

Laíze Zaramello

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE
NANOPARTÍCULAS DE NÍQUEL EM REAÇÕES DE
HIDROGENAÇÃO DE COMPOSTOS CARBONÍLICOS α,β -
INSATURADOS E NITROCOMPOSTOS**

Tese submetida ao Programa de pós-graduação da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Doutora em Química.

Orientador: Prof. Dr. Josiel Barbosa Domingos

Florianópolis
2017

Zaramello, Laíze

Síntese, caracterização e aplicação de nanopartículas de níquel em reações de hidrogenação de compostos carbonílicos α,β -insaturados e nitrocompostos / Laíze Zaramello ; orientador, Josiel Barbosa Domingos, 2017.

134 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 de níquel. 3. Hidrogenação. 4. Investigação cinética. I. Domingos, Josiel Barbosa . II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

Laíze Zaramello

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE
NANOPARTÍCULAS DE NÍQUEL EM REAÇÕES DE
HIDROGENAÇÃO DE COMPOSTOS CARBONÍLICOS α,β -
INSATURADOS E NITROCOMPOSTOS**

Este (a) Tese foi julgada adequada para obtenção do Título de “doutora”, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Química

Florianópolis, 12 de abril de 2017.

Prof. Vanderlei Gageiro Machado, Dr.
Coordenador do Curso

Banca Examinadora:

Prof. Josiel B. Domingos, Dr.
Orientador
Universidade Federal de Santa
Catarina

Prof. Jackson D. Scholten, Dr.
Relator
Universidade Federal do Rio
Grande do Sul

Prof. Renato Eising, Dr.
Universidade Tecnológica
Federal do Paraná

Prof.^a Daniela Z. Mezalira Dr.^a
Universidade Federal de Santa
Catarina

Prof. Luís O. Benetoli, Dr.
Universidade Federal de Santa
Catarina

Misael Ferreira, Dr.
Universidade Federal de Santa
Catarina

Este trabalho é dedicado à minha família.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus, por ser sempre a força que me manteve otimista nos momentos em que a vontade de desistir era grande.

Aos meus pais e familiares que mesmo sem entender exatamente o que eu estava fazendo sempre me apoiaram e se orgulharam.

Agradeço ao meu orientador, Josiel Domingos pelo apoio incondicional durante todas as etapas deste trabalho, e pela orientação, confiança, compreensão e ensinamentos compartilhados.

À Karine Philippot, chefe da equipe de “Engenharia de nanopartículas metálicas” do *Laboratoire de Chimie de Coordination* LCC-CNRS, Toulouse, França, pela orientação e apoio no período de estágio na França.

Aos amigos do LacBio que contribuíram de forma indispensável, discutindo, dando ideias ou mesmo descontraindo: Brunno Langué, Carla Irene, Cleiton Silva, Dagwin Wachholtz Jr., Dagoberto Silva, Deonildo Faggion Jr., Eloah Latocheski, Letícia Córdova, Marco Silveira, Marcelo Volpato, Sara Coelho, Suelen Buratto, Tábata Silva, Welman Curi, Prof. Fábio Galeto e Prof^a Lidiane Meier.

À Aline Signori pelos ensinamentos, discussões, apoio e amizade.

À Drielly Oleksyszzen pelas discussões, amizade, risadas e pelas análises de TEM.

Ao Brunno Langué pelas análises de TEM e XAS.

Aos amigos do LCC, Roberto González, Samuel Drouet, Jordi Creus, Mahmoud Ibrahim, Léa Godard e Mai-Phuong Truong, pela amizade, auxílio, companheirismo e pelas viagens.

Aos professores do departamento de Química pelos conhecimentos transmitidos ao longo desses anos de formação.

Ao relator desta tese e aos professores que compõem a banca de avaliação por contribuírem enormemente na correção e discussão deste trabalho.

Ao Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da UFSC pela realização das análises de TEM. À Jucélia Beatriz Dario da central de análises do departamento de química da UFSC, pela realização das análises de absorção atômica. Ao serviço técnico e científico do LCC-CNRS, Toulouse: Vincent Colière, Alain Moreau e Jean-François Meunier pela realização das análises de TEM, HRTEM e SQUID respectivamente.

À CAPES, CNPq e UFSC.

RESUMO

Diferentes catalisadores baseados em nanopartículas de níquel (Ni-NPs) foram sintetizados empregando dois diferentes métodos: O primeiro, consistiu na redução do complexo organometálico, acetilacetato de níquel ($\text{Ni}(\text{acac})_2$), por amina, na presença do ligante trioctilfosfina (TOP). O segundo, consistiu na decomposição do complexo organometálico bis-(1,5-ciclooctadieno)níquel(0), ($\text{Ni}(\text{COD})_2$), em atmosfera de hidrogênio, na presença de diferentes agentes estabilizantes: polivinilpirrolidona (PVP), mistura de PVP e trifenilfosfina, ácido octanóico, ácido esteárico e hexadecilamina. Os catalisadores foram caracterizados por microscopia eletrônica de transmissão (TEM), espectroscopia de emissão atômica por plasma indutivamente acoplado (ICP-AES), entre outras técnicas. A Ni-NP obtida da redução do complexo $\text{Ni}(\text{acac})_2$, Ni-TOP, foi avaliada cineticamente na reação de redução de diferentes nitrocompostos (NCs), na presença de NaBH_4 em meio aquoso. As reações foram acompanhadas através de espectrofotometria de UV-vis. Para o *p*-nitrofenol, as constantes de Langmuir-Hinshelwood, de adsorção de substrato e de redutor foram comparáveis aos valores obtidos na literatura para metais nobres, como Ag e Pd. As Ni-NPs obtidas a partir da decomposição do $\text{Ni}(\text{COD})_2$, foram avaliadas em dois tipos de reação sob atmosfera de hidrogênio: redução de nitrobenzeno e hidrogenação de compostos α,β -insaturados. Para a reação de redução do nitrobenzeno, foi observado que o aumento da temperatura favorece a formação de intermediários reacionais, reduzindo a seletividade ao produto anilina. O aumento da pressão, no entanto, aumenta o rendimento da reação, bem como a sua seletividade. Com relação à reação de hidrogenação de olefinas e compostos α,β -insaturados, foi observado boa reatividade para as olefinas e quimiosseletividade com relação aos compostos α,β -insaturados. Estas Ni-NPs apresentaram alta atividade catalítica quando comparados ao catalisador comercial Raney-Ni. Foi realizada uma investigação cinética completa da reação de hidrogenação seletiva da ligação C=C da *trans*-chalcona, com o melhor catalisador. Neste estudo, foi revelado que a etapa determinante da reação é a hidrogenação do substrato adsorvido na superfície da Ni-NP, com energia de ativação comparável a outros sistemas catalisadores da literatura. Além disto, o catalisador pôde ser reciclado por dez ciclos, sem perda significativa da atividade.

Palavras-chave: 1. Nanopartículas de níquel. 2. Hidrogenação. 3. Investigação cinética.

ABSTRACT

A series of different catalytic nickel nanoparticles (Ni-NPs) was prepared following two methods: one through the reduction of the acetylacetonate nickel complex ($\text{Ni}(\text{acac})_2$) by amine in the presence of trioctylphosphine. And another from the decomposition of bis-(1,5-cyclooctadiene)nickel(0), ($\text{Ni}(\text{COD})_2$) complex under dihydrogen atmosphere in the presence of different stabilizers (polyvinylpyrrolidone PVP, a mixture of PVP and triphenylphosphine, octanoic acid, hexadecylamine, and stearic acid). The catalysts were characterized by Transmission Electron Microscopy (TEM), Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES), and others techniques. The catalytic activity of Ni-NP obtained by $\text{Ni}(\text{acac})_2$ reduction (Ni-TOP) was evaluated through kinetics studies on the reduction reaction of nitroaromatic compounds (NCs) by NaBH_4 in aqueous media. The reactions could be easily monitored by UV-vis spectroscopy. For the substrate *p*-nitrophenol, the obtained Langmuir-Hinshelwood constants, substrate and reductant adsorption were equivalent to those obtained in the literature for noble metals, such as Ag-NP and Pd-NP. The Ni-NPs obtained by $\text{Ni}(\text{COD})_2$ decomposition were evaluated in two types of reaction under H_2 atmosphere: reduction of nitrobenzene, and hydrogenation reaction of olefins and α,β -unsaturated compounds. It was observed, in the nitrobenzene reduction reaction, that the temperature favors the formation of intermediates, reducing the selectivity to the aniline product. The increase in pressure, however, increases the conversion to aniline. Regarding the evaluation of Ni-NPs in the hydrogenation of olefins and α,β -unsaturated carbonyl compounds, these nanocatalysts exhibited high catalytic activity using olefin as substrates and chemoselectivity using α,β -unsaturated carbonyl compounds. These Ni-NPs also exhibited high catalytic activity when compared with commercial Raney-Ni. A full kinetic investigation on the *trans*-chalcone chemoselective reduction of the C=C bond, with the best catalyst, revealed that the rate-determining step is the hydrogenation of the adsorbed substrate on the NPs surface. Moreover, the best catalyst could be reused up to 10 times without significant loss of activity.

Keywords: Nickel nanoparticles. Hydrogenation. Kinetic investigation

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Mecanismo para hidrogenação de um alceno na superfície de um catalisador metálico. Adaptação da referência 38.....	34
Figura 2 – Quimiossorção do eteno em superfície metálica de níquel. ³⁸	36
Figura 3 – Mecanismos de Langmuir-Hinshelwood (a) e Eley-Rideal (b) para catálise heterogênea. ⁴³	37
Figura 4 – Isoterma de adsorção de Langmuir, fração de cobertura vs concentração de A. ³⁸	38
Figura 5 – Etapas da reação propostas por Haber para a redução de nitrocompostos. Adaptado da referência 47.....	41
Figura 6 – Curvas de magnetização a) material ferromagnético. Onde: M_r = magnetização remanente, H_c = coercividade M_s =magnetização de saturação. b) Curva de magnetização experimental de nanopartículas superparamagnéticas de níquel em duas temperaturas, adaptado da referência 58.	47
Figura 7 – Gráfico da razão das áreas vs razão das massas de reagente e produtos de uma reação. O coeficiente angular é o fator resposta.	53
Figura 8 – Estrutura dos estabilizantes empregados na síntese de Ni-NPs.	55
Figura 9 – a) Gráfico de decréscimo de p_{H_2} vs tempo. b) variação da $[P]$ vs tempo e c) TON vs tempo, o ajuste linear mostrado fornece o valor de TOF no início da reação.....	60
Figura 10 – Variação espectral da reação de redução do NPh. b) Curva cinética da reação, o ajuste linear é mostrado pela linha vermelha.	63
Figura 11 – Imagens de TEM da Ni-PVP e histograma de distribuição de tamanho. Partículas apresentam diâmetro médio de $5,1 \pm 1,6$ nm.	65
Figura 12 – Imagem de alta resolução e cálculo das distâncias interplanares por HRTEM da amostra Ni-PVP.	66
Figura 13 – Análise de EDX da amostra Ni-PVP.	66
Figura 14 – Imagens de TEM da Ni-PVP+TPP e histograma de distribuição de tamanho. Partículas apresentam diâmetro médio de $5,2 \pm 1,6$ nm.	67
Figura 15 – Imagem de alta resolução e cálculo das distâncias interplanares por HRTEM da amostra Ni-PVP+TPP.	67
Figura 16 – Análise de EDX da amostra Ni-PVP.	68
Figura 17 – Ciclos de magnetização das nanopartículas Ni-PVP (azul) e Ni-PVP+TPP (verde).	69
Figura 18 – Imagens de TEM do sistema Ni-HDA estabilizado por 5 equivalentes de HDA. O diâmetro médio das partículas é igual a $6,1 \pm 2,6$ nm.	69
Figura 19 – Imagem de HRTEM do sistema Ni-HDA (esquerda) e distâncias interplanares (direita) obtidas por transformada de Fourier.	70
Figura 20 – Espectro de EDX da amostra Ni-HDA.	70
Figura 21 – Ciclos de magnetização para a nanopartícula Ni-HDA.	71
Figura 22 – Imagens de TEM do sistema estabilizado por 0,5 equivalente de ácido octanóico.....	72

Figura 23 – Imagens de TEM do sistema estabilizado por 1 equivalente de ácido octanóico (Ni-OA).....	72
Figura 24 – Imagens de TEM do sistema estabilizado por 5 equivalentes de ácido octanóico e histograma de distribuição de tamanho, as partículas apresentam diâmetro médio de $5,4 \pm 1,6$ nm.....	73
Figura 25 – Imagem de HRTEM do sistema Ni-OA (esquerda) e distâncias interplanares (direita) obtidas por transformada de Fourier.....	74
Figura 26 – Espectro de EDX da amostra Ni-OA.....	74
Figura 27 – Imagens de TEM do sistema Ni-OA após a deposição em SiO ₂	75
Figura 28 – Imagem de HRTEM do sistema Ni-OA@SiO ₂	75
Figura 29 – Espectro de EDX do sistema Ni-OA@SiO ₂	76
Figura 30 – Ciclo de magnetização da amostra Ni-OA@SiO ₂	76
Figura 31 – Difractograma de XRD para o sistema Ni-OA@SiO ₂	77
Figura 32 – Espectro de XANES normalizado (a) e Transformada de Fourier do espectro de EXAFS (b) para a amostra Ni-OA@SiO ₂ , e padrões de NiO e folha de Ni.....	78
Figura 33 – Imagens de TEM do sistema estabilizado por 0,5 equivalente de ácido esteárico Ni-SA.....	78
Figura 34 – Imagens de TEM do sistema estabilizado por 1 equivalente de ácido esteárico.....	79
Figura 35 – Imagens de TEM do sistema estabilizado por 5 equivalentes de ácido esteárico.....	79
Figura 36 – Imagens de TEM do sistema estabilizado por 0,5 equivalentes de ácido esteárico e histograma de distribuição de tamanho, partículas apresentam diâmetro médio de $6,4 \pm 2,6$ nm.....	80
Figura 37 – Imagem de HRTEM da amostra Ni-SA.....	81
Figura 38 – Espectro de EDX da amostra Ni-SA.....	81
Figura 39 – Ciclo de magnetização da amostra Ni-SA.....	82
Figura 40 – Imagens de TEM para nanopartículas sintetizadas com 1 equivalente de TPP (esquerda) e 2 equivalentes de TPP (direita).....	83
Figura 41 – Imagem de HRTEM do sistema Ni-TPP (1 equivalente).....	84
Figura 42 - Espectro de EDX da amostra Ni-TPP.....	85
Figura 43 – Ciclo de magnetização da amostra Ni-TPP.....	85
Figura 44 – Imagem de TEM (esquerda) e histograma de tamanho (direita) para o sistema Ni-TOP.....	87
Figura 45 – Estruturas dos NC utilizados e os respectivos comprimentos de onda $\lambda_{\text{máx}}$ (nm).....	89
Figura 46 – Curva de TOF vs [NaBH ₄] para a reação de redução dos NC em meio aquoso à 25 °C. Condições da reação: [NC]=0,08 mmol L ⁻¹ , [Ni-TOP]=0,024 mmol L ⁻¹	89
Figura 47 – TOF em função da variação de Ni-TOP na reação de redução dos NC em meio aquoso à 25°C. Condições da reação: [NC]=0,08 mmol L ⁻¹ , [NaBH ₄]=60 mmol L ⁻¹	90

Figura 48 – Velocidade inicial (v_0) como função da variação de $[\text{NaBH}_4]$ na reação de redução do NPh. Condições: $[\text{Ni-TOP}] = 0,024 \text{ mmol L}^{-1}$; $[\text{NPh}] = 0,08 \text{ mmol L}^{-1}$ em meio aquoso à 25 °C. Ajuste não linear utilizando a Equação 18.91	
Figura 49 - Velocidade inicial (v_0) como função da variação de $[\text{NPh}]$ na reação de redução do NPh. Condições: $[\text{Ni-TOP}] = 0,024 \text{ mmol L}^{-1}$; $[\text{NaBH}_4] = 60 \text{ mmol L}^{-1}$, em meio aquoso à 25 °C. Ajuste não linear utilizando a Equação 19.....	91
Figura 50 – TOF em função da constante do substituinte σ_p relativa a cada grupo substituinte do anel aromático.	93
Figura 51 – TOF em função do sistema catalítico para a trans-chalcona (barras azuis) e estireno (barras verdes). TOF (mol de produto convertido/mol Ni superfície x tempo). Reação realizada com 1,25 mmol de substrato, 1 mol% Ni-NPs, sob 3 bar de H_2 , 60°C em THF.....	96
Figura 52 – TON em função do tempo, para a reação de hidrogenação da trans-chalcona (esquerda) e estireno (direita) na superfície de Ni-AO@SiO ₂	96
Figura 53 – Log da velocidade inicial como função de log da concentração Ni(0) para a reação de hidrogenação da chalcona, usando Ni-OA@SiO ₂ como catalisador. Condições: $[\text{trans-chalcona}] = 0,416 \text{ mol L}^{-1}$, 3 mL de THF, 3 bar H_2 , 60°C.....	101
Figura 54 – Velocidade inicial como função da pressão de hidrogênio usando Ni-OA@SiO ₂ como catalisador. Condições: $[\text{trans-chalcona}] = 0,416 \text{ mol L}^{-1}$; 3 mL de THF, 60°C.....	102
Figura 55 – Velocidade inicial em função da concentração do produto (1,3-difenilpropan-1-ona) adicionado. Condições: $[\text{substrato}] = 0,15 \text{ mol L}^{-1}$, 0,5 mol% de Ni, 3 mL de THF, 4 bar de H_2 , 70 °C.....	104
Figura 56 - Velocidade inicial em função da concentração de chalcona para a hidrogenação em diferentes temperaturas (a) 40 °C, (b) 50 °C, (c) 60 °C, (d) 70 °C e (e) 80 °C. Condições: 4 bar de H_2 , 3 mL de THF, 60°C. As linhas vermelhas representam o ajuste não linear usando a Equação 22. A área superficial (S) das Ni-NPs é igual a $13,9 \text{ m}^2 \text{ L}^{-1}$	105
Figura 57 - (a) Plote de Arrhenius e (b) plote de Van't Hoff da reação de hidrogenação seletiva da trans-chalcona pelo catalisador Ni-OA@SiO ₂	106
Figura 58 – Conversão da trans-chalcona catalisada por Ni-OA@SiO ₂ em função do número de reuso. Condições da Reação: $[\text{chalcona}] = 0,416 \text{ mol L}^{-1}$, 62,5 μmol (5 mol%) de Ni, 3 mL de THF, 4 bar H_2 , 60 °C.....	107
Figura 59 – Imagem de TEM do sistema Ni-OA@SiO ₂ após a reação b) Histograma de distribuição de tamanho, $d = 6,1 \pm 2,6 \text{ nm}$	108

