BLIZNYUK, V. N.; BINEK, C.; TSYMBAL, E. Y. *Magnetic nanoparticles: recent advances in synthesis, self-assembly and applications. Journal of Materials Chemistry*, v. 21, n. 42, p. 16819-16845, 2011.
- [138] GE, J. P.; HU, Y. X.; BIASINI, M.; BEYERMANN, W. P.; YIN, Y. D. *Superparamagnetic magnetite colloidal nanocrystal clusters. Angewandte Chemie-International Edition*, v. 46, n. 23, p. 4342-4345, 2007.
- [139] YAN, X.-S.; LIN, P.; QI, X.; YANG, L. *Finnis–Sinclair potentials for fcc Au–Pd and Ag–Pt alloys. IJMR*, v. 102, n. 4, p. 381-388, 2011.
- [140] LEJAEGERE, K.; VAN SPEYBROECK, V.; VAN OOST, G.; COTTENIER, S. *Error Estimates for Solid-State Density-Functional Theory Predictions: An Overview by Means of the Ground-State Elemental Crystals. Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, v. 39, n. 1, p. 1-24, 2014.
- [141] WOO, H.; PARK, K. H. *Hybrid Au nanoparticles on Fe₃O₄@polymer as efficient catalyst for reduction of 4-nitrophenol. Catalysis Communications*, v. 46, n., p. 133-137, 2014.
- [142] LI, Y. F.; JIANG, R. L.; LIU, T. Y.; LV, H.; ZHOU, L.; ZHANG, X. Y. *One-pot synthesis of grass-like Fe₃O₄ nanostructures by a novel microemulsion-assisted solvothermal method. Ceramics International*, v. 40, n. 1, p. 1059-1063, 2014.

- [143] MENG, X. W.; LI, B.; REN, X. L.; TAN, L. F.; HUANG, Z. B.; TANG, F. Q. *One-pot gradient solvothermal synthesis of Au-Fe₃O₄ hybrid nanoparticles for magnetically recyclable catalytic applications*. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, n. 35, p. 10513-10517, 2013.
- [144] YIN, Y. C.; LIU, C. J.; WANG, B. X.; YU, S. S.; CHEN, K. Z. *The synthesis and properties of bifunctional and intelligent Fe₃O₄@titanium oxide core/shell nanoparticles*. **Dalton Transactions**, v. 42, n. 19, p. 7233-7240, 2013.
- [145] WANG, D.; YANG, P.; MA, Q.; CAO, Y. Q.; ZHANG, A. Y.; HUANG, B. B. *Micro- and nano-structures of iron oxide with tunable morphologies fabricated via solvothermal process*. **Crystengcomm**, v. 15, n. 44, p. 8959-8965, 2013.
- [146] NASROLLAHZADEH, M.; MAHAM, M.; EHSANI, A.; KHALAJ, M. *Palladium on nano-magnetite: a magnetically reusable catalyst in the ligand- and copper-free Sonogashira and Stille cross-coupling reactions*. **Rsc Advances**, v. 4, n. 38, p. 19731-19736, 2014.
- [147] MAO, G. Y.; YANG, W. J.; BU, F. X.; JIANG, D. M.; ZHAO, Z. J.; ZHANG, Q. H.; FANG, Q. C.; JIANG, J. S. *One-step hydrothermal synthesis of Fe₃O₄@C nanoparticles with great performance in biomedicine*. **Journal of Materials Chemistry B**, v. 2, n. 28, p. 4481-4488, 2014.
- [148] MARROQUIN, J. B.; RHEE, K. Y.; PARK, S. J. *Chitosan nanocomposite films: Enhanced electrical conductivity, thermal stability, and mechanical properties*. **Carbohydrate Polymers**, v. 92, n. 2, p. 1783-1791, 2013.
- [149] LIN, Y. L.; WEI, Y.; SUN, Y. H.; WANG, J. *Synthesis and magnetic characterization of magnetite obtained by monowavelength visible light irradiation*. **Materials Research Bulletin**, v. 47, n. 3, p. 614-618, 2012.
- [150] JANG, Y.; CHUNG, J.; KIM, S.; JUN, S. W.; KIM, B. H.; LEE, D. W.; KIM, B. M.; HYEON, T. *Simple synthesis of Pd-Fe₃O₄ heterodimer nanocrystals and their application as a magnetically recyclable catalyst for Suzuki cross-coupling reactions*. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 13, n. 7, p. 2512-2516, 2011.
- [151] COELHO, A. **TOPAS Academic Version 4.1 Technical Reference**: secondary title: TOPAS Academic Version 4.1 Technical Reference, 2007.

- [152] STOLLE, A.; GALLERT, T.; SCHMOEGER, C.; ONDRUSCHKA, B. *Hydrogenation of citral: a wide-spread model reaction for selective reduction of α,β -unsaturated aldehydes*. **Rsc Advances**, v. 3, n. 7, p. 2112-2153, 2013.
- [153] SANKAR, M.; DIMITRATOS, N.; MIEDZIAK, P. J.; WELLS, P. P.; KIELY, C. J.; HUTCHINGS, G. J. *Designing bimetallic catalysts for a green and sustainable future*. **Chemical Society Reviews**, v. 41, n. 24, p. 8099-8139, 2012.
- [154] NAIK, B.; PRASAD, V. S.; GHOSH, N. N. *Preparation of Ag nanoparticle loaded mesoporous gamma-alumina catalyst and its catalytic activity for reduction of 4-nitrophenol*. **Powder Technology**, v. 232, n., p. 1-6, 2012.
- [155] LU, H. B.; YIN, H. B.; LIU, Y. M.; JIANG, T. S.; YU, L. B. *Influence of support on catalytic activity of Ni catalysts in p-nitrophenol hydrogenation to p-aminophenol*. **Catalysis Communications**, v. 10, n. 3, p. 313-316, 2008.
- [156] WANG, H. T.; DONG, Z. X.; NA, C. Z. *Hierarchical Carbon Nanotube Membrane-Supported Gold Nanoparticles for Rapid Catalytic Reduction of p-Nitrophenol*. **Acs Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 1, n. 7, p. 746-752, 2013.
- [157] SANTOS, K. D. O.; ELIAS, W. C.; SIGNORI, A. M.; GIACOMELLI, F. C.; YANG, H.; DOMINGOS, J. B. *Synthesis and Catalytic Properties of Silver Nanoparticle-Linear Polyethylene Imine Colloidal Systems*. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 7, p. 4594-4604, 2012.
- [158] LI, M. L.; CHEN, G. F. *Revisiting catalytic model reaction p-nitrophenol/ NaBH_4 using metallic nanoparticles coated on polymeric spheres*. **Nanoscale**, v. 5, n. 23, p. 11919-11927, 2013.
- [159] SHEN, Y. Y.; SUN, Y.; ZHOU, L. N.; LI, Y. J.; YEUNG, E. S. *Synthesis of ultrathin PtPdBi nanowire and its enhanced catalytic activity towards p-nitrophenol reduction*. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, n. 9, p. 2977-2984, 2014.
- [160] LE, X. D.; DONG, Z. P.; ZHANG, W.; LI, X. L.; MA, J. T. *Fibrous nano-silica containing immobilized Ni@Au core-shell nanoparticles: A highly active and reusable catalyst for the reduction of 4-nitrophenol and 2-nitroaniline*. **Journal of Molecular Catalysis a-Chemical**, v. 395, n., p. 58-65, 2014.

