

Brunno Lange Albuquerque

RELAÇÃO ESTRUTURA-ATIVIDADE DE COMPLEXOS DE  
AUTOASSOCIAÇÃO NA ESTABILIZAÇÃO DE  
NANOPARTÍCULAS DE PALÁDIO EM REAÇÕES DE  
HIDROGENAÇÃO CATALÍTICA

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  
2017

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

Albuquerque, Bruno Lange

Relação Estrutura-Atividade de Complexos de Autoassociação na Estabilização de Nanopartículas de Paládio em Reações de Hidrogenação Catalítica / Bruno Lange Albuquerque ; orientador, Josiel B. Domingos; coorientador, Alain Roucoux - SC, 2017.

118 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Programa de Pós-Graduação em Química, Florianópolis, 2017.

Inclui referências.

1. Química. 2. Nanopartículas. 3. Autoassociação. 4. Paládio. 5. Hidrogenação. I. Domingos, Josiel B.. II. Roucoux, Alain. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Química. IV. Título.

Brunno Lange Albuquerque

**RELAÇÃO ESTRUTURA-ATIVIDADE DE COMPLEXOS DE  
AUTOASSOCIAÇÃO NA ESTABILIZAÇÃO DE  
NANOPARTÍCULAS DE PALÁDIO EM REAÇÕES DE  
HIDROGENAÇÃO CATALÍTICA**

Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do Título de “Doutor em Química”, e aprovada em sua forma final pelo Programa Pós Graduação em Química da UFSC.

Florianópolis, 17 de fevereiro de 2017.

---

Prof. Dr. Vanderlei Gageiro Machado  
Coordenador do Curso

**Banca Examinadora:**

---

Prof. Dr. Josiel B. Domingos  
Orientador  
UFSC

---

Prof. Dr. Fernando Carlos Giacomelli  
Relator  
UFABC

---

Prof. Dr. Giancarlo di Vaccari Botteselle  
UNIOESTE

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Maria da Graça Nascimento  
UFSC

---

Prof. Dr. Thiago Ferreira da Conceição  
UFSC

---

Prof. Dr. Vanderlei Gageiro Machado  
UFSC



Dedico este trabalho aos meus pais, Antonio José Rosa de Albuquerque e Aloma Lange de Albuquerque.



## AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha família pelo amor e apoio durante toda essa fase.

À Thaís pelo carinho, amor e apoio incondicional.

À Excelentíssima Presidenta Dilma Vana Rousseff, deposta injustamente pelo golpe de 2016, que criou o programa Ciência Sem Fronteiras e permitiu a milhares de estudantes como eu realizar estudos no exterior em instituições altamente qualificadas.

Aos Professores Josiel Barbosa Domingos, Alain Roucoux e Audrey Denicourt-Nowicki pela orientação, confiança e amizade. Aos dois últimos ainda agradeço o acolhimento e atenção durante o meu período sanduíche na França.

Aos colegas do LaCBio, em especial a Deonildo e Eloah, pela parceria e discussões em geral. Aos colegas do LabEqs, em especial a Thuany, João, Marina e Marília pela convivência e pelas horas felizes após o trabalho.

Aos colegas Anastasia, Pierre e Mariem pela convivência durante o meu estágio sanduíche em Rennes.

Ao Prof. Ismael Bellettini pela ajuda nos experimentos de fluorescência, essenciais para o meu êxito neste trabalho.

Aos demais colegas do LaCBio.

Ao pessoal da BRODERHOOD pelo apoio incondicional e amizade.

Aos Professores e Técnicos Administrativos do Depto. de Química que contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho.

Aos Professores que compõem a Banca de Avaliação.

À Central de Análises e seus funcionários.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron.

Ao Laboratório Central de Microscopia Eletrônica, LCME, UFSC.

À UFSC e às agências de Fomento, CAPES, CNPQ e FAPESC.



## RESUMO

Neste trabalho foi avaliado o efeito da autoassociação de um polímero anfífilico e um surfactante catiônico na síntese, estabilização e atividade catalítica de nanopartículas de Pd (PdNP) em reações de hidrogenação e isomerização de olefinas e compostos  $\alpha,\beta$ -insaturados em sistema bifásico substrato/água. O polímero anfífilico foi preparado a partir da derivatização seletiva das aminas primárias da polietilenoimina (PEI) com a variação da concentração inicial de dodecanal, seguido pela redução das iminas formadas por  $\text{NaBH}_4$ , gerando 4 diferentes polímeros, purificados por diálise em água por 5 dias e caracterizados por RMN  $^1\text{H}$ . Através de estudos de fluorescência estacionária do pireno, foi medida a concentração micelar crítica (*cmc*) dos polímeros e a concentração de agregação crítica (*cac*) de um polímero com diversos surfactantes catiônicos. PdNP foram sintetizadas com todos os surfactantes e polímeros em 3 diferentes concentrações iniciais dos componentes. Com base no valor de *cmc*, *cac* e o tamanho medido por Microscopia de Transmissão Eletrônica (MET), o polímero com o maior grau de modificação, M1PEI e o surfactante cloreto de *N,N*-dimetil-*N*-hidroxietil-*N*-hexadecilamônio, HEA16Cl foram escolhidos para os estudos de estabilização de PdNP e sua influência na atividade catalítica. Foram preparados 3 sistemas com diferentes misturas de M1PEI e HEA16Cl que, por sua vez, foram comparados com os sistemas sem misturas de polímero e surfactante. Na caracterização, observou-se uma variação linear no potencial-zeta ( $\zeta$ ) com o aumento da concentração de HEA16Cl nas misturas dos sistemas estabilizantes de PdNP. Técnicas de Espalhamento de Raios X a Baixos Ângulos (SAXS) e MET foram empregadas e o tamanho das PdNP foi aferido com boa correlação entre as técnicas. Nos estudos de atividade catalítica foram observadas relações lineares entre a concentração de HEA16Cl e hidrogenação do cicloocteno e 5-metil-3-hexen-2-ona. A atividade catalítica foi comparada com diversos sistemas reportados na literatura, com grande destaque para os sistemas *HEA*, *Mix* e *MIPEI* sintetizados nesse trabalho. A seletividade e reatividade dos sistemas se mostrou bastante dependente da quantidade de M1PEI em reações de isomerização do  $\beta$ -pineno e na hidrogenação do cinamaldeído. Nessas últimas reações foi possível prever um mecanismo onde a orientação do substrato, no primeiro caso, e a presença de um anel aromático, na hidrogenação do cinamaldeído, exercem influência na formação dos produtos.

**Palavras-chave:** Autoassociação. Nanopartículas. Paládio.



## ABSTRACT

In this work it has been evaluated the effect of self-assembly of an amphiphilic polymer and a cationic surfactant in the synthesis, stabilization and catalytic activity of Palladium nanoparticles (PdNP) in catalysis of hydrogenation and isomerization reactions of olefins and  $\alpha,\beta$ -unsaturated compounds in a biphasic system substrate/water. The amphiphilic polymer was prepared by the selective derivatization of the primary amines of polyethyleneimine (PEI) with the variation of the initial concentration of dodecanal, followed by the reduction with  $\text{NaBH}_4$  of the imines formed, giving 4 different polymers, purified by dialysis for 5 days and characterized by  $^1\text{H}$  NMR. By pyrene steady state fluorescence it was measured the critical micellar concentration (*cmc*) of the synthesized polymers and the critical aggregation concentration (*cac*) of one polymer and different cationic surfactants. PdNP were synthesized with all the surfactants and polymers in 3 different initial concentrations of the components. On the basis of *cmc*, *cac* and the average size measured by Transmission Electron Microscopy (MET), the polymer with the highest degree of modification M1PEI, and the surfactant *N,N*-dimethyl-*N*-hydroxyethyl-*N*-hexadecylammonium, HEA16Cl, were chosen for the study of PdNP stabilizing and its influence in catalytic activity. It has been prepared 3 systems with different mixtures of M1PEI and HEA16Cl and compared to the systems without mixtures of polymer and surfactant. In the characterization, it was obtained a linear relationship of the amount of HEA16Cl and the zeta-potential in the mixtures of the PdNP stabilizing systems. Small angle X-Ray scattering (SAXS) and MET were used and the PdNP sizes measured with good correlation between the techniques. In the studies of catalytic activity it was observed linear relationships between the concentration of HEA16Cl and the hydrogenation of cyclooctene and 5-methyl-3-hexen-2-one. The catalytic activity was compared with different systems reported in the literature with great relevance for the systems prepared in this work. The selectivity and reactivity of the systems showed great dependence in the amount of M1PEI in the  $\beta$ -pinene isomerization and in the cinnamaldehyde hydrogenation. In these last reactions it was possible to hypothesize a mechanism where the substrate orientation, in the first case, and the presence of the aromatic ring in the, cinnamaldehyde hydrogenation, influences in the product formation

**Keywords:** Self-assembly. Nanoparticles. Palladium.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação esquemática de dispersões coloidais de nanopartículas metálicas cubooctaédricas estabilizadas por PVP, adaptado da referência <sup>25</sup> .	30
Figura 2. Estrutura de uma NP cubooctaédrica formada por 3 camadas de átomos metálicos, destacando os átomos superficiais e o seu número de coordenação (NC). <sup>26, 27</sup>	32
Figura 3. Ilustração esquemática da catálise promovida pelo estabilizante, adaptada da referência 47.	36
Figura 4. Gráfico da tensão superficial e TOF em relação ao log da concentração do surfactante utilizado para síntese de Rh NP, brometo de <i>N,N</i> -dimetil- <i>N</i> -cetil- <i>N</i> -(2-hidroxiethyl)amônio (HEA16Br). Adaptado da referência 48.	37
Figura 5. Gráficos da tensão superficial versus concentração de tetrafluoroborato de tri- <i>n</i> -butil-( <i>n</i> -octadecil)fosfônio em H <sub>2</sub> O/DMF (30 vol % DMF) à 50 °C. Adaptado da referência 49.	37
Figura 6. Gráficos da razão do [sal de fosfônio]:[Pd] e (a) na relação do diâmetro hidrodinâmico (i) e conversão do tribromobenzeno (ii) e (b) no potencial- $\zeta$ (i) e conversão do tribromobenzeno(ii). Adaptado da referência 49.	38
Figura 7. Representação esquemática das etapas envolvidas na associação de PEI 25kDa modificada com SDS. <sup>22</sup>	41
Figura 8. Cromatogramas representativos padrões dos substratos das reações de hidrogenação e seus respectivos produtos utilizando método isobárico (60 kPa), (a) <i>beta</i> -pineno (3), <i>cis/trans</i> -pinano (3' e 3''), respectivamente) e alfa-pineno com forno a 100 °C. (b) 2-ciclohexenona (6) e ciclohexanona (6') com forno a 80 °C. (c) isoforona (8) e 3,3,5-trimetilciclohexanona (8'), com forno a 120 °C.	51
Figura 9. Espectro de RMN de <sup>1</sup> H (200 MHz) de M1PEI em CDCl <sub>3</sub> , as cores destacam as regiões no espectro onde foram atribuídos os sinais de H da M1PEI.	54
Figura 10. Exemplo do espectro de emissão do pireno.	55
Figura 11. Determinação da <i>cmc</i> por meio da técnica de emissão da fluorescência de pireno a 25 °C da (a) M1PEI, (b) M2PEI, (c) M3PEI e (d) M4PEI, a linha tracejada destaca o valor atribuído à <i>cmc</i> dos polímeros.	56
Figura 12. Curva de correlação com ajuste de decaimento exponencial de primeira ordem para o M1PEI no valor de <i>cmc</i> em água a 25 °C.	57
Figura 13. Determinação da <i>cac</i> da M1PEI com o surfactante HEA16Br por fluorescência estacionária do pireno a 25 °C, a linha tracejada destaca o ponto de <i>cac</i> .	59
Figura 14. (a) antes e (b) depois da adição de NaBH <sub>4</sub> nas soluções de Pd <sup>2+</sup> , utilizando a metodologia A, e como estabilizante os polímeros (Tabela 3) ou os surfactantes (Tabela 4).	61
Figura 15. Microscopias e histogramas de frequência das amostras: a,b) HEA16Cl, variação B; c,d) HEA16Cl + M1PEI 4:1, variação B; e,f) HEA16Cl + M1PEI 1:1, variação B; g,h) HEA16Cl + M1PEI 1:4, variação B	

- B e i,j) MIPEI, variação B. *Reprinted from Journal of Catalysis 340, Brunno L. Albuquerque, Audrey Denicourt-Nowicki, Cristelle Mériadec, Josiel B. Domingos, and Alain Roucoux, Water soluble polymer–surfactant complexes-stabilized Pd(0) nanocatalysts: Characterization and structure–activity relationships in biphasic hydrogenation of alkenes and a,b-unsaturated ketones, pp 144-153, Copyright (2016), with permission from Elsevier.* .....64
- Figura 16. Gráfico de potencial- $\zeta$  em relação à quantidade de co-estabilizante ( $R^2 = 0,96475$ ). *Reprinted from Journal of Catalysis 340, Brunno L. Albuquerque, Audrey Denicourt-Nowicki, Cristelle Mériadec, Josiel B. Domingos, and Alain Roucoux, Water soluble polymer–surfactant complexes-stabilized Pd(0) nanocatalysts: Characterization and structure–activity relationships in biphasic hydrogenation of alkenes and a,b-unsaturated ketones, pp 144-153, Copyright (2016), with permission from Elsevier.* .....66
- Figura 17. Gráfico de Kratky de (a) MIPEI e (b) HEA16Cl ( $7,6 \text{ mmol L}^{-1}$ ) na ausência (círculo cheio) e presença de sal metálico ( $1,52 \text{ mmol L}^{-1}$ ) iônico (símbolo X) e PdNP (círculos vazios). .....67
- Figura 18. Gráfico de Kratky dos sistemas *Mix1* (círculos cheios), *Mix2* (círculos vazios) e *Mix3* (quadrados vazios). As curvas foram normalizadas e separadas para melhor visualização. ....67
- Figura 19. Espectros de SAXS dos sistemas de (a) HEA e MIPEI e (b) *Mix1*, *Mix2* e *Mix3*. [Estabilizante] =  $7,06 \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $[\text{Na}_2\text{PdCl}_4] = 1,52 \text{ mmol L}^{-1}$ . .....68
- Figura 20. Representação esquemática dos sistemas estabilizantes e as dimensões medidas por SAXS, dos núcleos metálicos e estabilizantes, para os sistemas (a) HEA, (b) MIPEI e (c) *Mix1*, *Mix2* e *Mix3*. *Reprinted from Journal of Catalysis 340, Brunno L. Albuquerque, Audrey Denicourt-Nowicki, Cristelle Mériadec, Josiel B. Domingos, and Alain Roucoux, Water soluble polymer–surfactant complexes-stabilized Pd(0) nanocatalysts: Characterization and structure–activity relationships in biphasic hydrogenation of alkenes and a,b-unsaturated ketones, pp 144-153, Copyright (2016), with permission from Elsevier* .....69
- Figura 21. Normalização da atividade catalítica em relação à quantidade de co-estabilizante para a reação de hidrogenação do cicloocteno à temperatura e pressão ambiente ( $R^2 = 0,98091$ ). *Reprinted from Journal of Catalysis 340, Brunno L. Albuquerque, Audrey Denicourt-Nowicki, Cristelle Mériadec, Josiel B. Domingos, and Alain Roucoux, Water soluble polymer–surfactant complexes-stabilized Pd(0) nanocatalysts: Characterization and structure–activity relationships in biphasic hydrogenation of alkenes and a,b-unsaturated ketones, pp 144-153, Copyright (2016), with permission from Elsevier.* .....73
- Figura 22. Hidrogenação competitiva de cicloocteno/octeno utilizando o sistema (a) HEA, (b) *Mix1*, (c) *Mix2* e (d) MIPEI. [1] e [2] =  $1,50 \text{ mmol}$ , [Substratos]/[Pd] = 100,  $\text{H}_2 = 1 \text{ bar}$ ,  $V_{\text{reação}} = 20 \text{ mL}$ . As linhas são um guia

para os olhos. <i>Reprinted from Journal of Catalysis</i> 340, Brunno L. Albuquerque, Audrey Denicourt-Nowicki, Cristelle Mériadec, Josiel B. Domingos, and Alain Roucoux, <i>Water soluble polymer–surfactant complexes-stabilized Pd(0) nanocatalysts: Characterization and structure–activity relationships in biphasic hydrogenation of alkenes and a,b-unsaturated ketones</i> , pp 144-153, Copyright (2016), with permission from Elsevier. ....	75
Figura 23. Isomerização/hidrogenação do <b>3</b> . (a) utilizando o sistema catalítico HEA e (b) com Mix1 e (c) com Mix2. [ <b>3</b> ] = 1,50 mmol, [Substrato]/[Pd] = 100, H <sub>2</sub> = 1 bar, V <sub>reação</sub> = 10 mL. As linhas são um guia para os olhos.....	77
Figura 24. Isomerização/hidrogenação do <b>3</b> . (a) utilizando o sistema catalítico HEA e (b) com Mix1 e (c) com Mix2. [ <b>3</b> ] = 1,80 mmol e [ <b>4</b> ] = 1,2 mmol, [Substratos]/[Pd] = 100, 1 bar de pressão de H <sub>2</sub> , V <sub>reação</sub> = 20 mL. As linhas são um guia para os olhos. ....	78
Figura 25. Normalização da atividade catalítica em relação à quantidade de co-estabilizante para a reação de hidrogenação do 5-metil-hex-3-en-2-ona à temperatura e pressão ambiente (R <sup>2</sup> = 0.9644). <i>Reprinted from Journal of Catalysis</i> 340, Brunno L. Albuquerque, Audrey Denicourt-Nowicki, Cristelle Mériadec, Josiel B. Domingos, and Alain Roucoux, <i>Water soluble polymer–surfactant complexes-stabilized Pd(0) nanocatalysts: Characterization and structure–activity relationships in biphasic hydrogenation of alkenes and a,b-unsaturated ketones</i> , pp 144-153, Copyright (2016), with permission from Elsevier. ....	82
Figura 26. Cinéticas da reação de hidrogenação do <b>10</b> catalisado por (a) HEA, (b) Mix1, (c) Mix2 e (d) MIPEI. [ <b>10</b> ] = 1,50 mmol, [Substrato]/[Pd] = 100, 1 bar de pressão de H <sub>2</sub> , V <sub>reação</sub> = 10 mL. As linhas são um guia para os olhos. ....	85
Figura 27. Cinética da reação de hidrogenação do 2,4-decadienal <b>12</b> catalisado por HEA. [ <b>12</b> ] = 1,50 mmol, [Substrato]/[Pd] = 100, 1 bar de pressão de H <sub>2</sub> , V <sub>reação</sub> = 10 mL. As linhas são um guia para os olhos.....	87
Figura 28. RMN (400 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) de a) <sup>1</sup> H e b) <sup>13</sup> C em para o composto <b>12</b> . 88	
Figura 29. Espectro de RMN de <sup>1</sup> H em CDCl <sub>3</sub> a 200 MHz da M2PEI. ....	105
Figura 30. Espectro de RMN de <sup>1</sup> H em CDCl <sub>3</sub> a 200 MHz da M3PEI. ....	105
Figura 31. Espectro de RMN de <sup>1</sup> H em CDCl <sub>3</sub> a 200 MHz da M4PEI. ....	106
Figura 32. Curva de correlação com ajuste de decaimento exponencial de primeira ordem para o (a) M2PEI, com ajuste de decaimento exponencial de terceira ordem para o (b) M3PEI e (c) M4PEI.....	107
Figura 33. Determinação da <i>cac</i> da MIPEI com o surfactante; (a) HEA16Cl, (b) HPA16Cl, (c) HBA16Br e (d) THEA16Br, por fluorescência do pireno a 25 °C, a linha tracejada destaca o ponto de <i>cac</i> . ....	108
Figura 34. (a) Micrografia das PdNP estabilizadas por HEA16Cl no método A, (b) histograma de frequência de tamanho médio das PdNP estabilizadas por HEA16Cl no método A, (c) micrografia das PdNP estabilizadas por HEA16Cl no método B, (d) histograma de frequência de tamanho médio das PdNP estabilizadas por HEA16Cl no método B, (e) micrografia das PdNP	

estabilizadas por HEA16Cl no método C e (f) histograma de frequência de tamanho médio das PdNP estabilizadas por HEA16Cl no método C..... 109

Figura 35. (a) Micrografia das PdNP estabilizadas por HEA16Br no método A, (b) histograma de frequência de tamanho médio das PdNP estabilizadas por HEA16Br no método A, (c) micrografia das PdNP estabilizadas por HEA16Br no método , (d) histograma de frequência de tamanho médio das PdNP estabilizadas por HEA16Br no método B, (e) micrografia das PdNP estabilizadas por HEA16Br no método C e (f) histograma de frequência de tamanho médio das PdNP estabilizadas por HEA16Br no método C. .... 110

Figura 36. (a) Micrografia das PdNP estabilizadas por HPA16Cl no método A, (b) histograma de frequência de tamanho médio das PdNP estabilizadas por HPA16Cl no método A, (c) micrografia das PdNP estabilizadas por HPA16Cl no método , (d) histograma de frequência de tamanho médio das PdNP estabilizadas por HPA16Cl no método B, (e) micrografia das PdNP estabilizadas por HPA16Cl no método C e (f) histograma de frequência de tamanho médio das PdNP estabilizadas por HPA16Cl no método C..... 111

Figura 37. (a) Micrografia das PdNP estabilizadas por HBA16Br no método A, (b) histograma de frequência de tamanho médio das PdNP estabilizadas por HBA16Br no método A, (c) micrografia das PdNP estabilizadas por HBA16Br no método , (d) histograma de frequência de tamanho médio das PdNP estabilizadas por HBA16Br no método B, (e) micrografia das PdNP estabilizadas por HBA16Br no método C e (f) histograma de frequência de tamanho médio das PdNP estabilizadas por HBA16Br no método C. .... 112

Figura 38. (a) Micrografia das PdNP estabilizadas por THEA16Br no método A, (b) histograma de frequência de tamanho médio das PdNP estabilizadas por THEA16Br no método A, (c) micrografia das PdNP estabilizadas por THEA16Br no método , (d) histograma de frequência de tamanho médio das PdNP estabilizadas por THEA16Br no método B, (e) micrografia das PdNP estabilizadas por THEA16Br no método C e (f) histograma de frequência de tamanho médio das PdNP estabilizadas por THEA16Br no método C..... 113

Figura 39. (a) Micrografia das PdNP estabilizadas por M1PEI no método A, (b) histograma de frequência de tamanho médio das PdNP estabilizadas por M1PEI no método A, (c) micrografia das PdNP estabilizadas por M1PEI no método , (d) histograma de frequência de tamanho médio das PdNP estabilizadas por M1PEI no método B, (e) micrografia das PdNP estabilizadas por M1PEI no método C e (f) histograma de frequência de tamanho médio das PdNP estabilizadas por M1PEI no método C. .... 114

Figura 40. (a) Micrografia das PdNP estabilizadas por M2PEI no método A, (b) histograma de frequência de tamanho médio das PdNP estabilizadas por M2PEI no método A, (c) micrografia das PdNP estabilizadas por M2PEI no método , (d) histograma de frequência de tamanho médio das PdNP estabilizadas por M2PEI no método B, (e) micrografia das PdNP estabilizadas por M2PEI no método C e (f) histograma de frequência de tamanho médio das PdNP estabilizadas por M2PEI no método C. .... 115

Figura 41. (a) Micrografia das PdNP estabilizadas por M3PEI no método A, (b) histograma de frequência de tamanho médio das PdNP estabilizadas por M3PEI no método A, (c) micrografia das PdNP estabilizadas por M3PEI no método , (d) histograma de frequência de tamanho médio das PdNP estabilizadas por M3PEI no método B, (e) micrografia das PdNP estabilizadas por M3PEI no método C e (f) histograma de frequência de tamanho médio das PdNP estabilizadas por M3PEI no método C. ....116

Figura 42. (a) Micrografia das PdNP estabilizadas por M4PEI no método A, (b) histograma de frequência de tamanho médio das PdNP estabilizadas por M4PEI no método A, (c) micrografia das PdNP estabilizadas por M4PEI no método , (d) histograma de frequência de tamanho médio das PdNP estabilizadas por M4PEI no método B e (e) micrografia das PdNP estabilizadas por M4PEI no método C. ....117

## LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1. Representação da reação de hidrogenação catalisada por metal. ....	26
Esquema 2. Estrutura molecular da (i) PVP e (ii) PEI ramificada e (iii) PEI linear. .....	29
Esquema 3. Adsorção de olefinas em superfícies metálicas, interação via ligação (I) $\pi$ , (II) di- $\sigma$ e (III) etilidino. <sup>37</sup> .....	33
Esquema 4. Mecanismo de hidrogenação catalítica proposto por Horiuti e Polanyi. <sup>39</sup> .....	33
Esquema 5. Escopo da hidrogenação catalítica com H <sub>2</sub> e catalisadores de Pd, adaptada da referência 34. ....	34
Esquema 6. Hidrogenação de álcoois alílicos catalisados por PdNP suportadas em alumina com PAA e PEI, adaptada da referência 54. ....	39
Esquema 7. Estruturas moleculares dos estabilizantes utilizados nos estudos de hidrogenação seletiva com PdNP. <sup>11</sup> .....	40
Esquema 8. Representação esquemática das etapas desenvolvidas nesse trabalho. .....	47
Esquema 9. Representação geral da avaliação catalítica das PdNP na reação de hidrogenação. ....	51
Esquema 10. Derivatização seletiva de PEI com dodecanal. ....	52
Esquema 11. Reação de hidrogenação do cicloocteno <b>1</b> . ....	70
Esquema 12. Reação de hidrogenação competitiva do cicloocteno <b>1</b> e octeno <b>2</b> em água. ....	75
Esquema 13. Possíveis produtos da reação de isomerização/hidrogenação do <i>beta</i> -pineno ( <b>3</b> ). ....	76
Esquema 14. Reação consecutiva de isomerização/hidrogenação de <b>3</b> , <b>4</b> observada nesse trabalho. ....	79
Esquema 15. Possíveis formas de coordenação de ligações duplas C=C em superfícies metálicas. ....	79
Esquema 16. Mecanismo heterogêneo para a etapa de isomerização do $\beta$ -pineno. .....	80
Esquema 17. Reação de hidrogenação de enonas cíclicas e acíclicas. ....	80
Esquema 18. Prováveis produtos da reação de hidrogenação do cinamaldeído ..	84
Esquema 19. Reação de hidrogenação do cinamaldeído. ....	84
Esquema 20. Reação de hidrogenação do 3-metil-2-butenal. ....	86
Esquema 21. Reação de hidrogenação do 2,4-decadienal. ....	86
Esquema 22. Proposta mecanística da reação de hidrogenação do cinamaldeído catalisadas pelos sistemas <i>HEA</i> , <i>Mix1</i> , <i>Mix2</i> e <i>MIPEI</i> . ....	90

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Métodos analíticos para a caracterização dos três tipos de estruturas em dispersões coloidais de NP. <sup>25</sup> .....	31
Tabela 2. Dados da derivatização da PEI com dodecanal. ....	48
Tabela 3. Concentrações dos reagentes na síntese de PdNP estabilizadas por polímeros ou surfactantes. ....	49
Tabela 4. Rendimento da derivatização da PEI. ....	54
Tabela 5. Dados de cmc das MPEI medidos por fluorescência do pireno a 25 °C. ....	56
Tabela 6. Raio hidrodinâmico das micelas poliméricas determinado por DLS. ....	57
Tabela 7. Surfactantes utilizados para os estudos de autoassociação com as MPEI. ....	59
Tabela 8. Dados de <i>cac</i> da mistura de surfactantes/M1PEI, por fluorescência do pireno a 25 °C. ....	59
Tabela 9. Nomenclatura dos sistemas adotados nas etapas posteriores do trabalho. ....	62
Tabela 10. Diâmetros médio medidos por MET das PdNP estabilizadas por polímeros ou surfactantes. ....	63
Tabela 11. Potencial- $\zeta$ das PdNP utilizadas nos estudos de catálise. Razão [Pd]/[Estabilizante] 1:5 em todos os casos. ....	65
Tabela 12. Avaliação catalítica das PdNP na razão metal/estabilizante, frente à reação de hidrogenação do cicloocteno em água, em temperatura ambiente e pressão atmosférica. Cicloocteno = 1,5 mmol, [Substrato]/[Pd] = 100, H <sub>2</sub> = 1 bar, V <sub>reação</sub> = 10 mL. Vide Tabela 9 para composição dos estabilizantes. <i>Reprinted from Journal of Catalysis 340, Brunno L. Albuquerque, Audrey Denicourt-Nowicki, Cristelle Mériadec, Josiel B. Domingos, and Alain Roucoux, Water soluble polymer–surfactant complexes-stabilized Pd(0) nanocatalysts: Characterization and structure–activity relationships in biphasic hydrogenation of alkenes and a,b-unsaturated ketones, pp 144-153, Copyright (2016), with permission from Elsevier.</i> ....	71
Tabela 13. Comparação de catalisadores na reação de hidrogenação catalítica do cicloocteno. <i>Reprinted from Journal of Catalysis 340, Brunno L. Albuquerque, Audrey Denicourt-Nowicki, Cristelle Mériadec, Josiel B. Domingos, and Alain Roucoux, Water soluble polymer–surfactant complexes-stabilized Pd(0) nanocatalysts: Characterization and structure–activity relationships in biphasic hydrogenation of alkenes and a,b-unsaturated ketones, pp 144-153, Copyright (2016), with permission from Elsevier.</i> ....	74
Tabela 14. Avaliação catalítica das PdNP na razão metal/estabilizante frente à reação de hidrogenação de enonas, em temperatura ambiente e pressão atmosférica. <i>Reprinted from Journal of Catalysis 340, Brunno L. Albuquerque, Audrey Denicourt-Nowicki, Cristelle Mériadec, Josiel B. Domingos, and Alain Roucoux, Water soluble polymer–surfactant complexes-stabilized Pd(0) nanocatalysts: Characterization and structure–activity relationships in biphasic hydrogenation of alkenes and a,b-</i>	

<i>unsaturated ketones</i> , pp 144-153, Copyright (2016), with permission from Elsevier .....	81
Tabela 15. Comparação de catalisadores na reação de hidrogenação catalítica do substrato <b>5</b> . Reprinted from Journal of Catalysis 340, Brunno L. Albuquerque, Audrey Denicourt-Nowicki, Cristelle Mériadec, Josiel B. Domingos, and Alain Roucoux, Water soluble polymer–surfactant complexes-stabilized Pd(0) nanocatalysts: Characterization and structure–activity relationships in biphasic hydrogenation of alkenes and $\alpha,\beta$ -unsaturated ketones, pp 144-153, Copyright (2016), with permission from Elsevier. ....	83
Tabela 16. Comparação de catalisadores na reação de hidrogenação catalítica do substrato <b>10</b> .....	85
Tabela 17. Comparação do estiramento da ligação C=O nos aldeídos $\alpha,\beta$ -insaturados e seus respectivos produtos obtidos na literatura.....	87
Tabela 18. Energias de ligação em kcal/mol de aldeídos $\alpha,\beta$ -insaturados. <sup>110</sup> .....	89