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1 – Representação esquemática do método organometálico para a síntese de nanopartículas metálicas. Adaptada da referência 33.	33
Esquema 2 – Mecanismo de reação monomoleculares que ocorrem na superfície de um catalisador.	37
Esquema 3 – Reação de redução do nitrobenzeno em atmosfera de H ₂	58
Esquema 4 – Esquema da reação de redução de nitrocompostos em meio aquoso, catalisada por Ni-TOP.	61
Esquema 5 - Esquema reacional da redução do NPh por NaBH ₄ catalisada por Ni-NPs.	90
Esquema 6 – Hidrogenação da trans-chalcona e estireno catalisada por Ni-NPs.	95
Esquema 7 – Mecanismo simplificado para hidrogenação da trans-chalcona catalisado por Ni-NPs.	100

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Valores de mR/mP e áreas do pico para as dadas proporções reagente e produto.....	53
Tabela 2 – Tipo de estabilizantes e quantidades em proporções relativas a 200 mg (0,72 mmol) de Ni(COD) ₂	55
Tabela 3 – Valores de diâmetro médios, quantificação de níquel por ICP-AES, quantidade de hidretos e momento magnético para os catalisadores de Ni(0) otimizados.....	86
Tabela 4 – Constantes de velocidade k_L e de adsorção do NaBH ₄ (K_{NaBH_4}) e NPh (KNPh) na superfície de Ni-TOP e de outros catalisadores da literatura.....	92
Tabela 5 – Avaliação catalítica na reação de conversão de nitrobenzeno em anilina para os catalisadores selecionados. Condições: 1 mol% Ni; 3 bar de H ₂ , 60 °C, 20h.....	94
Tabela 6 - Valores de conversão do nitrobenzeno em anilina usando Ni-PVP.....	94
Tabela 7 – Hidrogenação de diferentes olefinas pelo catalisador Ni-OA@SiO ₂	98
Tabela 8 – Hidrogenação seletiva de diferentes olefinas pelo catalisador Ni-OA@SiO ₂	99
Tabela 9 – Parâmetros cinéticos K_1 e k_r na hidrogenação seletiva da chalcona catalisado por Ni-OA@SiO ₂ em diferentes temperaturas.....	105

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- CG/DIC – Cromatografia gasosa com detector de ionização de chama.
- CG/EM – Cromatografia gasosa com detector espectrômetro de massas
- DRX – Difração de raios X
- EDX – Espectroscopia de energia dispersiva de raios x, *do inglês energy dispersive x-ray spectroscopy*.
- ER – Eley-Rideal
- EXAFS – Absorção de raios x de estrutura fina, *do inglês extended x-ray absorption fine structure*
- FCC – Estrutura cúbica de face centrada, *do inglês face centred cubic*
- HDA – hexadecilamina
- HRTEM - Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução, *do inglês high-resolution transmission electron microscopy*.
- ICP-AES – Espectroscopia de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado, *do inglês induced coupled plasma absorption emission spectroscopy*.
- K_{NaBH_4} – Constante de adsorção de borohidreto de sódio
- K_{NPh} – Constante de adsorção de *p*-nitrofenol
- LH – Langmuir-Hinshelwood
- M_S – Magnetização de Saturação
- M-NPs – Nanopartículas metálicas
- NAC – *p*-nitroacetanilida
- NAn – *p*-nitroanisol
- NBr – *p*-bromonitrobenzeno
- NBz – Nitrobenzeno
- Ni(COD)₂ – Bis-(1,5-ciclooctadieno)níquel(0),
- Ni(acac)₂ – Acetilacetato de níquel
- Ni-NP – Nanopartícula de níquel
- NPh – *p*-nitrofenol
- OA – Ácido octanóico
- PVP – Polivinilpirrolidona
- SA – Ácido Esteárico
- SQUID – Dispositivo superconductor de interferência quântica, *do inglês superconducting quantum interference device*
- TEM – Microscopia eletrônica de transmissão, *do inglês transmission electronic microscopy*.
- TH – Transferência de Hidrogênio
- TOF – Frequência de rotação, *do inglês turn over frequency*
- TON – Número de rotação, *do inglês turn over number*
- TOP – Trioctilfosfina

TPP – Trifenilfosfina

XAS – Absorção de raios X *do inglês X-Ray Absorption*

XANES – Absorção de raios X próxima a borda, *do inglês X-Ray Absorption Near Edge Structure*

ZFC/FC – Esfriamento a campo zero e campo aplicado *do inglês zero field cooled/field cooled*

σ_p – constante de grupo substituinte em posição *para*

λ_{\max} – comprimento de onda máximo no valor de A_{\max}

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	-27
2. OBJETIVOS	-29
2.1 Objetivo Geral.....	27
2.2 Objetivos Específicos.....	29
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	31
3.1 Nanopartículas e catálise.....	31
3.1.1 Síntese de nanopartículas metálicas.....	32
3.2 Catálise heterogênea e reações de hidrogenação.....	33
3.3 O níquel como catalisador em reações de hidrogenação.....	40
3.3.1 Níquel em reações de redução de nitrocompostos.....	41
3.3.2 Níquel em reações de hidrogenação de olefinas e compostos α,β-insaturados.....	43
3.4 Separação e caracterização magnética.....	46
4. PARTE EXPERIMENTAL	-49
4.1 Materiais e reagentes.....	49
4.2 Métodos	47
4.3 Síntese de nanopartículas de níquel com diferentes estabilizantes.....	54
4.3.1 Síntese de nanopartículas de Ni(0) utilizando a metodologia organometálica.....	54
4.3.2 Síntese de nanopartículas de níquel por redução do complexo Ni(acac)₂ com amina.....	57
4.4 Reações de redução de nitrobenzeno sob atmosfera de H ₂	57
4.5 Reações de hidrogenação de olefinas e compostos α,β -insaturados sob atmosfera de H ₂	58
4.5.1 Tratamento de dados.....	59
4.5.2 Reciclagem.....	61

4.6 Reações de redução de nitrocompostos em meio aquoso, usando NaBH ₄ como agente redutor.....	61
4.6.1 Tratamento de dados.....	62
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO -----	-65
5.1 Síntese e caracterização de nanopartículas de níquel.....	65
5.1.1 Nanopartículas de níquel estabilizadas por PVP (Ni-PVP) e mistura entre e PVP+TPP (Ni-PVP+TPP).....	65
5.1.2 Nanopartículas de níquel estabilizadas por HDA (Hexadecilamina) - Ni-HDA.....	69
5.1.3 Nanopartículas de níquel estabilizadas por OA (ácido octanóico) - Ni-OA.....	71
5.1.4 Nanopartículas de níquel estabilizadas por SA (ácido esteárico) - Ni-SA.....	78
5.1.5 Nanopartículas de níquel estabilizadas por TPP (trifenilfosfina) - Ni-TPP.....	82
5.1.6 Nanopartículas de níquel estabilizadas por TOP Ni-TOP.....	86
5.2 Aplicação catalítica de nanocatalisadores de Ni em reações de redução de nitrocompostos e hidrogenação de compostos α,β -insaturados.....	88
5.2.1 Reações de redução de nitrocompostos em meio aquoso utilizando NaBH₄ como agente redutor utilizando Ni-TOP como catalisador.....	88
5.2.2 Reações de redução de nitrocompostos em atmosfera de H₂ utilizando os sistemas catalíticos de Ni(0)	93
5.2.3 Hidrogenação de olefinas e composto α-β insaturado utilizando os sistemas catalíticos de Ni(0)	95
5.2.3.1 Estudos de quimiosseletividade na hidrogenação de diversos compostos olefínicos e α,β -insaturados.....	98
5.2.4 Estudo cinético de hidrogenação da <i>trans-chalcona</i>.....	100
5.2.5 Reciclagem.....	107
6. CONCLUSÃO -----	109

REFERÊNCIAS -----	111
ANEXOS -----	121
APÊNDICES -----	123

1. INTRODUÇÃO

A grande demanda atual por produtos de química fina como fármacos, agroquímicos, polímeros, entre outros, faz o desenvolvimento de catalisadores mais eficientes e baratos de extrema importância nos processos industriais. Metais de transição são extensivamente utilizados como catalisadores em diversos tipos de síntese de compostos orgânicos.^{1,2} Atualmente os sais metálicos ou complexos organometálicos vem sendo substituídos por metais na forma nanoparticulada em uma série de processos industriais como, hidrogenação catalítica, células combustíveis, eletroquímica, processamento de hidrocarbonetos (craqueamento), síntese de compostos, através de reações de racemização, acoplamento C-C e oxirredução.³⁻⁵

A catálise por nanopartículas se encontra na interface entre a catálise homogênea e a heterogênea, apresentando as vantagens de ambos: alta atividade catalítica com baixas quantidades de catalisador, quando se refere a catálise homogênea, e reciclabilidade promovida pela utilização de catalisadores heterogêneos.⁶ O uso de nanocatalisadores vem crescendo a cada dia devido aos benefícios que estes sistemas possuem, como por exemplo a alta ativação superficial, que os tornam tão ativos quanto os sistemas homogêneos. Apresentam a possibilidade de reciclagem, bem como facilidade na recuperação dos produtos, o que atende os requisitos da química verde de minimização de resíduos. Razões ambientais e sustentáveis são requisitos chave para o atual desenvolvimento de catalisadores⁷, nesta perspectiva o uso de sistemas catalíticos que atuem em condições brandas, são sempre desejáveis.⁸ E baseando-se nesta necessidade que nanopartículas metálicas vem sendo desenvolvidas com objetivo de aumentar a gama de catalisadores que forneçam reações mais rápidas e mais seletivas, que atuam de forma mais abrangente e em condições mais brandas de temperatura e pressão.⁸

O presente trabalho está direcionado para a síntese de nanopartículas de níquel e aplicação na catálise de reações de hidrogenação. Estas reações são tipicamente catalisadas por metais e tiveram sua origem com estudos de Paul Sabatier no início do século 19. A hidrogenação clássica com H_2 e o método de transferência de hidrogênio são os protocolos mais usados para esta reação.⁹ Metodologias que fazem o uso de $NaBH_4$ e hidrazina são também bastante reportados.^{10,11} Porém, do ponto de vista ambiental a utilização de metodologia com pressão de H_2 é mais vantajosa, pois torna o processo mais limpo, com 100% de economia atômica, ou seja não havendo coprodutos de reação e por outro lado não havendo também espécies que

possam “envenenar” a superfície do catalisador, tornando-o inativo ao reuso.

Dentre os trabalhos reportados sobre hidrogenação, grande parte utiliza metais nobres como catalisadores, rutênio, ródio, platina, irídio e paládio são os mais empregados.¹²⁻¹⁴ Para superar os altos custos relacionados ao uso destes metais, a utilização de metais de transição abundantes da primeira linha da tabela periódica como ferro, cobalto e níquel torna a catálise mais atraente do ponto de vista econômico e vem sendo explorada.^{11,15-17} Uma alternativa interessante é a aplicação de nanopartículas de níquel (Ni-NPs), no qual vem aumentando continuamente na hidrogenação de olefinas, compostos carbonílicos e nitrocompostos.^{11,17-24}

A hidrogenação das ligações olefínicas de compostos carbonílicos α,β -insaturados é desafiadora, uma vez que há competição pela hidrogenação da ligação C=O, mesmo sendo a ligação olefínica favorecida termodinamicamente. O interesse desta reação consiste nos produtos gerados, que são relevantes na indústria farmacêutica e química de aromas.^{12,25,26} Da mesma forma, a hidrogenação ou redução de nitrocompostos é importante do ponto de vista industrial e ambiental devido à presença destes compostos em poluentes como inseticidas, herbicidas e plastificantes. A hidrogenação destes compostos leva a formação de anilinas, que são importantes matérias prima na indústria farmacêutica.²⁷

Neste trabalho foram sintetizadas Ni-NPs com diferentes estabilizantes e a atividade catalítica foi avaliada na reação de hidrogenação de nitrocompostos usando NaBH₄ e na quimiosseletividade na hidrogenação de olefinas e compostos α,β -insaturados sob atmosfera de hidrogênio. As reações de hidrogenação de olefinas e compostos α,β -insaturados foram realizadas sob pressão de H₂ o que permitiu o acompanhamento da reação por decréscimo de pressão, obtendo assim parâmetros catalíticos da reação como TON (número de *turnover*) e TOF (frequência de *turnover*), estes parâmetros são importantes pois trazem a informação da eficiência do catalisador. Foi realizada também a avaliação cinética da reação de hidrogenação da *trans*-chalcona, obtendo assim parâmetros catalíticos e termodinâmicos da reação. O uso de Ni-NPs se torna atraente, por razões econômicas, pois o níquel é um metal abundante e barato; e pelo fato das Ni-NPs apresentarem característica superparamagnética, desta forma a reciclagem do catalisador é possível.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O presente trabalho tem como objetivo a síntese de nanocatalisadores baseados em níquel, a caracterização e a avaliação na catálise de reações de importância industrial. As reações selecionadas foram as reações de redução de nitrocompostos e a reação de hidrogenação de olefinas de compostos α, β -insaturados.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar nanopartículas de Ni usando amina como agente redutor e trioctilfosfina como ligante, a partir da reação com $\text{Ni}(\text{acac})_2$.
- Sintetizar nanopartículas de Ni com diferentes estabilizantes, a partir da reação com $\text{Ni}(\text{COD})_2$.
- Caracterizar os nanocatalisadores obtidos através de técnicas como microscopia eletrônica de transmissão de baixa e alta resolução, medidas magnéticas, espectroscopia de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado, difração de raios X, absorção de raios X de estrutura fina, entre outras técnicas complementares.
- Avaliar a atividade catalítica dos catalisadores obtidos na reação de redução de nitrocompostos utilizando o parâmetro TOF.
- Avaliar a atividade catalítica na reação de hidrogenação do estireno e da *trans*-chalcona utilizando o parâmetro TOF.
- Estudar a quimiosseletividade, utilizando o catalisador que mostrou melhor desempenho nas reações estudadas previamente, com compostos α, β -insaturados e olefinas.
- Estudar a cinética da reação de hidrogenação da *trans*-chalcona
- Estudar a estabilidade deste catalisador ao reuso, através da separação magnética, por meio de sucessivos ciclos catalíticos na reação de hidrogenação da *trans*-chalcona.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 NANOPARTÍCULAS E CATÁLISE

A catálise utilizando nanopartículas vem sendo amplamente utilizada em diversas reações que se estendem desde acoplamentos C-C à hidrogenações.²⁸ O amplo uso de nanopartículas em catálise se justifica pela alta reatividade devido a ativação superficial, eficiência, seletividade, além da reciclabilidade. Esta última, pode ser fornecida pela utilização de metais ferromagnéticos, como Ni, Fe ou Co, ou através da deposição dos catalisadores em suportes magnéticos, nanotubos de carbono, sílica, alumina ou sistemas mesoporosos.^{29,30}

Pelo fato da catálise por nanopartículas estar na interface entre a catálise homogênea e a catálise heterogênea, apresenta as vantagens de ambas. Sendo os nanocatalisadores solúveis na grande maioria dos solventes comuns, propriedade definida pelo ligantes utilizados, podem ser manipulados e caracterizados como compostos moleculares, por técnicas espectrofotométricas como RMN, infravermelho, ultravioleta e voltametria cíclica. Apresentam seletividade em reações orgânicas e a utilização de metais ferromagnéticos ou a fixação em suportes heterogêneos faz com que o sistema seja reciclável.^{6,28} No entanto, a limitação experimental destes sistemas é que o mecanismo molecular de reações orgânicas ocorrem muitas vezes na superfície do nanocatalisador, o que torna a elucidação mais complexa que a catálise monometálica. Fatores como o tamanho, forma, cristalinidade e natureza dos ligantes são os aspectos chave na etapa catalítica.⁶

Com relação aos ligantes, estes por sua vez promovem controle de tamanho, de forma, de propriedades eletrônicas e estéricas; agindo da mesma forma como para complexos metálicos.⁶ Trazem complexidade aos sistemas, transferindo carga à superfície da nanopartícula, definem a solubilidade das nanopartículas em determinados solventes, podem promover quimiosseletividade, acelerar reações ou até mesmo inibir reações por bloqueio da superfície.³¹ Todos esses parâmetros devem ser precisamente avaliados pois definem a reatividade do nanocatalisador. O desafio é sintetizar sistemas com ligantes que forneçam estruturas bem definidas e ao mesmo tempo permita o acesso à superfície do catalisador aos reagentes.³¹ As diferenças nas energias de adsorção de reagentes e ligantes determina a atividade catalítica de nanocatalisadores.³² Para casos onde os ligantes possuem maior energia de adsorção que reagentes, a superfície do catalisador é considerada “envenenada” e o material não apresenta atividade catalítica. A seletividade também pode ser alcançada

por diferença de afinidade pela superfície que existe entre ligantes e reagentes. Essas diferenças de afinidade podem ser objeto de trabalhos envolvendo cálculos teóricos, desta forma, as forças de adsorção podem ser quantificadas e correlacionadas aos resultados experimentais.^{31,32}

3.1.1 Síntese de nanopartículas metálicas

Para utilização em catálise, a síntese de nanocatalisadores deve ser realizada de forma a se fornecer materiais que possuem tamanho e forma homogêneos, através de protocolos reprodutíveis.^{33,34}

A síntese de nanopartículas é pesquisada extensivamente baseando-se na metodologia *bottom-up*, que consiste em sintetizar nanopartículas de metais e óxidos metálicos a partir da espécie monometálica, na presença de estabilizantes.