- [161] WU, X.; LU, C.; ZHANG, W.; YUAN, G.; XIONG, R.; ZHANG, X. *A novel reagentless approach for synthesizing cellulose nanocrystal-supported palladium nanoparticles with enhanced catalytic performance.* **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, n. 30, p. 8645-8652, 2013.
- [162] JI, Z.; SHEN, X.; ZHU, G.; ZHOU, H.; YUAN, A. *Reduced graphene oxide/nickel nanocomposites: facile synthesis, magnetic and catalytic properties.* **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 8, p. 3471-3477, 2012.
- [163] WU, Y. G.; WEN, M.; WU, Q. S.; FANG, H. *Ni/graphene Nanostructure and Its Electron-Enhanced Catalytic Action for Hydrogenation Reaction of Nitrophenol.* **Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 12, p. 6307-6313, 2014.
- [164] WU, F.; QIU, L.-G.; KE, F.; JIANG, X. *Copper nanoparticles embedded in metal-organic framework MIL-101(Cr) as a high performance catalyst for reduction of aromatic nitro compounds.* **Inorganic Chemistry Communications**, v. 32, n. 0, p. 5-8, 2013.
- [165] AN, M. Y.; CUI, J. B.; WANG, L. Y. *Magnetic Recyclable Nanocomposite Catalysts with Good Dispersibility and High Catalytic Activity.* **Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 6, p. 3062-3068, 2014.
- [166] ZHU, C. Z.; HAN, L.; HU, P.; DONG, S. J. *In situ loading of well-dispersed gold nanoparticles on two-dimensional graphene oxide/SiO₂ composite nanosheets and their catalytic properties.* **Nanoscale**, v. 4, n. 5, p. 1641-1646, 2012.
- [167] LAM, E.; HRAPOVIC, S.; MAJID, E.; CHONG, J. H.; LUONG, J. H. T. *Catalysis using gold nanoparticles decorated on nanocrystalline cellulose.* **Nanoscale**, v. 4, n. 3, p. 997-1002, 2012.
- [168] FANG, Y. X.; WANG, E. K. *Simple and direct synthesis of oxygenous carbon supported palladium nanoparticles with high catalytic activity.* **Nanoscale**, v. 5, n. 5, p. 1843-1848, 2013.
- [169] LI, H.; HAN, L.; COOPER-WHITE, J.; KIM, I. *Palladium nanoparticles decorated carbon nanotubes: facile synthesis and their applications as highly efficient catalysts for the reduction of 4-nitrophenol.* **Green Chemistry**, v. 14, n. 3, p. 586-591, 2012.
- [170] HU, J.; DONG, Y.-L.; RAHMAN, Z. U.; MA, Y.-H.; REN, C.-L.; CHEN, X.-G. *In situ preparation of core-satellites nanostructural magnetic-Au NPs*

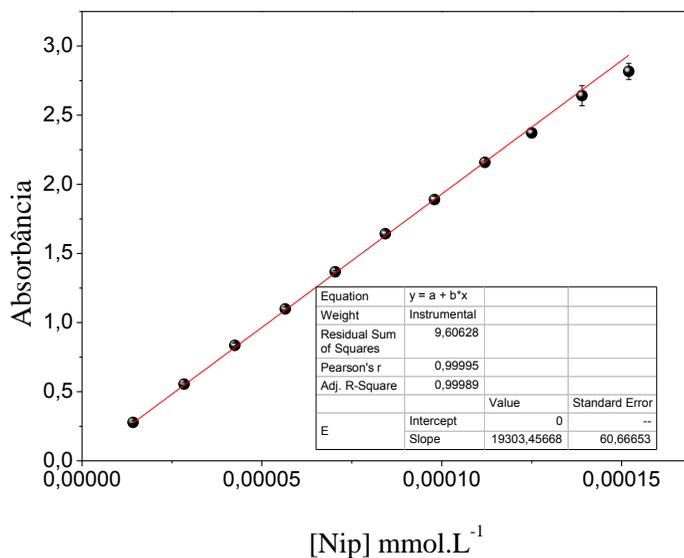
- composite for catalytic degradation of organic contaminants. **Chemical Engineering Journal (Lausanne)**, v. 254, n. 0, p. 514-523, 2014.
- [171] LI, Y.; WU, Y.; GAO, Y.; SHA, S.; HAO, J.; CAO, G.; YANG, C. *A facile method to fabricate polystyrene/silver composite particles and their catalytic properties.* **Rsc Advances**, v. 3, n. 48, p. 26361-26366, 2013.
- [172] HOSEINI, S. J.; RASHIDI, M.; BAHRAMI, M. *Platinum nanostructures at the liquid-liquid interface: catalytic reduction of p-nitrophenol to p-aminophenol.* **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 40, p. 16170-16176, 2011.
- [173] QU, J.-C.; REN, C.-L.; DONG, Y.-L.; CHANG, Y.-P.; ZHOU, M.; CHEN, X.-G. *Facile synthesis of multifunctional graphene oxide/AgNPs-Fe₃O₄ nanocomposite: A highly integrated catalysts.* **Chemical Engineering Journal (Lausanne)**, v. 211-212, n. 0, p. 412-420, 2012.
- [174] HAN, J.; LI, L.; GUO, R. *Novel Approach to Controllable Synthesis of Gold Nanoparticles Supported on Polyaniline Nanofibers.* **Macromolecules**, v. 43, n. 24, p. 10636-10644, 2010.
- [175] LI, J.; LIU, C. Y.; LIU, Y. *Au/graphene hydrogel: synthesis, characterization and its use for catalytic reduction of 4-nitrophenol.* **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 17, p. 8426-8430, 2012.
- [176] ZHANG, S.; GAI, S.; HE, F.; DING, S.; LI, L.; YANG, P. *In situ assembly of well-dispersed Ni nanoparticles on silica nanotubes and excellent catalytic activity in 4-nitrophenol reduction.* **Nanoscale**, v., n., p., 2014.
- [177] DENG, Y. H.; CAI, Y.; SUN, Z. K.; LIU, J.; LIU, C.; WEI, J.; LI, W.; LIU, C.; WANG, Y.; ZHAO, D. Y. *Multifunctional Mesoporous Composite Microspheres with Well-Designed Nanostructure: A Highly Integrated Catalyst System.* **Journal of the American Chemical Society**, v. 132, n. 24, p. 8466-8473, 2010.
- [178] LEE, J.; PARK, J. C.; SONG, H. *A Nanoreactor Framework of a Au@SiO₂ Yolk/Shell Structure for Catalytic Reduction of p-Nitrophenol.* **Advanced Materials (Weinheim, Germany)**, v. 20, n. 8, p. 1523-1528, 2008.
- [179] CHANG, G.; LUO, Y.; LU, W.; QIN, X.; ASIRI, A. M.; AL-YOUBI, A. O.; SUN, X. *Ag nanoparticles decorated polyaniline nanofibers: synthesis, characterization, and applications toward catalytic reduction of 4-nitrophenol and electrochemical detection of H₂O₂ and glucose.* **Catalysis Science & Technology**, v. 2, n. 4, p. 800-806, 2012.