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AFM	Microscopia de força atômica do inglês <i>Atomic Force Microscopy</i>
<i>cac</i>	Concentração crítica de agregação
CHM	Catalisadores heterogêneos mássicos
<i>cmc</i>	Concentração micelar crítica
COL	Cinamilálcool/álcool cinâmico
CTAB	Brometo de cetiltrimetilamônio
$D_H$	Diâmetro hidrodinâmico
DFT	Teoria funcional de densidade do inglês <i>Density Functional Theory</i>
DLS	Espalhamento de Luz Dinâmico
DLVO	Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek
DMF	Dimetilformamida
EDS	Espectroscopia de Raios X por dispersão de energia, do inglês <i>Energy Dispersive Spectroscopy</i>
EXAFS	Estrutura fina de absorção estendida de Raios X, do inglês <i>Extended X-Ray Absorption Fine Structure</i>
HBA16Br	Brometo de <i>N,N</i> -dimetil- <i>N</i> -cetil- <i>N</i> -(2-hidroxibutil)amônio
HEA16BF <sub>4</sub>	Tetrafluoroborato de <i>N,N</i> -dimetil- <i>N</i> -cetil- <i>N</i> -(2-hidroxietil)amônio
HEA16Br	<i>Brometo de N,N</i> -dimetil- <i>N</i> -cetil- <i>N</i> -(2-hidroxietil)amônio
HEA16Cl	Cloreto de <i>N,N</i> -dimetil- <i>N</i> -cetil- <i>N</i> -(2-hidroxietil)amônio
HPA16Cl	Cloreto de cloreto de <i>N,N</i> -dimetil- <i>N</i> -cetil- <i>N</i> -(2-hidroxipropil)amônio
IR	Infravermelho, do inglês <i>Infrared</i>
IUPAC	União Internacional da Química Pura e Aplicada
LNLS	Laboratório Nacional de Luz Síncrotron
MET	Microscopia de transmissão eletrônica
MPEI	Polietilenoimina modificada
NaC	Colato de sódio
NC	Número de coordenação

NP	Nanopartículas
OMC	<i>Organometálicos materieux &amp; catalyse</i>
PAA	Ácido poliacrílico
Pd/C	Paládio sobre carbono
PdNP	Nanopartículas de Pd
PEI	Poli(etileno)imina
PNIPAM	Poli( <i>N</i> -isopropilacrilamina)
<i>psp</i>	Ponto de saturação do polímero
PVP	Polivinilpirrolidona
RMN	Ressonância magnética nuclear
SA	Atividade específica, do inglês <i>Specific Activity</i>
SANS	Espalhamento de nêutrons a baixos ângulos, do inglês <i>Small Angle Neutron Scattering</i>
SAXS	Espalhamento de Raios X a baixos ângulos, do inglês <i>Small Angle X-Ray Scattering</i>
SDS	Dodecilsulfato de sódio
SEM	Microscopia eletrônica de varredura, do inglês <i>Scanning Electron Microscopy</i>
ta	Temperatura ambiente
THEA16Br	Brometo de <i>N</i> -cetil- <i>N</i> -tris-(2-hidroxi)etilamônio
THF	Tetrahidrofurano
TOF	Frequência de <i>turnover</i>
UV-vis	Ultravioleta-vível
XRD	Difração de raios x, do inglês <i>X-Ray Diffraction</i>

# Sumário

<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>25</b>
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>28</b>
2.1 NANOPARTÍCULAS METÁLICAS .....	28
2.1.1 Caracterização .....	29
2.1.2 Catálise.....	31
2.1.3 Reações de hidrogenação catalítica .....	32
2.1.4 Efeito do estabilizante na catálise.....	35
2.2 AUTOASSOCIAÇÃO POLÍMERO-SURFACTANTE .....	40
<b>3 OBJETIVOS</b> .....	<b>43</b>
3.1 METAS.....	43
<b>4 PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	<b>44</b>
4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS NP.....	45
4.1 DERIVATIZAÇÃO SELETIVA DA PEI.....	48
4.2 DETERMINAÇÃO DA CMC DA PEI MODIFICADA POR FLUORIMETRIA DO PIRENO .....	48
4.3 DETERMINAÇÃO DA CAC DAS MISTURAS MPEI/SURFACTANTES .....	49
4.4 SÍNTESE DE PdNP ESTABILIZADAS POR SURFACTANTES, POLÍMEROS E MISTURAS POLÍMERO/SURFACTANTE.....	49
4.5 AVALIAÇÃO CATALÍTICA DAS PdNP .....	50
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>52</b>
5.1 MODIFICAÇÃO ESTRUTURAL DA PEI .....	52
5.2 DETERMINAÇÃO DA CMC DA PEI MODIFICADA POR FLUORIMETRIA DO PIRENO .....	55
5.3 DETERMINAÇÃO DA CAC NAS MISTURAS MPEI COM SURFACTANTES CATIONICOS.....	58
5.4 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PdNP.....	60
5.4.1 Microscopia eletrônica de Transmissão.....	62
5.4.2 Mobilidade eletroforética .....	65
5.4.3 SAXS .....	66
5.5 AVALIAÇÃO CATALÍTICA DAS PdNP .....	69
5.5.1 Hidrogenação do cicloocteno .....	70
5.5.2 Hidrogenação/Isomerização do beta-pineno .....	76
5.5.3 Hidrogenação de compostos $\alpha,\beta$ -insaturados .....	80
5.5.3.1 Hidrogenação de enonas.....	80

5.5.3.2 Hidrogenação do cinamaldeído .....	83
<b>6 CONCLUSÃO .....</b>	<b>91</b>
6.1 PERSPECTIVAS .....	92
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>93</b>
<b>ANEXOS .....</b>	<b>105</b>

## INTRODUÇÃO

A nanotecnologia como um dos novos pilares da ciência moderna abriu, e ainda abre, espaço para inúmeros avanços em praticamente todas as áreas da ciência.<sup>1</sup> Isso ocorre não só pela descoberta de novos materiais, mas pela geração de novos paradigmas com base nas diferentes propriedades que essa escala permite explorar, como mostraram os recentemente laureados pelo prêmio Nobel Jean-Pierre Sauvage, Sir J. Fraser Stoddart e Bernard L. Feringa, pelo desenvolvimento e produção de nanomáquinas.<sup>2</sup> A química, como um dos alicerces da nanotecnologia, aplica esses novos paradigmas no desenvolvimento de novos catalisadores, visando o melhor aproveitamento energético dos processos industriais. Atualmente, novas maneiras de utilizar os catalisadores clássicos emergem com a nanotecnologia, prevista por Feynman há mais de meia década.<sup>3</sup> Nisso, o desenvolvimento de nanopartículas (NP), impulsionado pelo avanço tecnológico das técnicas de caracterização, possibilita o controle de forma, tamanho e a dispersidade que geram diferentes propriedades físico-químicas, óticas e catalíticas.<sup>4, 5, 6</sup>

Na história recente, os centros metálicos das NP têm sido investigados, assim como foi no início da era dos catalisadores heterogêneos mássicos (CHM). Porém, mais tarde, quando esses catalisadores heterogêneos foram utilizados na presença de suportes, a relação estrutura/atividade dos suportes foi investigada. Assim como os CHM, as NP suportadas se beneficiam de fácil separação dos produtos da reação e alta reciclabilidade do catalisador, porém nesses casos a sua atividade e seletividade são reduzidas devido à difusão entre as diferentes fases em reações catalisadas.<sup>7</sup> Em contrapartida à redução de atividade e seletividade, NP não suportadas têm sido empregadas com ótimos resultados.<sup>8, 9</sup>

Devido a interações não covalentes de seus estabilizantes, NP podem assumir comportamento biomimético na quimioseletividade ao permitir a difusão controlada de um substrato em detrimento a outro, e na alta atividade do nanocatalisador.<sup>8, 10, 11</sup> Esses sistemas são governados pela química coloidal e, portanto, o controle de estabilidade e atividade da NP é influenciado pelos tipos de estabilizantes.<sup>4, 12</sup> A estabilização de nanopartículas, devido à sua instabilidade termodinâmica, é atingida de forma física, seja por repulsão eletrônica ou estérica. Estabilizantes atuam preferencialmente por uma delas ou por ambas<sup>4</sup>, nesses casos, destacam-se os polímeros e surfactantes. Surfactantes são moléculas ativas superficialmente devido à presença de

duas classes de grupos: hidrofílicos e hidrofóbicos. Na porção hidrofílica, podem apresentar cargas positivas (surfactante catiônico), negativas (surfactante aniônico) ou serem neutros. Na estabilização de NP em meio aquoso, os surfactantes com cargas atuam na repulsão eletrônica e estérica, pela parte hidrofílica e hidrofóbica, respectivamente. Já os polímeros são mais empregados na repulsão estérica devido às suas altas massas moleculares. Porém polieletrólitos, como “surfactantes poliméricos”, também são empregados, atuando da mesma forma que seus semelhantes monoméricos.

Quando são combinados em solução, polímeros e surfactantes, devido a interações para minimização da entropia, se auto-organizam formando diversos tipos de estruturas, fornecendo novas propriedades físico-químicas.<sup>13</sup>

Com a crescente aplicação de NP em catálise de reações industrialmente relevantes,<sup>14</sup> o estudo das variáveis desses sistemas se faz necessário na busca de novos e melhores sistemas. Na plethora de reações catalisadas por NP, destaca-se a hidrogenação catalítica (Esquema 1) que, embora seja uma das reações mais antigas a utilizar metais como catalisadores, atualmente é estudada com o emprego de catalisadores nanoparticulados suportados ou não. A hidrogenação catalítica é um método versátil para a síntese de compostos em diversas aplicações pois, quando realizada com H<sub>2</sub>, o tratamento da reação é simplificado e o catalisador pode ser reciclado ao fim dela. Devido à sua versatilidade, atualmente a hidrogenação catalítica é responsável por 10 a 20 % das reações para produção de produtos químicos.<sup>15</sup>

Esquema 1. Representação da reação de hidrogenação catalisada por metal.



Na classe de catalisadores não suportados destacam-se os sistemas em que são empregados surfactantes e polímeros na síntese de NP catalíticas.<sup>4</sup> Apesar de os substratos dessas reações serem normalmente insolúveis em água, com o emprego desses estabilizantes estas reações são possíveis de serem realizadas em meio aquoso devido à solubilização de moléculas apolares nas cadeias hidrofóbicas dos estabilizantes. Como os complexos de associação polímero-surfactante oferecem novas e diferentes propriedades físico-químicas, esses sistemas automaticamente se tornam potenciais estabilizantes para

nanopartículas metálicas. A natureza e composição de cada componente nos estabilizantes podem ser utilizadas na síntese, estabilização e atividade catalítica de nanopartículas metálicas na busca de controle da atividade e seletividade nas reações orgânicas.

Nesta tese foram empregados os complexos de autoassociação na síntese e atividade catalítica de PdNP não suportadas. Os polímeros empregados foram baseados na PEI comercial modificada com grupos dodecil a fim de se obter polímeros anfifílicos. Os surfactantes baseados em sais de amônio quaternário com diferentes cabeças hidrofílicas foram utilizados e a associação com os polímeros e estabilização de PdNP foram avaliados. Para racionalizar o estudo, foram escolhidos um polímero e um surfactante e empregados isolados e em misturas em reações de hidrogenação catalítica alcenos e compostos  $\alpha,\beta$ -insaturados. Esses sistemas apresentaram um efeito sinérgico na atividade catalítica e, dependendo da estrutura do composto, diferentes seletividades foram observadas.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 NANOPARTÍCULAS METÁLICAS

Nanopartículas metálicas ou nanocompósitos são partículas em que pelo menos um de seus domínios de fase apresenta-se na escala nanométrica, de acordo com o *Gold Book* da IUPAC.<sup>16</sup> Nesse regime de tamanho as NP adquirem propriedades físico-químicas diferentes, num estado entre o atômico e o massivo (*bulk*).<sup>17</sup>

A formação de NP em solução foi primeiramente evidenciada por Faraday,<sup>18</sup> através da preparação de sol de Au(0) pela redução de íons de ouro na presença de fósforo, utilizando citrato como estabilizante e formando uma solução de cor vermelha. Mas, após o desenvolvimento da nanotecnologia nas últimas décadas, descobriu-se que as NP estavam presentes em diversas aplicações, como coloração em vitrais de igrejas, ligas metálicas e outros.<sup>19</sup>

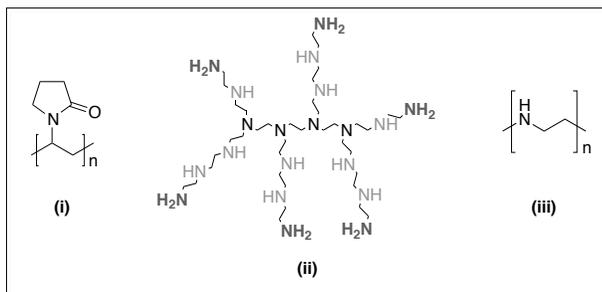
Diversos métodos sintéticos têm sido explorados para a preparação de NP que obedecem dois princípios básicos: *bottom up* e *top down*. O último consiste na divisão física de partículas até que seu tamanho atinja o valor desejado, normalmente com emprego de uma fonte altamente energética, mas sofre de algumas limitações devido à necessidade de uma fonte de energia, como o laser, ao contrário do *bottom up*. Este emprega a redução de íons metálicos ou decomposição de complexos metálicos em solução com o uso de agentes estabilizantes<sup>4</sup> e aditivos,<sup>20</sup> que agem regulando a morfologia e/ou tamanho da NP.

Agentes estabilizantes de NP coloidais podem ser descritos seguindo a teoria Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO), normalmente discutidos em duas categorias gerais: estabilização eletrostática e estérica. Essas duas podem ainda ser ampliadas para quatro categorias, como sugerido por Roucoux e coautores:<sup>4</sup> (i) estabilização eletrostática por ânions adsorvidos na superfície, (ii) estabilização na presença de grupos volumosos, (iii) a combinação das duas anteriores, eletroestérica com o uso de surfactantes e (iv) a estabilização com uso de ligantes.

O caso clássico de AuNP sintetizadas por Faraday<sup>21</sup> é um exemplo de estabilização eletrostática por ânions adsorvidos na superfície, utilizando citrato como estabilizante. O citrato, assim como haletos e polioxoânions são dissolvidos em solução (normalmente aquosa) e adsorvidos na superfície metálica e geram uma dupla camada elétrica que resulta numa repulsão coulômbica entre as partículas, impedindo a agregação das NP.

A repulsão estérica ocorre com o emprego de grupos volumosos utilizando polímeros ou oligômeros na estabilização de NP. Por exemplo, quando duas partículas se aproximam, as camadas protetoras começam a interagir interpenetrando-se e o resultado disso é a repulsão osmótica do solvente para reestabelecer o equilíbrio diluindo as macromoléculas e separando as partículas.<sup>4</sup> Os polímeros, por sua vez, atuam dessa forma para a estabilização de NP. Nessa classe de compostos destaca-se a polivinilpirrolidona (PVP), representada no Esquema 1, muito utilizada na síntese de NP com controle morfológico.<sup>20</sup> Além da PVP, a polietilenoimina (PEI), na sua forma ramificada e linear (Esquema 2), atrai bastante interesse pois, através de reações de alquilação, pode-se moldar as suas propriedades físico-químicas e correlacionar essas mudanças com a catálise. Por exemplo, a PEI ramificada não derivatizada não apresenta atividade superficial, porém, ao inserir grupos hidrofóbicos em sua cadeia, a mesma comporta-se como surfactante formando micelas em solução.<sup>22</sup> Além do comportamento físico-químico das PEIs modificadas, a inserção racional de grupos alquilantes também influencia na catálise, por exemplo, na redução de *p*-nitrofenol a *p*-aminofenol por nanopartículas de prata,<sup>23, 24</sup> sendo a AgNP estabilizada pela PEI linear modificada, um dos melhores catalisadores já reportados na literatura para esse tipo de catálise.

Esquema 2. Estrutura molecular da (i) PVP e (ii) PEI ramificada e (iii) PEI linear.

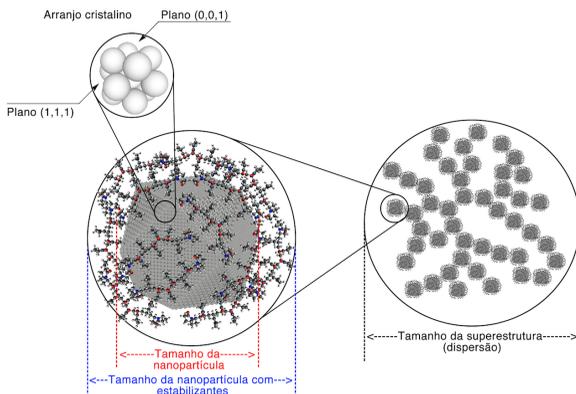


### 2.1.1 Caracterização

A caracterização de NP coloidais não é trivial, pois não há um método único que possa descrever todo o ambiente coloidal.<sup>25</sup> Basicamente, há três tipos de estruturas envolvidas nos coloides metálicos, como apontado na Figura 1. Há a superestrutura, formada

pela dispersão de diversas NP na solução, há a estrutura formada pelo estabilizante e a NP, e também há o aglomerado metálico elementar. Cada uma dessas estruturas requer uma técnica diferenciada para a sua caracterização.

Figura 1. Representação esquemática de dispersões coloidais de nanopartículas metálicas cuboctaédricas estabilizadas por PVP, adaptado da referência <sup>25</sup>.



O uso de métodos complementares pode elucidar não só a morfologia das NP mas também a sua organização atômica e o ambiente químico. Por exemplo, análises de microscopia eletrônica de transmissão (MET) são uma ótima ferramenta para determinação da forma das NP, assim como a estrutura atômica. Porém, a determinação de tamanho médio das NP é pobre estatisticamente e requer uma técnica que tenha uma maior contribuição. Para isso, pode-se utilizar espalhamento dinâmico de luz para determinação do tamanho das NP, porém o que é medido realmente é o tamanho da dupla camada de solvatação, logo o tamanho obtido nessa técnica é aproximado, embora estatisticamente seja mais relevante, pois a contagem é feita em solução e não apenas com algumas centenas de partículas. Espalhamento de raios X a baixos ângulos (SAXS) pode determinar o tamanho, a forma de NP e a superestrutura, porém seu uso está limitado a alguns centros de pesquisa e o tratamento dos dados não é trivial, embora os resultados sejam estatisticamente poderosos. Somando todas essas técnicas, por exemplo, é possível resolver o problema da caracterização nos três domínios possíveis das dispersões coloidais. Na Tabela 1 estão descritas essas e outras técnicas que também podem ser utilizadas em conjunto com as já mencionadas.

Tabela 1. Métodos analíticos para a caracterização dos três tipos de estruturas em dispersões coloidais de NP.<sup>25</sup>

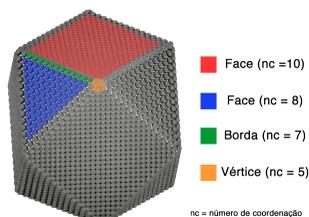
Método	Caracterização		
	Estrutura da dispersão	Estrutura do estabilizante	Estrutura atômica
Espalhamento de luz (DLS)	Tamanho	Tamanho	-
Espalhamento de raios X a baixos ângulos (SAXS)	Superestrutura, Tamanho	Tamanho	-
UV-vis	Dispersão	Banda transferência carga	de de Banda plasmônica
Ressonância magnética nuclear (RMN)	-	Estrutura coordenação	de Estrutura metálica
Difração de raios X (XRD)	-	Alinhamento	Estrutura cristalina
Espectroscopia fotoeletrônica de Raios X (XPS)	-	Coordenação	Estado do metal, estrutura
Estrutura fina de absorção estendida de raios X (EXAFS)	-	Coordenação	Estrutura bimetálica, Tamanho
Microscopia de transmissão eletrônica (MET)	-	Tamanho	Tamanho, morfologia
Microscopia eletrônica de varredura (SEM)	-	Tamanho	Tamanho, morfologia
Espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS)	-	-	Elemento, distribuição
Microscopia de força atômica (AFM)	-	Tamanho	Tamanho, estrutura

### 2.1.2 Catálise

Uma das maiores aplicações das NP é na catálise de reações orgânicas, pois é possível reciclá-las após o uso, podendo ser suportadas em sistemas mesoporosos, em NP magnéticas, entre outros. Uma das

razões da alta atividade catalítica dessas entidades vem do fato de possuírem alta área superficial em relação ao volume da partícula, em comparação com os tradicionais catalisadores heterogêneos, e a presença de sítios de baixa coordenação na região da superfície da NP.<sup>26</sup> Nas faces das NP, os átomos estão coordenados a 8 ou 9 átomos, porém, nos vértices e bordas, essa coordenação é reduzida a 5 e 7, respectivamente, como demonstrado na Figura 2.

Figura 2. Estrutura de uma NP cubooctaédrica formada por 3 camadas de átomos metálicos, destacando os átomos superficiais e o seu número de coordenação (NC).<sup>26, 27</sup>



A indústria atualmente demonstra grande interesse nesses novos catalisadores, pois aliam alta seletividade, alta atividade e reciclabilidade, e o número de patentes para nanocatalisadores só vem aumentando durante os últimos anos.<sup>14</sup>

Assim como catalisadores heterogêneos, as reações podem ocorrer na superfície das NP através da adsorção seletiva dos substratos e a liberação dos produtos mas, no caso de NP coloidais, mecanismos *semi*-heterogêneos ou *quasi*-homogêneos são esperados em reações de redução de nitro-compostos.<sup>23, 24, 28, 29, 30</sup> Em outros tipos de reações, as NP podem ser formadas *in-situ* através da decomposição dos precursores metálicos<sup>31</sup> ou também funcionar como reservatórios para espécies ativas de metais, como observado em reações de Heck<sup>32</sup> e Stille.<sup>33</sup>

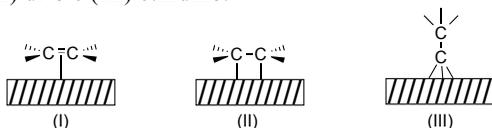
### 2.1.3 Reações de hidrogenação catalítica

Hidrogenação, conceitualmente, é a adição de H<sub>2</sub> a um composto insaturado, por exemplo, olefinas, nitrilas etc. De todos os processos que empregam Pd como catalisador, hidrogenação com H<sub>2</sub> é uma das maiores aplicações desse metal e, provavelmente, a aplicação mais antiga de Pd em síntese orgânica.<sup>34</sup> Diversos processos industriais utilizam Pd e outros metais nessas reações em diversas escalas. O tipo mais comum industrialmente aplicado é a catálise heterogênea nas refinarias, indústrias farmacêuticas e alimentícias.

No entanto, as reações de hidrogenação catalítica com complexos metálicos também são empregadas, com grande ênfase em síntese de produtos com controle estereoquímico.<sup>35, 36</sup>

Em sistemas heterogêneos e nanoparticulados, mecanismos que envolvem a participação da superfície são esperados. Logo, a adsorção de olefinas e compostos insaturados pode ocorrer de três formas, como determinado por espectroscopia de infravermelho da adsorção do eteno em superfícies metálicas (Esquema 3).<sup>37</sup>

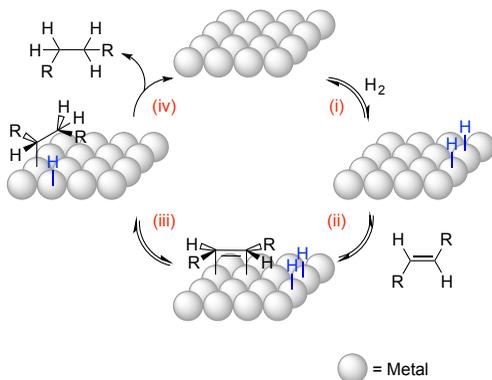
Esquema 3. Adsorção de olefinas em superfícies metálicas, interação via ligação (I)  $\pi$ , (II) di- $\sigma$  e (III) etilidino.<sup>37</sup>



O mecanismo aceito pela comunidade científica em que ocorrem essas reações foi descrito por Horiuti e Polanyi (Esquema 4).<sup>38</sup> Consiste em quatro etapas elementares: (i) adsorção de  $H_2$  molecular na superfície metálica seguido pela quebra homolítica da ligação H-H; (ii) adsorção do substrato, representado por uma olefina; (iii) transferência de um hidrogênio coordenado na superfície para a olefina; (iv) transferência de um segundo hidrogênio seguido pela dessorção da molécula saturada.

De todas as etapas, apenas a última (iv) é proposta como irreversível, devido ao efeito estérico do substrato saturado. Nesse caso a constante de dessorção é muito maior que a adsorção do produto.

Esquema 4. Mecanismo de hidrogenação catalítica proposto por Horiuti e Polanyi.<sup>39</sup>





### 2.1.4 Efeito do estabilizante na catálise

A química biomimética se inspira na natureza para desenvolver sistemas mais eficientes em vários aspectos, sendo a catálise de reações orgânicas um dos seus principais empregos. Os catalisadores naturais por excelência são as enzimas, responsáveis pela catálise de processos biológicos. De um modo geral, a catálise enzimática ocorre por reconhecimento molecular e interações supramoleculares. Da mesma forma que atuam as enzimas, os estabilizantes de nanopartículas podem influenciar nas reações catalisadas pelos centros metálicos.

As propriedades físico-químicas de nanopartículas coloidais são influenciadas pelo seu ambiente local, por exemplo, o solvente e os estabilizantes.<sup>41</sup> Esses efeitos podem ser então refletidos na catálise por nanopartículas coloidais. A escolha racional dos grupos estabilizantes pode ter um impacto muito grande na catálise.

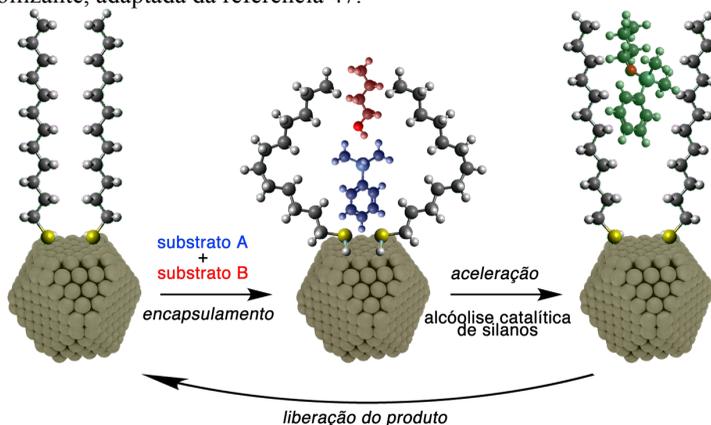
Os estabilizantes atuam coordenando-se aos sítios metálicos na superfície da NP, impedindo que haja aglomeração,<sup>12</sup> sendo que isso pode gerar efeitos positivos e negativos na catálise. Grupos fortemente coordenantes presentes nos estabilizantes podem competir com a adsorção do substrato na superfície do metal, impedindo que a reação ocorra. Em catálise heterogênea, o envenenamento seletivo da superfície metálica é empregado para controlar a atividade do catalisador, influenciando na seletividade da reação. Os exemplos mais práticos disso são os catalisadores de Lindlar e Rosenmund, baseados em Pd. Em ambos os sistemas a adsorção de compostos sulfurados, como quinolina,<sup>42</sup> tiuréia, tiofeno,<sup>43</sup> entre outros, diminui a atividade do catalisador, gerando seletividade frente a um produto. Na reação de Lindlar, *cis*-alcenos são obtidos a partir de alcino.<sup>44</sup> No outro caso, a reação de Rosenmund é utilizada para hidrogenar cloretos de acila a aldeídos com baixa formação de álcool primário.<sup>45</sup>

Para estudar tal efeito com PdNP, Crespo e coautores<sup>46</sup> estudaram a degradação dos estabilizantes utilizados na preparação de PdNP cúbicas utilizando UV e ozônio para a remoção de PVP, acompanhando a reação de decomposição por espectroscopia de IR. Após a caracterização das PdNP por MET, atestaram que não houve mudanças nos tamanhos e morfologias das nanopartículas, e utilizaram na reação de hidrogenação do acetileno. Observaram que para as PdNP sem PVP houve um aumento de 3,8 vezes no valor de frequência de *turnover* (TOF) ( $s^{-1}$ ) para a conversão de acetileno ao etano. Atribuíram então esse aumento ao fato da região onde o substrato se liga na NP estar

ocupada por grupos coordenantes no PVP, reduzindo a atividade catalítica das NP.

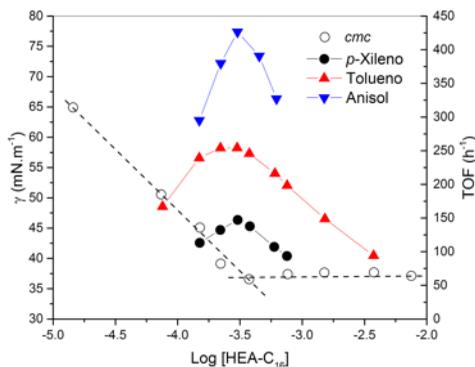
Por outro lado, estabilizantes de NP podem promover a catálise ao aproximar os substratos à superfície da NP. Isso já foi observado em AuNP, em que foi atribuído ao estabilizante da NP o efeito de encapsulamento dos reagentes, assumindo um comportamento de metalo-enzima nas reações de butanólise de dimetilfenilsilano, Figura 3.<sup>47</sup>

Figura 3. Ilustração esquemática da catálise promovida pelo estabilizante, adaptada da referência 47.



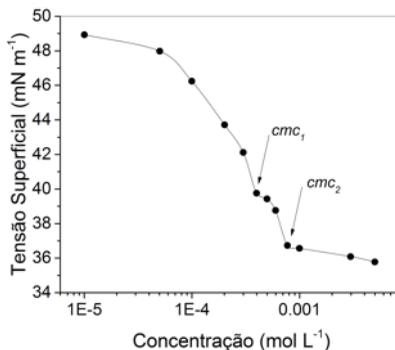
Em sistemas bifásicos os estabilizantes também podem promover a catálise, por exemplo, Roucoux e coautores estudaram a hidrogenação de benzeno e derivados por NP de Rh, estabilizados por surfactantes, em sistema bifásico a 20 °C e sob atmosfera (1 atm) de hidrogênio.<sup>48</sup> Foi observado que na concentração de *cmc* do surfactante ocorria a maior atividade catalítica (Figura 4) sendo que nos pontos antes e após a *cmc* havia um decréscimo nos valores de TOF. Antes de atingir a *cmc*, ao aumentar a concentração do surfactante foi observado um aumento nos valores de TOF. Os autores atribuíram o aumento do efeito catalítico à formação de hemimicelas superficiais na região interfacial entre a fase aquosa e a orgânica. Essa camada de surfactante poderia gerar uma região hidrofóbica próxima da superfície da NP, tornando a concentração do substrato acentuada em comparação com a ausência de surfactante e assim permitindo uma maior hidrogenação dos substratos. Acima da *cmc*, onde a tensão superficial é constante, há um decréscimo da atividade catalítica, provavelmente ocasionado pela solubilização dos substratos no interior das micelas formadas apenas pelo excesso de surfactante adicionado, em relação à *cmc* do surfactante.<sup>48</sup>

Figura 4. Gráfico da tensão superficial e TOF em relação ao log da concentração do surfactante utilizado para síntese de Rh NP, brometo de *N,N*-dimetil-*N*-cetil-*N*-(2-hidroxi-etil)amônio (HEA16Br). Adaptado da referência 48.



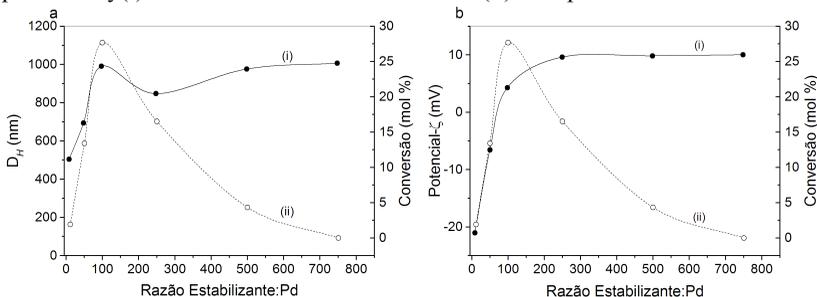
Similarmente ao trabalho do grupo de Roucoux, Arkhipova e colaboradores estudaram o efeito do tetrafluoroborato de tri-*n*-butil-(*n*-octadecil)fosfônio na influência da atividade catalítica de reações de Suzuki com tribromobenzeno e ácido fenilborônico em etanol a 30 °C, utilizando KOH como base.<sup>49</sup> Foi verificado que o sal de fosfônio possui dois valores de *cmc* em misturas H<sub>2</sub>O/DMF (DMF 30% vol) a 50 °C, sendo o primeiro a formação de pequenos agregados e o segundo, provavelmente, de vesículas, devido à dimensão dos agregados (diâmetro hidrodinâmico, *D<sub>H</sub>*, de 146 a 191 nm), como observa-se no segundo ponto de inflexão do gráfico de tensão superficial versus concentração (Figura 5).