Entre os métodos de síntese de nanocatalisadores, a utilização de sais ou complexo como precursores metálicos é bastante descrita. Nesta metodologia, agentes redutores são necessários para gerar as espécies de valência zero do metal, que tem o crescimento controlado pelos agentes estabilizantes. Aminas, álcoois, borohidreto de sódio, sódio metálico, hidrazina estão entre as espécies usadas como redutoras.^{12,35}

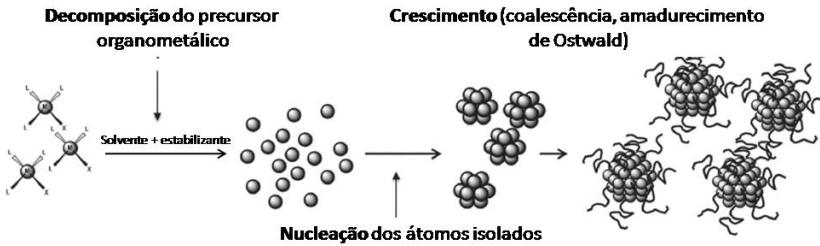
Nanopartículas de níquel com tamanho variado e monodispersas foram sintetizadas através desta metodologia, utilizando o complexo acetilacetonato de níquel (II) ($\text{Ni}(\text{acac})_2$) como precursor. Por ajuste das concentrações do ligante, trioctilfosfina e do redutor, oleilamina, nanopartículas com tamanho ajustável entre 2 e 30 nm puderam ser obtidas.³⁵ No entanto, quando se utiliza agente redutores para a síntese de NPs, muito possivelmente haverá a presença de resíduos da espécie redutora e outras espécies, além do ligante, coordenadas à superfície destes catalisadores. Neste sentido, uma investigação acerca da atividade destes catalisadores, para fornecer o entendimento do mecanismo da reação e da reatividade, é dificultada.³⁶

A utilização de precursores, na forma de complexos organometálicos, é uma metodologia que se mostra bastante eficiente. Possui a vantagem de fornecer catalisadores com a superfície livre de outras espécies além do estabilizante. Esta metodologia foi desenvolvida primeiramente por Bradley e seguida por Chaudret e coautores.^{6,33} Os complexos organometálicos utilizados na síntese de nanopartículas baseiam-se em complexos olefínicos que são geralmente compostos sensíveis e de fácil decomposição, assim a manipulação em atmosfera inerte é necessária. A utilização destes complexos olefínicos como fonte de átomos metálicos, permite um controle fino da formação de NPs e do

estado químico da superfície. A superfície da NPs estará coberta apenas pelos agentes estabilizantes e por hidretos, uma vez que o alceno, obtido da hidrogenação do ligante, é inerte a superfície da NPs.

O Esquema 1 representa a decomposição do precursor e formação das nanopartículas de níquel. $\text{Ni}(\text{COD})_2$, pode ser utilizado como precursor, pois é facilmente decomposto em atmosfera de hidrogênio em temperaturas brandas.^{6,33} Desta forma, o ligante do complexo $\text{Ni}(\text{COD})_2$ é hidrogenado a ciclooctano, não tendo nenhuma interação com o metal, sendo assim inerte à superfície da nanopartícula a ser formada. Átomos de níquel livres são gerados e dão início a etapa de nucleação, onde pequenos agregados de poucos átomos (núcleos) são formados; finalmente o crescimento destes núcleos é controlado pela presença do agente estabilizante.

Esquema 1 – Representação esquemática do método organometálico para a síntese de nanopartículas metálicas. Adaptada da referência 33.



Esta metodologia vem sendo bastante aplicada em síntese de nanopartículas, abre um leque muito grande para a escolha do estabilizante, estudos sobre a superfície e a forma de coordenação dos ligantes. É conveniente para estudos do efeito do estabilizante na morfologia das NPs, assim como estudos sobre a performance catalítica de reações em superfície.^{6,8,33}

3.2 CATÁLISE HETEROGÊNEA E REAÇÕES DE HIDROGENAÇÃO

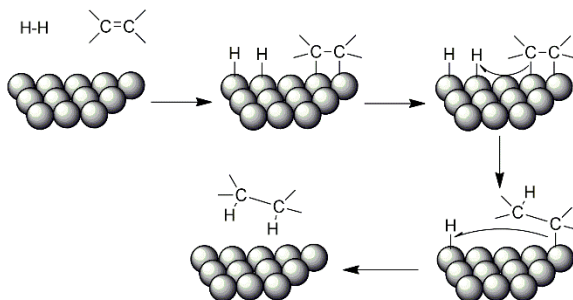
Reações de hidrogenação são bastante importantes na síntese orgânica e catálise usando metais, onde sua aplicação se estende de processos de química fina à síntese de fármacos.²⁷ A reação foi descoberta no início do século 19, onde o químico francês Paul Sabatier ganhou o Prêmio Nobel graças a seus estudos sobre hidrogenação e adsorção de

gases em superfícies metálicas. Foi através destes estudos que a fabricação da margarina foi possível.³⁷

As reações de hidrogenação são reações catalisadas heterogeneamente por metais, onde o mecanismo que envolve adsorção de espécies em superfícies metálicas foi inicialmente proposto por Balandin, Horiuti e Polanyi, através de estudos realizados com o eteno.³⁸ Basicamente é um mecanismo de várias etapas que envolve quimiossorção dos reagentes na superfície do catalisador. A quimiossorção é um tipo de adsorção onde as moléculas adsorvidas formam ligações covalentes com o metal.³⁸

No mecanismo de hidrogenação catalítica, mostrado na Figura 1, primeiramente as moléculas de H_2 e da olefina, são quimiossorvidas na superfície do metal. Em um segundo passo, o ‘alceno’ reage com um átomo de hidrogênio sendo semihidrogenado, formando um radical (etila) que posteriormente é hidrogenado a etano, seguido de dessorção da superfície.

Figura 1 – Mecanismo para hidrogenação de um alceno na superfície de um catalisador metálico. Adaptação da referência 38.

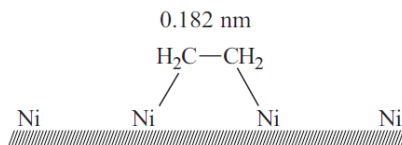


Em reações de hidrogenação catalítica, os metais de transição são usados como catalisadores de acordo com a seguinte ordem de reatividade: $Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt > Fe, Co, Ni > Ta, W, Cr \sim Cu$.³⁸ A reatividade dos metais em catálise heterogênea consiste em diversos fatores, tais como: energia e tipo da quimiossorção, fatores eletrônicos e fatores estéricos. Com relação aos fatores eletrônicos, metais de transição são mais reativos, pois possuem a subcamada *d* parcialmente preenchida, podendo formar ligações covalentes com gases. Metais de 6 a 8 elétrons *d* são geralmente os mais reativos. Neste cenário, os reagentes devem ser

rapidamente adsorvidos na superfície metálica e a ligação deve ser forte suficiente para que haja o máximo de moléculas adsorvidas, ocupando toda superfície disponível para adsorção. No entanto, essas ligações devem ser subsequentemente quebradas para que a reação ocorra.³⁸

Com relação aos fatores estéricos, a molécula reagente deve se adsorver na superfície do catalisador de tal forma que haja um encaixe perfeito em seus átomos, e assim a reação pode ocorrer. Existem reações que são sensíveis à estrutura da superfície do catalisador e existem reações que são insensíveis à estrutura. Reações como, hidrogenação do eteno e benzeno em superfície de Ni e hidrogenólise do cicloexano na superfície da Pt são exemplos de reações que mudam com a mudança da superfície, ou seja, são sensíveis a superfície do catalisador. Reações como oxidação do CO e abertura do ciclopropano na superfície de Pt são insensíveis a estrutura. Neste sentido, reações que são sensíveis à estrutura devem apresentar diferentes comportamentos em diferentes faces cristalinas. A distância entre os planos atômicos é muito importante, isto porque para grandes distâncias a molécula deve se dissociar completamente para se adsorver, e em distâncias menores, os efeitos de repulsão eletrônica dificultam a quimiossorção. Um exemplo é a reação de dehidrogenação do ciclohexano, onde apenas elementos que contém distâncias interatômicas entre 0,248 e 0,277 nm no retículo cristalino, podem catalisar esta reação. Um outro exemplo é a hidrogenação do eteno na superfície do níquel, ilustrada na Figura 2. Investigações espectroscópicas mostraram que a ligação π se quebra e há formação de duas ligações σ . As distâncias interplanares do níquel (0,250 nm para face (111)) favorecem a quimiossorção do etano e em adição há formação de ligação com um ângulo de 105° valor próximo ao ângulo tetraédrico, sendo a ligação forte e estável. Em contrapartida, a atividade catalítica é baixa, devido à estabilidade e força de adsorção. Ao considerar a face (100) ou (110) onde a distância interplanar é de 0,350 nm, a adsorção é fraca, porém é suficiente para quimiossorver a molécula, assim a atividade catalítica destas faces é alta.³⁸

Figura 2 – Quimiossorção do eteno em superfície metálica de níquel.³⁸



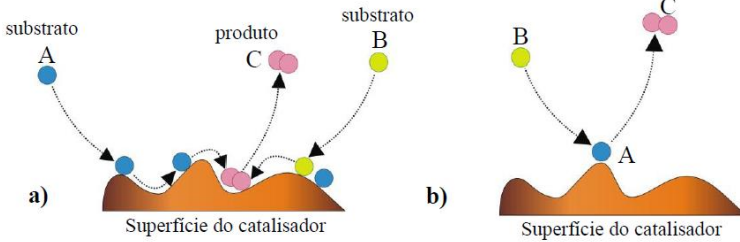
Para a síntese da amônia, por exemplo, que é considerada uma das reações mais sensíveis à estrutura, a reação é 440 vezes mais ativa em faces do tipo (111) do que em faces do tipo (110). De uma forma geral, o mecanismo da reação e as faces preferenciais irão sempre depender da reação e do metal que está em estudo.

Quando se consideram reações de hidrogenação que ocorrem em superfícies de nanopartículas, o mecanismo pode ser ainda mais complexo. Pois além dos conceitos já citados sobre força de ligação, efeitos estéricos, eletrônicos, etc., a competição dos sítios ativos de adsorção entre as espécies reagentes e ligantes torna a elucidação do mecanismo e leis de velocidade difícil de ser atingida. No entanto, os modelos já descritos na literatura, sobre a catálise heterogênea, são válidos para explicar a reatividade e o modo de ação destes catalisadores de uma forma simplificada. Em reações químicas, os modelos de Eley-Rideal (ER) e Langmuir-Hinshelwood (LH) são os modelos clássicos que descrevem o mecanismo de reações da catálise heterogênea, que também podem ser expandidos para os estudos com nanopartículas metálicas.³⁹⁻⁴¹

O modelo de LH considera que ambos reagentes (A e B) devem estar adsorvidos na superfície do catalisador antes da reação ocorrer, como mostrado na Figura 3a. A reação ocorre no sítio ativo e o produto C é então desorvido da superfície do catalisador e retorna ao meio reacional. O modelo de ER considera que o reagente A é adsorvido na superfície do catalisador e em seguida B reage com A para fornecer o produto, esquematizado na Figura 3b. A cinética para o modelo de ER envolve duas moléculas, onde uma é adsorvida enquanto a outra apresenta pouca ou nenhuma afinidade pela superfície metálica, neste mecanismo o grau de cobertura da superfície de apenas uma espécie é decisivo na velocidade da reação.⁴²

Teoricamente o mecanismo de LH é usado preferencialmente para explicar as reações em catálise heterogênea. É usado para explicar muitas reações, inclusive reações em escala industrial, como produção do metanol catalisada por ZnO por exemplo.⁴²

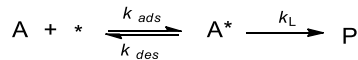
Figura 3 – Mecanismos de Langmuir-Hinshelwood (a) e Eley-Rideal (b) para catálise heterogênea. ⁴³



Utilizando o modelo LH, uma lei de velocidade para este tipo de processo pode ser formulada como segue:

Primeiramente admite-se que a fração de sítios ocupados seja dada por θ e os sítios ativos para adsorção seja denominado por $*$, com concentração superficial igual a $[*]$. Desta forma, tendo como exemplo a adsorção de uma única espécie, A, mecanismo monomolecular, uma expressão para a adsorção de 'A' na superfície do catalisador, seguida da formação do produto, pode ser escrita como:

Esquema 2 – Mecanismo de reação monomoleculares que ocorrem na superfície de um catalisador.



Onde A^* corresponde à espécie quimiossorvida, k_{ads} e k_{des} correspondem às constantes de velocidade para adsorção e dessorção respectivamente. Assim a velocidade de adsorção é dada por:

$$v_{ads} = k_{ads}[A][*] - k_{des}[A^*] \quad (1)$$

No equilíbrio a velocidade adsorção é igual a velocidade de dessorção assim a Equação 1 pode ser reescrita da seguinte forma:

$$K_{ads} = \frac{k_{ads}}{k_{des}} = \frac{[A^*]}{[A][*]} \quad (2)$$

A quantidade total de sítios $[*]_0$, é definida como a soma entre os sítios disponíveis, e a quantidade de sítios já cobertos por 'A' ($[A^*]$). A fração coberta, θ , é definida como a razão dos sítios cobertos por A pela quantidade total de sítios $[*]_0$.

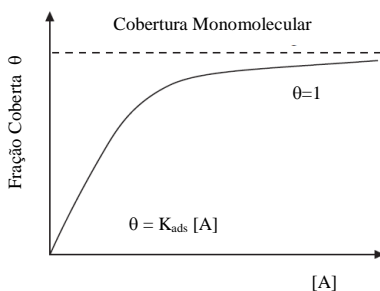
$$[*]_0 = [*] + [A^*] \qquad \theta = \frac{[A^*]}{[*]_0}$$

Combinando as equações mostradas acima, com a constante de equilíbrio (Equação 2), a fração da superfície recoberta, θ , pode ser escrita pela Equação 3.

$$\theta = \frac{K_{ads}[A]}{1 + K_{ads}[A]} \qquad (3)$$

A Equação 3 é chamada isoterma de adsorção de Langmuir. Como mostrado na Figura 4, em valores baixos de $[A]$, a fração da superfície coberta é proporcional à $[A]$ com constante de proporcionalidade K_{ads} . A altas concentrações de A, a fração da superfície coberta é igual a unidade e independe da $[A]$, situação de saturação dos sítios ativos.