- [180] LIN, F.-H.; DOONG, R.-A. *Bifunctional Au-Fe₃O₄ Heterostructures for Magnetically Recyclable Catalysis of Nitrophenol Reduction*. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 14, p. 6591-6598, 2011.
- [181] DOZOL, H.; MERIGUET, G.; ANCIAN, B.; CABUIL, V.; XU, H. L.; WANG, D. Y.; ABOU-HASSAN, A. *On the Synthesis of Au Nanoparticles Using EDTA as a Reducing Agent*. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 40, p. 20958-20966, 2013.
- [182] KHAN, Z.; RAJU; KABIR-UD-DIN. *Kinetics of oxidation of ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) by chromium(VI) in the presence of perchloric acid*. **Indian Journal of Chemistry Section B-Organic Chemistry Including Medicinal Chemistry**, v. 43, n. 1, p. 149-156, 2004.
- [183] MOTEKAITIS, R. J.; MARTELL, A. E.; HAYES, D.; FRENIER, W. W. *The Iron(III)-Catalyzed Oxidation of Edta in Aqueous-Solution*. **Canadian Journal of Chemistry-Revue Canadienne De Chimie**, v. 58, n. 19, p. 1999-2005, 1980.
- [184] KOEHLER, F. M.; ROSSIER, M.; WAELE, M.; ATHANASSIOU, E. K.; LIMBACH, L. K.; GRASS, R. N.; GUNTHER, D.; STARK, W. J. *Magnetic EDTA: coupling heavy metal chelators to metal nanomagnets for rapid removal of cadmium, lead and copper from contaminated water*. **Chemical Communications**, v., n. 32, p. 4862-4864, 2009.
- [185] JIANG, Z. F.; XIE, J. M.; JIANG, D. L.; JING, J. J.; QIN, H. R. *Facile route fabrication of nano-Ni core mesoporous-silica shell particles with high catalytic activity towards 4-nitrophenol reduction*. **Crystengcomm**, v. 14, n. 14, p. 4601-4611, 2012.
- [186] JAYAPRAKASH, J.; SRINIVASAN, N.; CHANDRASEKARAN, P. *Surface modifications of CuO nanoparticles using Ethylene diamine tetra acetic acid as a capping agent by sol-gel routine*. **Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 123, n., p. 363-368, 2014.
- [187] WANG, X. M.; ZHOU, D. D.; ZOU, Q. Q.; XIA, Y. Y. *Fundamental studies on the synthesis of supported metal nanoparticles: steric hindrance and coordination effects of anionic stabilizers*. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 30, p. 15418-15426, 2012.
- [188] SCHATZ, A.; REISER, O.; STARK, W. J. *Nanoparticles as Semi-Heterogeneous Catalyst Supports*. **Chemistry-a European Journal**, v. 16, n. 30, p. 8950-8967, 2010.

- [189] BOUDART, M. *Turnover Rates in Heterogeneous Catalysis*. **Chemical Reviews**, v. 95, n. 3, p. 661-666, 1995.
- [190] KOZUCH, S.; MARTIN, J. M. L. "*Turning Over*" *Definitions in Catalytic Cycles*. **Acs Catalysis**, v. 2, n. 12, p. 2787-2794, 2012.

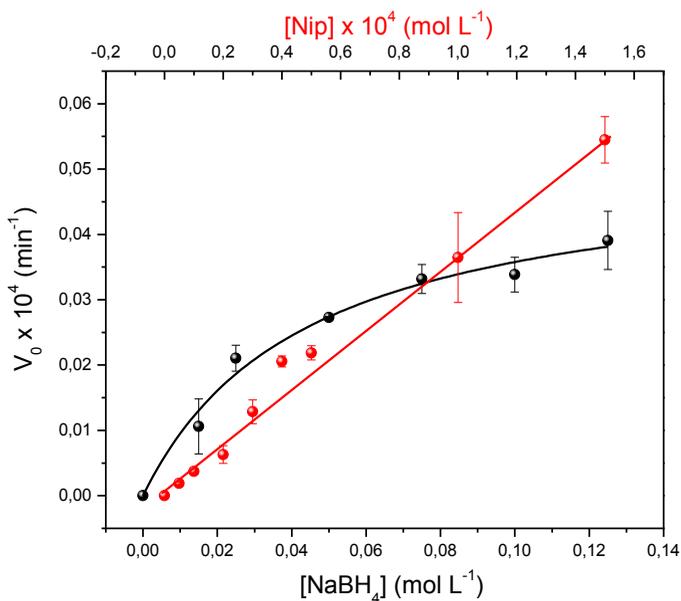
8 ANEXOS

ANEXO 1



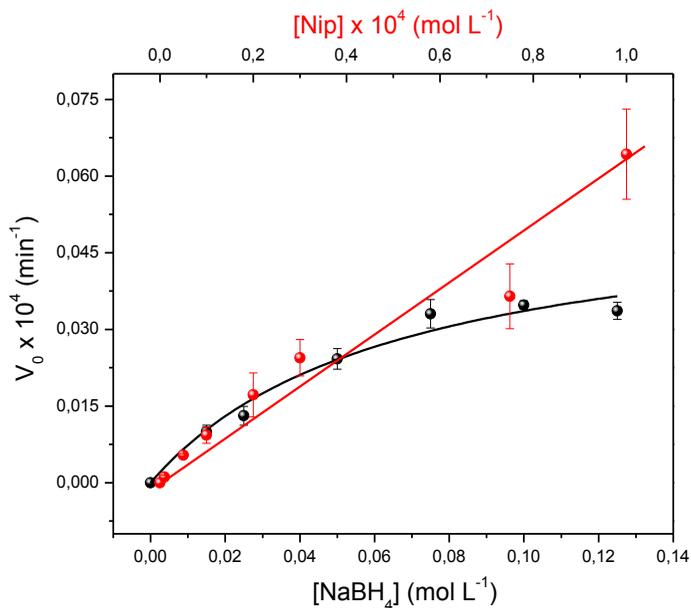
Obtenção dos valores médios de ϵ de triplicas de Nip em $[\text{NaBH}_4] = 200 \text{ mmol L}^{-1}$, em água, à 15°C .

ANEXO 2



Variação da velocidade de reação inicial (v_0) para a redução do Nip em função de $[\text{NaBH}_4]$ (esferas pretas, $[\text{Nip}] = 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$) e v_0 em função de $[\text{Nip}]$ (esferas vermelhas, $[\text{NaBH}_4] = 100 \text{ mmol L}^{-1}$). As linhas representam o ajuste não-linear usando a equação 20. A área superficial (S) da NPs de Pd em $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{dextrana}/\text{Pd}$ em ambos os experimentos é de $6.65 \times 10^3 \text{ m}^2 \text{ L}^{-1}$.

ANEXO 3



Varição da velocidade de reação inicial (v_0) para a redução do Nip em função de $[NaBH_4]$ (esferas pretas, $[Nip] = 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$) e v_0 em função de $[Nip]$ (esferas vermelhas, $[NaBH_4] = 100 \text{ mmol L}^{-1}$). As linhas representam o ajuste não-linear usando a equação 20. A área superficial (S) da NPs de Pd em $Fe_3O_4@dextrana/Pd$ em ambos os experimentos é de $13,30 \times 10^3 \text{ m}^2 \text{ L}^{-1}$.

ANEXO 4

PUBLICAÇÃO DO TRABALHO DE TESE

Cite this: *RSC Adv.*, 2015, 5, 8289

The catalytic evaluation of *in situ* grown Pd nanoparticles on the surface of Fe₃O₄@dextran particles in the *p*-nitrophenol reduction reaction†

Luciano R. S. Lara,^a Alexandre D. Zottis,^{ab} Welman C. Elias,^a Deonildo Faggion Jr.,^b Carlos Eduardo Maduro de Campos,^c Jose Javier S. Acuña^d and Josiel B. Domingos^{*a}

We report the catalytic activity evaluation of *in situ* grown Pd nanoparticles on the surface of superparamagnetic Fe₃O₄ particles coated with the natural polymer dextran, in the reduction of *p*-nitrophenol (Nip), in water, by sodium borohydride. The catalyst was fully characterized, its activity evaluated through kinetic studies and compared with recently reported catalysts using a new activity parameter. Applying a pseudo-monomolecular surface reaction approach, the reaction was also investigated by means of a theoretical adsorption model, which revealed that the reaction follows the Langmuir–Hinshelwood mechanism, where both molecules adsorb on the catalyst surface prior to undergoing a bimolecular reaction. Moreover, the catalyst could be reused five times without significant loss of Pd and with a high degree of Nip conversion.