Figura 5. Gráficos da tensão superficial versus concentração de tetrafluoroborato de tri-*n*-butil-(*n*-octadecil)fosfônio em H<sub>2</sub>O/DMF (30 vol % DMF) à 50 °C. Adaptado da referência 49.



As PdNP foram então sintetizadas utilizando etanol como agente redutor, e como agente estabilizante o sal de fosfônio, que por haver um substituinte octadecil poderia oferecer uma estabilização do tipo estérica pela longa cadeia hidrofóbica. Observaram que com o aumento da concentração do estabilizante houve um aumento no tamanho dos agregados e do potencial zeta, até atingirem a saturação, como demonstra a Figura 6a,b (curvas (i)). No início da saturação de ambos, do diâmetro hidrodinâmico e potencial zeta, há um ponto de máximo na atividade catalítica (Figura 6a,b (curvas (ii))), sendo um perfil típico de reação bimolecular em sistemas organizados.<sup>50</sup> Da mesma forma que o trabalho de Roucoux, nos valores próximos à *cmc* há uma condição ótima de aumento da concentração local próxima à superfície da nanopartícula, que é caracterizada pelo pico de atividade na dada concentração. O subsequente aumento na concentração do estabilizante é caracterizado por uma diminuição da atividade catalítica pela solubilização em micelas livres e também por efeito de difusão dos substratos na interface entre o solvente e a superfície das NP.

Figura 6. Gráficos da razão do [sal de fosfônio]:[Pd] e (a) na relação do diâmetro hidrodinâmico (i) e conversão do tribromobenzeno (ii) e (b) no potencial- $\zeta$  (i) e conversão do tribromobenzeno(ii). Adaptado da referência 49.



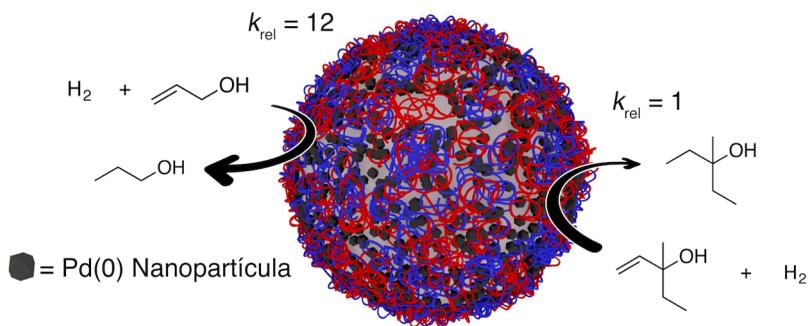
Zhang e coautores sintetizaram nano reatores baseados em PdNP estabilizadas com poli(*N*-isopropilacrilamina) (PNIPAM) modificada com grupos tióis em uma das extremidades. Utilizaram esses nano reatores na catálise de reações de Suzuki em água, com DMF como cossolvente, obtendo ótimos resultados com diversos substratos.<sup>51</sup> Os autores atribuíram o efeito catalítico a interações do tipo hóspede-hospedeiro promovido pelo estabilizante anfifílico, pois é formado um nanoambiente hidrofóbico onde os substratos são atraídos para perto da superfície da NP. Para haletos de arila hidrofílicos, o PNIPAM pode atrair os substratos e a reação pode ser realizada em água à temperatura ambiente. Mas para haletos de arila hidrofóbicos é necessário o

aquecimento acima da temperatura de transição de fase do PNIPAM, sendo que essa transição de fase foi explorada para a reciclagem do catalisador, utilizado em até 4 reações sucessivas.

Crooks e colaboradores estudaram a hidrogenação de álcoois alílicos utilizando PdNP estabilizadas por dendrímeros de diversas gerações.<sup>52</sup> Observaram que substratos com mais grupos substituintes, ou seja, ligações C=C mais impedidas são mais difíceis de hidrogenar em dendrímeros de massa molecular mais elevada. A modificação com grupos estericamente volumosos na parte mais externa do dendrímero impede a difusão dos substratos, como um decréscimo na atividade catalítica de substratos estericamente volumosos.<sup>53</sup>

Assim como o grupo de Crooks, o grupo de Bruening também estudou a hidrogenação de álcoois alílicos, utilizando PdNP estabilizadas por uma mistura de ácido poliacrílico (PAA) e PEI suportadas em alumina (Esquema 6). Demonstrou-se que a atividade de hidrogenação dos substratos monosubstituídos é cerca de 100 vezes maior que com alcenos multissubstituídos.<sup>10, 54, 55</sup> Logo, o estabilizante ou os estabilizantes atuam da mesma forma que os dendrímeros estudados por Crooks, funcionando como um agente de exclusão dimensional de moléculas.

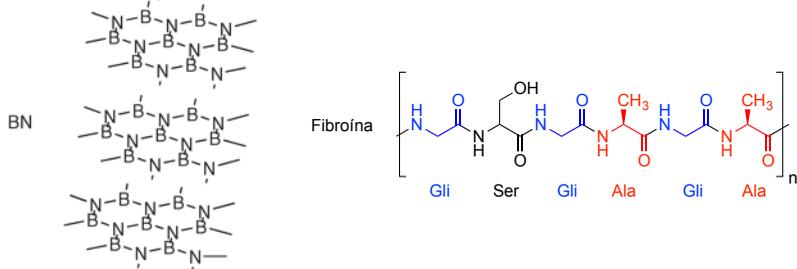
Esquema 6. Hidrogenação de álcoois alílicos catalisados por PdNP suportadas em alumina com PAA e PEI, adaptada da referência 54.



Para confirmar as suas observações, o grupo de Bruening recobriu uma membrana de alumina (0,02  $\mu\text{m}$ ) com sete bicamadas de PAA/PEI. Observou-se que a velocidade de transporte pela membrana era maior para os substratos menos substituídos. Assim, os substratos mais substituídos ficam mais retidos pelas camadas dos polieletrólitos. Logo, o efeito de difusão pelas camadas poliméricas pode ser a origem da seletividade observada.<sup>54</sup>

O grupo de Sajiki estudou a hidrogenação de vários grupos funcionais utilizando diferentes tipos de estabilizantes para PdNP. Utilizaram como estabilizantes a PEI, nitreto de boro (BN), fibroína da seda e peneira molecula (Esquema 7).<sup>11</sup> Devido à coordenação diferenciada entre os estabilizantes nas PdNP a reatividade de redução de diferentes grupos funcionais pode ser estudada.

Esquema 7. Estruturas moleculares dos estabilizantes utilizados nos estudos de hidrogenação seletiva com PdNP.<sup>11</sup>



Concluíram que os heteroátomos contidos nos estabilizantes são responsáveis pela imobilização de PdNP e pela supressão da atividade catalítica original, comparando com paládio sobre carbono, Pd/C, baseado na coordenação com a superfície do metal.<sup>11</sup> Assim, a reatividade frente aos diferentes grupos funcionais foi medida para cada estabilizante.

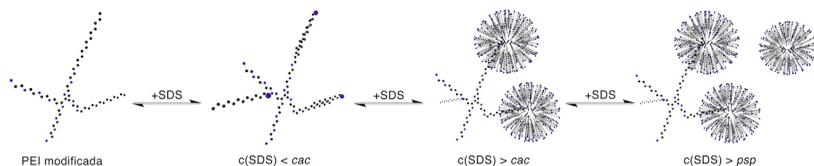
## 2.2 AUTOASSOCIAÇÃO POLÍMERO-SURFACTANTE

Em meio aquoso, surfactantes e polímeros se autoassociam, formando complexos termodinamicamente estáveis, e possuem propriedades físico-químicas distintas daquelas com apenas um dos componentes. São considerados anfílicos pois na sua composição molecular possuem regiões liofílicas (alta afinidade ao meio dispersante) e liofóbicas (baixa afinidade ao meio dispersante). A força motriz da associação de anfílicos em meio aquoso é devida a efeitos hidrofóbicos<sup>56</sup> das cadeias alquílicas e/ou apolares presentes em sua composição, assim como ocorre nas estruturas presentes nos seres vivos, como células, enzimas e outros.

Quando misturados em solventes, polímeros anfílicos e surfactantes podem formar na sua associação diversos tipos de complexos supramoleculares, sendo agregados micelares um desses

complexos.<sup>57</sup> O termo complexo, diferentemente dos complexos de coordenação metálicos, é referido devido à dinâmica desses sistemas. No caso da PEI, 25 kDa, modificada com grupos *n*-butil, *n*-hexil, *n*-octil e *n*-dodecil, foi possível verificar, através de estudos de fluorimetria do pireno, tensão superficial e SAXS, que possui comportamento ativo na superfície com valores próximos aos observados para os surfactantes.<sup>22</sup> Com adição de dodecilsulfato de sódio (SDS) na solução de PEI modificada, observou-se a formação de agregados na cadeia da PEI. Ao aumentar a concentração de SDS no sistema a quantidade de agregados aumenta até a concentração crítica de agregação (*cac*), que é caracterizada pela formação de micelas na cadeia da PEI. Com mais adição de SDS, o polímero se torna saturado desses agregados, com o valor da concentração denominada de ponto de saturação do polímero (*psp*). Quando a concentração de surfactante é mais alta que o *psp* ocorre a formação de micelas de surfactantes não agregadas ao polímero (Figura 7). Em solução aquosa (pH ~ 7), as aminas terciárias da PEI encontram-se protonadas (pKa ~9), conferindo uma carga positiva que se associa eletrostaticamente com a cabeça do surfactante aniônico SDS. Estudos de SAXS demonstraram o formato da associação de PEI com SDS e PEI com colato de sódio (NaC), resultando em micelas elípticas.<sup>58</sup> Também foi determinado que o NaC interage pouco com a PEI, porém com a adição de SDS ao sistema há uma interação mais forte, ocorrendo a formação de micelas de SDS/NaC/PEI.<sup>58</sup>

Figura 7. Representação esquemática das etapas envolvidas na associação de PEI 25kDa modificada com SDS.<sup>22</sup>



A interação de PEI com surfactantes catiônicos é bem estudada devido à formação de filmes mesoestruturados na interface água-ar.<sup>59, 60,</sup> <sup>61</sup> A formação dos filmes pode ser controlada através da concentração dos componentes: em baixas concentrações a associação da PEI (não modificada) com brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) forma micelas elípticas em solução, determinada por espalhamento de nêutrons a baixos ângulos (SANS).<sup>61</sup> Em concentrações acima da *psp* é onde se dá a formação de filmes na interface. A formação de filmes também é

dependente do tamanho da cadeia polimérica. No estudo de Kudryavtsev e colaboradores, utilizou-se misturas de PEI, 3000 Da, e CTAB na catálise de hidrólise de fosfonatos, não sendo observada a formação de filmes na interface.<sup>62</sup> Entretanto, é possível que o filme formado tenha uma espessura muito pequena, sendo indetectável ao olho nu.<sup>61</sup>

O emprego de estruturas de autoassociação de polímeros e surfactantes na síntese de NP foi reportado por Rac e colaboradores, que estudaram o efeito dos estabilizantes e do pH na síntese de nanopartículas de óxido de estanho, SnO<sub>2</sub>, para aplicação em sensores de gases nanoparticulados.<sup>63</sup> Utilizaram para a síntese de SnO<sub>2</sub>-NP a PEI (750 kDa) e Triton X-100, um surfactante neutro, e variaram a concentração de ambos. Mantendo a concentração de PEI fixa, ao aumentar a concentração Triton X-100, houve um aumento no diâmetro das nanopartículas, de 6 nm a 185 nm. Quando a concentração de Triton X-100 foi mantida constante, com o aumento da concentração de PEI o diâmetro aumentou de forma similar à anterior. Atribuíram isso ao fato da concentração de Triton X-100, no primeiro caso, exceder a *psp* da PEI. No segundo caso, com o aumento da concentração de PEI, há uma diminuição dos agregados polímero-surfactantes que são necessários para a estabilização das SnO<sub>2</sub>-NP.

A aplicação de complexos de autoassociação polímero/surfactante até o momento só foi investigada em estudos de estabilização de NP. Desse modo, este trabalho visa aplicar esses sistemas em reações orgânicas e verificar a relação estrutura-atividade em reações de hidrogenação de ligações C=C. Como polímeros e surfactantes são exaustivamente utilizados na estabilização de nanocatalisadores metálicos, a mistura entre esses componentes oferece uma miríade de potenciais sistemas com diferentes propriedades e diversas aplicações.

### 3 OBJETIVOS

O objetivo principal desta tese é estudar os efeitos sinérgicos de complexos de autoassociação compostos por polímeros e surfactantes catiônicos na estabilização de catalisadores baseados em nanopartículas de paládio. Esses catalisadores serão avaliados em reações de hidrogenação de alcenos, cetonas  $\alpha,\beta$ -insaturadas e aldeídos  $\alpha,\beta$ -insaturados, para determinar os efeitos na quimiosseletividade, estereosseletividade e atividade catalítica dos sistemas de autoassociação e comparar com os sistemas puros.

Para tal estudo, foram traçadas algumas metas a serem cumpridas:

#### 3.1 METAS

- ❖ Modificar a estrutura da PEI 800 Da, através da derivatização seletiva das aminas primárias do polímero com dodecanal, sua purificação, caracterização e determinação da *cmc* por fluorescência do pireno;
- ❖ Avaliar a autoassociação da PEI modificada com novos surfactantes catiônicos de sais de amônio quaternários hidroxilados, através da determinação dos valores de *cac*, por fluorescência do pireno;
- ❖ Sintetizar PdNP aquosas estabilizadas por surfactantes, por polímeros e suas misturas na condição de *cac* e a sua caracterização por MET, DLS e espectroscopia de UV-vis;
- ❖ Analisar a atividade catalítica das PdNP estabilizadas por surfactantes, polímeros e suas misturas na *cac* em reações de hidrogenação de alcenos, cetonas  $\alpha,\beta$ -insaturadas e aldeídos  $\alpha,\beta$ -insaturados em água e determinar a influência dos componentes das reações como, por exemplo, o efeito dos estabilizantes. Tanto os surfactantes como os polímeros sintetizados em solução aquosa possuem regiões hidrofóbicas que podem funcionar como hospedeiros para moléculas lipofílicas, aproximando ao sítio ativo da NP.

## 4 PARTE EXPERIMENTAL

O presente trabalho foi realizado no Laboratório de Catálise Biomimética (LaCBio) no Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina e no Laboratório *Nanoteam* da *Équipe Organometálliques Materieux & Catalyse* (OMC) na *École Nationale Supérieure de Chimie de Rennes* (UMR CNRS 6226 – França).

Os solventes e reagentes utilizados em todos os ensaios desse trabalho foram adquiridos de fontes comerciais (Acros, Aldrich, Fluka, Merck, Nuclear, Vetec) e foram utilizados sem purificação prévia (grau de pureza >99%) e disponibilizados em ambos os laboratórios onde foi desenvolvido o trabalho. A água utilizada nas reações e caracterizações passou por destilação e deionização no purificador TKA Smart2Pure, disponível no LaCBio, e para os testes no *Nanoteam* foi utilizado um sistema MilliQ (Millipore Corporation) para a purificação da água.

Os equipamentos utilizados nos testes catalíticos e sínteses dos polímeros encontram-se todos disponíveis em ambos os laboratórios. Foram utilizados agitadores magnéticos (de diversos fornecedores), balanças analíticas (de diversos fornecedores), rotaevaporadores (Buchi), bombas de vácuo (Edwards) e pipetadores automáticos (Eppendorf). Na caracterização dos polímeros foram utilizados o espectrômetro de RMN Bruker AC-200 (200 MHz) e o espectrofotômetro de Infravermelho ABB FTLA 2000, disponíveis na Central de Análises do Departamento de Química da UFSC.

Os estudos de fluorescência estacionária do pireno foram realizados em um espectrofotômetro de fluorescência Hitachi F-4500, disponível no laboratório POLISSOL no Departamento de Química da UFSC. Para os experimentos, foi utilizada uma cubeta de quartzo polido, termostatizada a 25 °C e equipada com um agitador magnético. O espectro de emissão do pireno foi adquirido com excitação em 336 nm com as fendas de excitação/emissão ajustadas em 2,5 nm.

As vidrarias utilizadas nas sínteses de NP e testes catalíticos bem como as barras magnéticas foram lavadas e tratadas com água régia (HCl/HNO<sub>3</sub> 3:1) por 30 minutos, sendo posteriormente enxaguadas com água deionizada e neutralizadas com bicarbonato de sódio concentrado. Esse procedimento diminui a contaminação cruzada de metais nas vidrarias.

O acompanhamento das reações de hidrogenação foi realizado no laboratório *Nanoteam* com auxílio de Cromatógrafos Gasosos (CG) com detector de ionização de chama (FID) da Shimadzu e Thermo-Fischer, equipados com coluna CP-Chirasil-Dex-CB (Agilent, 30 m x 0,25 mm x

0,25  $\mu\text{m}$ ) em condição isobárica a 60 kPa, com temperaturas do injetor e detector a 250 °C. A temperatura do forno foi variada de acordo com cada substrato. As reações sob pressão elevada foram realizadas em autoclaves de inox com manômetro acoplado. As reações sob atmosfera ambiente (1 atm) foram realizadas com tubos Schlenk, com balões de látex sem talco anexados com auxílio de um septo de borracha.

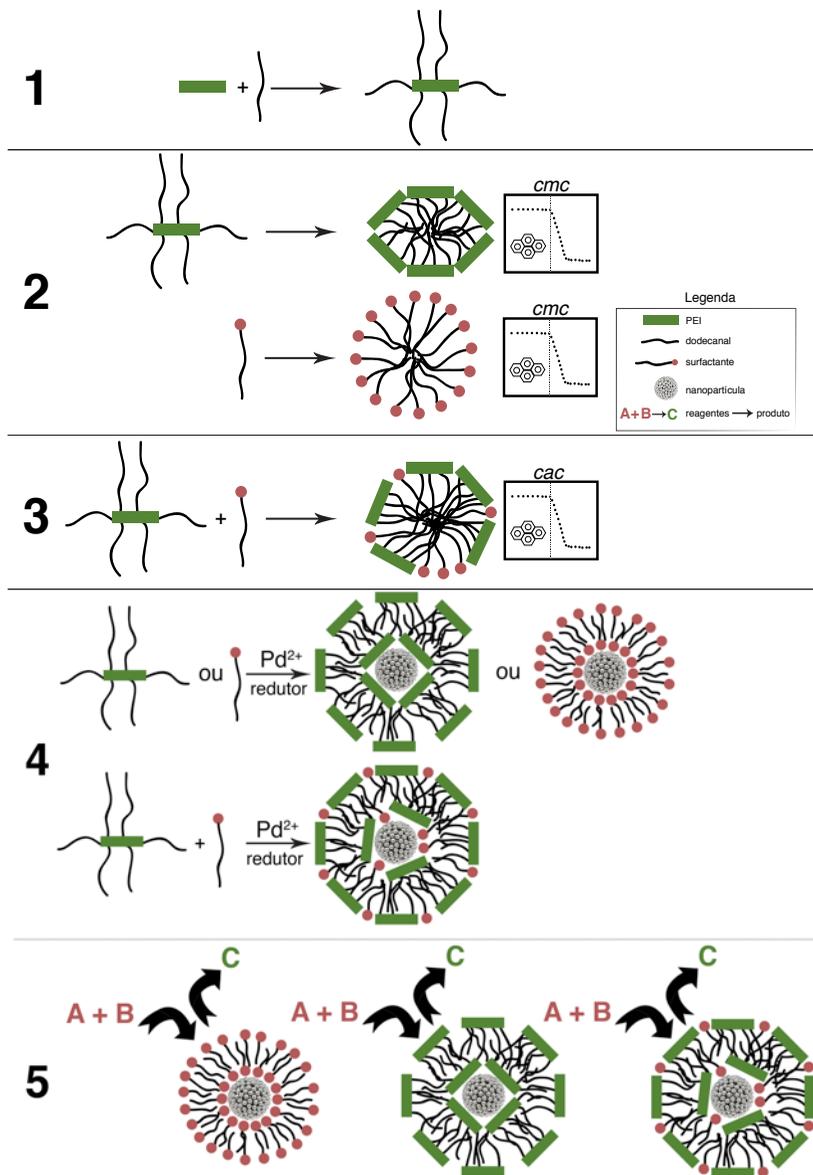
#### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS NP

A caracterização das NP deu-se por MET, técnicas de espalhamento (luz visível e Raios X) e mobilidade eletroforética (potencial zeta). As amostras de MET foram preparadas a partir da secagem da dispersão coloidal sobre grids de cobre de 200 ou 400 meshes recobertos com carbono (Formvar) e analisados no microscópio JEOL JEM-1011 operado a 100 kV. As micrografias foram obtidas em ampliações de 300000x a 600000x. Foram medidas pelo menos 140 partículas para construção do histograma de distribuição e o tamanho médio obtido através do ajuste Gaussiano da curva de distribuição com auxílio do *Software Origin*. Os experimentos de DLS foram realizados usando os equipamentos Malvern NanoZetaSizer (Nano ZS-90 – LaCBio) e Beckman Coulter DelsaNano (*Nanoteam*). As amostras foram medidas após o equilíbrio da temperatura a 25 °C, 10 minutos após serem inseridas no aparelho. Os experimentos de espalhamento de raios X a baixos ângulos (SAXS) foram realizados no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS – Campinas/Brasil) e no *Institut de Physique de Rennes* (IPR - UMR UR1-CNRS 6251), na França. Utilizou-se a linha de luz SAXS1 nos experimentos realizados no LNLS. As amostras foram adicionadas a um porta amostra sob vácuo com controle de temperatura e janelas de mica separadas por 1 mm, em posição normal ao feixe de luz. A luz colimada ( $\lambda = 1,55 \text{ \AA}$ ) atravessou a amostra por um tubo evacuado e foi espalhada a um detector Pilatus 300 K 2D (Dectris). O feixe incidente foi detectado usando duas distâncias feixe-detector para obter um vetor de espalhamento  $q$  de  $0,1 \text{ nm}^{-1}$  a  $5 \text{ nm}^{-1}$ . Nos experimentos realizados no *Institute de Physique de Rennes* (IPR-Rennes), utilizou-se uma fonte de raios X de bancada GeniX 3D (Xenocs) operando em 30 W e os espectros de espalhamento foram coletados com um detector Pilatus 300K (Dektris). A fonte monocromática de emissão de raios X CuK de comprimento de onda de  $\lambda = 1,541 \text{ \AA}$  foi utilizada para adquirir espectros de  $0,15 \text{ nm}^{-1}$  a  $7 \text{ nm}^{-1}$ , porém utilizou-se apenas a porção de  $0,15 \text{ nm}^{-1}$  a  $5 \text{ nm}^{-1}$ . As amostras foram alocadas sem tratamento prévio em tubos capilares de quartzo ( $\emptyset$

= 1,1 mm) e os tubos colocados em um porta amostra caseiro. Para ambos os sistemas as imagens foram isotrópicas e foram normalizadas utilizando o *Software* FIT2D. Os espectros  $\log(q)$  vs  $\log q^{-1}$  foram ajustados com o modelo matemático desenvolvido por Beaucage<sup>64</sup> e por um modelo matemático *Core-Shell*.<sup>65</sup> Os ajustes matemáticos para extrair os dados físicos das amostras foram realizados no software SASFit. Os valores de raio de giro obtidos nos ajustes de Beaucage foram calculados para esferas através da relação  $\text{Diâmetro} = 2R_G(5/3)^{1/2}$ .

Ao todo, esse trabalho pode ser resumido em 5 etapas principais que estão demonstradas no Esquema 7 e serão abordadas detalhadamente nos itens a seguir. A PEI está representada pelos retângulos verdes, as cadeias alquílicas pelos traços curvos pretos e a cabeça do surfactante como círculos de cor magenta. As representações das micelas são baseadas em sessões transversais, para melhor visualização. A primeira etapa é a derivatização da PEI com grupos dodecil, que será realizada através da reação da PEI com dodecanal em metanol/THF. Nessa reação há a formação de iminas que serão reduzidas com uma solução metanólica de  $\text{NaBH}_4$ . A purificação dos polímeros obtidos é realizada por diálise em água e o produto purificado é isolado por liofilização. A segunda etapa é a determinação da *cmc* dos polímeros em água através da fluorimetria do pireno. Os valores de *cmc* dos surfactantes estão disponíveis na literatura. Após a seleção do sistema com menor valor de *cmc* é realizada a terceira etapa, que consiste na determinação da *cac* para as misturas de polímero e surfactante. Na quarta etapa é investigada a estabilização de PdNP com os sistemas puros e com misturas. A escolha do polímero e surfactante para utilização nas misturas foi baseada no tamanho da PdNP obtida e nos valores de *cac* obtidos na Etapa 3. As PdNP foram caracterizadas por MET, SAXS e DLS. Na etapa 5, as PdNP estabilizadas por polímeros, surfactantes e suas misturas são utilizadas como catalisadores de reações de hidrogenação de olefinas e compostos  $\alpha,\beta$ -insaturados. A atividade catalítica de cada sistema é comparada entre os sistemas deste trabalho e exemplos relevantes da literatura. A relação estrutura/atividade dos estabilizantes foi correlacionada com a seletividade e atividade catalítica buscando compreender o modo de ação desses sistemas.

Esquema 8. Representação esquemática das etapas desenvolvidas nesse trabalho.



#### 4.1 DERIVATIZAÇÃO SELETIVA DA PEI

As reações de modificação da PEI foram feitas da seguinte forma: em um balão de fundo redondo de 100 mL foi pesado PEI (800 Da, 5,5 g, 0,180 mol) e adicionado metanol (MeOH) (55 mL). Após a dissolução do polímero sob agitação magnética foi adicionado o dodecanal (Tabela 2) seguido de tetrahidrofurano (THF) (2 a 10 mL) para dissolução do aldeído. A mistura reacional foi agitada a temperatura ambiente por 24 h. Após esse período, uma quantidade de  $\text{NaBH}_4$  foi adicionada aos poucos à mistura reacional e a reação foi conduzida por mais 12 h. Em seguida, a mistura reacional foi colocada em membranas de diálise (15 cm, *Spectrapor*, com corte molecular de  $1000 \text{ g mol}^{-1}$ ) e foi dialisada por 5 dias em água destilada (3 L) com troca de água a cada 12 h, em média. Os polímeros isolados foram caracterizados por espectrometria RMN de  $^1\text{H}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.81 (m), 1.23 (m), 2.5–2.75 (m).

Tabela 2. Dados da derivatização da PEI com dodecanal.

Código	Quantidade dodecanal (mol%) em relação à amina primária	PEI, mol	Dodecanal, mol	$\text{NaBH}_4$ , mol
M1PEI	100%	0,128	0,0320	0,0352
M2PEI	50%	0,128	0,0160	0,0176
M3PEI	25%	0,128	0,0080	0,0088
M4PEI	10%	0,128	0,0032	0,0035

#### 4.2 DETERMINAÇÃO DA CMC DA PEI MODIFICADA POR FLUORIMETRIA DO PIRENO

Os experimentos foram realizados a partir da adição de alíquotas de uma solução de PEI modificada (MPEI) contendo pireno a uma solução aquosa de pireno, com o intuito de manter constante a concentração de pireno na solução e os valores de intensidade de  $I_1$  e  $I_3$  anotados e graficados no *software Origin*. A solução aquosa de pireno foi preparada a partir da dissolução de uma quantidade de solução  $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$  de pireno em etanol a uma quantidade de água deionizada, com concentração final de pireno de  $1,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ .<sup>22</sup> A solução de MPEI com pireno é preparada a partir da dissolução de uma alíquota da solução etanólica de pireno em uma quantidade de MPEI, seguindo pela diluição simultânea dos compostos.

### 4.3 DETERMINAÇÃO DA CAC DAS MISTURAS MPEI/SURFACTANTES

A determinação da *cac* das misturas MPEI/surfactantes foi realizada por fluorimetria do pireno. Similarmente à etapa anterior, foram adicionadas alíquotas de uma solução de surfactante ( $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ ) contendo M1PEI ( $2,5 \text{ mg L}^{-1}$ ) e pireno ( $1,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ ), no intuito de manter a concentração dos últimos constante, a uma solução contendo M1PEI ( $2,5 \text{ mg L}^{-1}$ ) e pireno ( $1,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ ) e os valores de intensidade de  $I_1/I_3$  anotados.

### 4.4 SÍNTESE DE PdNP ESTABILIZADAS POR SURFACTANTES, POLÍMEROS E MISTURAS POLÍMERO/SURFACTANTE

A síntese de PdNP foi realizada a partir da redução do sal metálico ( $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  ou  $\text{K}_2\text{PdCl}_4$ ) com  $\text{NaBH}_4$  na presença do(s) estabilizante(s), em meio aquoso e à temperatura ambiente. A razão estabilizante/sal metálico foi variada com o intuito de verificar a melhor estabilização das PdNP formadas. Na Tabela 3 estão descritas as variações das concentrações dos componentes na síntese das PdNP estabilizadas por surfactantes ou polímeros.

Tabela 3. Concentrações dos reagentes na síntese de PdNP estabilizadas por polímeros ou surfactantes.

Variação	A, $\text{mmol L}^{-1}$	B, $\text{mmol L}^{-1}$	C, $\text{mmol L}^{-1}$
[Estabilizante]	7,60	7,60	3,80
$[\text{Na}_2\text{PdCl}_4]$	3,80	1,52	1,90
$[\text{NaBH}_4]$	6,08	6,08	3,04

O volume da reação foi reduzido para efeito de avaliação dos melhores sistemas para a estabilização de PdNP em água. Após a escolha dos melhores sistemas, a síntese foi escalonada até 200 mL, obedecendo a estequiometria da reação, podendo ser ampliada para maiores volumes. As PdNP foram preparadas da seguinte forma, na variação A: em um eppendorf de 2 mL foi adicionada a água deionizada (DI) (1,329 mL), seguida de uma alíquota do surfactante ou polímero (0,280 mL,  $50 \text{ mmol L}^{-1}$ ) e alíquota de uma solução de  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  recém preparada ( $14 \text{ } \mu\text{L}$ ,  $0,20 \text{ mol L}^{-1}$ ) em água DI. Após 30 minutos, foi adicionada uma alíquota da solução estoque de  $\text{NaBH}_4$  (0,175 mL,  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ ) recém preparada em água DI em banho de gelo ( $0 \text{ } ^\circ\text{C}$ ). Logo

após a adição do  $\text{NaBH}_4$ , a solução muda de vermelho/laranja para preto, caracterizando a formação de colóides de Pd.

Foram variados os parâmetros de concentração dos reagentes, para avaliar a melhor razão sal metálico/estabilizante/redutor. Os valores dos testes iniciais de estabilização de PdNP por surfactantes e polímeros, estão todos em concentração acima da *cmc*. As concentrações dos polímeros foram calculadas a partir da massa molar do monômero da PEI,  $44 \text{ g mol}^{-1}$ . Inicialmente utilizou-se a razão de 2:1 de concentração do estabilizante em relação ao sal metálico, variação A. Na variação B esta razão foi aumentada para 5:1 e a variação C é equivalente à A, porém diluída.

A síntese das PdNP foi realizada inicialmente utilizando todos os estabilizantes isolados, o que resultou em 10 sistemas com as três variações descritas na Tabela 4. Os sistemas que apresentaram menor tamanho de partículas, com menores dispersões e maior estabilidade, foram escolhidos para os testes catalíticos.