Figura 4 – Isotherma de adsorção de Langmuir, fração de cobertura vs concentração de A.³⁸



As isotermas de Langmuir fornecem a base para a formação das equações de velocidade, desta forma, pode-se escrever a lei de velocidade para a reação de formação do produto P (Esquema 2). Uma vez que a reação na superfície é considerada irreversível, a equação de velocidade é escrita em função da quantidade de reagente adsorvido, $[A^*]$, que é igual

a fração recoberta (θ) multiplicada pelos sítios ativos totais ($[*]_0$), como mostra a Equação 4.

$$v = k_L[A *] = k_L[*]_0\theta \quad (4)$$

Desta forma, pode-se escrever uma lei de velocidade para uma reação onde, a etapa determinante é proporcional ao recobrimento relativo da superfície por uma espécie (mecanismo monomolecular). Para o caso de catálise por M-NPs deve-se considerar a área superficial disponível para catalise, ou seja, área de todas as NPs, normalizada pelo volume da reação, dada por S . Assim, a lei de velocidade, expressa pela Equação 4, pode ser reescrita substituindo θ e adotando $[*]_0=S$, como mostra a Equação 5.

$$v = k_L S \frac{K_{ads}[A]}{1 + K_{ads}[A]} \quad (5)$$

Quando mais de um tipo de molécula pode se adsorver na superfície do catalisador, a competição por sítios desocupados deve ser considerada. Para a adsorção da molécula A na presença da molécula adsorvida B, a concentração superficial é descrita pela Equação 6.

$$[*]_0 = [*] + [A *] + [B *] \quad (6)$$

E a fração do catalisador coberta é escrita tanto em relação a [A] (Equação 7) quanto em relação a [B], (Equação 8).

$$\theta_A = \frac{K_{adsA}[A]}{1 + K_{adsA}[A] + K_{adsB}[B]} \quad (7)$$

$$\theta_B = \frac{K_{adsB}[B]}{1 + K_{adsA}[A] + K_{adsB}[B]} \quad (8)$$

Onde as constantes de equilíbrio são agora associadas com a adsorção/dessorção tanto de [A] como de [B].

As reações de redução de nitrocompostos e hidrogenação de olefinas podem ser tratadas pelo modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood (LH), assumindo que todos os reagentes são adsorvidos na superfície do catalisador como mostra as equações 7-8. Contudo, tal mecanismo normalmente leva a uma equação de velocidade complexa e

de difícil obtenção dos parâmetros cinéticos, já que a mesma depende da concentração de ambos substratos. Recentemente, foi desenvolvido pelo LacBio uma simplificação do modelo cinético de LH, onde se utiliza concentração de um dos reagentes, alta suficiente para que não afete a velocidade da reação (condição de ordem zero para este reagente em questão). Sendo assim, a superfície das NPs se encontra inicialmente saturada por um dos reagentes e nestas condições, o tratamento de LH segue o modelo de uma reação monomolecular, como mostrado nas Equações 4 e 5.³⁹⁻⁴¹

3.3 O NÍQUEL COMO CATALISADOR EM REAÇÕES DE HIDROGENAÇÃO

Devido à importância das reações de hidrogenação, grande quantidade de estudos vem sendo realizados usando diferentes tipos de protocolos.^{11,25,44} A hidrogenação direta com pressão de H₂ e a transferência de hidrogênio (TH), são os métodos mais usados.⁹ Os metais de transição Ru, Rh, Ir, Pt e Pd são os mais ativos em reações de hidrogenação e TH, sendo assim os mais utilizados. No entanto, a alta reatividade pode em certos casos tornar o sistema pouco seletivo, pois pode ocorrer a hidrogenação de todas as instaurações da molécula.⁴⁵ O alto custo associado ao uso destes metais também é outra desvantagem. Desta forma, observa-se um crescente interesse na utilização de metais mais baratos como Fe, Co, Ni como catalisador nestas reações.^{11,15-17}

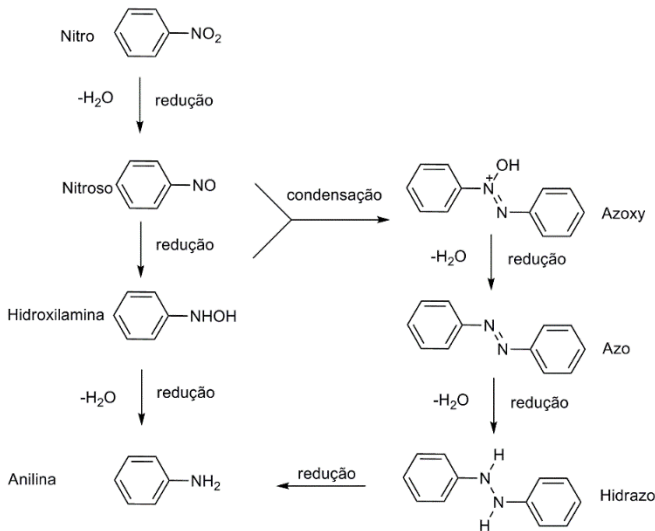
O Raney-Níquel é o catalisador mais utilizado industrialmente em reações de hidrogenação,^{15,16} este catalisador é obtido do tratamento da liga alumínio-níquel em uma solução de NaOH a 80°C. O hidróxido de sódio consome parte do alumínio e o material poroso resultante, rico em H₂ adsorvido, é bastante ativo. Porém este catalisador é sensível ao ar, e a quantidade de catalisador a ser usada é difícil de ser mensurada, além da impossibilidade de reuso por vários ciclos.

Assim, a necessidade de se aprimorar a catálise por níquel é evidenciada pelo grande número de estudos recentes, que vem sendo dedicados a utilização deste metal como catalisador, tanto na forma de complexos organometálicos, quanto de nanopartículas.^{1,11,20,22,29,44,46} O presente trabalho irá focar na utilização de nanopartículas de níquel como catalisadores em reações de redução de nitrocompostos e hidrogenação de olefinas.

3.3.1 Níquel em reações de redução de nitrocompostos

Reações de redução de nitrocompostos são importantes industrialmente devido ao alto interesse associado às anilinas formadas. Aminas aromáticas são importantes matéria prima (*feedstock*) na produção de polímeros, agroquímicos, corantes e fármacos.⁴⁷ O mecanismo da reação de redução de nitrocompostos e seus análogos foi inicialmente proposto por Haber, e até hoje é aceito para descrever esta reação.⁴⁸ A Figura 5 mostra como exemplo, as etapas da reação de redução do nitrobenzeno. Primeiramente ocorre a redução rápida do grupo nitro ao intermediário nitroso, que se adsorve fortemente na superfície metálica e é rapidamente reduzido a hidroxilamina. A redução da hidroxilamina a anilina é a etapa determinante da reação. A condensação da hidroxilamina e do nitroso para formar os grupos azo e azoxi só ocorre em duas condições: quando uma base forte está presente ou quando a reação é muito lenta, especialmente em baixas temperaturas, condição que favorece a formação de hidroxilamina.^{47,48}

Figura 5 – Etapas da reação propostas por Haber para a redução de nitrocompostos. Adaptado da referência 47.



A hidroxilamina geralmente é encontrada em solução ao final da reação. No entanto, a presença desta espécie depende de muitos fatores reacionais, tais como, temperatura e pressão de H_2 , sendo que o acúmulo desta espécie geralmente é detectado em sistemas aromáticos deficiente em elétrons.⁴⁵

Métodos convencionais para obtenção de anilinas baseiam-se na utilização de quantidades equimolares de metais como Fe (processo Bechamp), Mg, Sn e Zn, ou processos usando redução de sulfitos H_2S ou NaSH. Estes processos são ambientalmente insustentáveis devido à alta geração de resíduos, tornando esses métodos indesejáveis.^{47,48}

Muitos catalisadores homogêneos, baseados em complexos metálicos de Mo, Au e Fe, e também heterogêneos, baseados em diferentes metais como Raney-Ni, Pd e Pt, suportados em carbono ou alumina, são usados nesta reação. Estes catalisadores apresentam boa atividade catalítica, no entanto, nem sempre são seletivos. Por outro lado, existem no mercado catalisadores que são específicos para determinado tipo de redução, como exemplo, para se obter seletividade na hidrogenação de halonitroarenos, pode ser usados os catalisadores 1% Pt/C ou Fe- e Cu- enriquecidos com 5% Ir/C. Estes sistemas fornecem a supressão de formação de coprodutos (produto desalogenado) com seletividade maior que 99%.⁴⁸ Alternativamente, nanopartículas metálicas vem sendo desenvolvidas com o objetivo de aumentar a gama de catalisadores que forneçam reações mais rápidas e seletivas, atuando de forma abrangente e em condições mais brandas. Neste tipo de reação, as M-NPs que apresentam maior atividade são as de Pd, Au, Ag e Pt, sendo a platina o metal mais promissor, pois além de ser bastante ativo fornece produtos com alta seletividade.^{40,41,47}

O uso de catalisadores economicamente viáveis, baseados em metais da primeira linha da tabela periódica, vem aumentando e mostrando bons resultados com os mais variados protocolos. Os métodos mais comuns fazem uso de redutores como $NaBH_4$ e também hidrazina.^{22,49,50} Nanopartículas de níquel foram aplicadas na redução de nitrocompostos apresentando bons resultados convertendo o substrato ao produto desejado em cerca de minutos, quando $NaBH_4$ é utilizado como redutor, no entanto a quantidade de catalisador utilizada é bastante elevada, cerca de 0,5 equivalente.⁴⁹ Em um outro trabalho quando a hidrazina é utilizada como fonte e hidrogênio, a conversão e seletividade são boas em cerca de 2h de reação.²²

Rai e colaboradores⁵⁰ reportaram recentemente o uso de nanopartículas de Ni, Co e Cu em reações de redução seletiva de

nitrocompostos em temperatura ambiente, utilizando hidrazina como agente redutor. Neste estudo as nanopartículas foram sintetizadas a partir da redução do sal $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ com NaBH_4 na presença de PVP. A aplicação destas M-NPs na reação de redução dos nitrocompostos se mostrou eficiente e seletiva, sendo as NPs de Ni e Co as mais ativas. Em contrapartida, uma alta concentração de catalisador (20 mol%) foi utilizada.

Em outro trabalho, um sistema de Ni-NPs estabilizado por carboximetilcelulose foi empregado na redução de nitrocompostos, sob pressão de 10 a 40 bar de H_2 , mostrando boa conversão, porém em tempos reacionais bastante longos, variando entre 8 a 48 horas.¹⁹

O níquel também é utilizado compondo sistemas bimetálicos na forma de ligas com Au, Rh e Fe. Nestes estudos a proporção de Ni na liga foi avaliada a fim de promover a seletividade nas reações.^{45,51,52}

No estudo com ligas de Rh-Ni, a reação de redução do 4-nitrobenzaldeído foi avaliada em 1 atm de H_2 e temperatura ambiente. O emprego somente de Rh mostrou baixa seletividade à redução do grupamento nitro, apresentando também redução da carbonila do grupamento aldeído. No entanto, com a liga Rh_3Ni , a redução apresenta alta conversão e seletividade ao grupo NO_2 .⁵¹ Uma liga de AuNi_3 também mostrou-se seletiva na reação de redução do 3-nitroestireno e alguns nitrocompostos halogenados, sob atmosfera de 3 bar de H_2 , porém alta quantidade de catalisador foi necessária.⁵²

Entre os estudos apresentados, observa-se que a utilização de NaBH_4 ou hidrazina, demanda uma grande quantidade de catalisador. Nota-se também, que a catálise usando hidrogênio necessita de altas pressões, somente quando se utiliza sistemas bimetálicos que pressões mais baixas de H_2 apresentam bons resultados. Isto mostra o desafio associado ao uso de níquel em reações de redução de nitrocompostos sob pressão de H_2 , muito provavelmente, devido ao baixo potencial de redução deste metal, que se oxida muito facilmente, desativando assim o catalisador, uma vez que o NiO não é ativo para esta reação. A ativação de Ni sob pressão de H_2 se dá somente em altas temperaturas e altas pressões. Neste sentido, cuidados ao manusear o catalisador, como o uso de atmosfera inerte e solventes anidros, acaba sendo necessário.

3.3.2 Níquel em reações de hidrogenação de olefinas e compostos α,β -insaturados.

O níquel vem sendo explorado como catalisador em reações de hidrogenação na forma de complexos e também na forma de

nanopartículas.^{11,46} Estudos mostram que alcinos, alcenos e compostos α,β -insaturados são hidrogenados com alta seletividade. O interesse na hidrogenação de compostos α,β -insaturados está relacionado à importância dos produtos desta reação, uma vez que estes compostos carbonílicos saturados apresentam aplicação na indústria de aromas, alimentícia e farmacêutica.^{27,53}

Entre os protocolos utilizados nas reações de hidrogenação, a transferência de hidrogênio (TH), onde álcoois são usados como fonte de hidrogênio, assim como hidrazina e NaBH_4 , são as metodologias mais empregadas para este fim. No entanto, a metodologia empregando diretamente H_2 sob pressão se apresenta como sendo mais limpa, pois, ocorre em condições neutras e apresenta facilidade na extração dos produtos. Estudos recentes reportam o uso de complexos de níquel aplicando a metodologia de transferência de hidrogênio e também, utilizando pressão de H_2 na hidrogenação de olefinas.^{46,54} Complexos de níquel com ligantes bifosfinas apresentaram bons resultados na hidrogenação assimétrica de olefinas conjugadas, ésteres α,β -insaturados, empregando a TH com isopropanol como fonte de H_2 .⁴⁶ Outro complexo que envolve também ligantes fosfina foi reportado recentemente na hidrogenação assimétrica de ésteres α,β -insaturados e alcenos. Neste estudo, foi utilizada pressão de 35 bar de gás H_2 , sendo a primeira vez que um catalisador homogêneo de níquel é usado sob atmosfera de H_2 para redução de olefinas e compostos α,β -insaturados.⁵⁴

Com relação a utilização de nanopartículas em reações de hidrogenação, a metodologia de TH é bastante reportada, principalmente pelo grupo de Miguel Yus.^{11,17,55} Entre os trabalhos reportados por este grupo de pesquisa, há o emprego de isopropanol ou etanol como fonte de hidrogênio para hidrogenação de aldeídos e cetonas, redução seletiva de alcinos a alcenos e olefinas funcionalizadas. No entanto, para se obter boas conversões usando a TH, foi necessária a utilização de uma grande quantidade de catalisador, os valores podem variar entre 0,2 a 1 equivalente com relação ao substrato.

Em outro estudo, Mokhov e colaboradores usaram nanopartículas de níquel sintetizadas com NaBH_4 como agente redutor, na presença de 2-propanol, que atua como estabilizante. O catalisador foi avaliado em reações de hidrogenação de olefinas funcionalizadas, apresentando seletividade à ligação olefínica. A reação ocorre em 1 atm de H_2 , com tempo de 6h, no entanto as nanopartículas apresentam tamanho de ~100 nm, não são estáveis durante a reação e apresentam impurezas na superfície contendo boreto residual do agente redutor.²⁴

Nanopartículas de níquel imobilizadas por líquidos iônicos mostram bons resultados na hidrogenação de vários alcenos funcionalizados, mas em contrapartida é necessária a utilização de altas pressões de H₂ (10 a 30 bar).⁵⁶ De forma semelhante, nanopartículas funcionalizadas com grupamentos de polianilina, suportadas em grafeno, foram aplicadas como catalisadoras na reação de hidrogenação parcial de alcinos mostrando bons resultados sob 10 bar de H₂. No entanto, uma grande quantidade de catalisador foi necessária.²³

As reações com substratos α,β -insaturados são bastante desafiadoras, pois há competição entre a hidrogenação da ligação C=C e da ligação C=O. A hidrogenação da dupla ligação olefínica é termodinamicamente favorável, desta forma o desenvolvimento de catalisadores seletivos é um desafio. Principalmente devido à importância dos produtos desta reação, compostos carbonílicos saturados, na indústria de aromas, alimentícia e farmacêutica.^{27,57} Com relação a seletividade na hidrogenação, de uma forma geral, Os, Ir, Ru, Pt, Co e Cu são reportados como sendo seletivos para formação do respectivo álcool enquanto Rh, Pd e Ni podem hidrogenar ambas duplas ligações.²⁵

Com relação à dimensão de M-NPs, foi reportado na literatura estudos de hidrogenação do aldeído cinâmico, que mostram que o tamanho de nanopartículas de Ru e Pt tem um importante papel na seletividade. Neste estudo, nanopartículas grandes e agregadas levaram a formação do respectivo álcool cinâmico, hidrogenando somente a ligação C-O.^{26,58}

A utilização de níquel em reações de hidrogenação seletiva da carbonila de compostos α,β -insaturados foi reportada por Harrad e colaboradores.^{19,20} A hidrogenação de grupos carbonílicos foi observada na superfície de Ni-NPs estabilizadas por carboximetil celulose, sob pressão de 40 bar e temperatura ambiente.²⁰ Alonso e colaboradores, também reportaram a redução da ligação carbonílica de cetonas na superfície de Ni-NPs usando a metodologia de TH.⁵⁵

Em um trabalho recentemente publicado por Prakash e colaboradores, utilizaram Ni-NPs na hidrogenação do aldeído cinâmico, em que a reação ocorre também em altas pressões (20 bar) e temperaturas que variam de 80 a 140°C. Foi observada uma preferência pela hidrogenação da C=O do aldeído, que é hidrogenada preferencialmente na primeira hora da reação. Somente após este tempo ocorre a hidrogenação da C=C. Os autores atribuem o resultado a presença de Ni⁺² residual da síntese das NPs na superfície, estes íons polarizam a superfície

da nanopartícula e a adsorção da carbonila é favorecida, bem como sua hidrogenação.²⁵

É possível observar que dependendo das condições empregadas, tanto a carbonila quanto a dupla olefínica podem ser hidrogenadas utilizando níquel como catalisador. No entanto deve-se levar em consideração a metodologia empregada, as condições de pressão e temperatura, a natureza da superfície do catalisador, se há ou não a presença de NiO. E um outro fator importante é a presença dos ligantes, que trazem complexidade ao sistema, podendo orientar ou até inibir a adsorção, e desta forma exercer seletividade.³²

3.4 SEPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA

A separação magnética do catalisador é uma vantagem bastante importante, pois facilita a extração do produto e principalmente permite a reciclagem do catalisador. Alguns trabalhos reportam a utilização de catalisadores suportados em suportes magnéticos, porém para a obtenção destes sistemas, diversas etapas de síntese e funcionalização do suporte devem ser realizadas.^{29,30} Neste sentido, o uso de metais ferromagnéticos como catalisadores são vantajosos, pois não há a necessidade de etapa adicional de síntese do suporte magnético.