Received 15th December 2014
Accepted 22nd December 2014

DOI: 10.1039/c4ra16440g

www.rsc.org/advances

1 Introduction

Although classical microheterogeneous catalysts are still the most favoured type of catalyst for industrial processes, the use of nanotechnology for the development of novel submicron catalysts has been extensively explored in the last few years as a result of their high activity and selectivity.^{1,2} While a myriad of new nanomaterials with catalytic activity more efficient than their bulk materials counterparts has been presented for a wide range of reactions, recovery and isolation of such catalysts is normally not an easy task.

Development of recoverable nanocatalysts is normally based on the employment of a bulk support material, where conventional isolation methods can be used, or by using nanosupports possessing magnetic properties for straightforward separation from the reaction mixtures using an external magnetic field.^{3–6} Superparamagnetic iron oxide nanoparticles (SPIONs) are one of the principle schemes to achieve this goal.⁷ SPIONs have received special attention for bearing several advantages

including high surface area and volume ratio, low production cost and the relative absence of cytotoxicity.⁸ Moreover, the stabilizers used in the synthesis of these SPIONs can attribute unique features to nanoparticles (NPs); hence, they can be tailored according to the kind of reaction proposed for catalysis.⁹ One of the most common reactions used as a probe for studying the activity of novel catalysts is the reduction of *p*-nitrophenol (Nip),⁹ a persistent pollutant that occurs extensively in wastewater originated from industrial plants, such as pesticides, synthetic dyes, and herbicides.¹⁰ In this context, we decided to develop a magnetic recoverable nanocatalyst based on the *in situ* growth of Pd NPs on the surface of magnetite. The strategy adopted was a one pot solvothermal synthesis of magnetite particles coated with the natural polymer dextran and further modified by the growth of Pd NPs on their surface (Fe₃O₄@dextran/Pd). This methodology led to the formation of a high performance nanocatalyst for the reduction of *p*-nitrophenol, in water, by sodium borohydride (NaBH₄). The material was fully characterized by transmission electron microscopy (TEM), field emission scanning electron microscopy (FESEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), X-ray powder diffraction (XRPD) analysis, small angle X-ray scattering (SAXS) and vibrating sample magnetometry (VSM). The catalytic activity of Fe₃O₄@dextran/Pd was evaluated through kinetic studies and compared with the other metal catalysts reported in the literature for the same reaction using a new activity parameter. Moreover, by applying a pseudo-monomolecular surface reaction approach, the reaction was also investigated by means of a theoretical adsorption model.

^aChemistry Department, Universidade Federal de Santa Catarina, Trindade Campus, Florianópolis, SC, 88040-900, Brazil. E-mail: josiel.domingos@ufsc.br; Tel: +55 48 37231689

^bDepartamento Acadêmico de Saúde e Serviços, Núcleo de Tecnologia Clínica, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Santa Catarina Campus, Florianópolis, SC, 88020-300, Brazil

^cPhysics Department, Universidade Federal de Santa Catarina, Trindade Campus, Florianópolis, SC, 88040-900, Brazil

^dCentro de Ciências Naturais e Humanas, Universidade Federal do ABC, Santo André, SP, 09210-170, Brazil

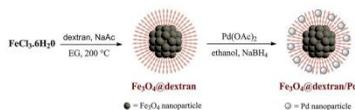
† Electronic supplementary information (ESI) available: SAXS data treatment and kinetic data. See DOI: 10.1039/c4ra16440g

2 Results and discussion

2.1 Synthesis and characterization of Fe_3O_4 @dextran/Pd

The recoverable magnetic Pd catalyst developed in this work was based on the *in situ* growth of Pd NPs on the surface of dextran-coated magnetite particles, as shown in Scheme 1. The Fe_3O_4 @dextran composite was synthesized according to the solvothermal method,¹¹ using ethylene glycol (EG) as the solvent and reducing agent. The presence of dextran in the reaction pot avoided the aggregation of the particles and prevented the oxidation of the surface, leading to the formation of magnetite particles with spherical shape and uniform size, as shown by the FESEM and TEM analysis in Fig. 1a and c, respectively, with a mean diameter of 200 nm.

The TEM analysis also revealed that the particles are clusters formed of nanocrystals, with a size of about 10 nm, as already observed by Liu and co-workers.¹² The next step of the catalyst preparation was the *in situ* growth of the Pd NPs on the surface of the Fe_3O_4 @dextran particles. Initially, this step involves the adsorption of the Pd(II) cations on the negatively charged surface of the magnetite particles (zeta potential ζ of -28.3 mV), followed by the reduction of the Pd(II) cations with NaBH_4 to form Pd(0) NPs. The mean diameter of the NPs were of about 8.0 nm determined by HRTEM and 7.8 nm by XRPD. The FESEM and TEM analysis of Fe_3O_4 @dextran/Pd, Fig. 1b and d, respectively, show that the uniformity in shape and size of the magnetite particles were retained after the growth of the Pd NPs. The presence of the Pd



Scheme 1 Synthesis scheme of Fe_3O_4 @dextran/Pd catalyst.

NPs at the surface of the Fe_3O_4 @dextran is evidenced by high resolution TEM (HRTEM) analysis, see image inset in Fig. 1d, which shows a discrete lattice-fringe with a d -spacing of 0.226 nm, well-matched with the lattice spacing of the (111) plane of a face-centered cubic (fcc) Pd crystal.^{13,14}

The presence of the Pd was further confirmed by EDS and XRPD analysis. The EDS analysis shows that the elemental composition of the Fe_3O_4 @dextran/Pd nanocomposites is mainly constituted of Fe, Pd and O (Fig. 1c).

The XRPD spectra shown in Fig. 1f reveals a typical pattern of magnetite [JCPDS: 88-0315] for the Fe_3O_4 @dextran cluster, with a calculated average crystallite size of 9.7 nm. After the grow of the Pd NPs (Fe_3O_4 @dextran/Pd), an additional diffraction peak appears at about 39° with a calculated interplanar spacing of 0.231 nm, which can be assigned to the (111) lattice plane of a fcc Pd crystal structure, corroborating with the HRTEM analysis. The calculated average crystallite size for magnetite had a minor

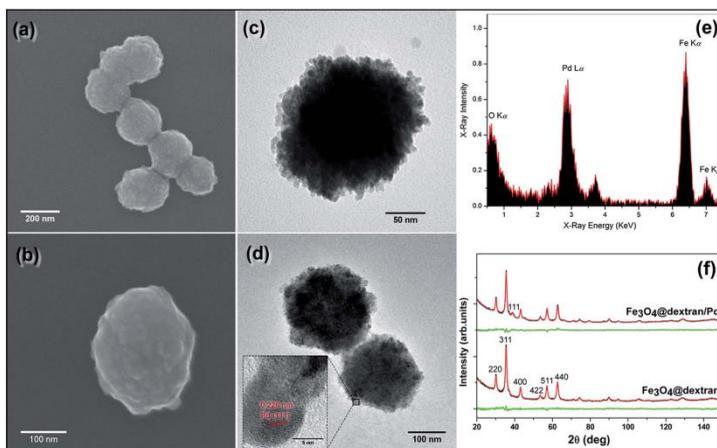


Fig. 1 FESEM images of (a) Fe_3O_4 @dextran and (b) Fe_3O_4 @dextran/Pd; (c) TEM images of Fe_3O_4 @dextran and (d) Fe_3O_4 @dextran/Pd (inset is the HRTEM image magnification); (e) EDS spectrum of Fe_3O_4 @dextran/Pd; (f) XRPD spectra and planes of Fe_3O_4 @dextran and Fe_3O_4 @dextran/Pd.