#### 4.5 AVALIAÇÃO CATALÍTICA DAS PdNP

A partir da escolha dos melhores sistemas da etapa anterior, a reação de hidrogenação de alcenos e cetonas  $\alpha$ - $\beta$  insaturadas foi empregada para esta etapa, Esquema 9. A reação de hidrogenação, como já comentada no item 2.1.3, pôde ser realizada diretamente sobre as PdNP sintetizadas, sem dissolução prévia.

Os testes catalíticos foram realizados em tubos de Schlenk equipados com um septo de borracha. Foram adicionados 10 mL da dispersão coloidal de PdNP (0,015 mmol) e o substrato (1,5 mmol). A mistura foi agitada vigorosamente com uma barra magnética e degaseificada sob vácuo (trompa de  $\text{H}_2\text{O}$  ou bomba de vácuo de membrana). Após a degaseificação, caracterizada pela interrupção de bolhas na mistura reacional, um balão com  $\text{H}_2$  equipado com uma agulha é posicionado sobre o tubo. O ciclo de degaseificação/saturação com  $\text{H}_2$  é repetido ao menos 2 vezes. Amostras do meio reacional foram extraídas a fim de acompanhar o consumo dos substratos, a partir da retirada de  $\pm 1,0 \text{ mL}$  da reação, com auxílio de uma seringa com agulha de inox (20 cm de comprimento), e os compostos orgânicos foram extraídos com éter etílico. Os cromatogramas das reações foram comparados com amostras puras dos padrões de reagentes e produtos, como demonstrado na Figura 9.

Esquema 9. Representação geral da avaliação catalítica das PdNP na reação de hidrogenação.

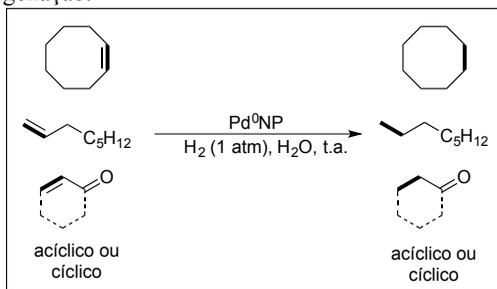
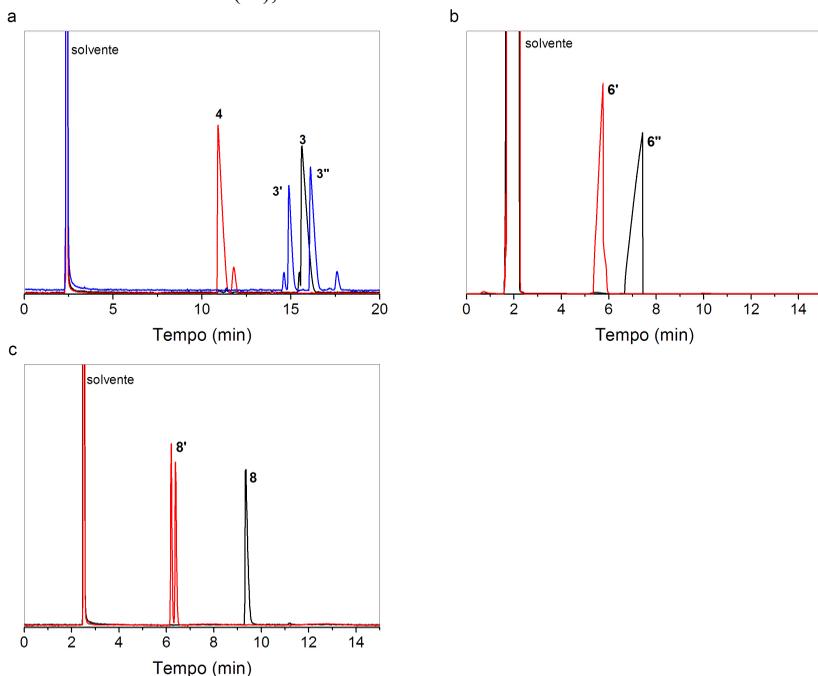


Figura 8. Cromatogramas representativos padrões dos substratos das reações de hidrogenação e seus respectivos produtos utilizando método isobárico (60 kPa), (a) *beta*-pineno (3), *cis/trans*-pinano (3' e 3''), respectivamente) e alfa-pineno com forno a 100 °C. (b) 2-ciclohexenona (6) e ciclohexanona (6') com forno a 80 °C. (c) isoforona (8) e 3,3,5-trimetilciclohexanona (8'), com forno a 120 °C.

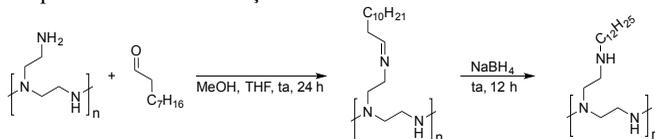


## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 MODIFICAÇÃO ESTRUTURAL DA PEI

A PEI ramificada é um polímero constituído de aminas primárias (25%), secundárias (50%) e terciárias (25%) e pode ser facilmente derivatizada pela inserção de grupos funcionais na sua cadeia, sendo possível moldar as suas propriedades físico-químicas a partir de reações e purificações simples. Nessa concepção, a PEI foi derivatizada seletivamente através da aminação redutiva com dodecanal em diferentes razões PEI:grupo alquilante. Na primeira etapa dessa reação ocorre a formação da imina derivada da amina primária do polímero. Na segunda etapa há a redução da imina para gerar a amina secundária com  $\text{NaBH}_4$ , Esquema 10. Reações de aminas com aldeídos são bem descritas na literatura e os produtos desejados são obtidos facilmente, com bons rendimentos.<sup>66</sup> Foi realizada a alquilação via aminação redutiva da PEI com dodecanal utilizando MeOH como solvente e THF como cosolvente, para melhor dissolução do dodecanal. A aminação redutiva frente às reações de alquilação com haletos de alquila apresenta grandes vantagens, como seletividade em relação às aminas primárias e o fato de o subproduto da reação será água. As purificações foram realizadas por meio de diálise em água DI durante 5 dias e, após liofilização, foram obtidos líquidos levemente amarelados, altamente viscosos, característicos da PEI ramificada. Os rendimentos das reações foram calculados a partir da massa obtida no final da purificação por diálise em relação à quantidade de reagentes utilizados na síntese, e estão descritos na Tabela 5.

Esquema 10. Derivatização seletiva de PEI com dodecanal.



A derivatização se faz necessária pois o polímero é de baixa massa molecular e é formado por grupos hidrofílicos. Então, utilizando diferentes razões do grupo alquilante em relação ao polímero, busca-se obter diferentes polímeros com comportamentos anfífilicos distintos, para posterior estudo de associação com os surfactantes catiônicos. Foram sintetizados 4 polímeros, variando-se a razão entre o grupo alquilante e o polímero para obter diferentes graus de hidrofobicidade.

A PEI modificada com os grupos *n*-dodecil é estruturalmente semelhante a um dendrímero, porém de cadeia assimétrica. Dendrímeros, por sua vez, são polímeros que possuem uma estrutura macromolecular bem definida. São obtidos através de reações em que são adicionadas as subunidades chamadas de gerações. A PEI é obtida através da reação de polimerização da aziridina e, no caso deste estudo, o único controle é em relação ao tamanho final da cadeia, em média de  $800 \text{ g mol}^{-1}$ . Em um estudo recente, foi comprovado que a PEI 5 kDa se associa com o azul de bromofenol, assim como a polipropilenoimina de 4ª geração. Foi observado que o microambiente gerado pela PEI 5 kDa se assemelha muito ao dendrímero, porém de caráter mais polar.<sup>67</sup> Essa interação do polímero com moléculas apolares é interessante do ponto de vista de que serão utilizados como estabilizantes para nanocatalisadores. Então, variando-se o grau de alquilação busca-se gerar microambientes que, através de efeito hidrofóbico, atrairiam moléculas para junto do catalisador, funcionando como um efeito auxiliar à catálise.

Através de espectrometria de RMN de  $^1\text{H}$  foi determinada a quantidade de cadeias alquílicas inseridas na PEI, baseando-se na relação entre as integrais de prótons da cadeia alquílica da PEI ( $\delta$  2,5 a 2,7 ppm) e os prótons da cadeia do dodecano ( $\delta$  1,22 ppm), descartando os prótons em posição alfa aos grupos amino da PEI e as metilas terminais da cadeia do dodecano ( $\delta$  0,8 ppm), como destacado na Figura 9, para o M1PEI. Os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  dos outros polímeros estão no Anexo A. Assim como foram aproximados os valores para a quantidade de aminas primárias na cadeia da PEI utilizada neste trabalho, foi aproximado também o número de hidrogênios na cadeia alquílica na PEI não modificada a fim de obter um valor para correlacionar com a integral da área dos picos de próton por espectrometria de RMN de  $^1\text{H}$ , totalizando 74 H.<sup>1</sup> Atribuiu-se para cada cadeia alquílica do dodecano um total de 20 H, pois os sinais de próton do carbono vizinho às aminas secundárias e terciárias da PEI apresentam deslocamento similar aos da cadeia alquílica da PEI. Ao realizar os

---

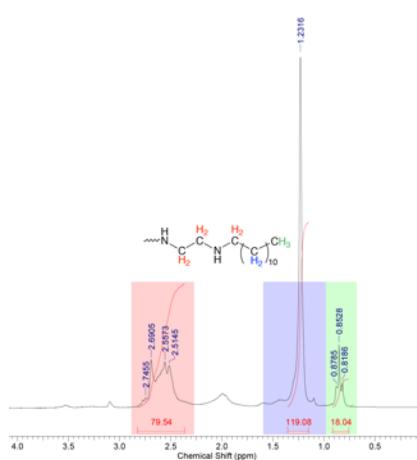
<sup>1</sup> A PEI é sintetizada a partir da aziridina e tem como fórmula molecular  $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}$  e  $\text{MM} = 43 \text{ g mol}^{-1}$ . A razão entre  $\text{MM}_{\text{PEI}1800}/\text{MM}_{\text{aziridina}}$  é 18,6. Multiplicando a massa molar da aziridina por 18,6 obtém-se:  $\text{C}_{37}\text{H}_{93}\text{N}_{18}$ , dos quais 9 H são das aminas secundárias e  $\pm 20$  H são de aminas primárias, resultando em  $\pm 74$  H ligados a carbonos.

cálculos para todos os polímeros sintetizados foram determinados os graus de derivatização da PEI.

Tabela 4. Rendimento da derivatização da PEI.

Código	Integral - PEI	Integral - Dodecano	Cadeias alquílicas inseridas (RMN)	Rendimento, m/m, %	Massa obtida, g
M1PEI	79,5	119,1	6	55,2	5,98
M2PEI	88,4	60,7	3	79,4	6,48
M3PEI	83,5	59,7	3	42,5	2,90
M4PEI	76,7	41,5	2	13,4	0,81

Figura 9. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (200 MHz) de M1PEI em  $\text{CDCl}_3$ , as cores destacam as regiões no espectro onde foram atribuídos os sinais de H da M1PEI.

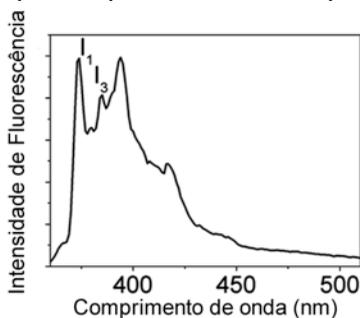


Os polímeros M2PEI e M3PEI obtiveram valores iguais de números de cadeia inseridas e, portanto, apenas um deles foi utilizado para os demais experimentos. A purificação por diálise com membrana com corte molecular de  $1000 \text{ g mol}^{-1}$  pode ter descartado material no caso das M3PEI e M4PEI, restando apenas aqueles em que o polímero obteve massa molar suficientemente grande para ser retido pelos poros da membrana de diálise, como também pode ser evidenciado pelo rendimento menor que o caso da M2PEI.

## 5.2 DETERMINAÇÃO DA *CMC* DA PEI MODIFICADA POR FLUORIMETRIA DO PIRENO

As medidas de fluorescência do estado estacionário do pireno são vastamente empregadas para a determinação de agregação de moléculas e macromoléculas anfífilas. O espectro de emissão de fluorescência do pireno apresenta 5 bandas entre 370 e 395 nm bem distintos onde a razão da intensidade da primeira e terceira bandas é sensível às mudanças de polaridade do meio<sup>22</sup> (Figura 10). Moléculas e macromoléculas anfífilas em solução agregam-se formando estruturas como micelas e vesículas devido ao efeito hidrofóbico. Polímeros de cadeia curta, quando modificados, tem a tendência de comportarem-se como surfactantes e se associarem como micelas em solução. Logo, a partir da variação da concentração dos polímeros em solução, pode-se determinar a *cmc* dos mesmos a partir do gráfico da razão das intensidades de  $I_1/I_3$  em função da concentração do polímero. O valor de *cmc* é atribuído quando há uma descontinuidade dos pontos no gráfico. Os valores de polaridade medidos para a água e para o *n*-hexano estão entre 1,8 e 0,60,<sup>68, 69</sup> respectivamente e descrevem os extremos. No caso dos surfactantes, esse valor pode variar entre 1,4 e 0,8.<sup>68</sup>

Figura 10. Exemplo do espectro de emissão do pireno.



Após a etapa de modificação estrutural da PEI, foram realizados os estudos de fluorescência do estado estacionário do pireno, em meio aquoso sob temperatura ambiente, para determinar a *cmc* dos polímeros. Os experimentos foram realizados como descritos na metodologia e foram obtidos os valores de  $I_1$  e  $I_3$  para os quatro polímeros sintetizados. Relacionando os valores de  $I_1/I_3$ , obtidos em 328 nm e 384 nm, respectivamente, foi possível obter os gráficos das Figuras 11 (a, b, c, d), onde a descontinuidade indica a formação de agregados que, para esses

casos, são atribuídos à formação de micelas poliméricas em solução. Os dados de *cmc* estão relacionados na Tabela 5.

Figura 11. Determinação da *cmc* por meio da técnica de emissão da fluorescência de pireno a 25 °C da (a) M1PEI, (b) M2PEI, (c) M3PEI e (d) M4PEI, a linha tracejada destaca o valor atribuído à *cmc* dos polímeros.

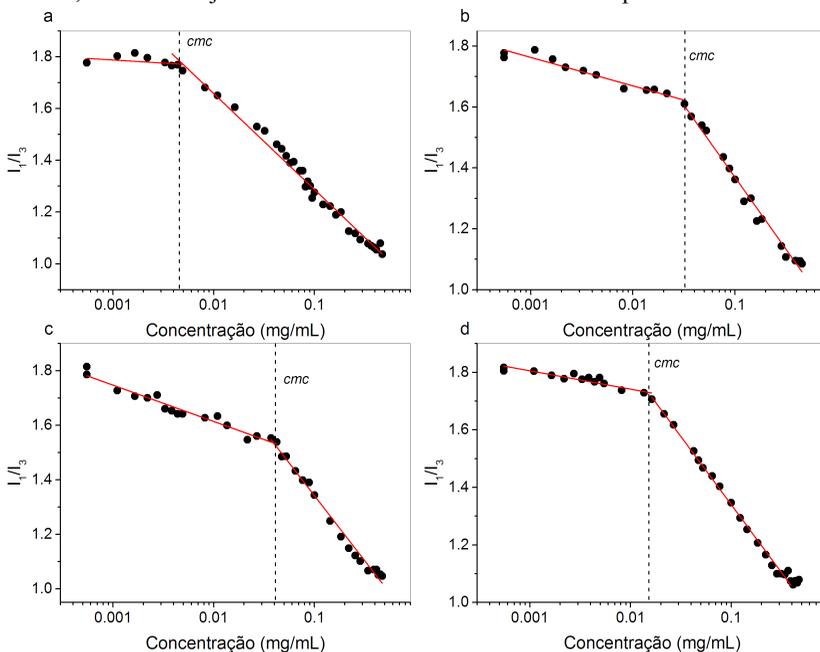


Tabela 5. Dados de *cmc* das MPEI medidos por fluorescência do pireno a 25 °C.

Polímero	<i>cmc</i> , mg mL <sup>-1</sup>
M1PEI	0,0045
M2PEI	0,0322
M3PEI	0,0427
M4PEI	0,0153

Também foram realizadas medidas de espalhamento de luz (DLS) nas concentrações de *cmc* dos polímeros para determinação do raio hidrodinâmico das micelas poliméricas. Os dados foram tratados a partir do ajuste de decaimento exponencial, utilizando o *software Origin*. Os resultados estão compilados na Tabela 6. Na Figura 12 encontra-se a curva de correlação do polímero M1PEI com o ajuste, no Anexo B estão



### 5.3 DETERMINAÇÃO DA *CAC* NAS MISTURAS MPEI COM SURFACTANTES CATIÔNICOS

Através desses estudos de autoassociação polímero/surfactante, com variação na porção hidrofóbica dos polímeros, busca-se criar regiões onde haja reconhecimento molecular de compostos apolares posteriormente utilizados nas reações de hidrogenação. Variando a quantidade de surfactante na mistura com polímero na síntese de PdNP, esperam-se efeitos de seletividade no reconhecimento molecular dos compostos a serem estudados pois, como demonstrado no Esquema 7 e já reportado na literatura<sup>71</sup>, na estabilização de NP por surfactantes há a formação de uma bicamada onde a cabeça do surfactante interage com a superfície das NP e também com o solvente. Os surfactantes catiônicos utilizados são sais de amônio quaternários com cadeia alquílica de 16 carbonos, como descritos na Tabela 7, onde há variação de contraíons e da cadeia alcoólica do surfactante. Os valores de *cmc* para esses surfactantes sintetizados pelo grupo do professor Roucoux encontram-se disponíveis na literatura.<sup>71, 72</sup> A partir de experimentos similares aos do tópico anterior, foi possível determinar valores de *cac* para a interação do polímero M1PEI com 5 surfactantes disponibilizados para esses estudos. Como mencionado na metodologia, foram realizados os experimentos de fluorimetria do estado estacionário do pireno para, a partir da relação  $I_1/I_3$  e da concentração do surfactante em solução, construir os gráficos da Figura 13 e Anexo C. Assim como no caso das MPEI, onde há a descontinuidade dos valores, atribuiu-se os valores de *cac* para as misturas dos surfactantes com M1PEI, conforme descrito na Tabela 8. Os resultados estão de acordo com o observado para estudos de agregação de surfactantes com PEI alquilada<sup>22</sup> e não alquilada.<sup>22, 58</sup>

A agregação de moléculas de surfactante com as cadeias poliméricas da M1PEI é regida por uma força motriz semelhante à micelização de surfactantes.<sup>58, 73</sup> O grau de interação dos surfactantes com polímeros é refletido no valor de *cac* e pode ser avaliado quantitativamente utilizando a relação de energia livre para o equilíbrio de micelas livre e agregados surfactante-polímero. Essa relação é expressa pela equação 1.

$$\Delta G^0 = RT \ln \left( \frac{cac}{cmc} \right) \quad \text{Eq. 1}$$

Tabela 7. Surfactantes utilizados para os estudos de autoassociação com as MPEI.

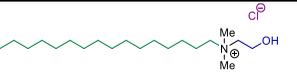
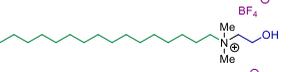
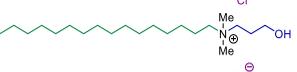
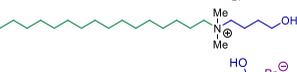
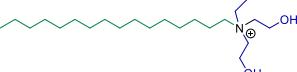
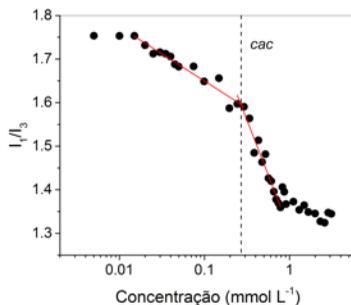
Código	Fórmula	Nome	$cmc$ , mmol L <sup>-1</sup>
HEA16Cl		cloreto de <i>N,N</i> -dimetil- <i>N</i> -cetil- <i>N</i> -(2-hidroxiethyl)amônio	1,230
HEA16Br		brometo de <i>N,N</i> -dimetil- <i>N</i> -cetil- <i>N</i> -(2-hidroxiethyl)amônio	0,770
HEA16BF <sub>4</sub>		tetrafluoroborato de <i>N,N</i> -dimetil- <i>N</i> -cetil- <i>N</i> -(2-hidroxiethyl)amônio	0,620
HPA16Cl		cloreto de cloreto de <i>N,N</i> -dimetil- <i>N</i> -cetil- <i>N</i> -(2-hidroxiopropil)amônio	1,570
HBA16Br		brometo de <i>N,N</i> -dimetil- <i>N</i> -cetil- <i>N</i> -(2-hidroxiobutil)amônio	0,690
THEA16Br		brometo de <i>N</i> -cetil- <i>N</i> -tris-(2-hidroxiethyl)amônio	0,036

Figura 13. Determinação da  $cac$  da M1PEI com o surfactante HEA16Br por fluorescência estacionária do pireno a 25 °C, a linha tracejada destaca o ponto de  $cac$ .Tabela 8. Dados de  $cac$  da mistura de surfactantes/M1PEI, por fluorescência do pireno a 25 °C.

Surfactante	$cac$ mol L <sup>-1</sup>	$cmc$ mol L <sup>-1</sup>	$cac/cmc$	$\Delta G_1^0$ kJ mol <sup>-1</sup>
HEA16Cl	0,089	1,23	0,072	-6,52
HPA16Cl	0,263	1,57	0,167	-4,43
HEA16Br	0,186	0,77	0,241	-3,53
HBA16Br	0,117	0,69	0,169	-4,40
THEA16Br	0,237	0,036	7,41	4,96

Os valores de *cac* da Tabela 8 indicam que o surfactante THEA16Br possui uma interação limitada com a cadeia da M1PEI, pois o valor de *cac* foi cerca de 10 vezes maior que o valor de *cmc* para o surfactante puro. Para os outros surfactantes, interações colaborativas entre a M1PEI foram observadas, em maior grau para o surfactante HEA16Cl devido à magnitude do valor de energia livre. Quanto mais negativo é o valor de  $\Delta G^\circ$ , mais intensa é a interação dos surfactantes com o polímero.

Comparando os valores de *cac* dos surfactantes HEA16Cl e HPA16Cl, nos quais há uma diferença no número de carbonos na porção alcoólica na cabeça do surfactante (vide Tabela 7), percebe-se um aumento de 3 vezes do valor da *cac*, porém, comparando-se os surfactantes HEA16Br e HBA16Br, nos quais também há um aumento no número de carbonos na porção alcoólica na cabeça do surfactante, há uma diminuição de 1,6 x, então há pouca correlação relacionada ao aumento na cadeia alcoólica e o contra-íon do surfactante. Porém, comparando-se os valores de *cmc* com as de *cac* para os surfactantes com os mesmos cátions, HEA16Cl e HEA16Br, observa-se que o HEA16Cl interage melhor com a M1PEI.

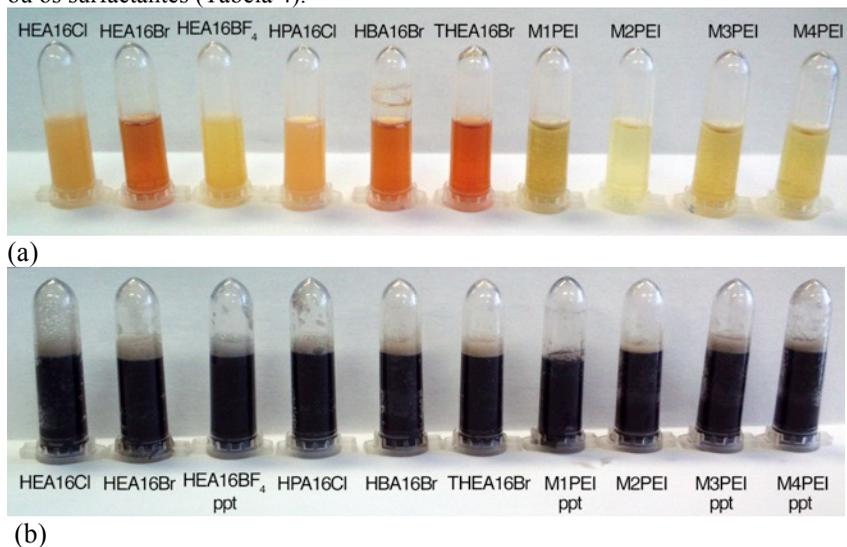
## 5.4 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PdNP

As PdNP foram preparadas utilizando  $K_2PdCl_4$  e  $Na_2PdCl_4$  como precursores metálicos,  $NaBH_4$  como agente redutor e, inicialmente, como estabilizantes, a série de surfactantes ou os polímeros MPEI, em meio aquoso e à temperatura ambiente, por três metodologias diferentes (Tabela 4). Nesse caso, não foi observada diferença no resultado final da síntese de PdNP empregando sais com cátions diferentes,  $Na^+$  e  $K^+$ . Em uma outra etapa, misturas entre os surfactantes e os polímeros MPEI foram testadas como estabilizantes. Diferentemente de outros metais como o ouro e a prata, as PdNP preparadas são inicialmente caracterizadas pela mudança de cor da solução (Figura 14 a, b). Na mesma figura ainda é possível observar a coloração das soluções  $Pd^{2+}$ /estabilizante. De acordo com o contraíon do surfactante ou o polímero, há uma diferença na cor resultante devido à troca de  $Cl^-$  pelo contra-íon ou pela complexação com o polímero.<sup>74</sup> No caso dos surfactantes com contra-íons  $Br^-$ , uma coloração avermelhada é obtida, o  $K_2PdCl_4$  e  $Na_2PdCl_4$  são amarelos. Logo, a troca de ligantes exerce uma influência na velocidade da reação de redução do  $Pd^{2+}$  devido à constante de estabilidade do  $PdBr_4^{2-}$  ser  $10^4$  vezes maior que o  $PdCl_4^{2-}$ .<sup>75, 76, 77</sup> A formação de  $PdBr_4^{2-}$  é influenciada pela quantidade de

estabilizante utilizado na síntese de PdNP e deve ser mais evidente na variação B, pois a razão da quantidade de estabilizante em relação ao sal metálico é de 5 vezes. Assim, na variação A, deve ocorrer uma mistura entre  $\text{PdCl}_4^{2-}$  e  $\text{PdBr}_4^{2-}$ .

Inicialmente verificou-se a formação de precipitados na Variação A em forma de partículas pretas depositadas no fundo do frasco. Isso deve ser reflexo da quantidade de estabilizante em relação ao sal metálico ou à solubilidade do estabilizante em água. O surfactante HEA16BF<sub>4</sub> possui baixa solubilidade em água e foram observados os precipitados em todos os testes. Para os sistemas M1PEI, M3PEI e M4PEI foram observados precipitados na variação A o que deve ser consequência da concentração dos componentes na síntese de PdNP, pois na variação C não ocorreu. Em todos os casos, com exceção do HEA16BF<sub>4</sub>, as amostras foram analisadas por MET e, após a seleção da melhor condição de síntese para os testes catalíticos, foram analisadas pelas demais técnicas.

Figura 14. (a) antes e (b) depois da adição de  $\text{NaBH}_4$  nas soluções de  $\text{Pd}^{2+}$ , utilizando a metodologia A, e como estabilizante os polímeros (Tabela 3) ou os surfactantes (Tabela 4).



Para simplificar, a nomenclatura dos catalisadores Pd@Estabilizante(s) foi abreviada de acordo com os estabilizantes utilizados para sintetizar as PdNP (Tabela 9). Para os sistemas puros o nome do surfactante foi reduzido de HEA16Cl para simplesmente *HEA* (em itálico). No caso das misturas utilizou-se a nomenclatura baseada na palavra inglesa *mixture* (*Mix*, em itálico). Finalmente, no caso dos polímeros, foram adotados os nomes iniciais em itálico.

Tabela 9. Nomenclatura dos sistemas adotados nas etapas posteriores do trabalho.

Amostra	Razão [estabilizantes]/[Pd]	Razão [M1PEI]/[HEA16Cl]	Abreviação
HEA16Cl	1	-	<i>HEA1:1</i>
HEA16Cl	2	-	<i>HEA2:1</i>
HEA16Cl	5	-	<i>HEA</i>
M1PEI+HEA16Cl	2	1:1	<i>Mix0</i>
M1PEI+HEA16Cl	5	1:4	<i>Mix1</i>
M1PEI+HEA16Cl	5	2,5:2,5	<i>Mix2</i>
M1PEI+HEA16Cl	5	4:1	<i>Mix3</i>
M1PEI	2	-	<i>M1PEI2:1</i>
M1PEI	5	-	<i>M1PEI</i>
M2PEI	5	-	<i>M2PEI</i>
M3PEI	5	-	<i>M3PEI</i>
M4PEI	5	-	<i>M4PEI</i>

#### 5.4.1 Microscopia eletrônica de Transmissão

De acordo com as imagens da Figura 15 e anexo C, as PdNP apresentam forma esférica. Seu tamanho foi medido e compilado na Tabela 10. Para o sistema M4PEI na variação C, não foi possível realizar a medição devido à aglomeração das partículas. Em média 150 partículas foram medidas para a construção do histograma de frequência e o tamanho médio foi obtido através do ajuste Gaussiano dos dados. O tamanho médio para os sistemas nas três variações está compilado na Tabela 10.

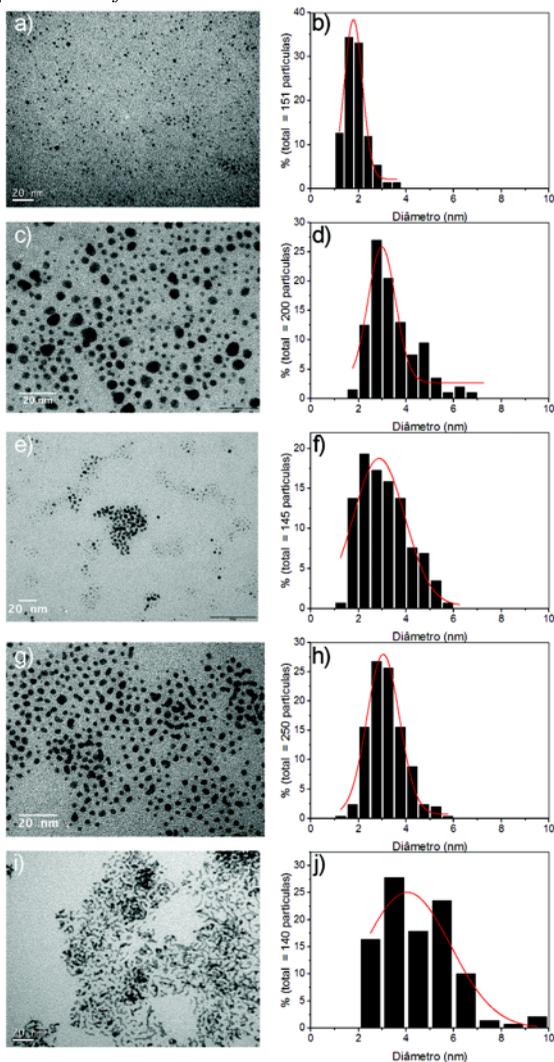
Tabela 10. Diâmetros médio medidos por MET das PdNP estabilizadas por polímeros ou surfactantes.