Tratando-se de catalisadores ferromagnéticos como o níquel, alguns conceitos são importantes de serem discutidos. Quando este metal é reduzido à escala nanométrica, as propriedades magnéticas sofrem algumas alterações. A redução de tamanho de materiais ferromagnéticos gera materiais superparamagnéticos, o limite de tamanho para o níquel é de 8 nm, ou seja, partículas menores que 8 nm são superparamagnéticas e partículas maiores que 8 nm são ferromagnéticas.^{59,60} No superparamagnetismo, todos os átomos presentes na nanopartícula apresentam o mesmo momento magnético, assim a nanopartícula se torna um monodomínio magnético, ou seja, uma partícula com estado de magnetização uniforme em qualquer campo. A soma de todos os monodomínios individuais gera um momento magnético total elevado. Quando o campo magnético é aplicado em materiais superparamagnéticos os momentos se alinham ao campo, e quando o campo é retirado os momentos magnéticos retornam à posição anterior.⁶¹

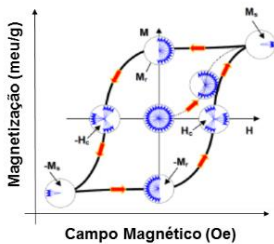
Uma das formas de se caracterizar um material superparamagnético é realizando um experimento de ciclo de magnetização. Conforme mostrado na Figura 6a, uma curva de magnetização inicia em campo zero, onde os domínios estão aleatoriamente ordenados. Com a aplicação do campo, estes domínios

tendem a se alinharem ao campo, até um valor de magnetização chamado de magnetização de saturação, M_s . O campo é então invertido e os domínios se alinham na direção inversa, representados no gráfico 6a estão H_c e M_r que são campo coercivo ou coercividade e magnetização remanente respectivamente. Quando o campo aplicado é invertido até zero, o material ainda permanece imantado com um valor de magnetização igual a M_r , para que o material esteja totalmente sem magnetização o valor do campo aplicado deve ser igual a H_c .

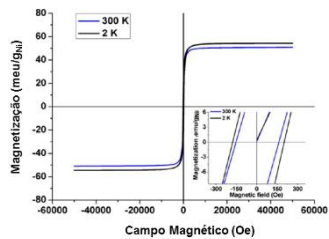
O ciclo de magnetização para materiais superparamagnéticos não apresenta remanência e nem coercividade, assim a curva de magnetização não apresenta histerese (forma de S) como mostra a Figura 6b. O gráfico interno da Figura 6b mostra que as curvas apresentam valores muito próximos de zero para H_c . Esta característica é importante quando se trabalha com nanocatalisadores, pois a reciclagem pode ser obtida pela simples aproximação do ímã, após a retirada do campo magnético o material não permanecerá imantado, podendo ser facilmente redisperso.⁶¹

Figura 6 – Curvas de magnetização a) material ferromagnético. Onde: M_r = magnetização remanente, H_c = coercividade M_s =magnetização de saturação. b) Curva de magnetização experimental de nanopartículas superparamagnéticas de níquel em duas temperaturas, adaptado da referência 58.

a



b



A partir das curvas de magnetização é possível determinar o valor de M_s e a partir deste valor calcular o momento magnético (μ_{Ni} ($\pm 0,05$) μ_B) para a nanopartícula e compará-lo ao valor do níquel estendido que é de $0,602 \pm 0,05 \mu_B$.

Outro fator bastante importante, quando se diz respeito às propriedades magnéticas de nanopartículas, é o efeito que os estabilizantes exercem na superfície do catalisador, afetando assim as

propriedades magnéticas. O níquel, por exemplo, possui camada de valência do tipo $3d$, por possui ferromagnetismo menor que Fe e Co qualquer interação superficial, mesmo que pequena, irá promover mudanças em suas propriedades magnéticas.⁶²

Os estudos de Amiens e colaboradores contribuíram enormemente ao campo da caracterização magnética de catalisadores ferromagnéticos como cobalto e níquel. Em um estudo sobre os efeitos da quimiossorção em superfície de nanopartículas, foi mostrado que monóxido de carbono, óxido de trioctilfosfina ou metanol podem suprimir o momento magnético superficial da nanopartículas de níquel.⁶² Em contrapartida, aminas e ácido carboxílicos quando usados como ligantes, não alteram essas propriedades.⁵⁹ As mudanças nas propriedades magnéticas se dão em razão da natureza da espécie que se encontra coordenada à superfície. Como exemplo, CO é um excelente ligante do tipo π -acceptor, bem como óxido de trioctilfosfina, estas espécies podem mudar o estado eletrônico da superfície do nanomaterial e assim alterar as propriedades magnéticas. Com relação ao metanol, ainda não se tem um entendimento claro sobre como esta espécie altera as propriedades magnéticas, porém, cálculos teóricos podem ser úteis no entendimento desses fatores.^{60,62,63}

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1 MATERIAIS E REAGENTES

A síntese de Ni-NPs a partir da redução do Ni(acac)₂, foi efetuada sob atmosfera inerte, porém a manipulação dos reagentes e a avaliação catalítica, que foi realizada em meio aquoso, foram efetuados sem controle da atmosfera.

Os reagentes para síntese das NPs, Ni(acac)₂, oleilamina e trioctilfosfina foram obtidos da Sigma Aldrich, e utilizados sem tratamento prévio.

Para os testes catalíticos e de determinação do coeficiente de absorvidade molar utilizou-se *p*-nitrofenol (Riedel), *p*-nitroanisol (Sigma-Aldrich), nitrobenzeno (Merck), *p*-bromonitrobenzeno (Sigma-Aldrich), nitrobenzeno (Sigma-Aldrich) e borohidreto de sódio (Sigma-Aldrich). Foi utilizada água deionizada e desgaseificada, purificada pelo equipamento TKA Smart2Pure e desgaseificada em banho ultrassônico, sob vácuo, a 40 °C por 30 min. As cinéticas de redução dos compostos nitroaromáticos foram realizados utilizando o Espectrofotômetro UV-Visível Varian modelo Cary 50 Bio acoplado a um banho termostatizado.

As demais manipulações, como: a síntese de nanopartículas a partir do precursor Ni(COD)₂, preparação de amostra para caracterização e ensaios cinéticos foram realizadas utilizando tubos Schlenk, frascos Fischer-Porter, linha de vácuo/argônio ou dentro de equipamento de atmosfera de argônio, câmara de luvas (*glove box*).

Solventes como THF e pentano foram filtrados em colunas de purificação através da utilização de equipamento para este fim (máquina de solventes) (MBraun). Todos os solventes foram desgaseificados através do processo de *freeze-pump-thaw*, que se trata de sucessivos passos de congelamento em banho de nitrogênio líquido, seguido de descongelamento sob vácuo. A taxa de água dos solventes foi avaliada com frequência utilizando um titulador Karl Fisher.

Todos os reagentes foram utilizados sem purificação extra, com exceção ao polivinilpirrolidona (PVP) que foi seco sob vácuo com P₂O₅ à 80°C durante 3 dias antes do uso.

Ni(COD)₂ foi adquirido da STREM chemicals, PVP40 (40 kDa), hexadecilamina (98%), ácido esteárico (95%), ácido octanóico (98%), trifetilfosfina (99%), *trans*-chalcona (97%) e estireno (99%), foram adquiridos da Sigma Aldrich.

4.2 MÉTODOS

ICP-AES - Espectroscopia de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado. As análises de ICP-AES foram realizadas pelo serviço de análises do *Laboratoire de Chimie de Coordination LCC-CNRS* em Toulouse, França. Utilizando um espectrofotômetro Thermo Scientific iCAP 6300 DUO. Para a análise, tomou-se uma massa cuidadosamente pesada (em torno de 5 mg) da amostra, dependendo do teor de níquel teórico esperado para as Ni-NPs. O sólido foi então mineralizado durante algumas horas utilizando água régia, e a solução resultante foi então diluída e analisada no equipamento.

TEM- Microscopia eletrônica de transmissão. As imagens de TEM foram realizadas no “*Centre de microcaractérisation Raymond Castaing*” em Toulouse (UMS-CNRS 3623) e no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da UFSC, em Florianópolis. Todas as análises foram realizadas em um microscópio modelo JOEL-1011 operando a 100kV com resolução de 4,5 Å. As amostras foram preparadas em um grid de cobre de 400 mesh com cobertura carbono, onde foram gotejadas de 2 a 3 gotas da solução contendo Ni-NPs. O grid foi posteriormente submetido sob alto vácuo durante 10h para posterior análise no microscópio. A distribuição estatística de tamanho foi construída pela contagem de 200 partículas isoladas usando o programa Image J. Usando o programa Origin, o histograma de distribuição de tamanho foi construído e os valores de diâmetro médios e distribuição estatística de tamanho foram obtidos.

HRTEM - Microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução. As imagens de HRTEM e as análises de EDX também foram realizadas no “*Centre de microcaractérisation Raymond Castaing*” em Toulouse (UMS-CNRS 3623). Em um microscópio JOEL-2010 operando a 200kV com resolução de 2,5 Å. E equipado com análise de raios X PGT para detecção de elementos. A partir de um cálculo de transformada de Fourier das imagens de HRTEM utilizando o software DigitalMicrograph, foi possível obter as distâncias interplanares da nanopartícula. Essas distâncias são comparadas aos valores tabelados para estrutura *fcc* do Ni e os planos atômicos podem ser identificados.

SQUID - Dispositivo supercondutor de interferência quântica. As curvas de magnetização foram obtidas utilizando um magnetômetro SQUID Quantum Design Modelo MPMS 5. As análises foram realizadas

pelo serviço de medidas magnéticas LCC-CNRS em Toulouse, França. Para a análise a amostra de Ni-NPs foi inserida dentro de pequenas cápsulas gelatinosas. O ciclo de magnetização de saturação foi obtido em 5 T, a 2K, e o valor de M_s foi calculado através da quantidade de níquel presente na amostra previamente obtido por ICP-AES.

RMN – Ressonância magnética nuclear. As análises de RMN foram realizadas pelo serviço de caracterização do LCC-CNRS em Toulouse, França. Foi utilizado um equipamento Bruker Avance 400 MHz ou 300 MHz ambos adaptados com amostrador automático e regulagem automática.

DETERMINAÇÃO DE HIDRETOS NA SUPERFÍCIE - Em um experimento típico de determinação de hidretos residuais na superfície de nanopartículas utilizou-se 10 mg de nanopartículas após o procedimento de lavagem e purificação. Então, 5 mols equivalente (em relação à quantidade de níquel) de 2-norborneno solubilizado em THF degaseificado foi adicionado ao tubo Schlenk. A mistura foi aquecida à 70°C durante 2 dias. Após este período a suspensão foi filtrada em uma pequena coluna de sílica e celite, para reter as nanopartículas, e o filtrado foi analisado em GC/FID para determinação da conversão de 2-norborneno a norbornano.

A quantidade relativa de espécies hidretos na superfície da nanopartícula é determinada através da Equação 9.

$$\#H:^{-1} = \frac{(n \text{ 2-norborneno}) \times 2}{n \text{ Ni} \times f} \quad (9)$$

n é o número de mols e f é a fração de átomos na superfície. f é calculado a partir das seguintes equações 10 – 13 mostradas a seguir.

O número total de átomos na superfície (N_{surf}) da nanopartícula é calculado através das Equações 10-13 mostradas abaixo. Primeiramente aplica-se a Equação 10 para determinar o número total de átomos na partícula, b é um fator de estrutura *fcc*, para o níquel é igual à 1,105 nm, r é o raio atômico 0,12 nm e D , o diâmetro da nanopartícula. Após utiliza-se a Equação 11 para determinar quantas camadas (v) há na partícula. De posse de v , obtém-se N_{surf} (Equação 12); comparando ambos se tem a fração f de átomos de níquel que se encontram na superfície da nanopartícula (Equação 13) e assim foi possível determinar a quantidade de hidretos.

$$N = \left(\frac{D}{2 r b} \right)^3 \quad (10)$$

$$v = \frac{(D/r) - 2}{3,157} \quad (11)$$

$$N_{surf} = 10 v^2 + 2 \quad (12)$$

$$f = N_{surf} / N \quad (13)$$

Sabendo que cada átomo na superfície da nanopartícula pode estar coordenado com dois hidretos, o valor plausível para #H:⁻¹ é de no máximo 2.

CG/DIC - Cromatografia gasosa com detector de ionização em chama. As análises de cromatografia foram realizadas em um equipamento do tipo Hewlett Packard HP-5890 equipado com detector de chama e uma coluna capilar de 30 m (0,32 mm diâmetro, 0,25 mm espessura do filme de dimetilpolisiloxano), usando hélio como gás de arraste (2 mL min⁻¹). Os produtos das reações estudadas foram comparados com moléculas padrão, e as conversões foram determinadas através da comparação das áreas dos picos de produto e reagente.

A programação das corridas realizadas no aparelho dependeu do tipo e principalmente ponto de ebulição das moléculas a serem analisadas. Para determinação de hidretos na superfície, onde o composto a ser determinado foi o norbornano, a programação da análise foi feita com os seguintes parâmetros: temperatura do injetor 250 °C, temperatura da coluna 50 °C (3 min) e então uma rampa de 50 a 170 °C (10 °C min⁻¹). Para a determinação dos produtos de hidrogenação o aparelho foi programado com os seguintes parâmetros: temperatura do injetor 280 °C, temperatura da coluna 60 °C (3 min) e então uma rampa de 60 a 280 °C (15 °C min⁻¹).

Para a determinação dos produtos de redução de nitrobenzeno o aparelho foi programado com os seguintes parâmetros: temperatura do injetor 280 °C, temperatura da coluna 110 °C (3 min) e então uma rampa de 110 a 280 °C (15 °C min⁻¹). Os valores de conversão foram calculados através de comparação com padrões e determinação do fator de resposta de um composto com relação ao outro.

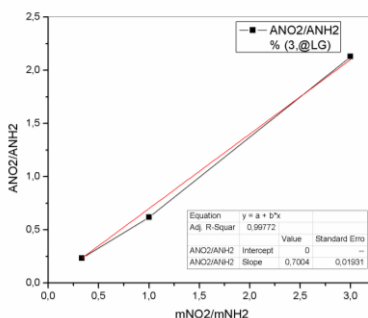
A determinação do fator resposta é uma metodologia de fácil aplicação e muito eficiente para determinação da conversão de reagentes em uma reação. Muitas vezes, reagente e produtos de uma reação respondem diferentemente ao detector FID, geralmente por possuírem diferentes grupos funcionais ou até diferente tamanho de cadeia. Desta forma, um fator que normaliza a resposta ao detector deve ser obtido. Para determinação do fator de resposta três soluções de diferentes quantidades em massa do produto e reagente foram injetadas e a área de ambos foi então comparada, conforme mostra a Tabela 1.

Tabela 1 – Valores de mR/mP e áreas do pico para as dadas proporções reagente e produto.

Proporção em massa Reagente:Produto	mR/mP	Área R	Área P	Área R/Área P
25:75	0,33	16059494	69349281	0,23
50:50	1	59622108	96450769	0,62
75:25	3	55307188	25977478	2,13

Os valores da razão entre massa do reagente e massa do produto, e a razão entre área do reagente e área do produto foram facilmente calculados, e um gráfico foi construído, como mostra a Figura 7. O coeficiente angular desta reta, com intercepto em zero, é o fator de resposta utilizado para normalizar a área do composto que tem uma maior resposta ao detector, neste caso o produto. Desta forma, as áreas podem ser comparadas e o valor de conversão pode ser obtido.

Figura 7 – Gráfico da razão das áreas vs razão das massas de reagente e produtos de uma reação. O coeficiente angular é o fator resposta.



CG/EM - Cromatografia gasosa com detector espectrômetro de massas. As análises utilizando o cromatógrafo foram realizadas em um equipamento do tipo GCMS-QP2010 SE Shimadzu equipado com detector de massas, coluna SH-Rxi- 5ms: 30m x 0.25 mm e = 0.25µm. Gás de arraste hélio 30 cm.s⁻¹. Injeção automática µL modo split 20:1 temperatura do injetor 250°C MS: scan speed 1428 – mz : 80-800. A amostra injetada primeiramente no CG/DIC foi posteriormente injetada no CG/EM para identificação dos intermediários reacionais.