Paper

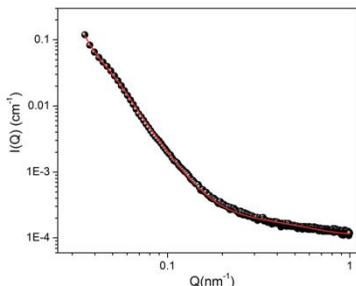


Fig. 2 SAXS data (spheres) and corresponding curve fitting (red line) for Fe_3O_4 @dextran/Pd.

change to 9.9 nm, while the crystallite size for the Pd nanoparticles were determined to be 7.8 nm. These values for crystallite size correspond well to the NPs mean diameters determined by HRTEM, which allow us to assume that the NPs consist of single crystal grains. The XRPD analysis of the Fe_3O_4 @dextran/Pd also revealed a 28 : 1 wt% ratio between the magnetite and Pd NPs, which correlates well with the amount of Pd (3.3 wt%) in the total amount of catalyst, determined by flame atomic absorption spectrophotometry (FAAS).

The size and shape of the Fe_3O_4 @dextran/Pd nanocomposites were further determined by SAXS analysis, performed on the SAXS1 beam line of the Brazilian Synchrotron Light Laboratory. The SAXS profile shown in Fig. 2 was fitted to a spherical shape equation and two parameters were obtained, the diameter (D) of the Fe_3O_4 @dextran/Pd nanocomposites

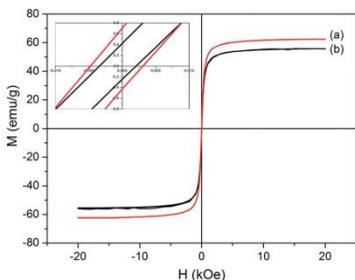


Fig. 3 Magnetization curves obtained by VSM at room temperature: (a) Fe_3O_4 @dextran and (b) Fe_3O_4 @dextran/Pd.

and σ , which provides quantitative information on the dispersity of the nanocomposites (the complete SAXS data treatment is described in the ESI†). The fitting approach used described the experimental results reasonably well and led to values of $D = 105.6$ nm and $\sigma = 0.24$. These data are in agreement with those obtained from the TEM analysis, where the nanocomposites studied showed a spherical morphology with some degree of dispersity (Fig. 1d).

The magnetic properties of Fe_3O_4 @dextran and Fe_3O_4 @dextran/Pd were investigated using the VSM approach and Fig. 3 shows the typical hysteresis loops of foregoing samples at room temperature. These magnetization curves reveal the absence of hysteresis at room temperature and the remanence and coercivity were both close to zero, indicating superparamagnetism of the Fe_3O_4 @dextran particles before and after the growth of Pd NPs.

Also, it should be noted that the Fe_3O_4 @dextran and Fe_3O_4 @dextran/Pd nanocomposites exhibit high values of saturation magnetization (M_s), as 62.5 emu g^{-1} and 55.8 emu g^{-1} , respectively. This slight reduction of the M_s for the Fe_3O_4 @dextran/Pd solid suggests the presence of Pd NPs on the surface of the magnetic supports, as already observed by HRTEM analysis (Fig. 1d). This small reduction in the M_s did not affect its magnetic separation efficiency. Indeed, the Fe_3O_4 @dextran/Pd catalyst could still be well separated from the reaction medium with a small permanent magnet.

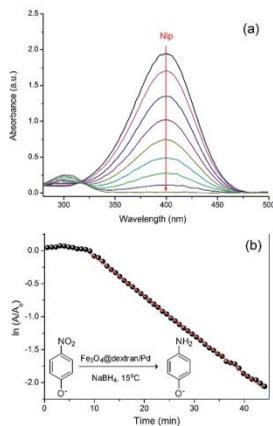


Fig. 4 (a) Variation in UV-visible absorption spectra and (b) the first-order kinetic linearization of the time dependence profile for the decrease in the absorption of Nip at 400 nm ($[\text{Nip}] = 0.1$ mmol L^{-1} , $[\text{Pd}] = 0.016$ mg L^{-1} and $[\text{NaBH}_4] = 100$ mmol L^{-1} , at 15°C).

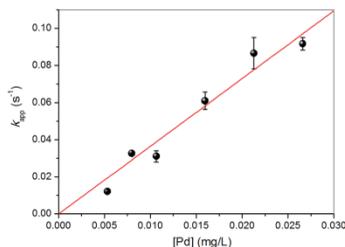


Fig. 5 k_{app} as a function of the catalyst concentration for the Nip reduction reaction catalyzed by $Fe_3O_4@dextran/Pd$ ([Nip] = 0.1 mmol L⁻¹, [NaBH₄] = 100 mmol L⁻¹, at 15 °C, $R^2 = 0.99$).

2.2 Catalytic activity of $Fe_3O_4@dextran/Pd$

The catalytic activity of $Fe_3O_4@dextran/Pd$ was evaluated using the reduction reaction of Nip with NaBH₄ to form *p*-aminophenol (Amp).

The reduction of Nip is a model reaction which has been widely used for the quantification and comparison of the catalytic activity of different metal NPs immobilized on a variety of supports.⁷ This reaction was monitored by measuring the UV-vis absorption intensity decrease of *p*-nitrophenolate ion, formed from Nip in the presence of NaBH₄, which has a distinct spectral profile with a maximum at 400 nm (Fig. 4). The activity of $Fe_3O_4@dextran/Pd$ catalyst is related with the Pd NPs, since the $Fe_3O_4@dextran$ cluster did not present any catalytic activity (see Fig. S1 of ESI†).

A variety of catalytic parameters have been reported in the literature in order to compare the activity between different catalysts suspensions for this model reaction. Most of these studies simply make use of the pseudo-first order rate constant (k_{obs} or k_{app}), without taking in consideration the catalyst loading. Another parameter which has been used in more recently is the “activity parameter” κ , which is the ratio of the pseudo-first order rate constant to the total mass of the catalyst added. Although this parameter does take into account the catalyst loading, its use for catalytic activity comparison is also not entirely appropriate due to the fact it ignores the reaction volume and consequently the catalyst concentration. Thus, in this work we used the “activity parameter” κ , which is the ratio

Table 1 Comparison of the activity parameter κ of the $Fe_3O_4@dextran/Pd$ catalyst and noble catalysts for the reduction of Nip