Estabilizante	Diâmetro, nm		
	Varição A	Varição B	Varição C
HEA16Cl	3,4 ± 0,7	1,8 ± 0,3	4,4 ± 1,8
HEA16Br	1,6 ± 0,4	2,0 ± 0,3	4,9 ± 1,0
HPA16Cl	3,4 ± 1,2	2,3 ± 0,5	2,8 ± 0,8
HBA16Br	3,4 ± 0,8	3,1 ± 0,5	1,9 ± 0,4
THEA16Br	2,1 ± 0,7	2,8 ± 0,4	3,9 ± 0,7
M1PEI	3,3 ± 1,1	4,0 ± 1,8	3,6 ± 0,8
M2PEI	5,0 ± 1,4	1,4 ± 0,3	5,4 ± 1,9
M3PEI	4,7 ± 2,0	3,7 ± 0,8	4,4 ± 0,8
M4PEI	5,0 ± 1,3	4,6 ± 0,8	-
<i>Mix1</i>	-	3,0 ± 1,1	-
<i>Mix2</i>	-	2,8 ± 2,0	-
<i>Mix3</i>	-	3,0 ± 1,0	-

Comparando as três variações realizadas, através do diâmetro médio obtido, a variação B foi aquela que obteve os menores tamanhos para as PdNP, assim como o menor desvio médio. A presença de uma maior quantidade de estabilizante em relação ao sal metálico tem um efeito positivo na estabilidade dos coloides formados. Em contrapartida, na variação A foram observados precipitados após a reação de redução do sal metálico e na variação C foram obtidos PdNP de maior diâmetro.

O parâmetro para a escolha da metodologia empregada na síntese das PdNP foi o diâmetro médio medido por MET. Nesse caso a variação B foi escolhida como padrão a ser empregado nos ensaios de catálise de reações de hidrogenação em água. Esses sistemas foram então caracterizados pelas técnicas complementares por SAXS e potencial- $\zeta$ .

Figura 15. Microscopias e histogramas de frequência das amostras: a,b) HEA16Cl, variação B; c,d) HEA16Cl + M1PEI 4:1, variação B; e,f) HEA16Cl + M1PEI 1:1, variação B; g,h) HEA16Cl + M1PEI 1:4, variação B e i,j) M1PEI, variação B. Reprinted from *Journal of Catalysis* 340, Brunno L. Albuquerque, Audrey Denicourt-Nowicki, Cristelle Mériadec, Josiel B. Domingos, and Alain Roucoux, *Water soluble polymer–surfactant complexes-stabilized Pd(0) nanocatalysts: Characterization and structure–activity relationships in biphasic hydrogenation of alkenes and  $\alpha,\beta$ -unsaturated ketones*, pp 144-153, Copyright (2016), with permission from Elsevier.



### 5.4.2 Mobilidade eletroforética

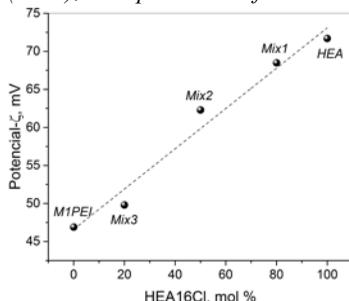
Os catalisadores sintetizados neste trabalho são compostos por uma dupla camada de estabilizantes, sendo eles polímeros, surfactantes e suas misturas. Logo, o potencial- $\zeta$ , que corresponde à densidade de carga na dupla camada de hidratação em torno da nanopartícula (centro metálico e estabilizantes),<sup>78</sup> pode ser utilizado para caracterização da estrutura dos estabilizantes em torno do centro metálico, como descrito na Tabela 11. Para os catalisadores estabilizados por HEA16Cl, M1PEI e suas misturas foi possível obter uma relação linear de acordo com a quantidade de co-estabilizante, Figura 16. Assim como o surfactante é formado por uma cabeça catiônica, o seu valor de potencial- $\zeta$  é o mais alto. A partir da incorporação de M1PEI nas misturas, a quantidade de HEA16Cl diminui e isso é refletido no valor de potencial- $\zeta$  obtido.

Uma comparação apenas entre os catalisadores baseados nos polímeros (M1PEI, M2PEI, M3PEI e M4PEI) demonstra que um menor número de cadeias alquílicas diminui o valor do potencial- $\zeta$ . Isso se deve por causa da quantidade de aminas terciárias presentes nas cadeias da PEI modificada. A PEI em solução aquosa apresenta-se parcialmente protonada<sup>79</sup> e as cargas positivas se concentram nos grupos amino terciários, devido ao seu maior valor de  $pK_a$  entre os diferentes grupos amino presentes na PEI. Um menor grau de modificação resulta em uma quantidade menor de grupos amino terciários e um menor fator de protonação, refletido no valor do potencial- $\zeta$ .

Tabela 11. Potencial- $\zeta$  das PdNP utilizadas nos estudos de catálise. Razão [Pd]/[Estabilizante] 1:5 em todos os casos.

Amostra	Razão [M1PEI]/[HEA16Cl]	Potencial- $\zeta$ , mV	pH
<i>HEA</i>	-	+71,67	5,6
<i>Mix1</i>	1:4	+68,48	5,6
<i>Mix2</i>	2,5:2,5	+62,33	8,2
<i>Mix3</i>	4:1	+49,80	8,2
<i>M1PEI</i>	-	+46,92	9,1
<i>M2PEI</i>	-	+30,97	-
<i>M3PEI</i>	-	+26,27	-
<i>M4PEI</i>	-	+28,63	-

Figura 16. Gráfico de potencial- $\zeta$  em relação à quantidade de co-estabilizante ( $R^2 = 0,96475$ ). Reprinted from *Journal of Catalysis* 340, Brunno L. Albuquerque, Audrey Denicourt-Nowicki, Cristelle Mériadec, Josiel B. Domingos, and Alain Roucoux, *Water soluble polymer–surfactant complexes-stabilized Pd(0) nanocatalysts: Characterization and structure–activity relationships in biphasic hydrogenation of alkenes and a,b-unsaturated ketones*, pp 144-153, Copyright (2016), with permission from Elsevier.



### 5.4.3 SAXS

Da mesma forma que para o potencial- $\zeta$ , os sistemas compostos por HEA16Cl, M1PEI e suas misturas foram analisados por SAXS. Foram utilizadas técnicas baseadas em radiação síncrotron e máquina de bancada para a caracterização. O que difere as duas é o brilho (ou intensidade) dos raios X. Assim, para uma amostra que é normalmente analisada com exposição de 4 segundos, para radiação síncrotron, em máquinas de bancada a mesma amostra deve ser analisada por 3600 s. As amostras foram analisadas diretamente das dispersões coloidais.

O gráfico de Kratky permite a caracterização direta qualitativa através do formato da curva do gráfico, isto é, sem a necessidade de ajustes de forma/estrutura de sistemas globulares ou não.<sup>80</sup> O gráfico de Kratky para o sistema M1PEI mostra que, quando está livre em solução, ou seja, na ausência de PdNP, a estrutura polimérica se comporta como uma proteína desnovelada, o que é revelado pelo crescimento monotônico do espectro de SAXS (Figura 17a).<sup>22</sup> Na presença do sal de paládio, o espectro ainda apresenta o crescimento monotônico, porém a intensidade é maior a partir de ângulos maiores que  $0,3 \text{ nm}^{-1}$ , mostrando a interação do polímero com o sal metálico.

Quando está coordenado na superfície da nanopartícula, o polímero assume uma outra conformação, como mostram os dois picos em  $q$   $0,34$  e  $1,18 \text{ nm}^{-1}$ , logo, pode-se afirmar que são formados agregados compactos poliméricos com múltiplos domínios,<sup>22</sup>

confirmando a estrutura do sistema nanopartícula/estabilizante. Assim como no sistema MIPEI, as nanopartículas preparadas com o surfactante também apresentaram características globulares no gráfico de Kratky (Figura 17b). Embora não tenham sido analisadas as misturas de polímero/surfactante na ausência de PdNP, nanopartículas preparadas com as misturas (*Mix1/Mix2/Mix3*), na Figura 18, também apresentaram o mesmo perfil que os outros sistemas.

Figura 17. Gráfico de Kratky de (a) MIPEI e (b) HEA16Cl ( $7,6 \text{ mmol L}^{-1}$ ) na ausência (círculo cheio) e presença de sal metálico ( $1,52 \text{ mmol L}^{-1}$ ) iônico (símbolo X) e PdNP (círculos vazios).

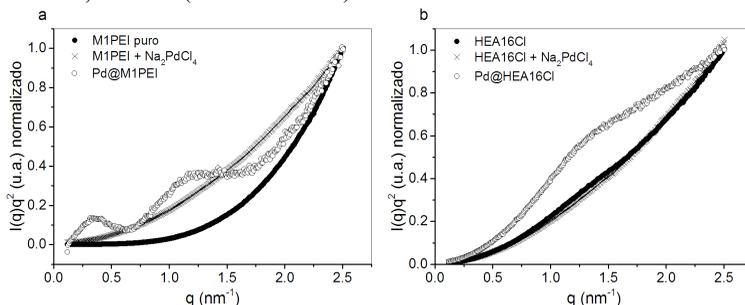
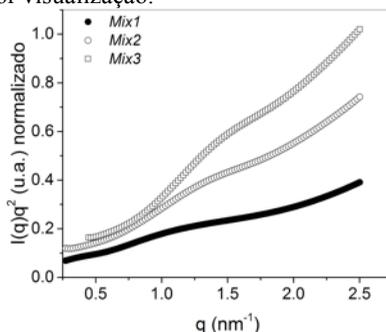


Figura 18. Gráfico de Kratky dos sistemas *Mix1* (círculos cheios), *Mix2* (círculos vazios) e *Mix3* (quadrados vazios). As curvas foram normalizadas e separadas para melhor visualização.



Os dados do tamanho das PdNP e das camadas orgânicas em volta delas foram obtidos através de dois modelos matemáticos, visando o melhor ajuste para cada espectro de SAXS. Para os sistemas *MIPEI*, *HEA* e *Mix1* foi aplicado o modelo de Beaucage. Os outros sistemas (*Mix2* e *Mix3*) foram ajustados com o modelo *Core-Shell*,<sup>65</sup> com uma contribuição de interação inter-partícula de fractal de massa.

De acordo com os dados extraídos dos ajustes matemáticos dos espectros de SAXS da Figura 19, as dimensões dos sistemas foram medidas e são coerentes com as medidas dos centros metálicos por MET. Os espectros de SAXS foram obtidos pela subtração do espalhamento do porta amostra (mica e quartzo) e do solvente, sendo que o espectro correspondente é apenas das PdNP e seus estabilizantes. Como o contraste é diferente da PdNP em relação aos estabilizantes, foi possível medir ambos. Através da subtração do diâmetro da PdNP do diâmetro da partícula envolta nos estabilizantes, é possível determinar a espessura da bicamada em volta da PdNP (Figura 20).

Para as misturas, foi determinado um aumento na espessura da bicamada em relação aos sistemas puros nas bicamadas orgânicas. A interação estrutural dos polímeros e surfactantes nas regiões hidrofílicas e hidrofóbicas ocorre de tal forma que há um pequeno aumento na espessura da bicamada com o aumento da concentração da M1PEI nos sistemas com mistura. Essa característica já foi observada na interação da PEI modificada com surfactantes aniônicos, catiônicos e neutros.<sup>81</sup>

Figura 19. Espectros de SAXS dos sistemas de (a) HEA e M1PEI e (b) Mix1, Mix2 e Mix3. [Estabilizante] = 7,06 mmol L<sup>-1</sup>, [Na<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>] = 1,52 mmol L<sup>-1</sup>.

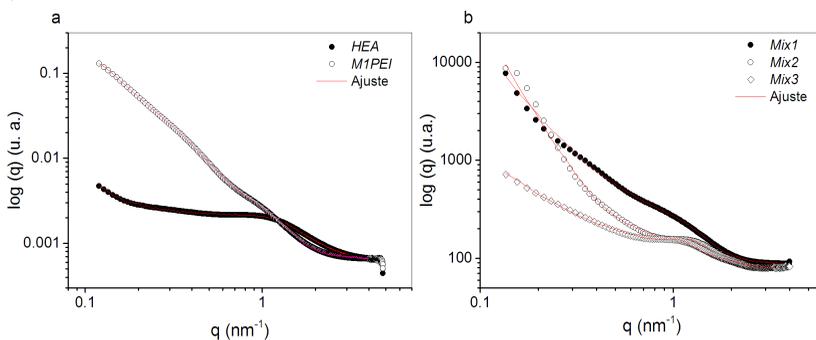
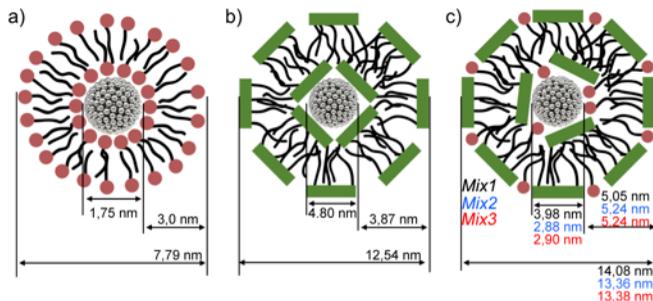


Figura 20. Representação esquemática dos sistemas estabilizantes e as dimensões medidas por SAXS, dos núcleos metálicos e estabilizantes, para os sistemas (a) HEA, (b) MIPEI e (c) Mix1, Mix2 e Mix3. Reprinted from *Journal of Catalysis* 340, Brunno L. Albuquerque, Audrey Denicourt-Nowicki, Cristelle Mériadeç, Josiel B. Domingos, and Alain Roucoux, *Water soluble polymer-surfactant complexes-stabilized Pd(0) nanocatalysts: Characterization and structure-activity relationships in biphasic hydrogenation of alkenes and  $\alpha,\beta$ -unsaturated ketones*, pp 144-153, Copyright (2016), with permission from Elsevier



## 5.5 AVALIAÇÃO CATALÍTICA DAS PdNP

Neste trabalho foi utilizada como reação modelo para estudos dos efeitos dos estabilizantes a reação de hidrogenação de alcenos, enonas  $\alpha,\beta$ -insaturadas e aldeídos  $\alpha,\beta$ -insaturados. Como os compostos utilizados são insolúveis em água e os estabilizantes contêm porções hidrofóbicas em suas cadeias, estes atuam causando um aumento de concentração local próximo à superfície metálica.

Inicialmente foram testados alcenos de diferentes cadeias, acíclicas, cíclicas e bicíclicas. A reatividade dos sistemas foi avaliada de acordo com a complexidade das moléculas substratos. Em sistemas multifásicos, a reatividade pode ser generalizada pela difusão dos substratos na interface entre a superfície da PdNP e o solvente. Então, a composição dos estabilizantes, puros ou misturados, exerce influência na difusão dos substratos e isso é refletido na diferença da atividade catalítica empregando diferentes estabilizantes.

Utilizando as enonas  $\alpha,\beta$ -insaturadas, a quimiosseletividade entre a hidrogenação de ligações de C=C e C=O presentes nesses substratos também foi avaliada. Como esses apresentam uma melhor solubilidade devido ao caráter polar da ligação C=C, a atividade catalítica é maior para esses sistemas. Foram também utilizados substratos com diferentes complexidades, como compostos acíclicos, cíclicos e bicíclicos.

Por fim, ao empregar aldeídos  $\alpha,\beta$ -insaturados, avaliou-se também a quimiosseletividade frente a hidrogenação de ligações C=C e C=O. Devido à maior reatividade que aldeídos possuem em relação à cetonas, os estabilizantes, além de provocar um aumento da concentração local dos substratos, podem atuar como envenenadores seletivos pela presença de grupos coordenantes com a superfície da PdNP.

### 5.5.1 Hidrogenação do cicloocteno

Para a aplicação em catálise foi variada a razão estabilizante/metal nas sínteses de PdNP, utilizando como parâmetro catalítico a reação de hidrogenação do cicloocteno (**1**) (Esquema 11). As PdNP foram sintetizadas pela redução do  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  em água na presença de uma quantidade de estabilizante (ou misturas de estabilizantes), variando de 1 a 5 equivalentes em relação à concentração do Pd, conforme descrito na Tabela 12. Foi estabelecido na etapa anterior que a relação 5:1 da concentração de estabilizante em relação à concentração do sal de Pd é a ideal, porém, a quantidade de estabilizante pode influenciar na difusão do substrato à superfície da PdNP e na estabilidade do sistema. Para isso foi avaliada a quantidade de estabilizante utilizando a reação de hidrogenação do cicloocteno como modelo para os demais substratos.

Esquema 11. Reação de hidrogenação do cicloocteno **1**.

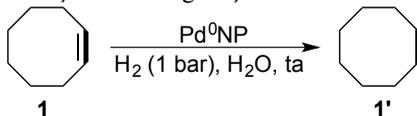


Tabela 12. Avaliação catalítica das PdNP na razão metal/estabilizante, frente à reação de hidrogenação do cicloocteno em água, em temperatura ambiente e pressão atmosférica. Cicloocteno = 1,5 mmol, [Substrato]/[Pd] = 100, H<sub>2</sub> = 1 bar, V<sub>reação</sub> = 10 mL. Vide Tabela 9 para composição dos estabilizantes. *Reprinted from Journal of Catalysis 340, Bruno L. Albuquerque, Audrey Denicourt-Nowicki, Cristelle Mériadec, Josiel B. Domingos, and Alain Roucoux, Water soluble polymer–surfactant complex-stabilized Pd(0) nanocatalysts: Characterization and structure–activity relationships in biphasic hydrogenation of alkenes and a,b-unsaturated ketones, pp 144-153, Copyright (2016), with permission from Elsevier.*

Estabilizante	Tempo (min)	Conv. (%)	SA (h <sup>-1</sup> )	Estabilidade antes da reação	Estabilidade depois da reação
HEA1:1	30	100	200,0	sim	não
HEA2:1	75	100	77,6	sim	não
HEA	75	100	80,0	sim	sim
MIPET2:1	45	61,0	81,3	sim	não
MIPET	60	6,0	6,0	sim	não
Mix0	60	9,4	9,4	sim	não
Mix1	120	100	50,0	sim	sim
Mix2	300	95,0	25,0	sim	sim
Mix3	480	100	12,5	sim	sim

Segundo a Tabela 12, o sistema com melhor performance catalítica foi o composto apenas pelo surfactante HEA16Cl, com razão 1:5 de metal para estabilizante. O parâmetro catalítico utilizado foi a atividade específica (SA) que corresponde ao tempo da conversão completa do substrato (>90%), ou quando atinge um patamar em que não há conversão significativa, calculada de acordo com a Eq. 2. Para aferir tal dado é necessário realizar diversas extrações (± 1,0 mL) do meio reacional (10 mL), logo, há uma mudança substancial na qual altera-se a quantidade de catalisador e reagentes do meio. Assim, uma curva cinética demanda várias reações a serem realizadas. Neste caso, optou-se pela otimização do tempo reacional para a obtenção dos parâmetros catalíticos.

$$SA = \frac{[\text{substrato convertido, mol L}^{-1}]}{[\text{catalisador, mol L}^{-1}] \times (\text{tempo, h})} \quad \text{Eq. 2}$$

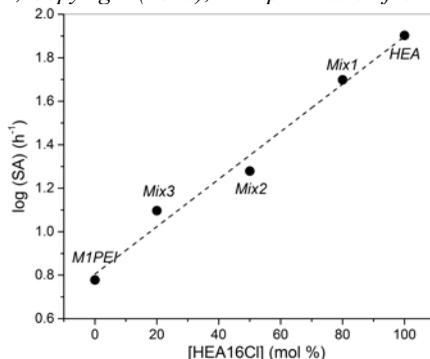
A estabilidade após a reação foi realizada visualmente, pela observação da presença de aglomerados após a extração dos reagentes/produtos com éter etílico. Assim, atesta-se a potencialidade de reutilização do catalisador, que se mantém em fase aquosa. Como a densidade de cargas é alta nos sistemas ricos em surfactante, na razão 5:1 em relação à concentração de metal, a estabilidade destes não é

interferida na presença de um solvente apolar e se mantém estável após a extração líq/líq. Em contrapartida, devido ao seu baixo potencial- $\zeta$ , em comparação com o surfactante, no sistema M1PEI há a migração das PdNP para a fase orgânica devido a M1PEI estar parcialmente protonada.

A atividade catalítica dos sistemas decresce à medida em que mais polímero é incorporado, na ordem de HEA > Mix1 > Mix2 > Mix3 > M1PEI. Farin e Avnir demonstraram uma relação de tamanho de nanocatalisadores heterogêneos suportados e atividade catalítica, definido como  $\text{mol tempo}^{-1} \text{ partícula}^{-1}$ .<sup>82</sup> No caso das reações de hidrogenação deste trabalho não foi observada tal relação, mas as propriedades físico-químicas induzidas pelos estabilizantes se mostrou relevante. De forma semelhante, foi aplicada a normalização da atividade catalítica em relação à concentração dos estabilizantes para os sistemas catalíticos deste trabalho, porém a correlação foi realizada em relação à quantidade de co-estabilizante. Assim, da mesma forma que obtido para o potencial-zeta, foi possível obter uma correlação linear ( $R^2 = 0,981$ ) com a concentração de co-estabilizante na atividade catalítica das PdNP (Figura 21). Como o cicloocteno é praticamente insolúvel em água, nota-se a importância do agente estabilizante nas reações. Shomäcker e colaboradores realizaram reações de hidrogenação em fase micelar catalisadas por Rh utilizando diferentes surfactantes.<sup>83</sup> Observaram que os surfactantes podem competir com os substratos na adsorção na superfície da NP, levando a uma queda na atividade nas reações de hidrogenação. Outro fator que observaram foi que os produtos por serem normalmente mais hidrofóbicos que os substratos tendem a acumular nas micelas, logo, substratos mais hidrofílicos são melhores para reações em água.<sup>84</sup> Para substratos hidrofóbicos, reações em sistemas de micela reversa são mais favoráveis.

Outro fator a ser considerado é a estrutura dos estabilizantes. Como a PEI é ramificada, o fator estérico do estabilizante influencia na aproximação do substrato à superfície do metal nanoparticulado. Da mesma forma, Crooks e colaboradores já observaram que a reação de hidrogenação de álcoois alílicos decresceu conforme aumentou-se a geração dos dendrímeros.<sup>52</sup>

Figura 21. Normalização da atividade catalítica em relação à quantidade de co-estabilizante para a reação de hidrogenação do cicloocteno à temperatura e pressão ambiente ( $R^2 = 0,98091$ ). Reprinted from *Journal of Catalysis* 340, Brunno L. Albuquerque, Audrey Denicourt-Nowicki, Cristelle Mériadec, Josiel B. Domingos, and Alain Roucoux, *Water soluble polymer-surfactant complexes-stabilized Pd(0) nanocatalysts: Characterization and structure-activity relationships in biphasic hydrogenation of alkenes and a,b-unsaturated ketones*, pp 144-153, Copyright (2016), with permission from Elsevier.



A performance catalítica dos sistemas estudados aqui foi comparada com outros resultados de reações de hidrogenação do **1** com catalisadores à base de Pd encontrados na literatura, como mostra a Tabela 13. O melhor resultado reportado foi utilizando PdNP em líquidos iônicos anfífilos, sob pressão de 10 bar de H<sub>2</sub>, em água.<sup>85</sup>

Não obstante, em valores absolutos de atividade específica, os sistemas utilizados neste trabalho figuram entre os melhores resultados reportados na literatura, sendo realizados em temperatura ambiente, pressão moderada de H<sub>2</sub> e em solvente benigno. Porém, comparações diretas com os diferentes sistemas não são possíveis devido ao número de variáveis em cada estudo. No caso da M1PEI, a atividade catalítica foi praticamente o dobro em comparação com sistemas catalíticos baseados em PEI alquilada,<sup>86</sup> sem presença de precipitados após a reação. Como o método de preparação das NP é similar, em ambos os casos, e o tamanho médio é similar, outros aspectos podem contribuir para a diferença entre os trabalhos. O fato da PEI utilizada ter uma massa molar menor (800 g mol<sup>-1</sup> versus 65000 g mol<sup>-1</sup>), pode levar a um melhor acesso dos substratos à superfície da PdNP.

Tabela 13. Comparação de catalisadores na reação de hidrogenação catalítica do cicloocteno. *Reprinted from Journal of Catalysis 340, Bruno L. Albuquerque, Audrey Denicourt-Nowicki, Cristelle Mériadec, Josiel B. Domingos, and Alain Roucoux, Water soluble polymer–surfactant complexes-stabilized Pd(0) nanocatalysts: Characterization and structure–activity relationships in biphasic hydrogenation of alkenes and a,b-unsaturated ketones, pp 144-153, Copyright (2016), with permission from Elsevier.*

Item	Catalisador	Razão olefina/ Pd	Solv.	Temp. (°C)	H <sub>2</sub> (bar)	Tempo (h)	Conv. (%)	SA (h <sup>-1</sup> )
1	HEA <sup>a</sup>	100	H <sub>2</sub> O	t.a.	1,0	1,25	100	77,6
2	Mix I <sup>a</sup>	100	H <sub>2</sub> O	t.a.	1,0	2,0	100	50,0
3	M1PEI <sup>a</sup>	100	H <sub>2</sub> O	t.a.	2,0	2,0	97	48,6
4	Pd@Alk-PEI <sup>86</sup>	122	H <sub>2</sub> O	80	2,0	5,0	100	24,4
5	Pd@C <sub>12</sub> Im-PEG IL <sup>85</sup>	10000	H <sub>2</sub> O	t.a.	10,0	3,0	100	6800
6	Pd@Co/C <sup>8</sup>	5000	iPrOH	t.a.	1,0	4,0	100	1250
7	Pd@phen <sup>88</sup>	450	PEG400	50	1,0	8,0	100	56,3
8	Pd-Im@SiO <sub>2</sub> <sup>89</sup>	6,7	Tolueno	t.a.	1,0	48,0	64	0,1

<sup>a</sup> Este trabalho.

Como a atividade catalítica está intrinsecamente ligada à estrutura e quantidade do estabilizante, foi realizada uma reação comparando-se a seletividade no consumo dos reagentes de partida. Foram utilizados dois reagentes, um cíclico e um linear, a fim de se observar a diferença na seletividade entre os estabilizantes utilizados na síntese de PdNP, de acordo com o Esquema 14. O sistema HEA foi altamente ativo para ambos os substratos, independente do fator estérico das moléculas, como mostra o perfil cinético da Figura 22a. Os sistemas contendo misturas de estabilizantes foram ativos para ambos os substratos, Figuras 22b e 22c, porém, a velocidade da reação decresce a medida que há uma maior quantidade de M1PEI como coestabilizante.

Já o sistema M1PEI mostrou seletividade frente ao substrato menos impedido, 2, com consumo completo do reagente em 90 minutos, Figura 22d. Nesse caso, a natureza da interação dos estabilizantes e a sua conformação de dupla camada em volta do centro metálico pode influenciar a mobilidade do substrato, assim como adsorção, ao aproximar-se da superfície da nanopartícula, com reflexo na atividade

catalítica.<sup>90</sup> As pequenas diferenças no consumo de **2** pelos sistemas estudados podem ser oriundas da diferente solvatação do composto influenciada pela estrutura molecular dos estabilizantes. Resultados semelhantes foram observados na hidrogenação de álcoois alílicos na presença de PdNP e de dendrímeros com diferentes gerações.<sup>52</sup> Nesse caso, um decréscimo na atividade e aumento na seletividade foi observado com dendrímeros de 4<sup>a</sup> geração em relação a dendrímeros de 3<sup>a</sup> e 2<sup>a</sup> gerações.

Esquema 12. Reação de hidrogenação competitiva do cicloocteno **1** e octeno **2** em água.

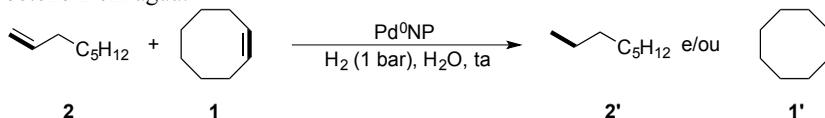
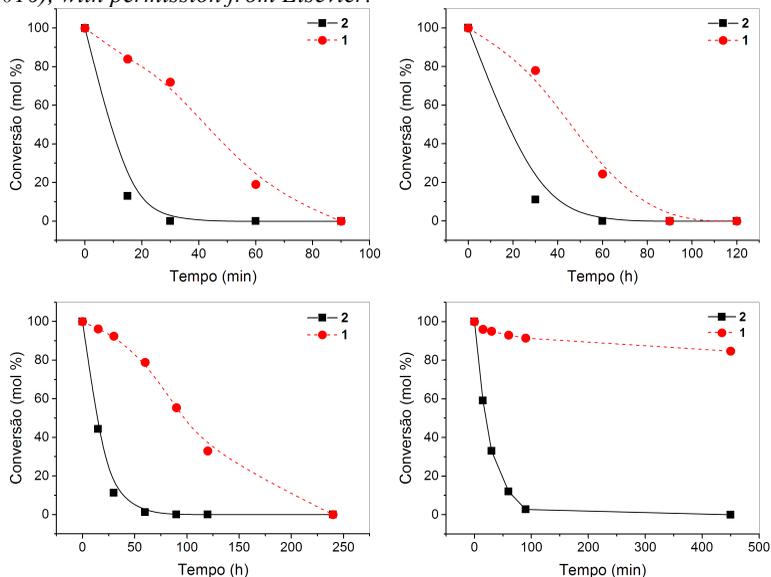


Figura 22. Hidrogenação competitiva de cicloocteno/octeno utilizando o sistema (a) HEA, (b) Mix1, (c) Mix2 e (d) MIPEI. [1] e [2] = 1,50 mmol, [Substratos]/[Pd] = 100, H<sub>2</sub> = 1 bar, V<sub>reação</sub> = 20 mL. As linhas são um guia para os olhos. Reprinted from *Journal of Catalysis* 340, Brunno L. Albuquerque, Audrey Denicourt-Nowicki, Cristelle Mériadec, Josiel B. Domingos, and Alain Roucoux, *Water soluble polymer-surfactant complexes-stabilized Pd(0) nanocatalysts: Characterization and structure-activity relationships in biphasic hydrogenation of alkenes and a,b-unsaturated ketones*, pp 144-153, Copyright (2016), with permission from Elsevier.

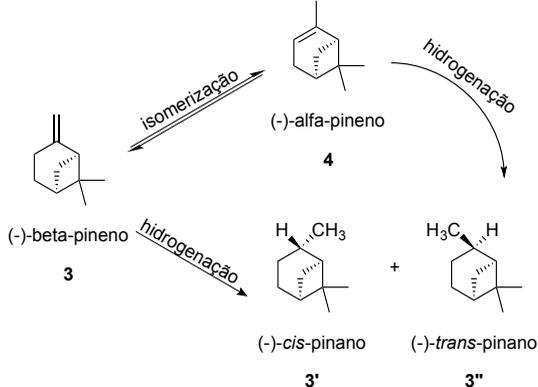


### 5.5.2 Hidrogenação/Isomerização do beta-pineno

O substrato *beta*-pineno **3** foi escolhido para investigar a estereosseletividade na formação dos produtos saturados, pois há um centro pró-quiral na ligação C=C do **3**. Além disso, na presença de metal e H<sub>2</sub> diversas reações podem ocorrer além da hidrogenação.<sup>91</sup> Em condições brandas as reações de hidrogenação e isomerização devem prevalecer em relação às outras. No tópico anterior, a reação de hidrogenação entre dois substratos, **1** e **2**, um mais e um menos estericamente impedido, respectivamente, indicou que a difusão dos substratos nos sistemas de estabilizante é dependente da estrutura do substrato e da composição do sistema.

Logo, além da seletividade, a atividade entre as prováveis reações paralelas pode ser investigada com os diferentes sistemas. A reação de hidrogenação leva à formação de *cis* e *trans*-pinano, **3'** e **3''** e a isomerização leva à formação do alfa-pineno **4**, Esquema 13. Como a dupla ligação C=C do **3** é um centro pró-quiral, os sistemas podem ainda serem avaliados pela estereosseletividade na formação dos produtos **3'** e **3''**.

Esquema 13. Possíveis produtos da reação de isomerização/hidrogenação do *beta*-pineno (**3**).