DRX – Difração de raios X. A análise de DRX foi realizada utilizando um equipamento MDP- PRO da Panalytical. A fim de evitar a oxidação da amostra, a mesma foi inserida dentro de um capilar de vidro 0,5 mm de diâmetro e selada. A análise foi realizada pelo serviço de análises do *Laboratoire de Chimie de Coordination* LCC-CNRS em Toulouse, França. O tamanho do cristalito foi determinado pela equação de Scherrer: $D = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)}$ onde D= diâmetro do cristalito; K= constante que depende da forma, 0,94 para esferas, λ= comprimento de onda da radiação incidente; β= largura da metade da altura do pico de difração; θ=ângulo de difração.

XAS - A análise de absorção de raios X foi realizada no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, na linha de luz XDS em Campinas. Os dados foram adquiridos em ambas regiões, XANES (absorção de raios x próximo à borda) e EXAFS (absorção de raios x de estrutura fina). Absorção na energia da borda K do Ni (8310 eV) e os dados foram comparados com padrão da folha de Ni e amostra padrão de NiO.

4.3 SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE NÍQUEL COM DIFERENTES ESTABILIZANTES.

4.3.1 Síntese de nanopartículas de Ni(0) utilizando a metodologia organometálica

A síntese de nanopartículas de níquel foi realizada através da decomposição do complexo Ni(COD)₂, sob atmosfera de 3 bar de hidrogênio na presença de diferentes estabilizantes, polivinilpirrolidona (PVP), trifetilfosfina (TEPP), ácido octanóico (OA), ácido esteárico (SA) e hexadecilamina (HDA), as estruturas são mostradas na Figura 8. Foi

empregada para a síntese, a metodologia organometálica utilizada no grupo de pesquisa em Toulouse.^{6,33}

Para a síntese foi necessário um reator do tipo Fisher-Porter onde foram adicionados 200 mg do complexo $\text{Ni}(\text{COD})_2$ (0,72 mmol) e em seguida a solução do estabilizante previamente solubilizado em 40 mL de THF, nas quantidades relativas mostrada na Tabela 2.

Figura 8 – Estrutura dos estabilizantes empregados na síntese de Ni-NPs.

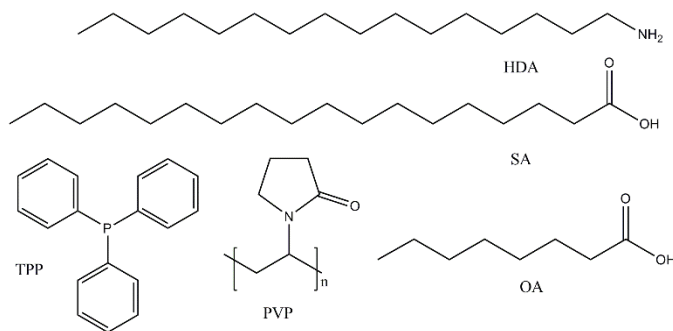


Tabela 2 – Tipo de estabilizantes e quantidades em proporções relativas a 200 mg (0,72 mmol) de $\text{Ni}(\text{COD})_2$.

Item	Sistema	Estabilizante	Equivalentes	Quantidade
1.	Ni-PVP	PVP 40 000 Da	10 equivalentes	410 mg
2.	Ni-HDA	Hexadecilamina	5 equivalentes	870 mg
3.			0,5 equivalente	56 μL
4.	Ni-OA	Ácido Octanóico	1 equivalente	114 μL
5.			5 equivalentes	560 μL
6.			0,5 equivalente	102 mg
7.	Ni-SA	Ácido Esteárico	1 equivalente	204 mg
8.			5 equivalentes	510 mg
9.	Ni-TPP	Trifenilfosfina	0,2 equivalente	37 mg
10.			0,5 equivalente	94 mg
11.			1 equivalente	188 mg

A transferência foi realizada com auxílio de cânulas plásticas sob atmosfera de argônio. Durante a transferência o sistema foi mantido em banho de cetona/nitrogênio líquido a fim de evitar a formação de complexo entre o estabilizante e o níquel (0) presente no precursor $\text{Ni}(\text{COD})_2$. Em seguida o reator foi evacuado para eliminar qualquer

presença de argônio, pressurizado à 3 bar de H_2 e aquecido em banho de silicone a $70^\circ C$, durante toda noite, sob agitação vigorosa.

Para as nanopartículas estabilizadas por PVP e HDA, a metodologia já havia sido otimizada anteriormente pelo grupo de pesquisa em Toulouse, não necessitando portanto de modificações.^{29,64} No entanto, para os outros ligantes foi necessário encontrar a melhor razão complexo/ligante para obter sistemas reprodutíveis e monodispersos.

Após o fim da reação, o sistema foi evacuado a fim de eliminar o excesso de H_2 e em seguida efetuou-se a lavagem das nanopartículas. O procedimento de purificação pós-síntese foi realizado dentro de uma *glove box*, para evitar a oxidação nanopartículas. No passo da lavagem, primeiramente o solvente foi eliminado na rampa de vácuo até que restarem apenas 2 mL. Posteriormente, foram adicionados 30 mL de THF fazendo com que as nanopartículas se dispersassem, e um ímã foi posicionado no fundo do reator. Após alguns minutos, quando todas as nanopartículas precipitaram, o sobrenadante, contendo excesso de estabilizante, foi removido com auxílio de uma seringa. Este último procedimento foi repetido de duas à três vezes. Após a purificação, todo solvente foi eliminado sob vácuo e as Ni-NPs puderam ser recuperadas na forma de um pó.

A fim de aumentar a complexidade do sistema estabilizado por PVP, (Ni-PVP), e para avaliar cataliticamente possíveis diferenças, uma pequena quantidade de trifenilfosfina foi adicionada às Ni-PVP. Neste caso, as nanopartículas sintetizadas com PVP como agente estabilizante foram purificadas e a elas, adicionadas 20 mg de trifenilfosfina solubilizado em THF, quantidade suficiente para coordenação apenas nos átomos superficiais da nanopartícula. O sistema obtido, Ni-PVP+TPP, foi agitado vigorosamente durante toda a noite e purificado como descrito acima.

Com relação às nanopartículas sintetizadas com ácido octanóico como ligante, (Ni-OA), efetuou-se um processo de deposição em SiO_2 . Após a síntese da Ni-OA o material apresentou aspecto oleoso, devido ao fato do ligante ser líquido, acarretando assim, dificuldade no manuseio. Em virtude disto, foi necessário suportar a amostra em SiO_2 para facilitar o manuseio, caracterização e bem como a recuperação/reciclagem do catalisador. Para o procedimento de deposição, primeiramente 400 mg de SiO_2 foram submetidos a aquecimento com pistola de ar, sob vácuo, durante algumas horas. Após a secagem da SiO_2 , esta foi então adicionada ao reator contendo as nanopartículas, recém-sintetizadas, solubilizadas em THF. O sistema foi agitado durante toda noite. O solvente foi então

eliminado sob vácuo e a amostra pôde ser purificada e recuperada facilmente do frasco reacional na forma de um pó de coloração escura, Ni-OA@SiO₂.

4.3.2 Síntese de nanopartículas de níquel por redução do complexo Ni(acac)₂ com amina

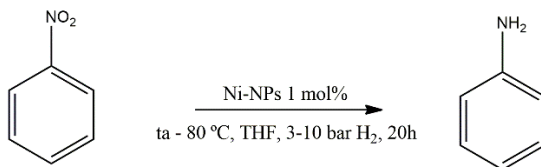
A síntese de nanopartículas de níquel estabilizadas por trioctilfosfina (TOP), Ni-TOP, foi realizada utilizando a metodologia descrita na literatura por Carencó e colaboradores.³⁵ Nesta síntese, o complexo de níquel, Ni(acac)₂, foi reduzido por oleilamina, na presença do estabilizante TOP, em alta temperatura e sob atmosfera inerte.

Neste processo, 2g (7,80 mmol) de Ni(acac)₂, 20,8 g, (10 equivalentes) de oleilamina e 2,30 g (0,8 equivalente) de TOP foram inseridos em um balão de fundo redondo de duas bocas e adaptado a um condensador de refluxo. O sistema foi desgaseificado, borbulhando-se argônio durante 10 min à 100 °C. Posteriormente, o sistema foi aquecido à 200 °C, sendo esta temperatura mantida constante sob agitação magnética por 2h.

Após o fim da reação e após o sistema atingir a temperatura ambiente, o mesmo foi aberto e em seguida efetuou-se a lavagem das nanopartículas. O procedimento de purificação foi efetuado dispersando as nanopartículas, com auxílio de um ultrassom, em uma mistura de hexano e acetona, seguida de centrifugação a 10.000 rpm. A etapa dispersão em solvente e centrifugação foi repetida por mais duas vezes e um pó preto brilhante pôde ser recuperado.

4.4 REAÇÕES DE REDUÇÃO DE NITROBENZENO SOB ATMOSFERA DE H₂

As reações de redução do nitrobenzeno (NBz) foram realizadas sob diferentes condições de temperatura e pressão. Primeiramente, foi realizado um estudo sob 3 bar de pressão de H₂. Neste estudo foi utilizado um reator do tipo Fisher-Porter, em um segundo momento, com o objetivo de aumentar a pressão, foi utilizado um reator do tipo autoclave de inox, onde foram aplicados os valores de pressão de 5 e 10 bar. O Esquema 3 sumariza a reação e as condições empregadas.

Esquema 3 – Reação de redução do nitrobenzeno em atmosfera de H₂.

O experimento consistiu em submeter 130 μL (1,25 mmol) de NBz, solubilizado em 3 mL de THF, e 1 mol % de Ni-NPs (baseados na quantidade de níquel presente no catalisador), à pressão de 3, 5 ou 10 bar. As temperaturas empregadas variaram entre a temperatura ambiente (t.a) e 80 $^\circ\text{C}$, e as reação ocorreram durante um tempo fixo de 20h. Após o término da reação, o sistema foi filtrado em uma pequena coluna contendo SiO₂, para retenção das Ni-NPs. O filtrado foi injetado no CG/DIC, para determinação da conversão e quando necessário houve injeção no CG/MS, para determinação das estruturas de intermediários.

4.5 REAÇÕES DE HIDROGENAÇÃO DE OLEFINAS E COMPOSTOS α,β -INSATURADOS SOB ATMOSFERA DE H₂

As reações de hidrogenação dos compostos olefínicos e compostos α,β -insaturados foram realizadas em um reator do tipo Fisher-Porter adaptado com um manômetro, onde o consumo de H₂ pôde ser acompanhado. Os dados foram tratados em programa Origin dando origem ao gráfico mostrado na Figura 9a. Em um experimento típico as nanopartículas (1 ou 0,5 mol%, baseados na quantidade de níquel presente no catalisador) foram inseridas no reator, seguido do substrato (1,25 mmol) solubilizado em 3 mL de THF, dentro da *glovebox*. Em seguida sistema foi retirado da *glovebox*, o argônio residual foi removido sob vácuo, e então pressurizado com H₂. A reação pôde ser acompanhada pelo decréscimo da pressão de H₂. Na hidrogenação de olefinas, a queda da pressão de H₂ é diretamente proporcional à quantidade de mol de duplas ligações hidrogenadas. Quando não houve mais decréscimo da pressão a reação foi considerada completa, a solução foi então filtrada em uma pequena coluna contendo SiO₂ e analisada por CG/DIC e RMN ¹H. Detalhes sobre as quantidades, de substratos e catalisador, utilizadas em cada um dos experimentos podem ser encontradas na legenda dos gráficos e tabelas apresentados.

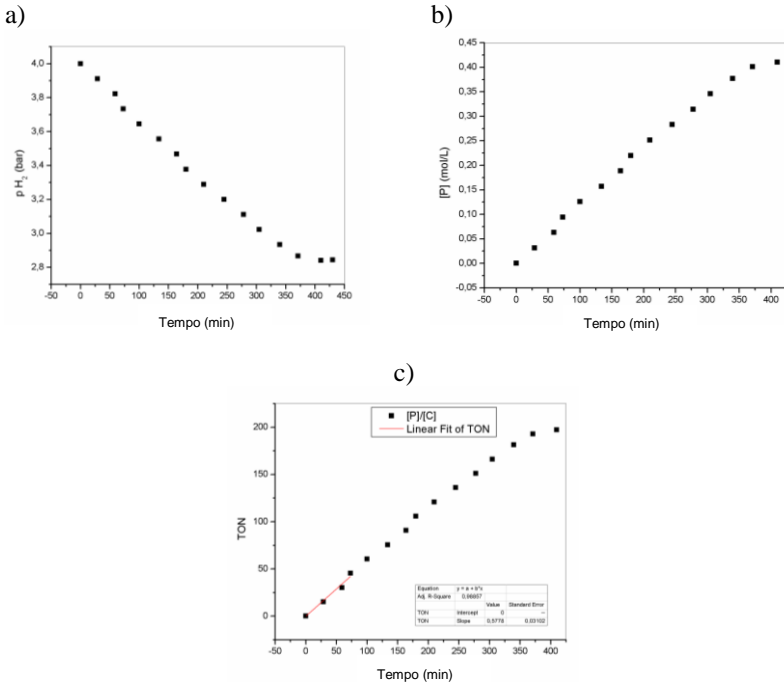
4.5.1 Tratamento de dados e parâmetros catalíticos TON e TOF.

A análise dos dados foi feita utilizando software Origin e considerando apenas as etapas iniciais da reação. Os parâmetros catalíticos TON e TOF puderam ser obtidos por regressão linear dos gráficos que serão mostrados abaixo. Estes parâmetros TON e TOF são importantes parâmetros catalíticos que trazem a informação da vida útil de um catalisador. O TON que significa número de *turnover* ou número de rotação indica quantos mols de substrato podem ser convertidos por mol de catalisador. O TOF, por sua vez é frequência de *turnover* que relaciona o TON com o tempo.⁶⁵

A partir dos valores de decréscimo de pressão obtidos, aplicando a Equação 14, foi possível construir o gráfico mostrado na Figura 9b. Onde [P] é a concentração do produto, p_i a pressão inicial medida, p_t a pressão no tempo t em questão, $\Delta p = p_f - p_i$ que representa a pressão necessária para conversão total (>99%) em produto; e [S] é a concentração inicial do substrato. O ajuste linear dos primeiros pontos deste gráfico fornece a velocidade inicial da reação, v_0 . O gráfico mostrado em 9c, TON vs tempo, é construído aplicando a Equação 15, e o ajuste linear fornece o valor de TOF.

O TOF pode ser calculado a partir da Equação 16, este parâmetro catalítico pode ser obtido a partir do tempo total da reação, até completa conversão em produtos, ou pode ser calculado em valores mais baixos de produto, no início da reação, onde a reação é também mais rápida.⁶³ Os valores de TOF foram obtidos por ajuste linear dos pontos iniciais deste gráfico (aproximadamente 20% de produto) que fornece o TOF inicial ou TOF_{20%}. Os valores de TON e TOF foram normalizados em função dos átomos presente na superfície do catalisador.⁶⁵ esta abordagem é derivada da catálise enzimática onde são considerados apenas os sítios ativos do catalisador, em catálise com nanopartículas são considerados os átomos responsáveis pela catálise, que são os átomos presentes na superfície. Neste trabalho todos os valores de TOF mostrados são TOF_{20%} e normalizados em função apenas dos átomos superficiais. A fração de átomos presentes na superfície das nanopartículas foram calculados utilizando as equações 10-13 descritas na sessão 4.2, determinação de hidretos na superfície.

Figura 9 – a) Gráfico de decréscimo de p_{H_2} vs tempo. b) variação da $[P]$ vs tempo e c) TON vs tempo, o ajuste linear mostrado fornece o valor de TOF no início da reação.



$$[P] = \frac{p_t - p_i}{\Delta p} x[S] \quad (14)$$

$$TON = \frac{[P]_t}{[C]} \quad (15)$$

$$TON = TOF \times t \quad (16)$$

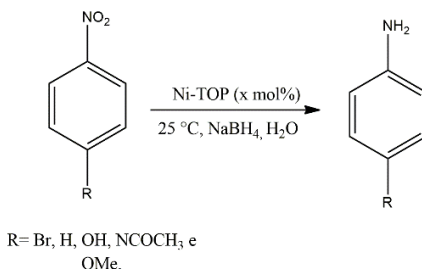
4.5.2 Reciclagem

Aproveitando as propriedades magnéticas do níquel e a facilidade de precipitação da SiO_2 no meio reacional, o catalisador Ni-OA@SiO_2 pôde ser reciclado dez vezes na reação de hidrogenação da *trans*-chalcona. A reciclagem se deu por simples aproximação de um imã no fundo do reator, seguida de retirada da solução sobrenadante com auxílio de uma seringa. Após a remoção da solução contendo o produto, uma nova solução contendo o substrato (1,25 mmol, 260 mg) pode ser inserida para realização de um novo ciclo catalítico. Todas as transferências foram realizadas sob argônio. A reação foi acompanhada pelo decréscimo da pressão de H_2 . Como o valor de Δp necessário para conversão total de 1,25 mmol de substrato é conhecido, a quantidade de produto formada foi facilmente calculada a partir da Equação 14. Após cada ciclo catalítico, a solução removida contendo o produto foi analisada por ICP-AES a fim de verificar se houve lixiviação de átomos de Ni do catalisador.