Support	Metal catalyst NPs diameter (nm)		NaBH ₄ : Nip			κ^c (L mg ⁻¹ s ⁻¹)	Reference
			molar ratio	[Metal] ^d (mg L ⁻¹)	k_{app}^b (s ⁻¹)		
$Fe_3O_4@dextran$	Pd	7.8	1000 : 1	0.0053–0.027 ^d	0.012–0.092 ^d	3.65 ^e	This work
$Fe_3O_4@SiO_2$ nanocomposite	Pd	4.68	286 : 1	0.05	0.0201	4.02×10^{-1}	15
2D graphene oxide/SiO ₂ nanosheets	Au	5.0	2000 : 1	0.088	0.0173	1.97×10^{-1}	16
Cellulose nanocrystals	Pd	1–40	316 : 1	0.0426	0.0057	1.34×10^{-1}	17
Polymer/nanocrystalline cellulose	Au	2.95	1000 : 1	0.145	0.0051	3.50×10^{-2}	18
Amorphous carbon	Pd	3.4	250 : 1	0.255	0.00883	3.46×10^{-2}	19
Carbon nanotubes/hyperbranched polymers	Pd	2.7	80 : 1	0.168	0.005	2.98×10^{-2}	20
Graphene oxide/ Fe_3O_4	Au	3–7	200 : 3	1.47	0.0322	2.20×10^{-2}	21
$Fe_3O_4@C_{18}/CTS$	Au	NA ^f	200 : 1	1.55	0.0306	1.97×10^{-2}	22
Fe_3O_4 nanoparticles	Cu	160	200 : 1	10	0.12	1.20×10^{-3}	23
Polystyrene microspheres	Ag	30	100 : 1	0.539	0.00349	6.47×10^{-3}	24
Metal-organic frameworks	Cu	2–3	1589 : 1	3.19	0.016	5.00×10^{-3}	25
Aminoalloy thin film	Pt	NA ^f	31.25 : 1	0.875	0.00384	4.40×10^{-3}	26
Graphene oxide- Fe_3O_4	Ag	9–20	200 : 3	8.09	0.0267	3.30×10^{-3}	27
PANI nanofibers	Au	2.0	44 : 1	3.94	0.0117	2.97×10^{-3}	28
Flower-like mesostructure	Ag	215	100 : 1	16.13	0.0376	2.30×10^{-3}	29
PVP thin film	Pt	NA ^f	31.25 : 1	0.96	0.00214	2.20×10^{-3}	26
Chitosan/ Fe_3O_4	Au	22.05	20 : 1	29.8	0.0471	1.58×10^{-3}	30
Hydroxyl functionalized polymer	Pd	4.8	100 : 1	15.3	0.01075	7.03×10^{-4}	31
Covalent organic frameworks	Au	5.0	1589 : 1	8.9	0.00535	6.00×10^{-4}	32
Graphene hydrogel	Au	8–25	200 : 1	8.0	0.00317	4.00×10^{-4}	33
Silica nanotubes	Ni	6.0	400 : 1	307	0.084	2.70×10^{-4}	34
Reduced graphene oxide	Ni	2–4	300 : 1	62.5	0.01482	2.40×10^{-4}	35
$Fe_3O_4@SiO_2$	Au	12–15	400 : 1	31.3	0.00583	1.90×10^{-4}	36
Flake-shell spheres	Au	5.0	23 : 1	18	0.00313	1.70×10^{-4}	37
SiO_2 yolk/shell	Au	104	363 : 1	105.05	0.014	1.33×10^{-4}	38
Polyaniline nanofibers	Ag	20–100	32 : 1	260.55	0.02139	8.20×10^{-5}	39
Fe_3O_4	Au	2.8–5.8	40 : 1	172.7	0.0105	6.10×10^{-5}	40
Graphene	Ni	35–75	1320 : 1	1200	0.0117	9.80×10^{-6}	41

^a Concentration of noble metal catalyst. ^b Pseudo-first order rate constant. ^c Catalytic parameter, $\kappa = k_{app}/[metal]$. ^d k_{app} range used in the plot of Fig. 5. ^e Determined from the slope of k_{app} as a function of [metal] plot. ^f NA = not available.

of the k_{app} to the concentration of the metal catalyst in mass per volume.

Ideally, k_{app} should be determined at zero-order conditions with respect to NaBH_4 and over a range of catalyst concentration. Fig. 4b shows a typical first-order kinetic linearization of the time dependence profile on the determination of k_{app} , with a $1000\times$ excess of NaBH_4 over Nip. In our case, this excess was enough to assure the zero-order conditions of the reaction with respect to NaBH_4 (see discussion below). Thus, the “activity parameter” κ can be determined as the slope of the plot of k_{app} as a function of catalyst concentration, as shown in Fig. 5. The linear increase of k_{app} with an increase in catalyst concentration can be attributed to the expansion of surface area of the catalyst and the availability of more active sites. The determined value of κ from the linear fitting of the plot in Fig. 5 was $3.65 \text{ L mg}^{-1} \text{ s}^{-1}$ and Table 1 shows the comparison of it with different noble metal catalysts and different supports of previous reports. It can be easily demonstrated that the catalytic activity of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{dextran}/\text{Pd}$ is considerably higher than the other supported noble metal catalysts. The catalyst loading considered here is the amount of noble metal (Pd, Au, Ag, Ni, Cu and Pt) in total amount of catalyst, normally determined by flame atomic absorption spectrophotometry (FAAS) or inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) analysis.

The catalytic activity of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{dextran}/\text{Pd}$ was also analysed in terms of adsorption isotherms. In this experiment, the initial rate of the reaction is measured as a function of Nip and NaBH_4 concentrations. As shown in Fig. 6, the concentration of Nip was varied while keeping the NaBH_4 and catalyst concentrations constant (red spheres) or the concentration of NaBH_4 was varied while keeping the Nip and catalyst concentrations constant

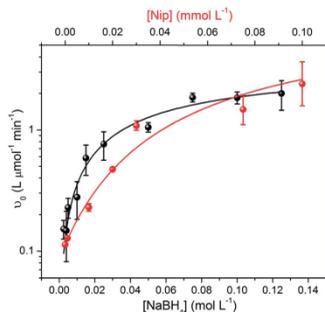
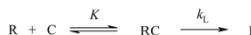


Fig. 6 Plots of initial reaction rate (v_0) for the reduction of Nip as a function of $[\text{NaBH}_4]$ (black spheres, $[\text{Nip}] = 0.1 \text{ mmol L}^{-1}$) and v_0 as a function of $[\text{Nip}]$ (red circles, $[\text{NaBH}_4] = 100 \text{ mmol L}^{-1}$). The lines represent the nonlinear fitting using eqn (1). The surface area (S) of Pd NPs in $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{dextran}/\text{Pd}$ in both experiments is $3.3 \times 10^{-3} \text{ m}^2 \text{ L}^{-1}$.



Scheme 2 Reaction mechanism for monomolecular reactions occurring on the surface of the NPs.

Table 2 Langmuir rate and adsorption constants of the reactants

k_L^a ($\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}) \times 10^3$	K_{Nip}^b (L mol^{-1})	$K_{\text{NaBH}_4}^b$ (L mol^{-1})
1.1 ± 0.2	10.9 ± 3.1	26287 ± 2619

^a Langmuir rate constant normalized to total surface area of the NPs per unit of volume. ^b Langmuir adsorption constant.

(black spheres). Increasing the NaBH_4 concentration caused the initial reaction rate to increase until saturation; the same behaviour was also observed for the dependence of the initial reaction rate on the Nip concentration.

These saturation behaviours on both reactants indicate that their adsorption on the Pd NPs surface is necessary prior to undergoing a reaction. In fact, the concentration profiles in Fig. 6 could be perfectly evaluated employing the Langmuir-Hinshelwood adsorption model. Since the rate equation for bimolecular surface reactions takes into account a large number of variables, and the nonlinear fitting procedures generate large standard errors, in this work these concentration profiles were interpreted as the result of “pseudo-monomolecular surface reaction”, as shown in Scheme 2. Such reactions can be considered because the concentrations of the reactants which were kept constant, *i.e.*, NaBH_4 for the $[\text{Nip}]$ variation (red spheres) and Nip for the $[\text{NaBH}_4]$ variation (black spheres), were chosen so as to be always above the saturation level (zero-order dependence), which means that the surface of the NPs was always saturated by one of the reactants.

This experimental approach has recently been proposed by our research group as a simplified method for analysing the kinetics of bimolecular reactions catalyzed by metal NPs under semi-heterogeneous conditions.⁴³

According to Scheme 2, the reactant R (BH_4^- at a high concentration of Nip, or Nip at high concentration of BH_4^-) interacted with the active sites on the catalyst surface (C, Pd NPs) to form the adsorbed species RC, which underwent reaction to form the final product P. The rate law for this mechanism can be expressed by eqn (1):

$$v = \frac{k_L SK[\text{R}]}{1 + K[\text{R}]} \quad (1)$$

where k_L is the Langmuir rate constant for the formation of the product normalized by S , the surface area of all NPs, which is normalized by the reaction volume and K is the adsorption constant.