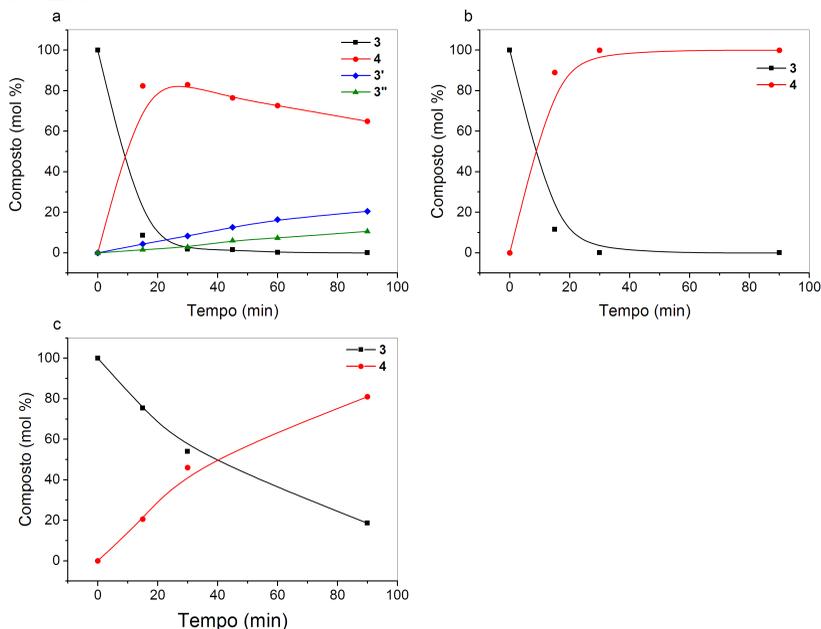


A reação foi investigada utilizando os sistemas *HEA*, *Mix1* e *Mix2*. Devido à inatividade do sistema *MIPEI*, este não foi utilizado nessas reações. As reações foram acompanhadas cineticamente por CG e os gráficos das cinéticas estão demonstrados na Figura 23.

Na figura 23a, utilizando o sistema *HEA* como catalisador, observa-se um rápido consumo do **3** e rápida formação do **4** oriundo da

reação de isomerização, sendo formados também produtos da reação de hidrogenação **3'** e **3''**. Ao utilizar os sistemas *Mix1* e *Mix2*, Figura 23b e 23c, respectivamente, verificou-se que há apenas a reação de isomerização no tempo observado, formando preferencialmente o composto **4**. De forma similar à reação do cicloocteno, observa-se um decréscimo na atividade catalítica dos sistemas com o aumento da concentração de MIPEI na síntese de PdNP. Embora os parâmetros cinéticos quantitativos não possam ser extraídos (constante de velocidade, constantes de adsorção), qualitativamente pode-se observar a influência da MIPEI na difusão do substrato à superfície das nanopartículas.

Figura 23. Isomerização/hidrogenação do **3**. (a) utilizando o sistema catalítico *HEA* e (b) com *Mix1* e (c) com *Mix2*. [**3**] = 1,50 mmol, [Substrato]/[Pd] = 100, H<sub>2</sub> = 1 bar, V<sub>reação</sub> = 10 mL. As linhas são um guia para os olhos.

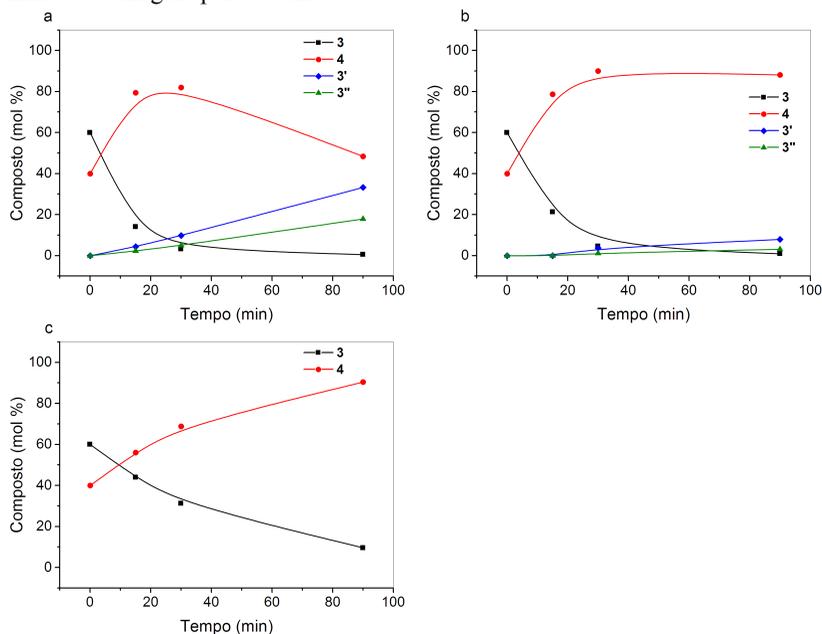


Para compreender o mecanismo da isomerização/hidrogenação do **3**, a reação foi executada com a adição inicial de **4** ao **3**, em uma condição 60/40 (mol/mol), a fim de verificar se a reação de isomerização é a mais favorecida. Com o sistema *HEA*, como descrito na Figura 24a, o perfil é semelhante à reação da Figura 23a, mas com a reação de hidrogenação ocorrendo já no início, devido à alta

concentração inicial de **4**. Embora a reação tenha sido realizada com a mistura de compostos, não foi observada a competição entre os reagentes que podem ser caracterizados pela semelhança entre os perfis cinéticos apresentados nos gráficos das Figuras 23 e 24.

Quando foram utilizados os sistemas com misturas de estabilizantes, as reações ocorreram de forma similar à reação utilizando somente **3** como material de partida, porém para o *Mix1* foi observado a conversão de **4** aos compostos saturados (Figura 24b). Para o sistema *Mix2* foi observada somente a formação do produto de isomerização **4** no tempo em que a reação foi acompanhada (Figura 24c).

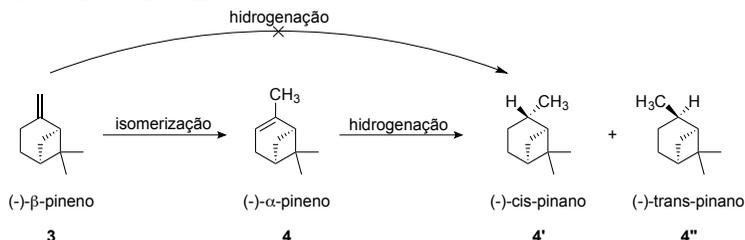
Figura 24. Isomerização/hidrogenação do **3**. (a) utilizando o sistema catalítico *HEA* e (b) com *Mix1* e (c) com *Mix2*. [**3**] = 1,80 mmol e [**4**] = 1,2 mmol, [Substratos]/[Pd] = 100, 1 bar de pressão de H<sub>2</sub>, V<sub>reação</sub> = 20 mL. As linhas são um guia para os olhos.



Desse modo, a reação de hidrogenação do **3** é uma reação consecutiva em que inicialmente é formado o **4** e este é convertido aos produtos saturados, Esquema 14. Através das reações de competição a hidrogenação direta do **3** pode ser descartada. Levando em conta que o **4** é um isômero mais estável que o **3**,<sup>92</sup> devido à dupla ligação C=C exocíclica tensionada levar à perda de um grau de liberdade da rotação

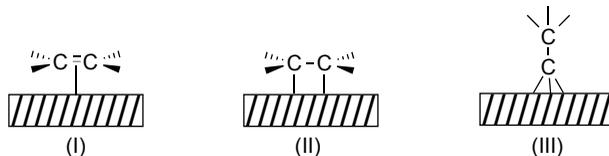
interna do grupo metilênico, a reação de isomerização é mais favorável.<sup>37</sup> Isso está de acordo com os resultados apresentados, que mostram uma velocidade mais alta da reação de isomerização, com uma etapa posterior de hidrogenação mais lenta. No caso da presença do co-estabilizante, a velocidade da etapa de hidrogenação é reduzida ao ponto de que não há indícios da reação de hidrogenação após 90 minutos.

Esquema 14. Reação consecutiva de isomerização/hidrogenação de **3**, **4** observada nesse trabalho.



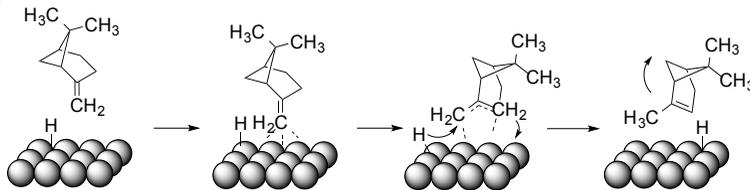
A adsorção de alcenos a superfícies metálicas pode ocorrer de três formas, determinadas por estudos de infravermelho de adsorção do eteno à superfície de platina metálica.<sup>37</sup> No Esquema 15 estão representadas as formas de coordenação: por (i) interação- $\pi$ , (ii) interação- $\sigma$  e, por fim, (iii) por etilidino. Devido à ligação dupla exocíclica do **3**, supõe-se que a interação do substrato com a superfície metálica dar-se-á por um análogo do etilidino, devido também à estrutura molecular do substrato.

Esquema 15. Possíveis formas de coordenação de ligações duplas C=C em superfícies metálicas.



Levando em conta essas afirmações, um mecanismo reacional para a primeira etapa de isomerização é proposto, como descrito no Esquema 16, onde na primeira etapa ocorre a adsorção do substrato com uma orientação específica, formando um complexo etilidino, seguida pela formação de um complexo  $\pi$ -alil e, após, a transferência de um hidreto oriundo de H<sub>2</sub> adsorvido, levando à dessorção do produto **4**.

Esquema 16. Mecanismo heterogêneo para a etapa de isomerização do  $\beta$ -pineno.

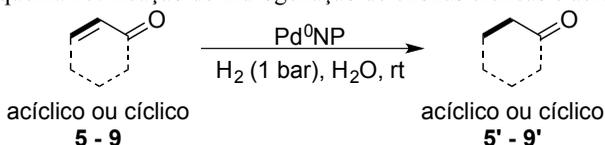


### 5.5.3 Hidrogenação de compostos $\alpha,\beta$ -insaturados

#### 5.5.3.1 Hidrogenação de enonas

Como etapa final de avaliação dos catalisadores, a reação de enonas foi utilizada para a verificação da quimioseletividade, pois possuem grupos C=C e C=O passíveis de hidrogenação. Foram utilizados como substratos enonas acíclicas e cíclicas, com variações na estrutura molecular, e substratos com centros pró-quirais, como descrito no Esquema 17. As condições experimentais das reações foram idênticas à reação com o cicloocteno e os resultados estão compilados na Tabela 14. Em todos os casos foi observada a seletividade da reação de hidrogenação de C=C. Os compostos menos impedidos estericamente foram convertidos às respectivas cetonas, quantitativamente, em menos de 1h.

Esquema 17. Reação de hidrogenação de enonas cíclicas e acíclicas.



Como observado anteriormente nas reações de hidrogenação do **1**, **2** e isomerização/hidrogenação do **3**, o sistema *HEA* foi o mais ativo de todos os sistemas. De forma similar, mesmo que a conversão tenha sido alta, as reações se demonstraram mais lentas quando o sistema *MIPEI* foi empregado, principalmente em comparação com a atividade da reação de hidrogenação do composto **5** (5-metil-3-hexen-2-ona) com o composto **7** (3-metil-3-ciclohexen-2-ona).

Ambos os sistemas, com o emprego de co-estabilizantes (*Mix1*, *Mix2*), obtiveram também excelentes conversões com mais atividade para o sistema com maior quantidade de surfactante na mistura. Com

isso, pode-se afirmar que o surfactante atua como um agente de transferência de fase<sup>93</sup> solubilizando o substrato lipofílico e, também, atua como um agente protetor na organização supramolecular dinâmica<sup>94</sup> em volta da nanopartícula, assim facilitando o acesso dos substratos à superfície metálica.

A hidrogenação dos substratos pró-quirais resultou em misturas racêmicas para todos os sistemas estudados, como esperado. No entanto, para o sistema *MIPEI* não foi observada conversão para os compostos **8** (isoforona) e **9** (verbenona).

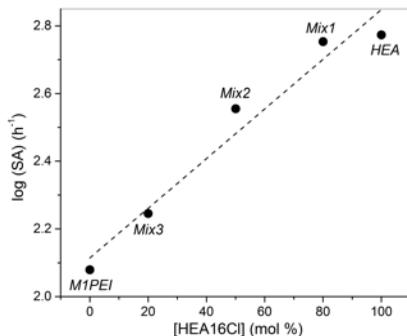
Tabela 14. Avaliação catalítica das PdNP na razão metal/estabilizante frente à reação de hidrogenação de enonas, em temperatura ambiente e pressão atmosférica. *Reprinted from Journal of Catalysis 340, Bruno L. Albuquerque, Audrey Denicourt-Nowicki, Cristelle Mériadeç, Josiel B. Domingos, and Alain Roucoux, Water soluble polymer–surfactant complexes-stabilized Pd(0) nanocatalysts: Characterization and structure–activity relationships in biphasic hydrogenation of alkenes and a,b-unsaturated ketones, pp 144-153, Copyright (2016), with permission from Elsevier*

Substrato	Produto	<i>MIPEI</i>		<i>HEA</i>		<i>Mix1</i>		<i>Mix2</i>	
		Conv. (%)	SA (h <sup>-1</sup> )	Conv. (%)	SA (h <sup>-1</sup> )	Conv. (%)	SA (h <sup>-1</sup> )	Conv. (%)	SA (h <sup>-1</sup> )
		90	120	99	593	90	567	99	360
<b>5</b>	<b>5'</b>								
		100	294	98	1176	97	400	100	388
<b>6</b>	<b>6'</b>								
		100	23	100	200	96	200	100	192
<b>7</b>	<b>7'</b>								
		0	0	90	44,8	95	47,6	95	21
<b>8</b>	<b>8'</b>								
		0	0	0	0	0	0	0	0
<b>9</b>	<b>9'</b>								

De acordo com a Tabela 14, tanto a estrutura dos substratos, como a dos estabilizantes das PdNP, exercem influência na reação de hidrogenação. A influência estrutural dos substratos na catálise é consequência da solubilidade dos compostos na fase micelar. Para um dado substrato, por exemplo, a **5** (5-metil-hex-3-en-2-ona), uma relação linear semelhante à do cicloocteno da Figura 21 foi observada, como

mostra o gráfico da Figura 25. As mesmas observações da relação do cicloocteno podem ser empregadas nesse caso. Para um dado sistema, no caso de análogos da 2-ciclohexenona, observa-se a influência de grupos substituintes na molécula em relação à atividade catalítica. A tendência segue na ordem de que grupos mais lipofílicos tornam a reação mais lenta a ponto de que, ao utilizar o **9** como substrato, nenhum dos sistemas apresentou atividade. Apenas quando utilizada uma maior pressão de H<sub>2</sub> foi possível verificar atividade (SA = 48,5 h<sup>-1</sup> à 10 bar de H<sub>2</sub>). Considerando que este trabalho busca condições moderadas de pressão, não foi testado o aumento de pressão para os outros sistemas.

Figura 25. Normalização da atividade catalítica em relação à quantidade de co-estabilizante para a reação de hidrogenação do 5-metil-hex-3-en-2-ona à temperatura e pressão ambiente ( $R^2 = 0.9644$ ). Reprinted from *Journal of Catalysis* 340, Brunno L. Albuquerque, Audrey Denicourt-Nowicki, Cristelle Mériadec, Josiel B. Domingos, and Alain Roucoux, *Water soluble polymer-surfactant complexes-stabilized Pd(0) nanocatalysts: Characterization and structure-activity relationships in biphasic hydrogenation of alkenes and a,b-unsaturated ketones*, pp 144-153, Copyright (2016), with permission from Elsevier.



Assim como realizado com a reação de hidrogenação do cicloocteno, os dados da atividade catalítica dos sistemas para a reação de hidrogenação do substrato **5** foram comparados com os disponíveis na literatura e resumidos na Tabela 15. Poucos exemplos da literatura utilizaram água como solvente, sendo um desses exemplos este trabalho (Itens de 1 a 3 da Tabela 15) e o de Ganji e colaboradores<sup>95</sup> (Item 12 da Tabela 15). Comparando os valores absolutos de SA, o sistema HEA (item 1 da Tabela 15) figura entre os mais ativos já reportados. Como a solubilidade de hidrogênio é mais alta em metanol e etanol do que em água,<sup>83</sup> os sistemas estudados aqui possuem uma alta atividade na reação

de hidrogenação. O efeito da concentração local dos substratos por solubilização pelos estabilizantes é um dos fatores que pode contribuir com a atividade dos catalisadores.

Tabela 15. Comparação de catalisadores na reação de hidrogenação catalítica do substrato 5. Reprinted from Journal of Catalysis 340, Brunno L. Albuquerque, Audrey Denicourt-Nowicki, Cristelle Mériadec, Josiel B. Domingos, and Alain Roucoux, Water soluble polymer–surfactant complexes-stabilized Pd(0) nanocatalysts: Characterization and structure–activity relationships in biphasic hydrogenation of alkenes and  $\alpha,\beta$ -unsaturated ketones, pp 144-153, Copyright (2016), with permission from Elsevier.

Item	Catalisador	Razão olefina/Pd	Solv.	Temp. (°C)	H <sub>2</sub> (bar)	Tempo (h)	Conv. (%)	SA (h <sup>-1</sup> )
1	HEA <sup>a</sup>	100	H <sub>2</sub> O	t.a.	1,0	0,08	98	1176
2	MIPEP <sup>a</sup>	100	H <sub>2</sub> O	t.a.	1,0	0,33	98	294
3	Pd@phen <sup>88</sup>	450	PEG	40	1,0	8,0	100	52,8
4	Pd(10%)/PIL-Br <sup>96</sup>	400	MeOH	t.a.	10,0	0,33	89	1176
5	Pd-I <sup>97</sup>	1000	Liq. Iônico <sup>b</sup>	t.a.	2,0	3,0	100	333
6	Pd/Mg-La <sup>98</sup>	1500	EtOH	t.a.	1,0	1,0	94	1410
7	G <sub>2</sub> DenP-Pd <sup>99</sup>	200	1,4-Dioxano	60	15	8,0	95	23,5
9	Pd <sub>aq</sub> <sup>100</sup>	100	THF	t.a.	1,0	1,0	98	98,0
11	5PdNPs-SBA-15 <sup>95</sup>	100	H <sub>2</sub> O	t.a.	1,0	2,0	100	50,0
12	Pd/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> <sup>101</sup>	333	MeOH	t.a.	1,0	0,5	97	646

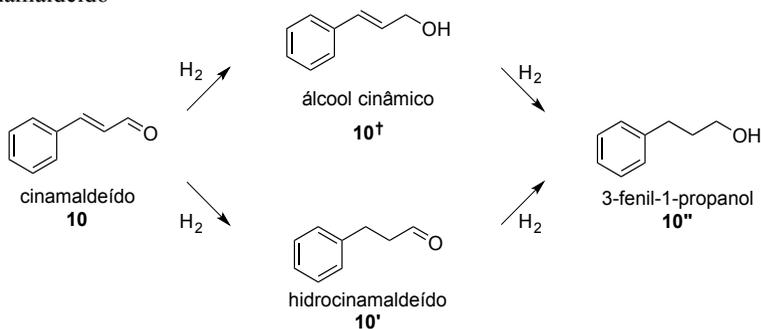
<sup>a</sup> Este trabalho, <sup>b</sup>[BMMIM][PF<sub>6</sub>].

### 5.5.3.2 Hidrogenação do cinamaldeído

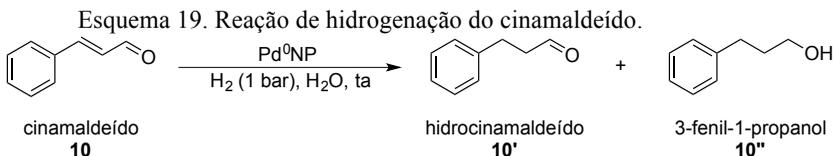
Em continuação à hidrogenação de substratos  $\alpha,\beta$ -insaturados, o cinamaldeído foi escolhido como substrato modelo para estudos de seletividade de hidrogenação entre C=C e C=O de aldeídos. Como aldeídos são mais reativos que cetonas, a seletividade entre a hidrogenação de C=C em relação à de C=O pode ser escrutinizada. Como observado na literatura, a hidrogenação do cinamaldeído com Pd pode gerar diversos produtos,<sup>97, 102, 103, 104</sup> conforme demonstra o Esquema 18. Assim o cinamaldeído pode ser utilizado como substrato

modelo para a avaliação da influência dos estabilizantes puros ou misturados em reações de hidrogenação em água.

Esquema 18. Prováveis produtos da reação de hidrogenação do cinamaldeído



As reações foram realizadas com os sistemas *HEA*, *Mix1*, *Mix2* e *M1PEI*, conforme demonstra o Esquema 19, e acompanhadas cineticamente por CG. Os gráficos da conversão por tempo estão agrupados na Figura 26. Diferentemente de outros trabalhos já reportados, a formação do **10<sup>†</sup>** não foi observada.



Inicialmente, os sistemas mais ativos foram os que possuem maior quantidade de surfactante na sua composição, o *HEA* e *Mix1*, obtendo o mesmo valor de SA, como demonstra a Tabela 16. Os sistemas que contêm *M1PEI* como coestabilizante, ou puro, se demonstraram mais seletivos para a hidrogenação de  $C=C$ , formando cerca de 4% de **10''**, na média entre os 3 sistemas. A hidrogenação do composto **10'** é muito lenta nessas condições, sendo observada apenas no sistema *HEA*, que após 24h mostrou uma conversão de 6% ao produto **10''**. A tendência de decréscimo de atividade catalítica com o aumento da concentração de *M1PEI* nos sistemas foi observada também na reação de hidrogenação do **10**, como verificado anteriormente com os alcenos e enonas nos tópicos anteriores.

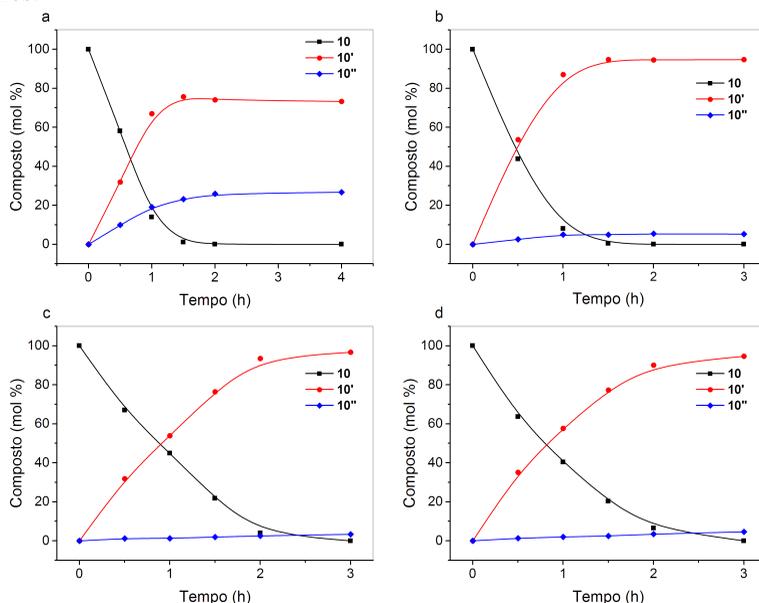
Na comparação entre os sistemas, o *Mix1* foi o que obteve melhor resultado, pois atingiu o mesmo valor de SA do sistema *HEA*, porém foi

mais seletivo. Desse modo, obtém-se as características de atividade de um estabilizante (HEA16Cl) e a seletividade do outro (MIPEI), em um efeito sinérgico entre os componentes do sistema. Essa evidência também foi observada na reação de isomerização do substrato **3**, onde a reação de isomerização para o *Mix1* ocorreu em velocidade semelhante à do *HEA*, mas não foi observada a reação de hidrogenação.

Tabela 16. Comparação de catalisadores na reação de hidrogenação catalítica do substrato **10**.

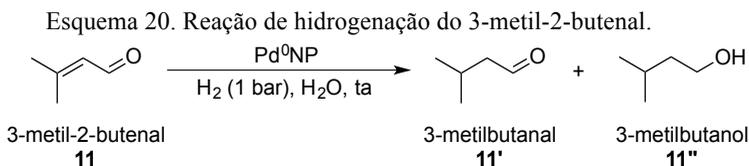
Catalisador	Conversão (%)	Tempo (h)	SA (h <sup>-1</sup> )	<b>10'</b> (%)	<b>10''</b> (%)
<i>HEA</i>	98,1	1,5	65,4	74,5	25,5
	100,0	24	-	68,4	31,6
<i>Mix1</i>	99,0	1,5	66	95,2	4,8
<i>Mix2</i>	96,0	2	48	93,5	2,5
<i>MIPEI</i>	99,0	3	33	95,4	4,6

Figura 26. Cinéticas da reação de hidrogenação do **10** catalisado por (a) *HEA*, (b) *Mix1*, (c) *Mix2* e (d) *MIPEI*. [**10**] = 1,50 mmol, [Substrato]/[Pd] = 100, 1 bar de pressão de H<sub>2</sub>, V<sub>reação</sub> = 10 mL. As linhas são um guia para os olhos.



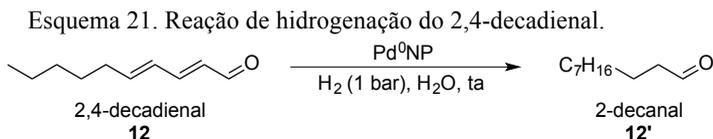
Para melhor compreender a baixa seletividade da hidrogenação do **10** com o sistema *HEA*, foram utilizados substratos  $\alpha,\beta$ -insaturados

não aromáticos. Como as ligações C=C e C=O no **10** estão conjugadas com o anel aromático, a influência do grupo fenil pode ser racionalizada em termos da comparação de atividade entre os substratos. Inicialmente foi utilizado como substrato o **11** (3-metil-2-butenal), seguindo a condição padrão das reações de hidrogenação desse trabalho, como demonstrado no Esquema 20.



Após 2 horas de reação, a fase orgânica foi isolada e analisada por cromatografia gasosa. Observou-se apenas a formação do produto **11'**, oriundo da reação de hidrogenação da ligação C=C. Dessa forma, a seletividade observada na reação de hidrogenação do **10** deve estar correlacionada com a capacidade de doação de elétrons do grupo fenil, em relação aos grupos metílicos em alfa à C=C do substrato **11**.

Para confirmar essas evidências, foi utilizado como substrato o **12** (2,4-decadienal), que apresenta conjugação maior entre as ligações C=C e C=O que o composto **11**. A reação de hidrogenação do **12** foi realizada com o sistema *HEA*, conforme mostra o Esquema 21, e acompanhada cineticamente, como mostra o gráfico na Figura 27. O perfil cinético da reação indica que esta ocorre por um mecanismo de reação consecutiva, com a formação e consumo de um intermediário, portanto, a formação do intermediário observado na cinética do gráfico da Figura 27 deve ser da hidrogenação de uma das ligações C=C. O intermediário mais provável a ser formado é o **12''** (4-decenal, *cis/trans*), devido à estabilidade da ligação C=C na posição do 4º carbono da molécula. O produto foi isolado da fase orgânica e submetido à análise de RMN de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C. Foi observado que o produto final é o aldeído saturado, assim como na reação do 3-metil-2-butenal **11**, com espectros análogos ao da literatura como descrito na Figura 28a,b.



A partir das reações-controle de hidrogenação dos substratos **11** e do **12**, pode-se supor que o anel aromático no cinamaldeído exerce influência na hidrogenação da ligação C=O, observada com maior atividade no sistema *HEA*. Logo, para os sistemas empregando a M1PEI como coestabilizante pode ocorrer a competição pelos sítios da superfície entre as moléculas de M1PEI e do substrato. Outro fator que pode estar contribuindo, além da influência do anel aromático, é a força da ligação C=O observada no cinamaldeído e nos outros compostos utilizados, caracterizada pelo estiramento vibracional no infravermelho (Tabela 17). O cinamaldeído é o que apresenta o menor valor dentro dos compostos  $\alpha,\beta$ -insaturados testados, assim, a conjugação da ligação C=O com a ligação C=C e o anel aromático dão um caráter maior de ligação simples à carbonila e menos polarizada, o que deve facilitar a hidrogenação em ambas as posições, C=C e C=O, pois não foi observada a formação de álcool cinâmico.

Figura 27. Cinética da reação de hidrogenação do 2,4-decadienal **12** catalisado por *HEA*. [12] = 1,50 mmol, [Substrato]/[Pd] = 100, 1 bar de pressão de H<sub>2</sub>, V<sub>reação</sub> = 10 mL. As linhas são um guia para os olhos.

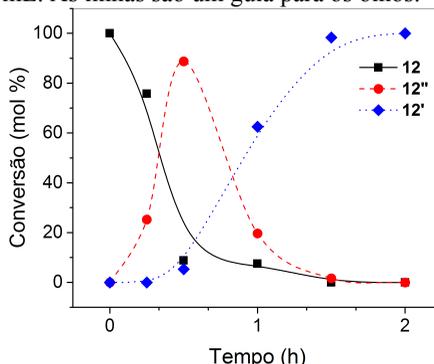


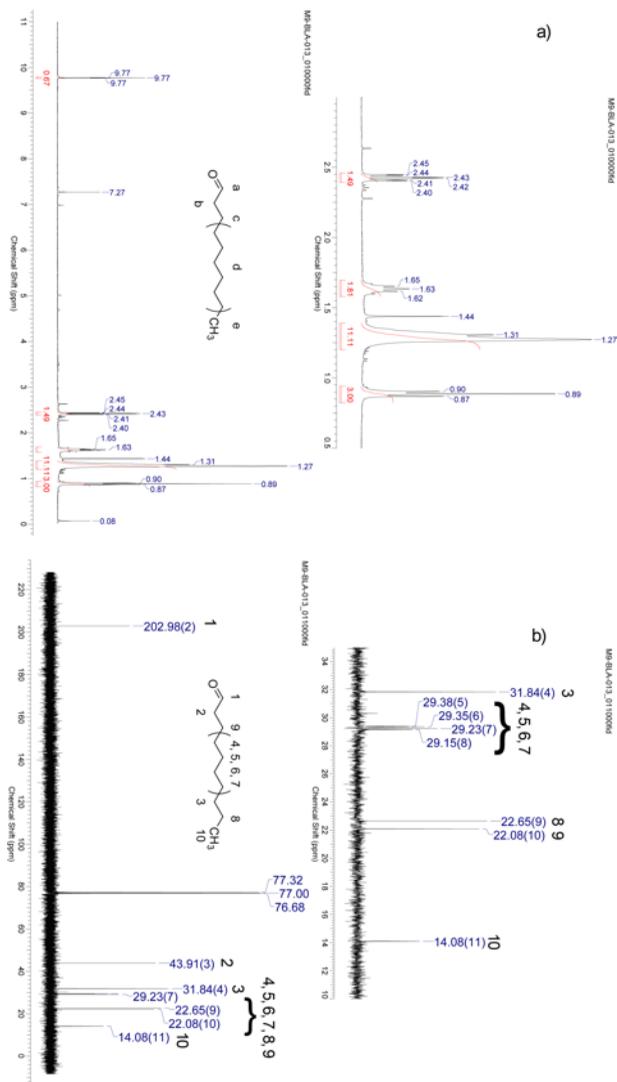
Tabela 17. Comparação do estiramento da ligação C=O nos aldeídos  $\alpha,\beta$ -insaturados e seus respectivos produtos obtidos na literatura.