4.6 REAÇÕES DE REDUÇÃO DE NITROCOMPOSTOS EM MEIO AQUOSO, USANDO NaBH_4 COMO AGENTE REDUTOR.

As reações de redução de 5 diferentes nitrocompostos (NC) foram realizadas em meio aquoso, utilizando NaBH_4 como agente redutor e Ni-TOP como catalisador (Esquema 4). Os NC estudados foram: *p*-bromonitrobenzeno (NBr), nitrobenzeno (NBz), *p*-nitrofenol (NPh), *p*-nitroacetanilida (NAc) e *p*-nitroanisol (NAn). As reações foram realizadas em água deionizada e desgaseificada, à 25 °C, em cubetas de quartzo, com capacidade de 3 mL, onde o progresso da reação foi acompanhado *in-situ* por UV-vis.

Esquema 4 – Esquema da reação de redução de nitrocompostos em meio aquoso, catalisada por Ni-TOP.



A absorvidade molar (ϵ) dos compostos foram determinadas por meio de uma curva de calibração realizada na presença do NaBH_4 , a $25\text{ }^\circ\text{C}$ e os experimentos foram realizados em triplicata. Os gráficos referentes à calibração encontram-se no Anexo A1-5.

Realizou-se experimentos variando a $[\text{NaBH}_4]$ e de $[\text{Ni-TOP}]$ para os cinco diferentes substratos. Em um primeiro momento, mantendo-se $[\text{NC}]$ e $[\text{Ni-TOP}]$ constantes, variou-se a concentração de NaBH_4 . Em seguida, a concentração do NaBH_4 foi mantida constante, assegurando uma condição de ordem zero em relação ao redutor, e variou-se a concentração do catalisador $[\text{Ni-TOP}]$. Foi realizado também um estudo cinético da reação de redução do composto NPh, onde experimentos variando as quantidades de redutor e substrato foram realizados, a fim de se determinar as constantes de velocidade e de adsorção para esta reação.

Todas as reações seguiram o seguinte protocolo: após a adição do solvente, catalisador e NC, respectivamente, a cubeta foi agitada uma vez e a reação foi iniciada com adição do redutor (NaBH_4) e monitoradas pelo decréscimo da absorvância no comprimento de onda máximo ($\lambda_{\text{máx}}$) do reagente de partida. Todos os experimentos foram realizados em triplicata.

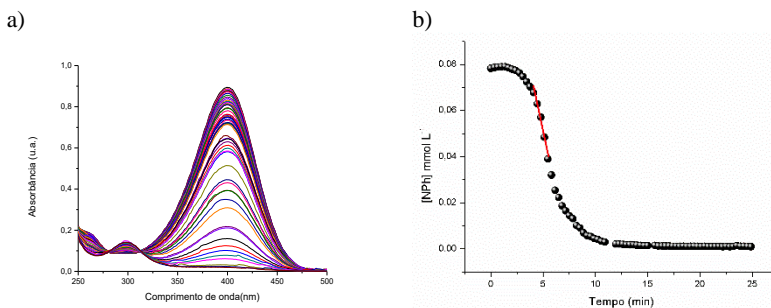
4.6.1 Tratamento de dados

A partir da variação espectral mostrada na Figura 10a, aplicando a Equação 17, foi possível obter a curva de $[\text{Substrato}]$ vs t para a reação, conforme mostra a Figura 10b. A partir do ajuste linear desta curva os valores de v_0 puderam ser obtidos. Na Equação 17, a absorvância é diretamente proporcional ao coeficiente de absorvidade molar, ϵ , à concentração de A e ao caminho ótico, b .

$$\text{Abs} = \epsilon b[A] \quad (17)$$

A partir dos valores de v_0 , as curvas de velocidade vs concentração foram obtidas. O tratamento destas curvas foi realizado usando o modelo de LH, para reações monomoleculares. Isto foi possível pois foram empregadas condições de *ordem zero*, ora para o redutor, NaBH_4 , ora para o substrato, NPh.

Figura 10 – Variação espectral da reação de redução do NPh. b) Curva cinética da reação, o ajuste linear é mostrado pela linha vermelha.



Primeiramente variou-se a concentração de NaBH_4 , e após encontrar a concentração onde esta espécie não alterasse mais a velocidade da reação (condição de saturação), variou-se a $[\text{NPh}]$. A partir das curvas de v_0 vs $[\text{NaBH}_4]$ e v_0 vs $[\text{NPh}]$ as constantes de LH, k_L e as constantes de adsorção K_{NaBH_4} e K_{NPh} puderam ser determinadas, efetuado o ajuste não linear utilizando as Equações 18 e 19.

$$v = k_L S \frac{K_{\text{NaBH}_4} [\text{NaBH}_4]}{1 + K_{\text{NaBH}_4} [\text{NaBH}_4]} \quad (18)$$

$$v = k_L S \frac{K_{\text{NPh}} [\text{NPh}]}{1 + K_{\text{NPh}} [\text{NPh}]} \quad (19)$$

O valor de S é a área superficial total das NPs, calculado conforme descrito no Anexo A6.

Foi utilizada também no tratamento dos dados a análise linear de energia livre, onde os parâmetros de Hammett σ_{para} , foram correlacionados com o parâmetro catalítico TOF. Os parâmetros de Hammet foram obtidos através de estudos com ácido benzóico, fenóis e cloro cumenos *para*-substituídos. Através destes estudos o efeito dos substituintes na ionização destes compostos foi determinado e valores foram atribuídos a cada substituinte. O gráfico de Hammett pode ser construído utilizando os valores de σ_{meta} ou σ_{para} , onde não são considerados efeitos de deslocalização *via* ressonância ou usando σ_- ou σ_+ , onde os efeitos de estabilização por ressonância são considerados.

Desta forma os gráficos gerados com base nos vários valores de σ determinam qual deles apresenta o melhor ajuste linear indicando, assim, se a estabilização das cargas envolvidas ocorre predominantemente por efeito indutivo ou ressonante e indicando também a distribuição de cargas no estado de transição de uma reação.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE NÍQUEL

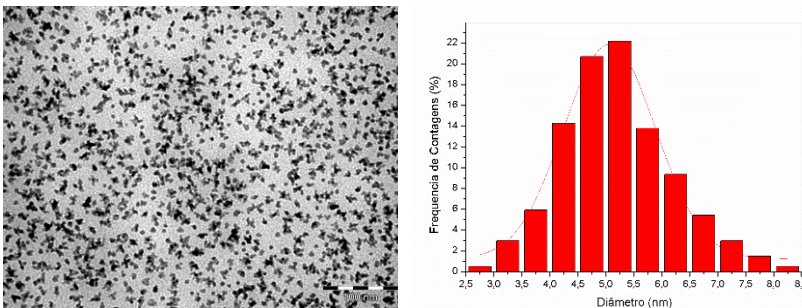
Conforme descrito na sessão experimental 4.3.1, os nanocatalisadores de níquel(0) foram sintetizados por meio da decomposição do complexo $\text{Ni}(\text{COD})_2$, na presença de diferentes agentes estabilizantes, com leve aquecimento de 70°C , sob atmosfera de 3 bar de H_2 . A variação de agente estabilizante foi avaliada, bem como as proporções molares entre o estabilizante e complexo.

Foi também sintetizado um catalisador de Ni a partir da redução do complexo $\text{Ni}(\text{acac})_2$ por oleilamina na presença de TOP, conforme descrito na sessão experimental 4.3.2.

5.1.1 Nanopartículas de níquel(0) estabilizadas por PVP (Ni-PVP) e mistura entre PVP+TPP (Ni-PVP+TPP).

Utilizando a metodologia previamente otimizada pelo grupo de pesquisa em Toulouse e descrito na literatura,⁶⁴ nanopartículas de níquel estabilizadas por polivinilpirrolidona puderam ser obtidas (Ni-PVP). A metodologia fornece NPs com tamanho variando entre 4-5 nm utilizando anisol como solvente. A imagem de TEM para o sistema Ni-PVP é mostrada abaixo, na Figura 11.

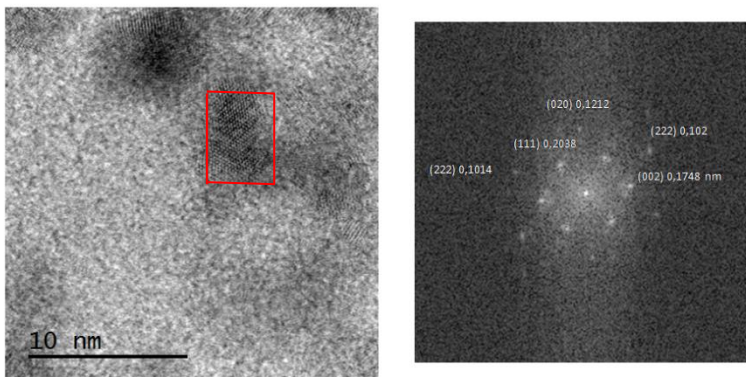
Figura 11 – Imagens de TEM da Ni-PVP e histograma de distribuição de tamanho. Partículas apresentam diâmetro médio de $5,1 \pm 1,6$ nm.



A imagem de HRTEM e as respectivas distâncias interplanares obtidas por transformada de Fourier da imagem de HRTEM são

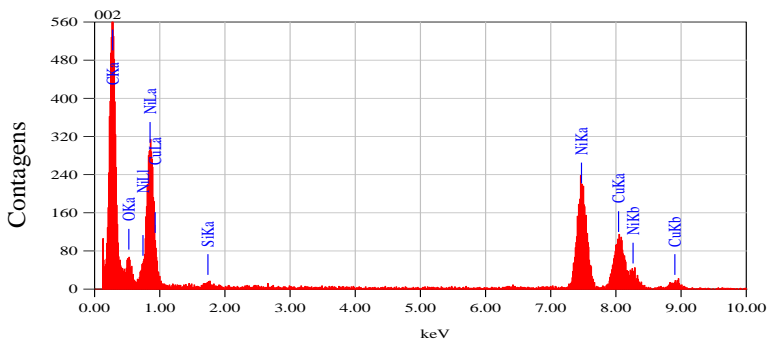
mostradas na Figura 12. As distâncias interplanares calculadas caracterizam a nanopartícula como níquel (0) e com cristalinidade cúbica de face centrada (*fcc*). Através da medida das distâncias interplanares foi possível identificar as faces [111], [222], [020] e [002].

Figura 12 – Imagem de alta resolução e cálculo das distâncias interplanares por HRTEM da amostra Ni-PVP.



A análise de EDX foi realizada para confirmação da composição química da amostra. O espectro apresentado na Figura 13 mostrou a presença de pico de Ni em 7,6 keV, caracterizando a amostra como nanopartículas de níquel. Os sinais em 8 keV e 1 keV correspondem ao cobre presente no grid, onde a amostra foi depositada.

Figura 13 – Análise de EDX da amostra Ni-PVP.



Com relação ao sistema Ni-PVP+TPP, a imagem de TEM na Figura 14 mostrou que a adição de TPP não alterou a forma ou tamanho

das nanopartículas, como também pode ser observado na imagem de HRTEM, Figura 15. As faces [002], [222] e [111] puderam ser identificadas.

Figura 14 – Imagens de TEM da Ni-PVP+TPP e histograma de distribuição de tamanho. Partículas apresentam diâmetro médio de $5,2 \pm 1,6$ nm.

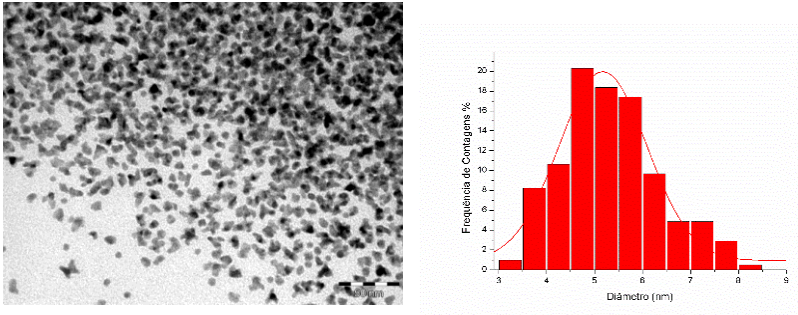
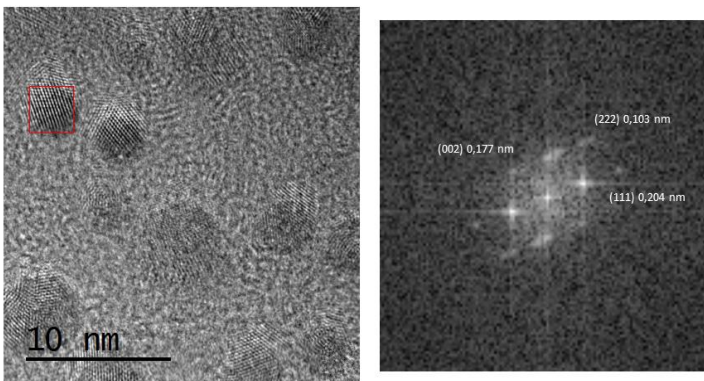
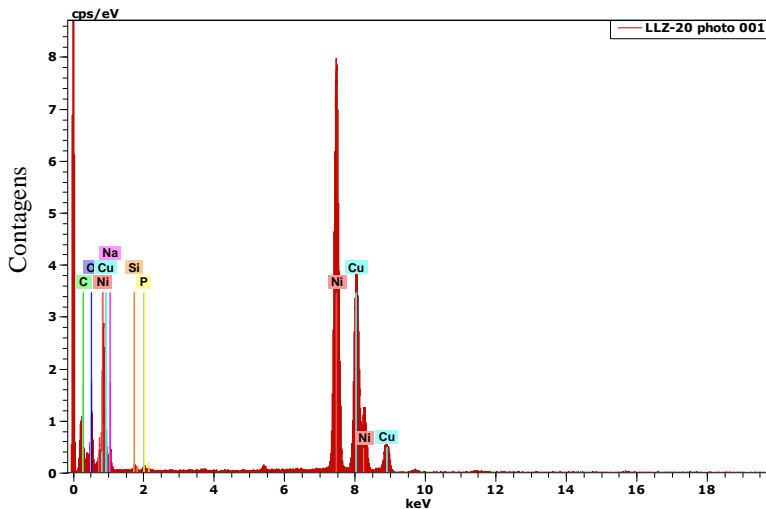


Figura 15 – Imagem de alta resolução e cálculo das distâncias interplanares por HRTEM da amostra Ni-PVP+TPP.



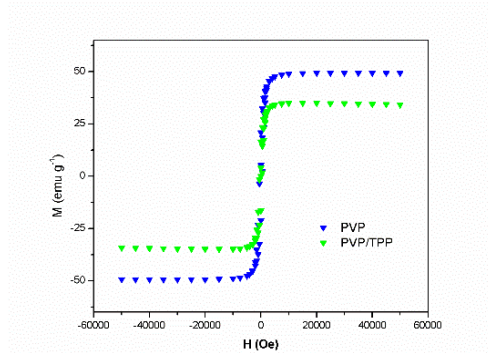
A análise de EDX mostrou a presença de Ni é confirmada pelo pico em 7,8 eV (Figura 16) e a presença de fósforo em 2,0 eV indicando a presença de TPP, tais moléculas estão possivelmente coordenadas a superfície da Ni-NP. Porém a análise de EDX traz apenas a informação da existência de TPP no grid, no entanto não é possível afirmar que esta TPP esteja coordenada a superfície da Ni-NP.

Figura 16 – Análise de EDX da amostra Ni-PVP.



A análise de SQUID para as amostras Ni-PVP e Ni-PVP+TPP foi realizada a fim de caracterizar a superfície da Ni-NPs, e as curvas de magnetização são mostradas na Figura 17. O valor de magnetização de saturação e momento magnético obtido para o sistema Ni-PVP foi de $49,3 \text{ emu g}^{-1}$ e $\mu = 0,52 \mu_B$, respectivamente. O momento magnético para o níquel estendido é $0,60 \mu_B$, o que mostra que o valor obtido para a Ni-PVP é similar e comparável ao obtido na literatura.⁶² O sistema estabilizado por PVP+TPP apresenta valores de $34,9 \text{ emu g}^{-1}$ e $\mu = 0,37 \mu_B$. Comparando os valores de magnetizações de saturação obtidas (Figura 17), percebe-se uma redução de $\sim 15 \text{ emu g}^{-1}$ para o sistema Ni-PVP+TPP. Esta redução é esperada, pois evidencia a coordenação da trifenilfosfina na superfície da nanopartícula. Pelo fato da fosfina ser um ligante que se coordena fortemente à superfície da nanopartícula, e possuir um forte caráter π -acceptor, ela pode modificar a estrutura eletrônica superficial, bem como as propriedades magnéticas da nanopartícula.^{59,62,63}

Figura 17 – Ciclos de magnetização das nanopartículas Ni-PVP (azul) e Ni-PVP+TPP (verde).