Applying eqn (1) to the data in Fig. 6, k_L and K can be calculated using a nonlinear fitting of the curves and are presented in Table 2. It is important to note that since k_L is reaction parameter it has the same value in both fittings, while K is a property of the reactant molecules.

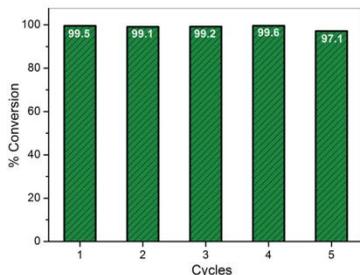


Fig. 7 Conversion of Nip catalysed by $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{dextran}/\text{Pd}$ per recycling cycles. $[\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{dextran}/\text{Pd}] = 0.53 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{Nip}] = 0.1 \text{ mmol L}^{-1}$ and $[\text{NaBH}_4] = 100 \text{ mmol L}^{-1}$, at 15°C .

One important observation which can be made from these plots and the values presented in Table 2 is that the adsorption constant for Nip (K_{Nip}) is much higher than that for BH_4^- (K_{BH_4}), probably due to a hydrophobic effect presented by some domains of dextran, which would benefit the more hydrophobic Nip molecule, and consequently, increase the local concentration of Nip molecules on the surface of the Pd NPs.

2.3 Catalyst recycling

After the first cycle of the reaction, the catalyst was easily separated from the reaction medium by an external magnet, successively washed with deionised water, and reused four times under the same reaction conditions. The catalyst was still stable with the conversion around 99% (Fig. 7) and only a small fraction of Pd leaching was observed (2.7 wt% determined by ICP-MS). The excellent stability of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{dextran}/\text{Pd}$ is likely due to the presence of dextran and the multiple hydroxide groups that can anchor Pd NPs. This also revealed that the Pd NPs were not deactivated or poisoned significantly during the catalytic, washing, and separation processes, indicating an extraordinary recyclability of the $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{dextran}/\text{Pd}$ catalyst for the Nip reduction reaction.

3 Conclusions

Using a one pot method, Pd NPs were grown on the surface of superparamagnetic Fe_3O_4 particles coated with the natural polymer dextran. This catalyst exhibits a higher activity than recently reported catalysts of Pd and other noble metals NPs, using a new proposed activity parameter (κ) for comparison. The reaction was also investigated by means of theoretical adsorption models, revealing the reaction follows the Langmuir-Hinshelwood mechanism, where both molecules adsorb prior to undergoing a bimolecular reaction. Moreover, the catalyst could be reused five times without significant loss of Pd and with a high degree of Nip conversion.

4 Experimental section

4.1 Synthesis of the superparamagnetic $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{dextran}$ particles

The dextran-coated magnetite particles were synthesized according to the solvothermal method,¹¹ with some modifications. In a 100 mL Teflon flask, 30 mmol of dextran (4.86 g) was solubilized in 70 mL ethylene glycol at 60°C for 10 min in an inert atmosphere of N_2 . In the sequence, 30 mmol of NaAc (2.46 g), previously dispersed in 10 mL of ethylene glycol of solution, and 10 mmol of $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2.70 g) were added. After the complete solubilisation, the system was sealed and transferred to an iron stainless autoclave system and submitted to 200°C for 6 h. Afterwards, the system was cooled and washed with water and ethanol. Further purification was performed by dispersing the magnetic sample in water, followed by sonication, and finally separation from the solution with an external magnet and dried at 50°C .

4.2 Synthesis of the $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{dextran}/\text{Pd}$ catalyst

In a 100 mL flask was mixed 20 mL of an ethanol solution containing 104.63 mg of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{dextran}$ and 20 mL of ethanol solution containing 10.11 mg of $\text{Pd}(\text{OAc})_2$. This mixture was homogenized with the aid of agitation and sonicated for 1 hour. 10 mL of an ethanol solution containing 18.92 mg of NaBH_4 was then slowly dripped into the mixture with vigorous stirring at 35°C . The separation of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{dextran}/\text{Pd}$ catalyst from the solution was carried out with the aid of an external magnetic field (neodymium bar). After separation, the catalyst was washed with water, ethanol and dried. The weight percentage of Pd on the sample was determined by flame atomic absorption spectrophotometry (FAAS) to be 3.3 wt%. The specific surface area (S) of the Pd NPs was estimated from the mean diameter determined from TEM analysis and the amount of Pd present in the catalyst.

4.3 Characterization

Transmission Electronic Microscopy (TEM and HRTEM) experiments were conducted on the JEOL JEM-1011 and JEOL-2100 electron microscopes operating at an accelerating voltage of 100 kV and 200 kV, respectively, the latter equipped with X-ray energy dispersive spectroscopy (EDS). The EDS analysis was performed using the Thermo analysis system (Noran Instrument Co.). For the analysis, an aliquot of the samples, dispersed in CH_3OH or chloroform, was deposited on a 400-square mesh copper grid with carbon film and dried overnight in a glass desiccator under vacuum. The X-Ray Powder Diffraction (XRPD) measurements of the samples were carried out in Xpert Multipurpose diffractometer using $\text{Cu K}\alpha$ radiation and Xcelerator detector. TOPAS Academic Version⁴³ was used for data analysis from where the full width at half maximum (FWHM) of the diffraction peaks were determined and used for calculation of the crystallite mean size. Flame atomic absorption spectrophotometry (FAAS) measurements of Fe and Pd content on the samples were performed on a Hitachi the Z-8230 spectrophotometer. Inductively coupled

plasma mass spectrometry (ICP-MS) analysis (ELAN 6000, Perkin-Elmer-Sciex) was used to determine the amount of leached Pd on the recycling runs. Vibrating sample magnetometry (VSM) measurements were performed in a Microsense EV9 magnetometer by means of the hysteresis curve interpretation for obtaining saturation magnetization values (MH) in emu g^{-1} of iron content of the samples. The amount of inorganic material on the samples was determined by thermo gravimetric analysis (TGA), by using the TGA-50 equipment (Shimadzu). SAXS experiments were performed on the SAXS1 beam line of the Brazilian Synchrotron Light Laboratory (LNLS – Campinas, SP, Brazil). The solutions were loaded into a temperature-controlled vacuum flow-through cell composed of two mica windows separated by 1 mm, normal to the beam.⁴⁴ The collimated beam ($\lambda = 1.55 \text{ \AA}$) crossed the sample through an evacuated flight tube and was scattered to a Pilatus 300K 2D detector (Detris). The incident beam was detected at 500 mm sample-to-detector distance (silver behenate was used for sample-to-detector distance calibration). In all cases the 2D images were found to be isotropic and they were normalized using the FIT2D software developed by A. Hammersley.⁴⁵ Also, the resulting $I(q)$ vs. q scattering curves were corrected by subtraction of the scattering from the pure solvent and then placed on an absolute scale using water as the standard. The $I(q)$ vs. q scattering profile of the NPs could be fitted using the form factor of homogeneous spheres with a power-law regime to adjust the background. The fitting procedures and other analysis were performed using the SASfit software, which makes use of the least-squares fitting approach to minimize the chi squared (χ^2) parameter (see ESI† for further details on the data treatment). The SASfit software package was developed by J. Kohlbrecher and is available free of charge.⁴⁶

4.4 Catalytic activity

The catalytic activity of the Fe_3O_4 @dextran/Pd was evaluated in the reduction of *p*-nitrophenol (Nip) to *p*-aminophenol (Amp) in a quartz cell with an optic length of 10 mm and a final volume of 3.0 mL at 15.0 °C. Ultrapure water (resistivity of 18.2 m Ω cm), degassed by ultrasonic treatment, was used in all experiments. All glassware was washed with concentrated nitric acid and rinsed copiously with deionized water prior to use. Reactions were started with the addition of Nip and the kinetics monitored through the decrease in absorbance at 400 nm. All experimental procedures were carried out in triplicate and the standard deviation of the results was within 15%.