Composto	$\nu_{\text{C=O}}$ (cm <sup>-1</sup> )	Referência
cinamaldeído <b>10</b>	1678	105
3-metil-2-butenal <b>11</b>	1693	106
3-metilbutanal <b>11'</b>	1728	107
2,4-decadienal <b>12</b>	1685	108
decanal <b>12'</b>	1726	109

Além disso, mesmo após o tempo de 24 h (Tabela 16), a hidrogenação do hidrocinaldeído **10'** se mostrou permanecer

praticamente inalterada, com apenas 6% de conversão em 24 h. Logo, a hidrogenação de ligações C=O pode ocorrer, porém nas condições reacionais estudadas são muito lentas. Em pressões de H<sub>2</sub> mais elevadas e com auxílio de aquecimento provavelmente ocorreriam mais rapidamente.

Figura 28. RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) de a) <sup>1</sup>H e b) <sup>13</sup>C em para o composto **12**.



Através de cálculos semiempíricos de Hückel, Delbeck e Sautet determinaram a energia de ligações de aldeídos  $\alpha,\beta$ -insaturados em superfícies de Pd<sub>49</sub>(111) (arranjo de 49 átomos de Pd) para acroleína, 2-butenal, 3-metil-2-butenal, cinamaldeído e propenol, como descrito na Tabela 18.<sup>110</sup> Em hidrogenação catalítica assume-se que a ligação quimissorvida na superfície é a envolvida na reação. Os resultados indicaram que a forma mais estável de interação é do tipo  $\eta_{4(\text{di-}\pi)}$ , logo, favorecendo a planaridade das moléculas na superfície de Pd, para o 3-metil-2-butenal a forma mais estável é a Di- $\sigma_{\text{CO}}$ . Os compostos mais substituídos em relação à acroleína resultaram em um aumento da energia de ligação devido a efeitos doadores dos grupos metil, exceto para o cinamaldeído, onde a porção fenilica possui uma interação estabilizante. Para o cinamaldeído há uma pequena diferença entre os modos  $\pi_{\text{CC}}$  e  $\eta_{4(\text{di-}\pi)}$  (3,1 kcal/mol) que pode ser o indicativo da seletividade observada com a presença da M1PEI. A presença de átomos de nitrogênio coordenantes na superfície (de aminas secundárias e terciárias da M1PEI) pode atuar como um envenenador seletivo, favorecendo a interação  $\pi_{\text{CC}}$ , assim hidrogenando mais facilmente a ligação C=C.

Tabela 18. Energias de ligação em kcal/mol de aldeídos  $\alpha,\beta$ -insaturados.<sup>110</sup>

Composto	No topo	Di- $\sigma_{\text{CO}}$	Di- $\sigma_{\text{CC}}$	$\pi_{\text{CO}}$	$\pi_{\text{CC}}$	$\eta_{4(\text{di-}\pi)}$
acroleína	-10,5	-26,2	-26,7	-18,3	-25,5	-31,9
2-butenal	-10,4	-24,0	-22,9	-16,3	-21,6	-29,3
3-metil-2-butenal	-	-25,3	-18,8	-9,6	-13,0	-18,3
cinamaldeído	-10,4	-24,4	-27,1	-19,9	-34,5	-37,6
propenol	-9	-	-23,7	-	-14,6	-

Liu e colaboradores estudaram o efeito do tamanho da partícula na seletividade da reação de hidrogenação do cinamaldeído. Utilizaram PdNP suportadas em diversos materiais e não suportadas.<sup>111</sup> Através de cálculos de DFT foi obtido o valor da energia de adsorção do cinamaldeído sobre um conjunto de 4 átomos de Pd (simulando uma NP de 1 a 2 nm) e superfície de Pd(111), mimetizando NP de tamanhos maiores. Através da correlação entre a atividade, o tamanho da partícula e os cálculos teóricos, foi proposto que em NP de menores tamanhos (1 a 2 nm) a adsorção que é realizada pela ligação C=C e nas superfícies Pd(111) se dá majoritariamente pela ligação C=O. Isso foi observado nos estudos experimentais de catálise que, diferente do presente trabalho

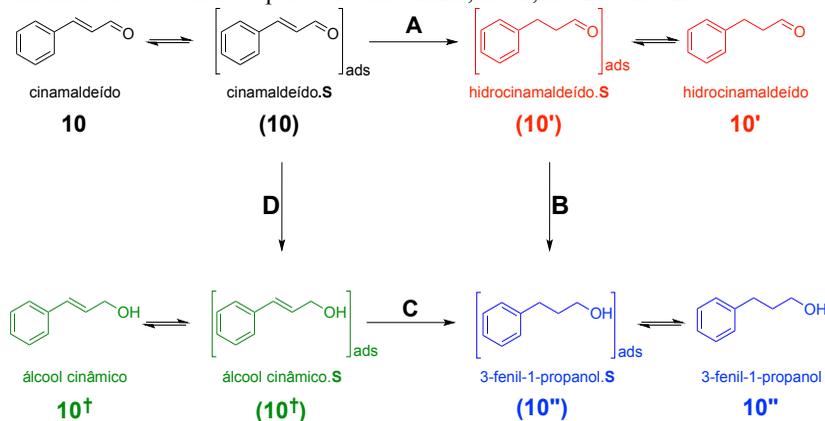
e do estudo de Delbeck e Sautet, demonstraram que o cinamaldeído adsorve preferencialmente em uma configuração  $\eta_{4(di-\pi)}$ , por ambas ligações C=C e C=O. Como no presente trabalho as menores PdNP resultaram na formação de ambos os produtos de hidrogenação de C=C e C=O, o efeito da seletividade deve ser devido a interações dos estabilizantes com a superfície da PdNP.

Para melhor compreender a seletividade dos sistemas contendo o polímero, o mecanismo de hidrogenação foi distribuído em 6 etapas elementares (Esquema 22).

Em todos os sistemas deve ocorrer hidrogenação em ambas ligações C=C e C=O, sendo, porém, as constantes de equilíbrio de adsorção/dessorção e de velocidade de hidrogenação bem distintas quando é somente empregado o surfactante como estabilizante.

Levando em conta as cinéticas dos gráficos na Figura 27, a etapa elementar de adsorção/dessorção do **10'** deve ser muito mais rápida que a etapa **B** em todos os sistemas, que é a rota mais direta para formação do produto majoritário **10'**. A razão da menor seletividade do sistema *HEA* deve ser pela reação paralela (etapa **D**) de hidrogenação da carbonila e posteriormente da porção olefínica. Como não foi detectado por CG a formação do **10<sup>†</sup>**, logo, a etapa **C** deve ser mais rápida que a etapa de adsorção/dessorção do **10<sup>†</sup>**. Porém, como foi observado o consumo do **10'** após 24h no sistema *HEA*, a etapa **B** pode ocorrer com conversão baixa devido às condições reacionais estudadas, pois como o **10'** está em excesso no meio reacional, deve favorecer à adsorção e posteriormente hidrogenação da carbonila.

Esquema 22. Proposta mecanística da reação de hidrogenação do cinamaldeído catalisadas pelos sistemas *HEA*, *Mix1*, *Mix2* e *M1PEI*.



## 6 CONCLUSÃO

Neste trabalho foi verificada a relação estrutura-atividade de complexos de autoassociação entre um polímero anfifílico e um surfactante catiônico na catálise de reações de hidrogenação e isomerização por nanopartículas de paládio. Em todos os casos, ao utilizar o surfactante na estabilização de PdNP as maiores estabilidades e atividades foram observadas, porém com menor seletividade. A estrutura polimérica exerceu uma grande influência na difusão de substratos orgânicos na interface entre a superfície da nanopartícula e o solvente, gerando boa seletividade entre olefinas substituídas e terminais. Além disso, quando realizados os testes de hidrogenação do cinamaldeído, a presença da MIPEI nas misturas aumentou a seletividade na hidrogenação da ligação C=C do substrato. Em praticamente todos os testes, excelentes valores de conversão foram obtidos e a atividade dos sistemas pôde ser correlacionada com a razão entre os componentes utilizados na estabilização das PdNP.

Deste modo, as seguintes metas propostas foram atendidas:

- ❖ A modificação estrutural através de aminação reductiva se mostrou uma ótima metodologia para síntese de PEI modificadas, tendo em vista que a formação de aminas quaternárias é improvável nesses casos. Diversos aldeídos disponíveis comercialmente podem ser utilizados e ainda sintetizados através de oxidação de álcoois primários, abrindo possibilidade para inserção de ciclodextrinas na cadeia da PEI, por exemplo;
- ❖ Os estudos de associação da MPEI com os surfactantes foram bem sucedidos, mostrando que a interação MIPEI/surfactantes ocorre em valores menores que a *cmc* dos surfactantes;
- ❖ A síntese de PdNP com os sistemas foi realizada com sucesso e a caracterização por diferentes técnicas, coerentes entre si, auxiliou na compreensão da reatividade dos sistemas;
- ❖ As PdNP utilizadas em catálise de reações de hidrogenação obtiveram excelentes valores de atividade comparando-se com os melhores resultados reportados na literatura para catalisadores semelhantes. Hipóteses mecanísticas foram realizadas correlacionando efeitos de coordenação e difusão na interface entre o solvente e a NP.

## 6.1 PERSPECTIVAS

Como foi empregado apenas um surfactante e um polímero neste estudo, os outros potenciais estabilizantes podem ser utilizados na síntese de PdNP e avaliados em reações de hidrogenação, entre outras. Desse modo pode-se, por exemplo, avaliar a influência da porção hidrofílica do surfactante e do número de cadeias alquílicas ligadas na PEI nas reações de interesse.

Estudos mecanísticos para obtenção de dados quantitativos de velocidade de reação e adsorção podem ser realizados de forma a elucidar as propostas realizadas neste trabalho. Embora muitos dos resultados corroborem com estudos reportados na literatura, estudos cinéticos nesses sistemas são pouco explorados. A correlação de estudos empíricos e cálculos teóricos também pode ser utilizada, como por exemplo, na reação de hidrogenação do cinamaldeído. Estudos de variação de energia livre na cinética de hidrogenação do cinamaldeído também podem gerar bons resultados, pois grupos doadores e retiradores de elétrons podem influenciar na energia de ligação da molécula com a superfície metálica e na força da ligação C=O e, assim, esclarecer o mecanismo de seletividade da reação com Pd.

**REFERÊNCIAS**

- 1 KAGAN, C. R. et al. Nano Day: Celebrating the Next Decade of Nanoscience and Nanotechnology. **ACS Nano**, v. 10, n. 10, p. 9093-9103, 2016.
- 2 LEIGH, D. A. Genesis of the Nanomachines: The 2016 Nobel Prize in Chemistry. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 55, n. 47, p. 14506-14508, 2016.
- 3 FEYNMAN, R. P. There's plenty of room at the bottom [data storage]. **Journal of Microelectromechanical Systems**, v. 1, n. 1, p. 60-66, 1992.
- 4 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.
- 5 HELMUT BÖNNEMANN, R. M. R. Nanoscopic Metal Particles - Synthetic Methods and Potential Applications. **European Journal of Inorganic Chemistry**, p. 2455-2480, 2001.
- 6 ASTRUC, D.; LU, F.; ARANZAES, J. R. Nanoparticles as Recyclable Catalysts: The Frontier between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 44, n. 48, p. 7852-7872, 2005.
- 7 PANIGRAHI, S. et al. Synthesis and Size-Selective Catalysis by Supported Gold Nanoparticles: Study on Heterogeneous and Homogeneous Catalytic Process. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 12, p. 4596-4605, 2007.
- 8 GAVIA, D. J.; SHON, Y.-S. Catalytic Properties of Unsupported Palladium Nanoparticle Surfaces Capped with Small Organic Ligands. **ChemCatChem**, v. 7, n. 6, p. 892-900, 2015.
- 9 MIKAMI, Y. et al. Catalytic activity of unsupported gold nanoparticles. **Catalysis Science and Technology**, v. 3, n. 1, p. 58-69, 2013.
- 10 BHATTACHARJEE, S.; BRUENING, M. L. Selective Hydrogenation of Monosubstituted Alkenes by Pd Nanoparticles

- Embedded in Polyelectrolyte Films. **Langmuir**, v. 24, n. 6, p. 2916-2920, 2008.
- 11 YABE, Y. et al. New aspect of chemoselective hydrogenation utilizing heterogeneous palladium catalysts supported by nitrogen- and oxygen-containing macromolecules. **Catalysis Science and Technology**, v. 4, n. 2, p. 260-271, 2014.
- 12 GALANIS, J. et al. The contribution of capping layer dielectric properties to nanoparticle stability. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 483, p. 239-247, 2015.
- 13 DAL-BÓ, A. G.; MINATTI, R. L. E. E. Autoassociação de misturas dos Surfactantes Dodecanoato de Sódio (SDoD) e Decanoato de Sódio (SDeC) com o Polímero Hidrofobicamente Modificado Etil(Hidroxietil)Celulose (EHEC). **Química Nova**, v. 34, n. 6, p. 1001-1006, 2011.
- 14 OLVEIRA, S.; FORSTER, S. P.; SEEGER, S. Nanocatalysis: Academic Discipline and Industrial Realities. **Journal of Nanotechnology**, v. 2014, p. 1-19, 2014.
- 15 NEROZZI, F. Heterogeneous Catalytic Hydrogenation. **Platinum Metals Review**, v. 56, n. 4, p. 236-241, 2012.
- 16 MCNAUGHT, A. D. W., A. Nanocomposite. **IUPAC. Compendium of Chemical Terminology (the "Gold Book")**, v. 2nd ed., 2006.
- 17 SCHMID, G. **Nanoparticles: From Theory to Applications**. Second Edition. Weinheim: Wiley-VCH, 2003.
- 18 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. 0, p. 145-181, 1857.
- 19 ALVES, O. L. Cartilha sobre nanotecnologia. **ABDI**, 2011.
- 20 ZHANG, H. et al. Shape-Controlled Synthesis of Pd Nanocrystals and Their Catalytic Applications. **Accounts of Chemical Research**, v. 46, n. 8, p. 1783-1794, 2013.

- 21 FARADAY, M. The Bakerian Lecture: Experimental Relations of Gold (and Other Metals) to Light. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London**, v. 147, p. 145-181, 1857.
- 22 BELLETTINI, I. C. et al. Properties of aqueous solutions of hydrophobically modified polyethylene imines in the absence and presence of sodium dodecylsulfate. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 370, n. 1, p. 94-101, 2012.
- 23 SIGNORI, A. M. et al. Formation of Catalytic Silver Nanoparticles Supported on Branched Polyethyleneimine Derivatives. **Langmuir**, v. 26, n. 22, p. 17772-17779, 2010.
- 24 SANTOS, K. O. et al. 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.
- 25 TOSHIMA, N. Metal Nanoparticles for Catalysis. **Nanoscale Materials**, p. 79-96, 2004.
- 26 UMPIERRE, A. P.; DE JESUS, E.; DUPONT, J. Turnover Numbers and Soluble Metal Nanoparticles. **ChemCatChem**, v. 3, n. 9, p. 1413-1418, 2011.
- 27 SCHOLTEN, J. D.; LEAL, B. C.; DUPONT, J. Transition Metal Nanoparticle Catalysis in Ionic Liquids. **ACS Catalysis**, v. 2, n. 1, p. 184-200, 2012.
- 28 EISING, R. et al. Synthesis of Silver Glyconanoparticles from New Sugar-Based Amphiphiles and Their Catalytic Application. **Langmuir**, v. 30, n. 21, p. 6011-6020, 2014.
- 29 EISING, R. et al. Development of Catalytically Active Silver Colloid Nanoparticles Stabilized by Dextran. **Langmuir**, v. 27, n. 19, p. 11860-11866, 2011.
- 30 ELIAS, W. C. et al. Screening the Formation of Silver Nanoparticles Using a New Reaction Kinetics Multivariate Analysis and Assessing Their Catalytic Activity in the Reduction of Nitroaromatic Compounds. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 24, p. 12962-12971, 2014.

- 31 HAN, W. et al. A ligand-free Heck reaction catalyzed by the in situ-generated palladium nanoparticles in PEG-400. **Chinese Chemical Letters**, v. 21, n. 12, p. 1411-1414, 2010.
- 32 CASSOL, C. C. et al. The Role of Pd Nanoparticles in Ionic Liquid in the Heck Reaction. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, n. 10, p. 3298-3299, 2005.
- 33 RAMEZANI-DAKHEL, H. et al. Stability, surface features, and atom leaching of palladium nanoparticles: toward prediction of catalytic functionality. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 15, n. 15, p. 5488, 2013.
- 34 NEGISHI, E.-I. **Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis**. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2002.
- 35 ZHANG, Z.; BUTT, N. A.; ZHANG, W. Asymmetric Hydrogenation of Nonaromatic Cyclic Substrates. **Chemical Reviews**, v. 116, n. 23, p. 14769-14827, 2016.
- 36 CHEN, Q.-A. et al. Homogeneous palladium-catalyzed asymmetric hydrogenation. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 2, p. 497-511, 2013.
- 37 DELIY, I. V.; SIMAKOVA, I. L. Catalytic activity of the VIII Group metals in the hydrogenation and isomerization of  $\alpha$ - and  $\beta$ -pinenes. **Russian Chemical Bulletin**, v. 57, n. 10, p. 2056-2064, 2009.
- 38 HORIUTI, I.; POLANYI, M. Exchange reactions of hydrogen on metallic catalysts. **Transactions of the Faraday Society**, v. 30, p. 1164, 1934.
- 39 LEE, T. R.; WHITESIDES, G. M. Heterogeneous, platinum-catalyzed hydrogenations of (diolefin)dialkylplatinum(II) complexes. **Accounts of Chemical Research**, v. 25, n. 6, p. 266-272, 1992.
- 40 DOYLE, A. M. et al. Hydrogenation on Metal Surfaces: Why are Nanoparticles More Active than Single Crystals? **Angewandte Chemie International Edition**, v. 42, n. 42, p. 5240-5243, 2003.

- 41 PFEIFFER, C. et al. Interaction of colloidal nanoparticles with their local environment: the (ionic) nanoenvironment around nanoparticles is different from bulk and determines the physico-chemical properties of the nanoparticles. **Journal of The Royal Society Interface**, v. 11, n. 96, p. 20130931-20130931, 2014.
- 42 MAIER, W. F. et al. Metamorphosis of palladium and its relation to selectivity in the Rosenmund reaction. **Journal of the American Chemical Society**, v. 108, n. 10, p. 2608-2616, 1986.
- 43 AFFROSSMAN, S.; THOMSON, S. J. 378. Selective poisoning of the catalyst in the Rosenmund reaction. **Journal of the Chemical Society (Resumed)**, p. 2024, 1962.
- 44 ULAN, J. G. et al. Effect of lead acetate in the preparation of the Lindlar catalyst. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 52, n. 14, p. 3126-3132, 1987.
- 45 YADAV, V. G.; CHANDALIA, S. B. Synthesis of Aldehydes by Rosenmund Reduction. **Organic Process Research & Development**, v. 1, n. 3, p. 226-232, 1997.
- 46 CRESPO-QUESADA, M. et al. UV–Ozone Cleaning of Supported Poly(vinylpyrrolidone)-Stabilized Palladium Nanocubes: Effect of Stabilizer Removal on Morphology and Catalytic Behavior. **Langmuir**, v. 27, n. 12, p. 7909-7916, 2011.
- 47 TAGUCHI, T.; ISOZAKI, K.; MIKI, K. Enhanced Catalytic Activity of Self-Assembled-Monolayer-Capped Gold Nanoparticles. **Advanced Materials**, v. 24, n. 48, p. 6462-6467, 2012.
- 48 SCHULZ, J. et al. Aqueous Rhodium Colloidal Suspension in Reduction of Arene Derivatives in Biphasic System: a Significant Physico-chemical Role of Surfactant Concentration on Catalytic Activity. **Advanced Synthesis & Catalysis**, v. 344, n. 3-4, p. 266-269, 2002.
- 49 ARKHIPOVA, D. M. et al. Structure and supramolecular organization of tri-n-butyl(octadecyl)phosphonium tetrafluoroborate and its influence on catalytic activity of stabilized palladium nanoparticles. **Russian Chemical Bulletin**, v. 64, n. 10, p. 2486-2492, 2016.

- 50 ZAKHAROVA, L. et al. Reactions in Supramolecular Systems *in* Molecular Encapsulation: Organic Reactions in Constrained Systems. p. 397-420, 2010.
- 51 WEI, G. et al. Suzuki Reaction within the Core–Corona Nanoreactor of Poly(N-isopropylacrylamide)-Grafted Pd Nanoparticle in Water. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 29, p. 10827-10832, 2008.
- 52 NIU, Y.; YEUNG, L. K.; CROOKS, R. M. Size-Selective Hydrogenation of Olefins by Dendrimer-Encapsulated Palladium Nanoparticles. **Journal of the American Chemical Society**, v. 123, n. 28, p. 6840-6846, 2001.
- 53 OH, S.-K.; NIU, Y.; CROOKS, R. M. Size-Selective Catalytic Activity of Pd Nanoparticles Encapsulated within End-Group Functionalized Dendrimers†. **Langmuir**, v. 21, n. 22, p. 10209-10213, 2005.
- 54 KIDAMBI, S. et al. Selective Hydrogenation by Pd Nanoparticles Embedded in Polyelectrolyte Multilayers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, n. 9, p. 2658-2659, 2004.
- 55 KIDAMBI, S.; BRUENING, M. L. Multilayered Polyelectrolyte Films Containing Palladium Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Application in Selective Hydrogenation. **Chemistry of Materials**, v. 17, n. 2, p. 301-307, 2005.
- 56 WHITESIDES, G. M.; BONCHEVA, M. Beyond molecules: Self-assembly of mesoscopic and macroscopic components. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 99, n. 8, p. 4769-4774, 2002.
- 57 TAM, K. C.; WYN-JONES, E. Insights on polymer surfactant complex structures during the binding of surfactants to polymers as measured by equilibrium and structural techniques. **Chemical Society Reviews**, v. 35, n. 8, p. 693, 2006.
- 58 FELIPPE, A. C. et al. Supramolecular Complexes Formed by the Association of Poly(ethyleneimine) (PEI), Sodium Cholate (NaC) and Sodium Dodecyl Sulfate (SDS). **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 22, n. 8, p. 1539-1548, 2011.

- 59 COMAS-ROJAS, H. et al. Self-assembly and phase behaviour of PEI : cationic surfactant aqueous mixtures forming mesostructured films at the air/solution interface. **Soft Matter**, v. 9, n. 15, p. 4003, 2013.
- 60 O'DRISCOLL, B. M. D. et al. Thin Films of Polyethylenimine and Alkyltrimethylammonium Bromides at the Air/Water Interface. **Macromolecules**, v. 38, n. 21, p. 8785-8794, 2005.
- 61 YANG, B.; EDLER, K. J. Free-Standing Ordered Mesoporous Silica Films Synthesized with Surfactant-Polyelectrolyte Complexes at the Air/Water Interface. **Chemistry of Materials**, v. 21, n. 7, p. 1221-1231, 2009.
- 62 KUDRYAVTSEV, D. B. et al. The catalytic effect of the cationic surfactant-polyethylene imine-water system in the hydrolysis of O-alkyl O-p-nitrophenyl chloromethylphosphonates. **Russian Chemical Bulletin**, v. 49, n. 9, p. 1501-1505, 2000.
- 63 RAC, O. et al. Influence of stabilising agents and pH on the size of SnO<sub>2</sub> nanoparticles. **Beilstein Journal of Nanotechnology**, v. 5, p. 2192-2201, 2014.
- 64 BEAUCAGE, G. Small-Angle Scattering from Polymeric Mass Fractals of Arbitrary Mass-Fractal Dimension. **Journal of Applied Crystallography**, v. 29, n. 2, p. 134-146, 1996.
- 65 HARADA, M. et al. Small-angle X-ray scattering study of metal nanoparticles prepared by photoreduction in aqueous solutions of sodium dodecyl sulfate. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 345, n. 1-3, p. 41-50, 2009.
- 66 ABDEL-MAGID, A. F. et al. Reductive Amination of Aldehydes and Ketones with Sodium Triacetoxyborohydride. Studies on Direct and Indirect Reductive Amination Procedures. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 61, n. 11, p. 3849-3862, 1996.
- 67 KLINE, K. K.; TUCKER, S. A. Spectroscopic Investigations of Core-Based, Randomly Hyperbranched Polymers and Comparison with their Dendrimeric Counterparts. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 113, n. 46, p. 12891-12897, 2009.

- 68 WINNIK, F. M.; REGISMOND, S. T. A. Fluorescence methods in the study of the interactions of surfactants with polymers. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 118, n. 1-2, p. 1-39, 1996.
- 69 DONG, D. C.; WINNIK, M. A. The Py Scale Of Solvent Polarities. Solvent Effects On The Vibronic Fine Structure Of Pyrene Fluorescence And Empirical Correlations With Et And Y Values. **Photochemistry and Photobiology**, v. 35, n. 1, p. 17-21, 1982.
- 70 GRIFFITHS, P. C. et al. Derivatizing weak polyelectrolytes—Solution properties, self-aggregation, and association with anionic surfaces of hydrophobically modified poly(ethylene imine). **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 314, n. 2, p. 460-469, 2007.
- 71 GUYONNET BILÉ, E. et al. New ammonium surfactant-stabilized rhodium(0) colloidal suspensions: Influence of novel counter-anions on physico-chemical and catalytic properties. **Dalton Transactions**, v. 40, n. 24, p. 6524, 2011.
- 72 SILVA, M. G. A. D. et al. New and tunable hydroxylated driving agents for the production of tailor-made gold nanorods. **RSC Advances**, v. 3, n. 40, p. 18292, 2013.
- 73 CAO, M.; HAI, M. Investigation on the Interaction between Sodium Dodecyl Sulfate and Polyethylene Glycol by Electron Spin Resonance, Ultraviolet Spectrum, and Viscosity. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 51, n. 5, p. 1576-1581, 2006.
- 74 FELDBERG, S.; KLOTZ, P.; NEWMAN, L. Computer evaluation of equilibrium constants from spectrophotometric data. **Inorganic Chemistry**, v. 11, n. 12, p. 2860-2865, 1972.
- 75 ZHANG, J. et al. Synthesis of Concave Palladium Nanocubes with High-Index Surfaces and High Electrocatalytic Activities. **Chemistry - A European Journal**, v. 17, n. 36, p. 9915-9919, 2011.
- 76 ZHANG, J. et al. Shape-Controlled Synthesis of Palladium Single-Crystalline Nanoparticles: The Effect of HCl Oxidative Etching

- and Facet-Dependent Catalytic Properties. **Chemistry of Materials**, v. 26, n. 2, p. 1213-1218, 2014.
- 77 WOOK LEE, Y.; KIM, M.; WOO HAN, S. Shaping Pd nanocatalysts through the control of reaction sequence. **Chemical Communications**, v. 46, n. 9, p. 1535, 2010.
- 78 DOANE, T. L. et al. Nanoparticle  $\zeta$  -Potentials. **Accounts of Chemical Research**, v. 45, n. 3, p. 317-326, 2012.
- 79 DEMADIS, K. D.; PASPALAKI, M.; THEODOROU, J. Controlled Release of Bis(phosphonate) Pharmaceuticals from Cationic Biodegradable Polymeric Matrices. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 50, n. 9, p. 5873-5876, 2011.
- 80 MERTENS, H. D. T.; SVERGUN, D. I. Structural characterization of proteins and complexes using small-angle X-ray solution scattering. **Journal of Structural Biology**, v. 172, n. 1, p. 128-141, 2010.
- 81 BELLETTINI, I. C. et al. Association of Branched Polyethylene Imine with Surfactants in Aqueous Solution. **Química Nova**, 2015.
- 82 FARIN, D.; AVNIR, D. The Reaction Dimension in Catalysis on Dispersed Metals. **Journal of the American Chemical Society**, v. 110, n. 7, p. 2039-2045, 1988.
- 83 SCHWARZE, M. et al. Rhodium catalyzed hydrogenation reactions in aqueous micellar systems as green solvents. **RSC Advances**, v. 1, n. 3, p. 474, 2011.
- 84 WILLE, S. et al. Partition Coefficients for Continuous Micellar Reaction Processes. **Chemical Engineering & Technology**, v. 34, n. 11, p. 1899-1908, 2011.
- 85 ZHU, W. et al. Amphiphilic ionic liquid stabilizing palladium nanoparticles for highly efficient catalytic hydrogenation. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 13, n. 30, p. 13492, 2011.
- 86 VASYLYEV, M. V. et al. Palladium Nanoparticles Stabilized by Alkylated Polyethyleneimine as Aqueous Biphasic Catalysts for

the Chemoselective Stereocontrolled Hydrogenation of Alkenes. **Organic Letters**, v. 8, n. 24, p. 5445-5448, 2006.

- 87 KAINZ, Q. M. et al. Palladium Nanoparticles Supported on Magnetic Carbon-Coated Cobalt Nanobeads: Highly Active and Recyclable Catalysts for Alkene Hydrogenation. **Advanced Functional Materials**, v. 24, n. 14, p. 2020-2027, 2014.
- 88 PILLAI, U. R.; SAHLE-DEMESSIE, E. Phenanthroline-stabilized palladium nanoparticles in polyethylene glycol—an active and recyclable catalyst system for the selective hydrogenation of olefins using molecular hydrogen. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 222, n. 1-2, p. 153-158, 2004.
- 89 WANG, L. et al. Covalent Immobilization of Imidazolium Cations Inside a Silica Support: Palladium-Catalyzed Olefin Hydrogenation. **ChemCatChem**, v. 4, n. 3, p. 395-400, 2012.
- 90 DELBECQ, F.; SAUTET, P. The effect of substituents on the adsorption of alkenes on (111) Pt and Pd surfaces: a theoretical study. **Catalysis Letters**, v. 28, n. 1, p. 89-98, 1994.
- 91 DELIY, I. V.; SIMAKOVA, I. L. Kinetics and thermodynamics of liquid phase isomerization of  $\alpha$ - and  $\beta$ -pinene over Pd/C catalyst. **Reaction Kinetics and Catalysis Letters**, v. 95, n. 1, p. 161-174, 2008.
- 92 ROCHA, W. R.; MILAGRE, H. M. S.; DE ALMEIDA, W. B. On the isomerization of  $\beta$ -pinene: a theoretical study. **Journal of Molecular Structure: THEOCHEM**, v. 544, n. 1-3, p. 213-220, 2001.
- 93 STARKS, C. M. Phase-Transfer Catalysis: An Overview. **ACS Symposium Series**, v. 326, p. 1-7, 1987.
- 94 ZANA, R. Introduction to Surfactants and Surfactant Self-Assemblies. In: ZANA, R. (Ed.). **Dynamics of surfactant self-assemblies : micelles, microemulsions, vesicles, and lyotropic phases**. Boca Raton: Taylor & Francis/CRC Press, 2005. cap. 1-25, 518 p.

- 95 GANJI, S. et al. Selective hydrogenation of the C=C bond of  $\alpha,\beta$ -unsaturated carbonyl compounds over PdNPs–SBA-15 in a water medium. **RSC Advances**, v. 3, n. 29, p. 11533, 2013.
- 96 ZHANG, Y. et al. Palladium nanoparticles entrapped in polymeric ionic liquid microgels as recyclable hydrogenation catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 379, p. 53-58, 2013.
- 97 HU, Y. et al. The functionalized ionic liquid-stabilized palladium nanoparticles catalyzed selective hydrogenation in ionic liquid. **Catalysis Communications**, v. 10, n. 14, p. 1903-1907, 2009.
- 98 KANTAM, M. L. et al. Chemoselective Hydrogenation of the Olefinic Bonds Using a Palladium/Magnesium-Lanthanum Mixed Oxide Catalyst. **Advanced Synthesis & Catalysis**, v. 354, n. 4, p. 663-669, 2012.
- 99 WU, L. et al. Air-Stable and Highly Active Dendritic Phosphine Oxide- Stabilized Palladium Nanoparticles: Preparation, Characterization and Applications in the Carbon-Carbon Bond Formation and Hydrogenation Reactions. **Advanced Synthesis & Catalysis**, v. 350, n. 6, p. 846-862, 2008.
- 100 DATTA, A.; AGARWAL, M.; DASGUPTA, S. Metal Ion Incorporated VPO Phases as Novel Catalysts. **Catalysis Surveys from Asia**, v. 8, n. 3, p. 171-178, 2004.
- 101 KIM, Y.-W.; KIM, M.-J. Magnetically Recoverable Palladium Nanocatalyst for Chemoselective Olefin Hydrogenation. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, v. 31, n. 5, p. 1368-1370, 2010.
- 102 GAO, Y. et al. Facile Synthesis of Polyaniline-Supported Pd Nanoparticles and Their Catalytic Properties toward Selective Hydrogenation of Alkynes and Cinnamaldehyde. **Chemistry of Materials**, v. 20, n. 8, p. 2839-2844, 2008.
- 103 KAHSAR, K. R. et al. Hydrogenation of Cinnamaldehyde over Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts Modified with Thiol Monolayers. **Topics in Catalysis**, v. 57, n. 17-20, p. 1505-1511, 2014.
- 104 KUNZ, S. Supported, Ligand-Functionalized Nanoparticles: An Attempt to Rationalize the Application and Potential of Ligands in

Heterogeneous Catalysis. **Topics in Catalysis**, v. 59, n. 19-20, p. 1671-1685, 2016.

- 105 SDBSWEB. *cinnamaldehyde*, 2003. 2016. Disponível em: < <http://sdbs.db.aist.go.jp> >. Acesso em: 20/12/2016, 20:30.
- 106 \_\_\_\_\_. *3-methyl-2-butenal*, 19914. 2016. Disponível em: < <http://sdbs.db.aist.go.jp> >. Acesso em: 20/12/2016, 20:30.
- 107 \_\_\_\_\_. *3-methylbutanal*, 350. 2016. Disponível em: < <http://sdbs.db.aist.go.jp> >. Acesso em: 20/12/2016, 20:30.
- 108 \_\_\_\_\_. *2,4-decadienal*, 12938. 2016. Disponível em: < <http://sdbs.db.aist.go.jp> >. Acesso em: 20/12/2016, 20:30.
- 109 \_\_\_\_\_. *decanal*, 1893. 2016. Disponível em: < <http://sdbs.db.aist.go.jp> >. Acesso em: 20/12/2016, 20:30.
- 110 DELBECQ, F.; SAUTET, P. Competitive C=C and C=O Adsorption of  $\alpha$ - $\beta$ -Unsaturated Aldehydes on Pt and Pd Surfaces in Relation with the Selectivity of Hydrogenation Reactions: A Theoretical Approach. **Journal of Catalysis**, v. 152, n. 2, p. 217-236, 1995.
- 111 JIANG, F. et al. Particle size effects in the selective hydrogenation of cinnamaldehyde over supported palladium catalysts. **RSC Advances**, v. 6, n. 79, p. 75541-75551, 2016.

## ANEXOS

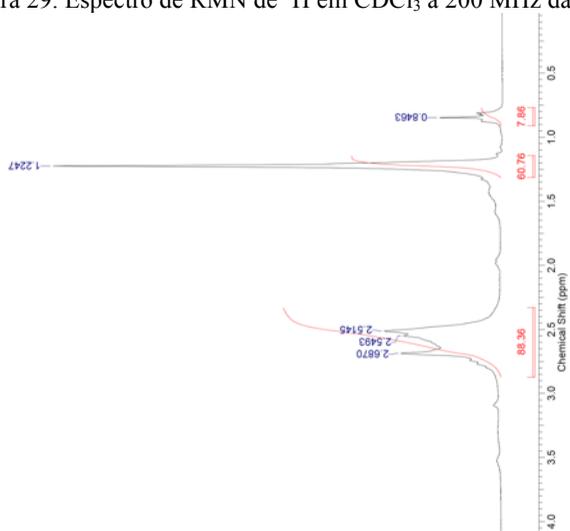
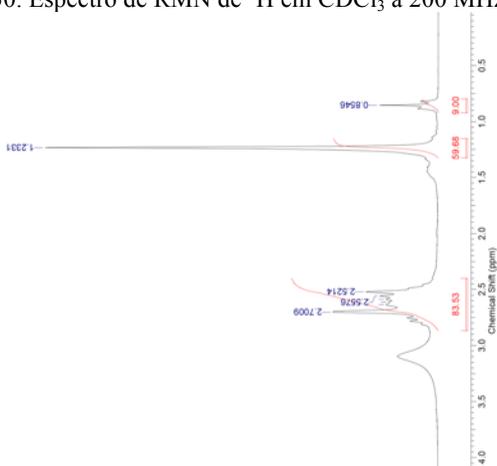
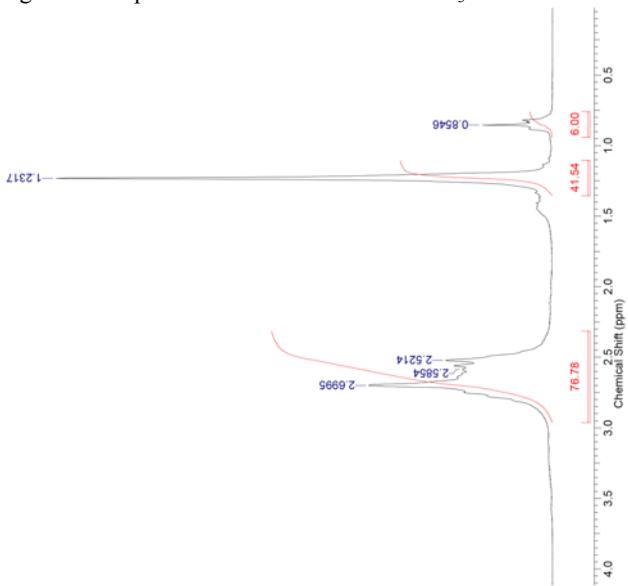
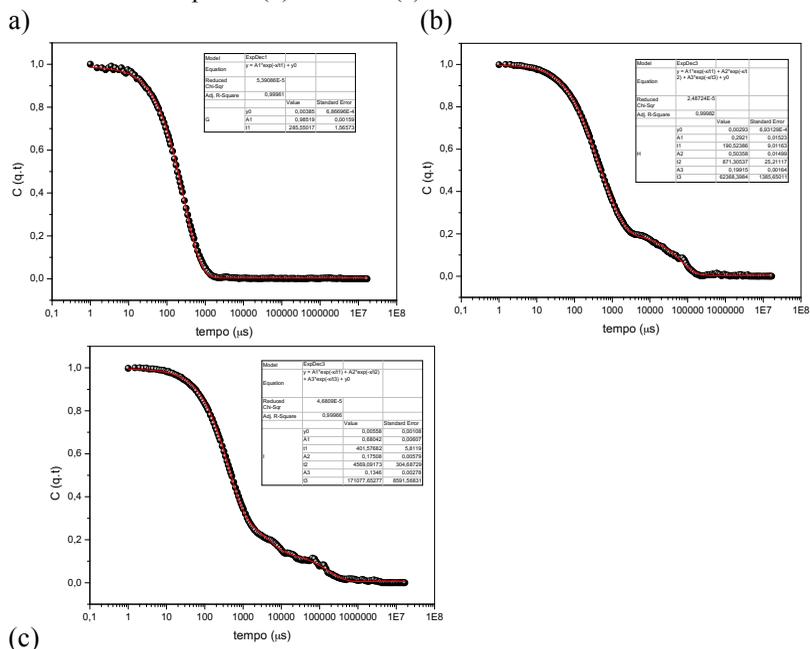
Anexo A – RMN  $^1\text{H}$  em  $\text{CDCl}_3$  a 200 MHz das MPEI.Figura 29. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  em  $\text{CDCl}_3$  a 200 MHz da M2PEI.Figura 30. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  em  $\text{CDCl}_3$  a 200 MHz da M3PEI.

Figura 31. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  em  $\text{CDCl}_3$  a 200 MHz da M4PEI.

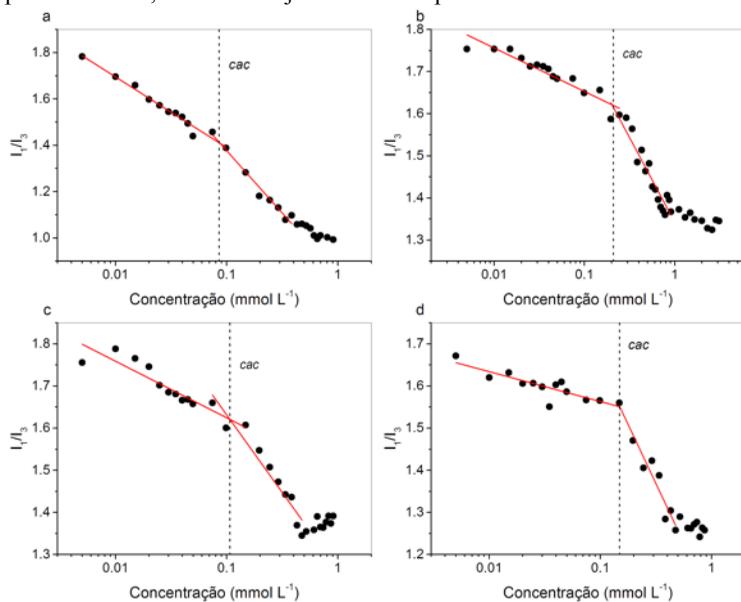
Anexo B – Curvas de correlação por medidas de DLS dos polímeros M2PEI, M3PEI e M4PEI.

Figura 32. Curva de correlação com ajuste de decaimento exponencial de primeira ordem para o (a) M2PEI, com ajuste de decaimento exponencial de terceira ordem para o (3) M3PEI e (c) M4PEI.



Anexo C – Determinação da *cac* da MIPEI com os surfactantes por fluorescência do pireno a 25 °C, a linha tracejada destaca o ponto de *cac*.

Figura 33. Determinação da *cac* da MIPEI com o surfactante; (a) HEA16Cl, (b) HPA16Cl, (c) HBA16Br e (d) THEA16Br, por fluorescência do pireno a 25 °C, a linha tracejada destaca o ponto de *cac*.



Anexo D – Imagens de microscopia de transmissão eletrônica e histogramas de frequência de tamanho, calculadas a partir das respectivas imagens.

Figura 34. (a) Micrografia das PdNP estabilizadas por HEA16Cl no método A, (b) histograma de frequência de tamanho médio das PdNP estabilizadas por HEA16Cl no método A, (c) micrografia das PdNP estabilizadas por HEA16Cl no método, (d) histograma de frequência de tamanho médio das PdNP estabilizadas por HEA16Cl no método B, (e) micrografia das PdNP estabilizadas por HEA16Cl no método C e (f) histograma de frequência de tamanho médio das PdNP estabilizadas por HEA16Cl no método C.

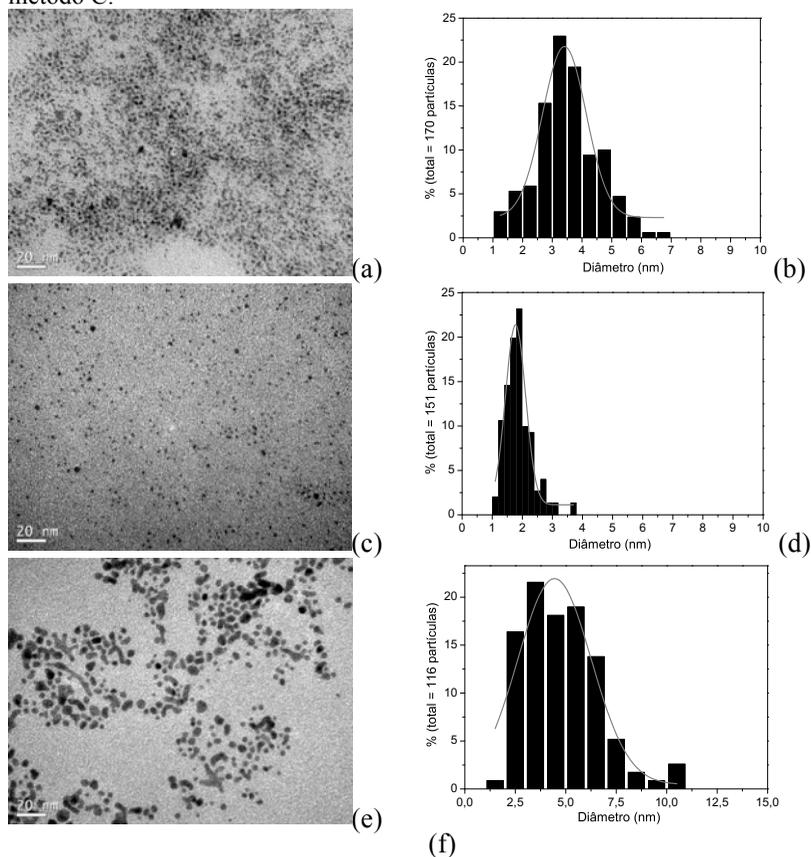


Figura 35. (a) Micrografia das PdNP estabilizadas por HEA16Br no método A, (b) histograma de frequência de tamanho médio das PdNP estabilizadas por HEA16Br no método A, (c) micrografia das PdNP estabilizadas por HEA16Br no método B, (d) histograma de frequência de tamanho médio das PdNP estabilizadas por HEA16Br no método B, (e) micrografia das PdNP estabilizadas por HEA16Br no método C e (f) histograma de frequência de tamanho médio das PdNP estabilizadas por HEA16Br no método C.

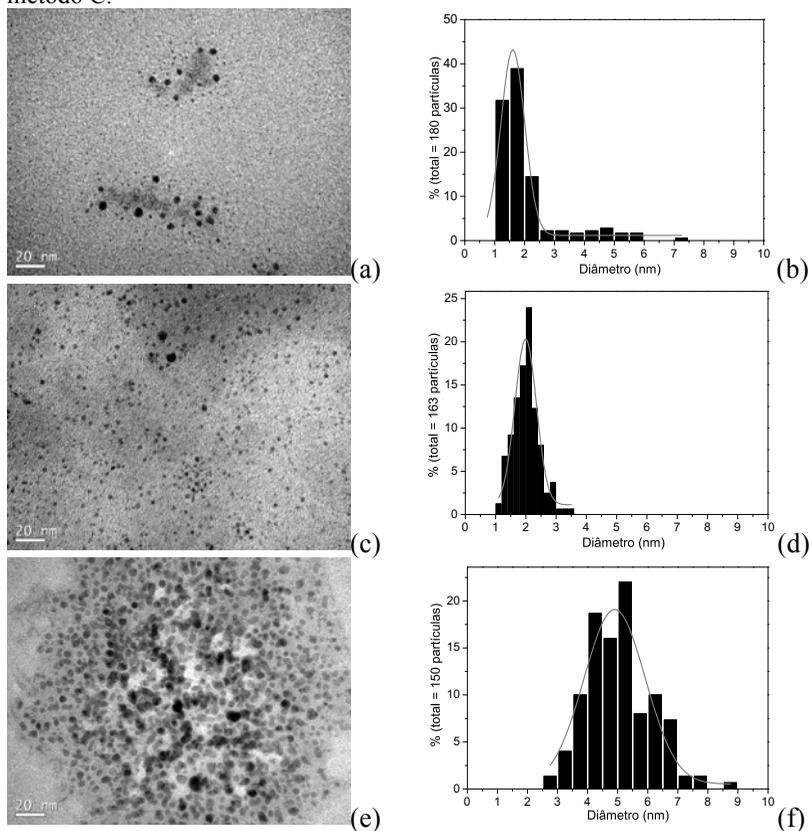


Figura 36. (a) Micrografia das PdNP estabilizadas por HPA16Cl no método A, (b) histograma de frequência de tamanho médio das PdNP estabilizadas por HPA16Cl no método A, (c) micrografia das PdNP estabilizadas por HPA16Cl no método B, (d) histograma de frequência de tamanho médio das PdNP estabilizadas por HPA16Cl no método B, (e) micrografia das PdNP estabilizadas por HPA16Cl no método C e (f) histograma de frequência de tamanho médio das PdNP estabilizadas por HPA16Cl no método C.

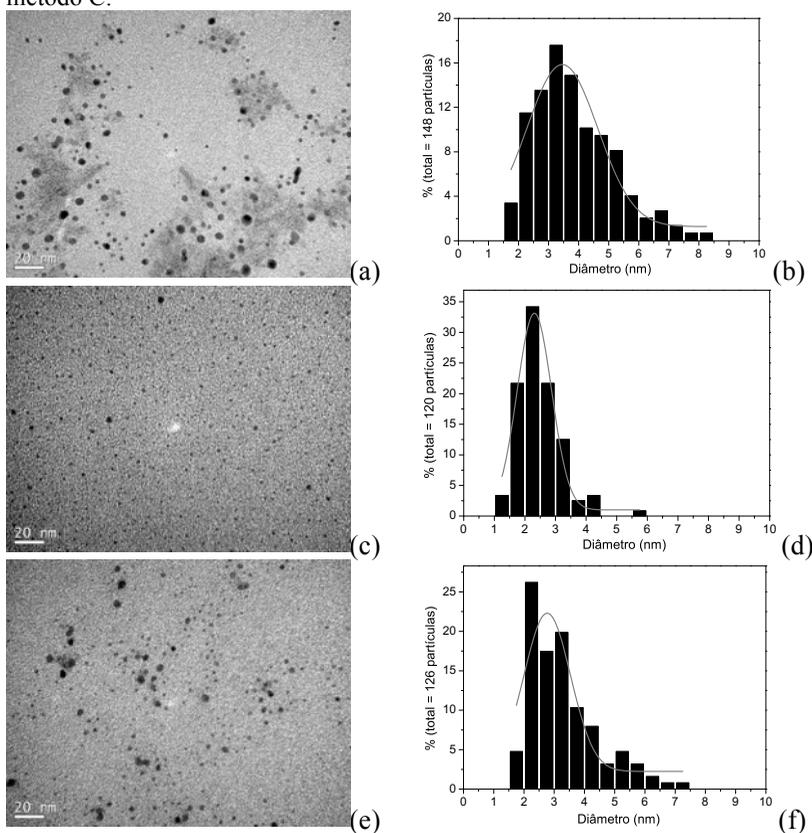


Figura 37. (a) Micrografia das PdNP estabilizadas por HBA16Br no método A, (b) histograma de frequência de tamanho médio das PdNP estabilizadas por HBA16Br no método A, (c) micrografia das PdNP estabilizadas por HBA16Br no método B, (d) histograma de frequência de tamanho médio das PdNP estabilizadas por HBA16Br no método B, (e) micrografia das PdNP estabilizadas por HBA16Br no método C e (f) histograma de frequência de tamanho médio das PdNP estabilizadas por HBA16Br no método C.

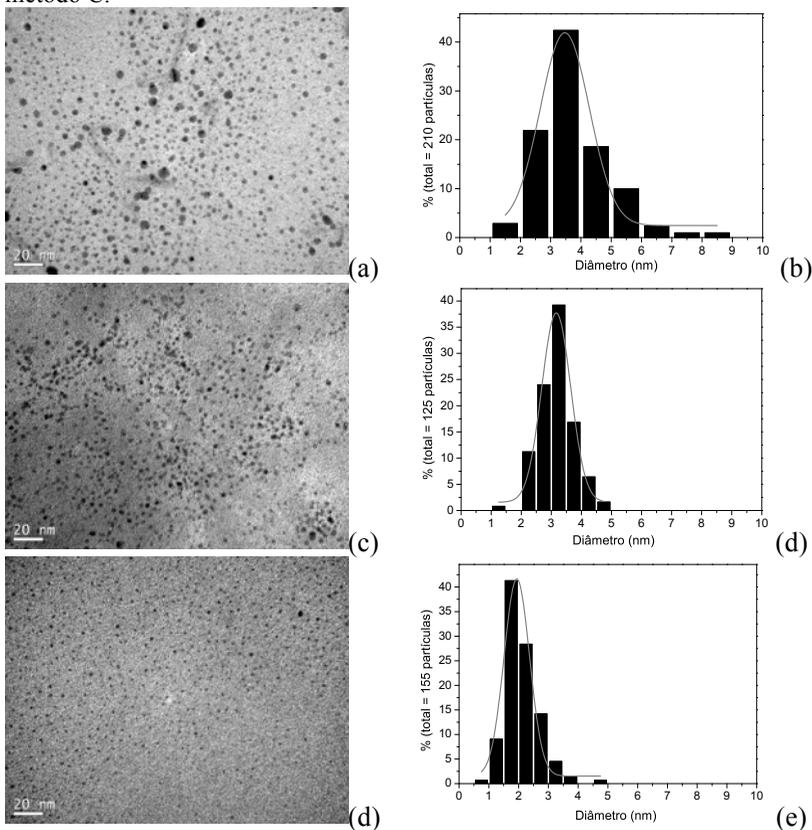


Figura 38. (a) Micrografia das PdNP estabilizadas por THEA16Br no método A, (b) histograma de frequência de tamanho médio das PdNP estabilizadas por THEA16Br no método A, (c) micrografia das PdNP estabilizadas por THEA16Br no método B, (d) histograma de frequência de tamanho médio das PdNP estabilizadas por THEA16Br no método B, (e) micrografia das PdNP estabilizadas por THEA16Br no método C e (f) histograma de frequência de tamanho médio das PdNP estabilizadas por THEA16Br no método C.

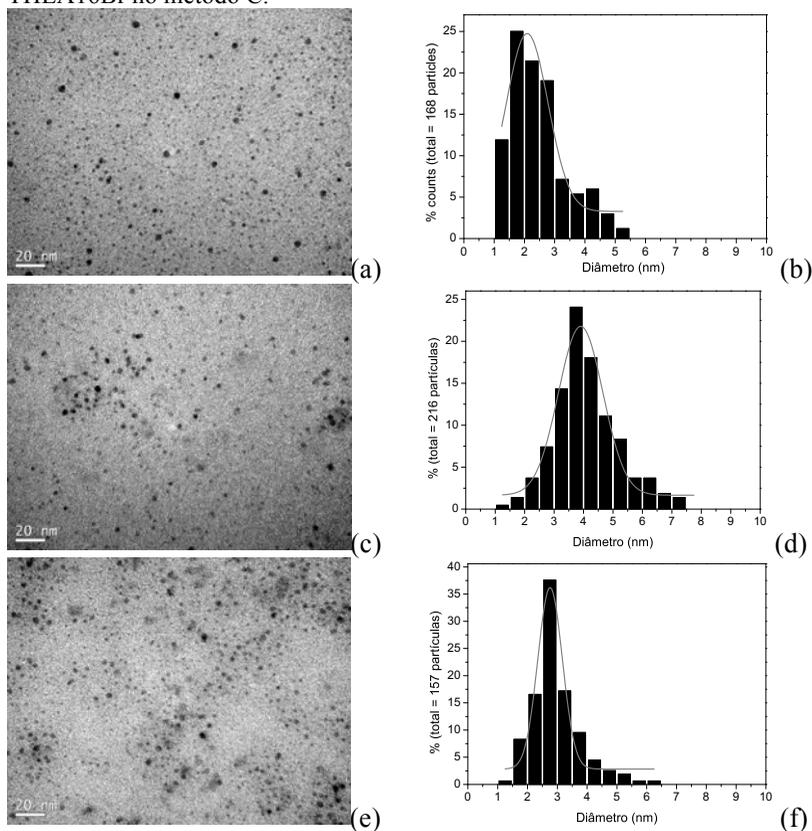


Figura 39. (a) Micrografia das PdNP estabilizadas por MIPEI no método A, (b) histograma de frequência de tamanho médio das PdNP estabilizadas por MIPEI no método A, (c) micrografia das PdNP estabilizadas por MIPEI no método B, (d) histograma de frequência de tamanho médio das PdNP estabilizadas por MIPEI no método B, (e) micrografia das PdNP estabilizadas por MIPEI no método C e (f) histograma de frequência de tamanho médio das PdNP estabilizadas por MIPEI no método C.

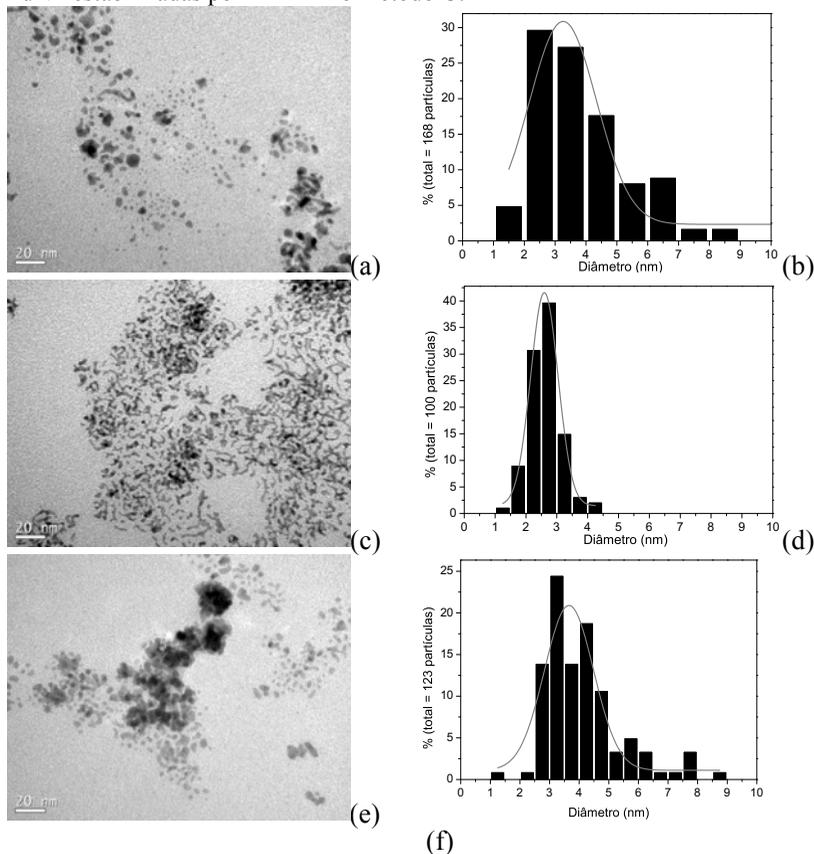


Figura 40. (a) Micrografia das PdNP estabilizadas por M2PEI no método A, (b) histograma de frequência de tamanho médio das PdNP estabilizadas por M2PEI no método A, (c) micrografia das PdNP estabilizadas por M2PEI no método , (d) histograma de frequência de tamanho médio das PdNP estabilizadas por M2PEI no método B, (e) micrografia das PdNP estabilizadas por M2PEI no método C e (f) histograma de frequência de tamanho médio das PdNP estabilizadas por M2PEI no método C.

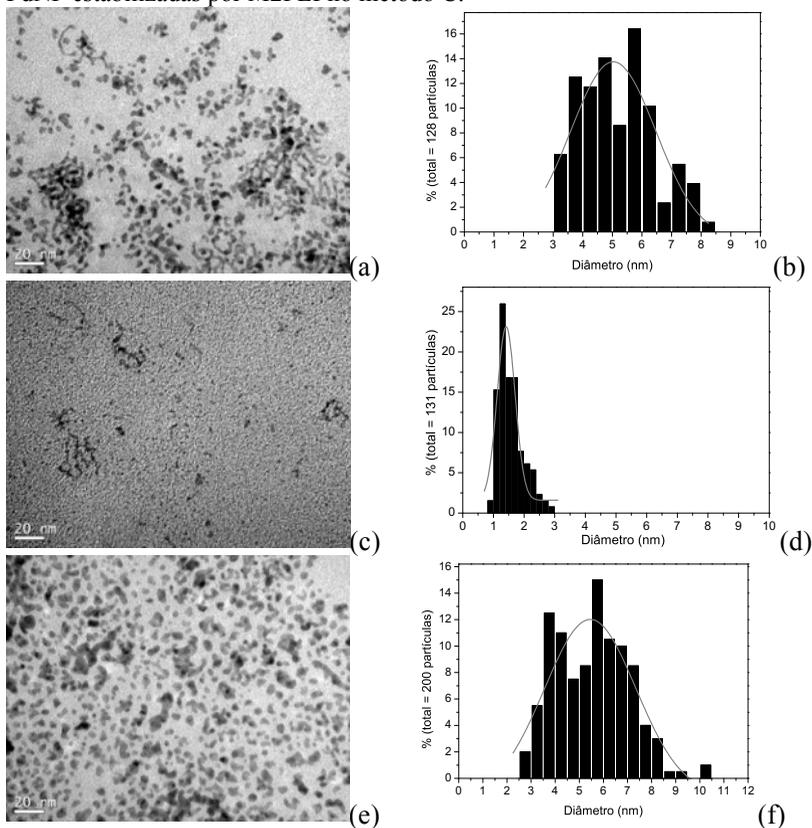


Figura 41. (a) Micrografia das PdNP estabilizadas por M3PEI no método A, (b) histograma de frequência de tamanho médio das PdNP estabilizadas por M3PEI no método A, (c) micrografia das PdNP estabilizadas por M3PEI no método B, (d) histograma de frequência de tamanho médio das PdNP estabilizadas por M3PEI no método B, (e) micrografia das PdNP estabilizadas por M3PEI no método C e (f) histograma de frequência de tamanho médio das PdNP estabilizadas por M3PEI no método C.

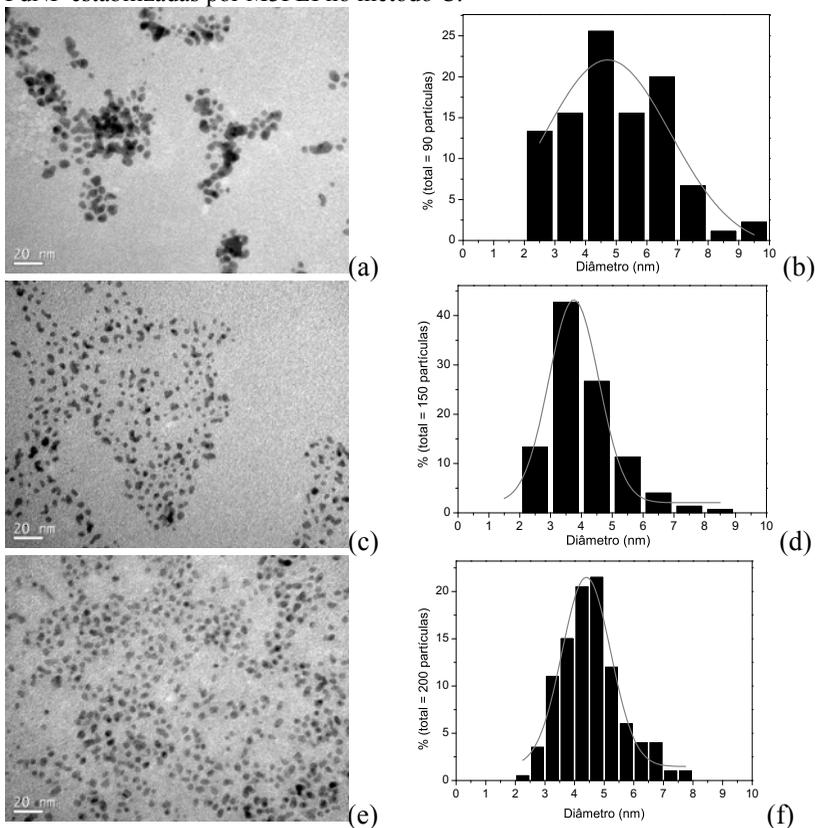


Figura 42. (a) Micrografia das PdNP estabilizadas por M4PEI no método A, (b) histograma de frequência de tamanho médio das PdNP estabilizadas por M4PEI no método A, (c) micrografia das PdNP estabilizadas por M4PEI no método , (d) histograma de frequência de tamanho médio das PdNP estabilizadas por M4PEI no método B e (e) micrografia das PdNP estabilizadas por M4PEI no método C.