Acknowledgements

We are grateful to CNPq and CAPES for financial support received for this study. This work was also supported by the Brazilian Synchrotron Light Laboratory (LNLS) under proposal SAXS1-14539 (beam time usage), the X-Ray Diffraction Laboratory (LDRX) and the Central Laboratory of Electron Microscopy (LCME) at UFSC (TEM analysis). We would like to thanks Prof. Valderes Drago and Prof. Alexandre Da Cas Viegas, from the Physics Department at UFSC, for their helpful collaboration on

the synthesis of the SPIONS and on the discussion on the VSM data, respectively.

Notes and references

- S. Chaturvedi, P. N. Dave and N. K. Shah, *J. Saudi Chem. Soc.*, 2012, **16**, 307–325.
- J. G. de Vries and S. D. Jackson, *Catal. Sci. Technol.*, 2012, **2**, 2009.
- S. Shylesh, V. Schunemann and W. R. Thiel, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 2010, **49**, 3428–3459.
- A. H. Lu, E. L. Salabas and F. Schuth, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 2007, **46**, 1222–1244.
- M. J. Jacinto, F. P. Silva, P. K. Kiyohara, R. Landers and L. M. Rossi, *ChemCatChem*, 2012, **4**, 698–703.
- T. Cheng, D. Zhang, H. Li and G. Liu, *Green Chem.*, 2014, **16**, 3401–3427.
- S. Laurent, D. Forge, M. Port, A. Roch, C. Robic, L. V. Elst and R. N. Muller, *Chem. Rev.*, 2008, **108**, 2064–2110.
- N. Singh, G. J. Jenkins, R. Asadi and S. H. Doak, *Nano Rev.*, 2010, **1**.
- N. Pradhan, A. Pal and T. Pal, *Colloids Surf., A*, 2002, **196**, 247.
- V. K. Gupta, N. Atar, M. L. Yola, Z. Ustundag and L. Uzun, *Water Res.*, 2014, **48**, 210–217.
- J. Zhuang, K. Fan, L. Gao, D. Lu, J. Feng, D. Yang, N. Gu, Y. Zhang, M. Liang and X. Yan, *Mol. Pharmaceutics*, 2012, **9**, 1983–1989.
- J. Liu, Z. Sun, Y. Deng, Y. Zou, C. Li, X. Guo, L. Xiong, Y. Gao, F. Li and D. Zhao, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 2009, **48**, 5875–5879.
- X.-S. Yan, P. Lin, X. Qi and L. Yang, *Int. J. Microbiol. Res.*, 2011, **102**, 381–388.
- K. Lejaeghere, V. Van Speybroeck, G. Van Oost and S. Cottenier, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, 2014, **39**, 1–24.
- M. Y. An, J. B. Cui and L. Y. Wang, *J. Phys. Chem. C*, 2014, **118**, 3062–3068.
- C. Z. Zhu, L. Han, P. Hu and S. J. Dong, *Nanoscale*, 2012, **4**, 1641–1646.
- X. Wu, C. Lu, W. Zhang, G. Yuan, R. Xiong and X. Zhang, *J. Mater. Chem. A*, 2013, **1**, 8645–8652.
- E. Lam, S. Hrapovic, E. Majid, J. H. Chong and J. H. T. Luong, *Nanoscale*, 2012, **4**, 997–1002.
- Y. X. Fang and E. K. Wang, *Nanoscale*, 2013, **5**, 1843–1848.
- H. Li, L. Han, J. Cooper-White and I. Kim, *Green Chem.*, 2012, **14**, 586–591.
- J. Hu, Y. L. Dong, X. J. Chen, H. J. Zhang, J. M. Zheng, Q. Wang and X. G. Chen, *Chem. Eng. J.*, 2014, **236**, 1–8.
- J. Hu, Y.-L. Dong, Z. U. Rahman, Y.-H. Ma, C.-L. Ren and X.-G. Chen, *Chem. Eng. J.*, 2014, **254**, 514–523.
- J. Feng, L. Su, Y. H. Ma, C. L. Ren, Q. Guo and X. G. Chen, *Chem. Eng. J.*, 2013, **221**, 16–24.
- Y. Li, Y. Wu, Y. Gao, S. Sha, J. Hao, G. Cao and C. Yang, *RSC Adv.*, 2013, **3**, 26361–26366.
- F. Wu, L.-G. Qiu, F. Ke and X. Jiang, *Inorg. Chem. Commun.*, 2013, **32**, 5–8.
- S. J. Hoseini, M. Rashidi and M. Bahrami, *J. Mater. Chem.*, 2011, **21**, 16170–16176.

- 27 J.-C. Qu, C.-L. Ren, Y.-L. Dong, Y.-P. Chang, M. Zhou and X.-G. Chen, *Chem. Eng. J.*, 2012, **211–212**, 412–420.
- 28 J. Han, L. Li and R. Guo, *Macromolecules*, 2010, **43**, 10636–10644.
- 29 M. Xu and Y. Zhang, *Mater. Lett.*, 2014, **130**, 9–13.
- 30 Y. F. Qiu, Z. Ma and P. A. Hu, *J. Mater. Chem. A*, 2014, **2**, 13471–13478.
- 31 H. D. Qian, Q. Y. He, J. F. Zheng, S. H. Li and S. B. Zhang, *Polymer*, 2014, **55**, 550–555.
- 32 P. Pachfule, S. Kandambeth, D. Diaz Diaz and R. Banerjee, *Chem. Commun.*, 2014, **50**, 3169–3172.
- 33 J. Li, C. Y. Liu and Y. Liu, *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 8426–8430.
- 34 S. Zhang, S. Gai, F. He, S. Ding, L. Li and P. Yang, *Nanoscale*, 2014, **6**, 11181–11188.
- 35 Z. Ji, X. Shen, G. Zhu, H. Zhou and A. Yuan, *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 3471–3477.
- 36 Y. H. Deng, Y. Cai, Z. K. Sun, J. Liu, C. Liu, J. Wei, W. Li, C. Liu, Y. Wang and D. Y. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 8466–8473.
- 37 Y. W. Zhang, S. Liu, W. B. Lu, L. Wang, J. Q. Tian and X. P. Sun, *Catal. Sci. Technol.*, 2011, **1**, 1142–1144.
- 38 J. Lee, J. C. Park and H. Song, *Adv. Mater.*, 2008, **20**, 1523–1528.
- 39 G. Chang, Y. Luo, W. Lu, X. Qin, A. M. Asiri, A. O. Al-Youbi and X. Sun, *Catal. Sci. Technol.*, 2012, **2**, 800–806.
- 40 F.-H. Lin and R.-A. Doong, *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, 6591–6598.
- 41 Y. G. Wu, M. Wen, Q. S. Wu and H. Fang, *J. Phys. Chem. C*, 2014, **118**, 6307–6313.
- 42 K. D. O. Santos, W. C. Elias, A. M. Signori, F. C. Giacomelli, H. Yang and J. B. Domingos, *J. Phys. Chem. C*, 2012, **116**, 4594–4604.
- 43 A. Coelho, *TOPAS Academic Version 4.1 Technical Reference*, 2007.
- 44 L. P. Cavalcanti, I. L. Torriani, T. S. Plivelic, C. L. P. Oliveira, G. Kellermann and R. Neuenschwander, *Rev. Sci. Instrum.*, 2004, **75**, 4541–4546.
- 45 A. P. Hammersley, 2009, vol. 2009, <http://www.esrf.eu/computing/scientific/FIT2D>.
- 46 J. Kohlbrecher, 2009, <http://kur.web.psi.ch/sans1/SANSSoft/sasfit.html>.