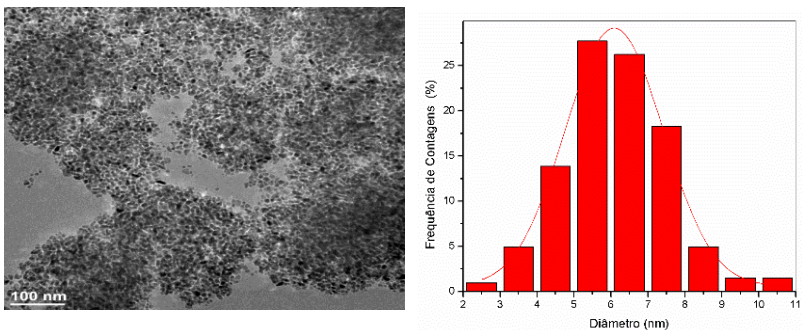


5.1.2 Nanopartículas de níquel estabilizadas por HDA (Hexadecilamina) - Ni-HDA

A síntese de nanopartículas de níquel estabilizada com hexadecilamina foi realizada utilizando 5 equivalentes de ligante, quantidade otimizada pelo grupo de pesquisa em Toulouse.

Observou-se na análise de TEM a presença de alguns bastões, mas em sua maioria, as nanopartículas apresentam morfologia esférica. As contagens resultaram em partículas com diâmetro médio igual a $6,1 \pm 2,6$ nm (Figura 18).

Figura 18 – Imagens de TEM do sistema Ni-HDA estabilizado por 5 equivalentes de HDA. O diâmetro médio das partículas é igual a $6,1 \pm 2,6$ nm.



A imagem de HRTEM e as respectivas distâncias interplanares obtidas por transformada de Fourier são mostradas na Figura 19, e caracterizam a nanopartícula como níquel (0) de cristalinidade cúbica de

face centrada (*fcc*). Onde as faces [111] e [002] puderam ser identificadas. O espectro de EDX é mostrado na Figura 20, pode-se observar a presença do pico característico de níquel em 7,6 keV.

Com relação à análise SQUID, a curva de magnetização obtida (Figura 21), apresenta um valor de M_S igual à $45,72 \text{ emu g}^{-1} \mu = 0,48 \mu_B$, este valor é inferior ao obtido na literatura para esta Ni-NP ($51\text{-}60 \text{ emu g}^{-1}$)^{29,60}, sendo um pouco inferior também ao níquel estendido, que possui momento magnético igual a $0,602 \mu_B$. No entanto, este valor indica que a superfície da nanopartícula pode ter sido levemente modificada por oxidação ou pela presença de hidretos. Cordente e colaboradores reportaram que hidretos, coordenados a superfície de nanopartículas, podem modificar fortemente suas propriedades magnéticas.⁶²

Figura 19 – Imagem de HRTEM do sistema Ni-HDA (esquerda) e distâncias interplanares (direita) obtidas por transformada de Fourier.

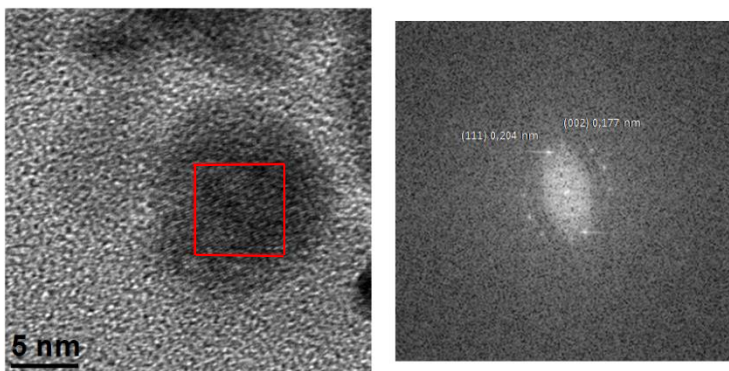


Figura 20 – Espectro de EDX da amostra Ni-HDA.

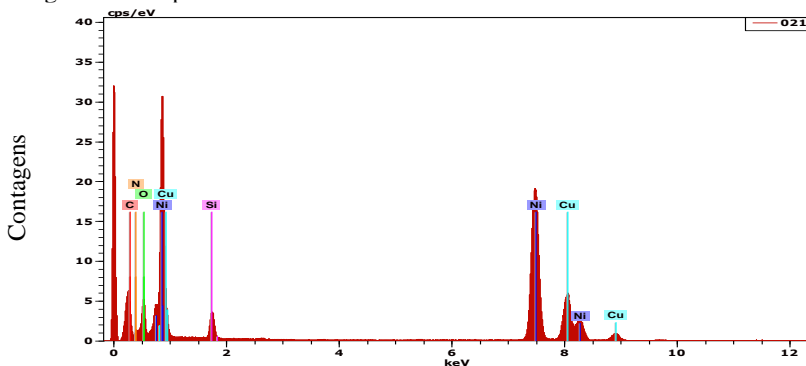
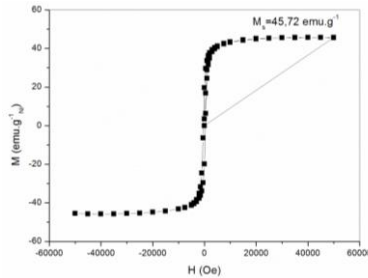


Figura 21 – Ciclos de magnetização para a nanopartícula Ni-HDA.

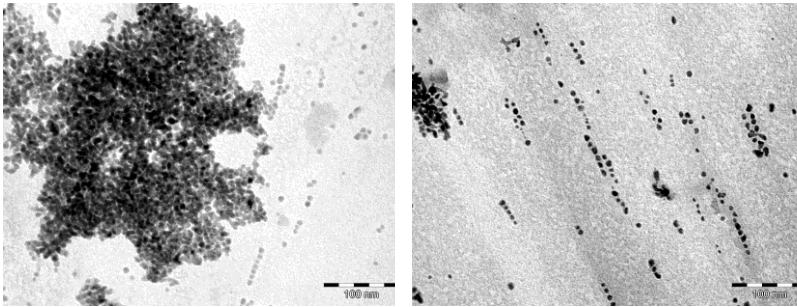


5.1.3 Nanopartículas de níquel estabilizadas por OA (ácido octanóico) - Ni-OA

Utilizando ácido octanóico como ligante, uma série de três experimentos com diferentes quantidades de ligante foi planejada. Estes ensaios de otimização da síntese das Ni-NPs foram realizados a fim de obter sistemas com boa dispersão de forma e tamanho. Os testes foram realizados com 0,5, 1 e 5 equivalentes de ácido octanóico em relação ao precursor Ni(COD)₂, conforme mostrado na Tabela 2 itens 3, 4 e 5.

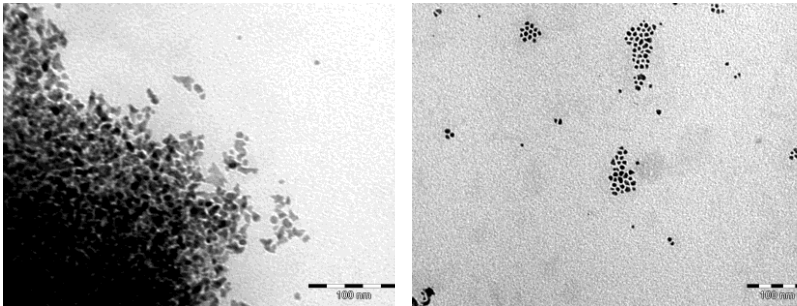
O sistema sintetizado com 0,5 equivalente de ácido octanóico apresentou, ao final da síntese, uma espécie de espelho nas paredes do Fisher-Porter, no entanto, a solução apresentava coloração escura característica de nanopartículas dispersas. Isto ocorreu provavelmente, pela utilização de quantidade insuficiente de ligante para estabilização das nanopartículas que estavam sendo formadas. Desta forma, os átomos de Ni(0) livres se aglomeraram e aderiram às paredes do reator na forma de níquel estendido. É possível observar na imagem de TEM desta amostra, (Figura 22), a presença de grandes agregados, encontrados por todo o grid, bem como regiões onde se encontram nanopartículas isoladas.

Figura 22 – Imagens de TEM do sistema estabilizado por 0,5 equivalente de ácido octanóico.



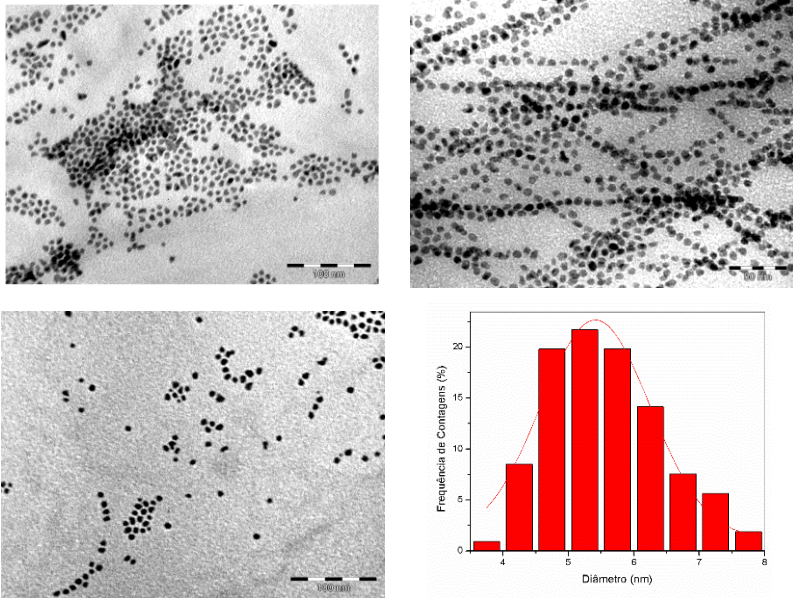
Aumentando a quantidade do ligante para 1 equivalente, o sistema resultante estava melhor disperso, mais solúvel e homogêneo. Porém, uma certa quantidade de precipitado foi encontrado nas paredes do reator, bem como na barra magnética e uma grande quantidade de aglomerados foram observados no grid. A Figura 23 mostra as imagens de TEM obtidas para este sistema.

Figura 23 – Imagens de TEM do sistema estabilizado por 1 equivalente de ácido octanóico (Ni-OA).



A fim de avaliar uma maior quantidade de ligante, 5 equivalentes de ácido octanóico foi utilizada, e as imagens de TEM obtidas para este sistema são mostradas na Figura 24.

Figura 24 – Imagens de TEM do sistema estabilizado por 5 equivalentes de ácido octanóico e histograma de distribuição de tamanho, as partículas apresentam diâmetro médio de $5,4 \pm 1,6$ nm.



As imagens de TEM apresentadas na Figura 24, mostram que a utilização de 5 equivalentes de ácido octanóico forneceu Ni-NPs com uma melhor dispersão de tamanho, forma e além de não se observar na análise do grid, a presença de grandes aglomerados. Esta metodologia foi, portanto, adotada para a síntese de nanopartículas tendo como ligante o ácido octanóico.

A Figura 25 mostra a imagem de HRTEM e a transformada de Fourier onde as distâncias entre os planos atômicos identifica as faces [111], [222] e [002], caracterizando a nanopartícula como níquel(0) com cristalinidade cúbica de face centrada (*fcc*). O EDX da amostra é mostrado na Figura 26, e pode se observar o sinal para o níquel em 7,5 keV.

Figura 25 – Imagem de HRTEM do sistema Ni-OA (esquerda) e distâncias interplanares (direita) obtidas por transformada de Fourier.

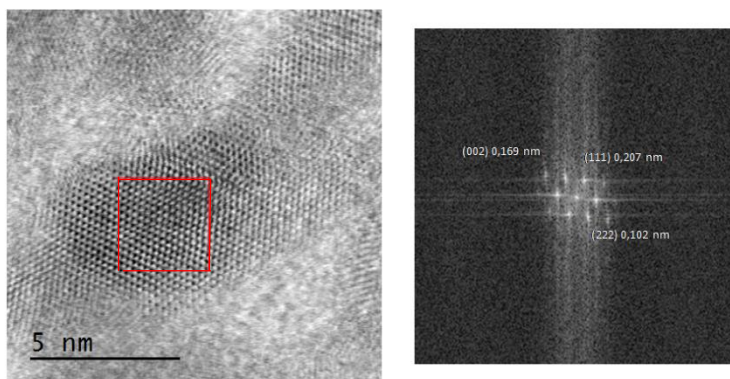
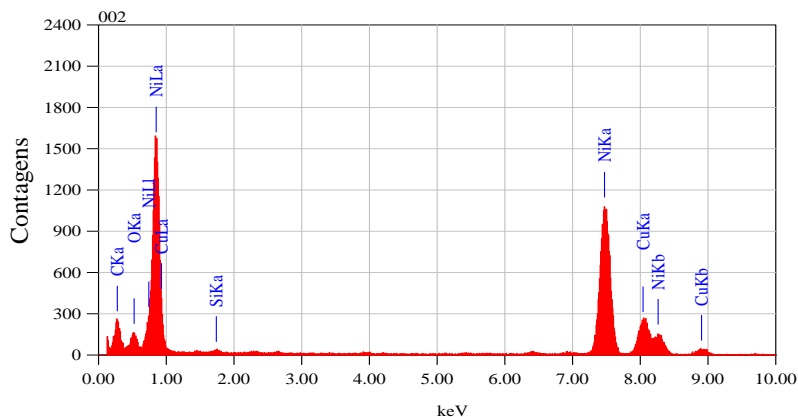


Figura 26 – Espectro de EDX da amostra Ni-OA.



No entanto após a síntese e purificação, as partículas não puderam ser isoladas na forma de um pó, o que facilitaria tanto o manuseio quanto a aplicação catalítica e a caracterização. Neste sentido decidiu-se efetuar uma deposição simples sobre SiO₂. A Figura 27 mostra as imagens de TEM para o sistema Ni-OA@SiO₂.

Observa-se que parte das partículas se distribuem de forma não uniforme no suporte, enquanto algumas partículas ainda se apresentam isoladas. Após a deposição o sistema suportado Ni-OA@SiO₂ foi

caracterizado através das técnicas de ICP-AES, SQUID, HRTEM, EDX, XRD e determinação de hidretos na superfície.

A imagem de HRTEM mostrada na Figura 28 não apresenta uma boa definição dos planos atômicos, por esta razão não foi possível realizar a análise por transformada de Fourier nesta amostra. Neste caso, utilizou-se para a caracterização da cristalinidade a análise feita antes da deposição (Figura 25). O espectro de EDX para a amostra depositada é mostrado na Figura 26 onde a presença da sílica pode ser comprovada pelo intenso pico em 1,9 keV e o níquel em 7,5 keV.

Figura 27 – Imagens de TEM do sistema Ni-OA após a deposição em SiO_2 .

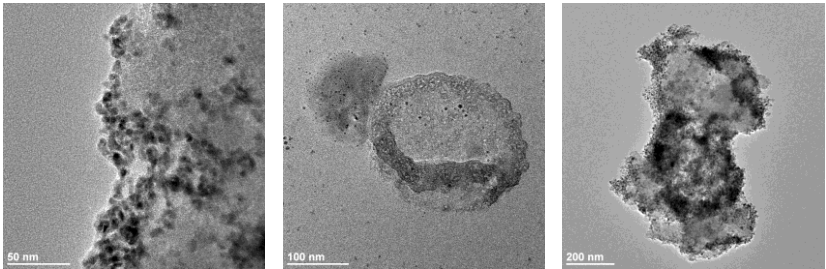


Figura 28 – Imagem de HRTEM do sistema Ni-OA@ SiO_2 .

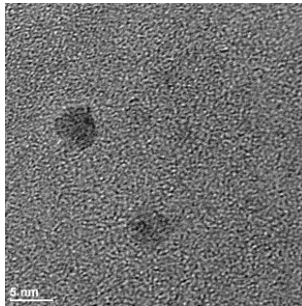
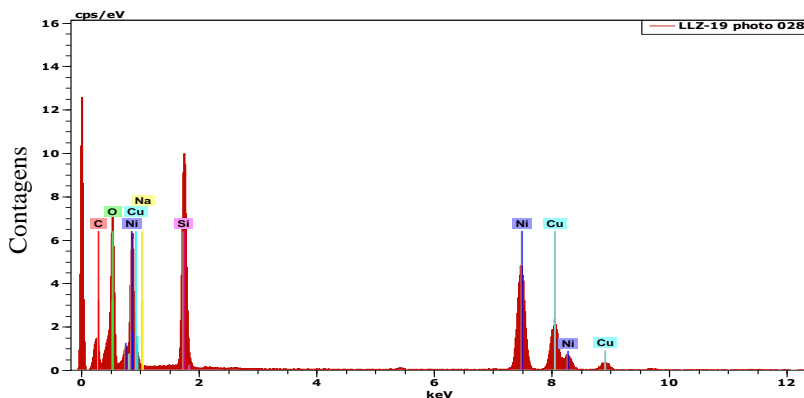
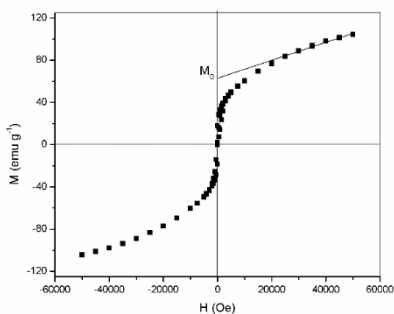


Figura 29 – Espectro de EDX do sistema Ni-OA@SiO₂.

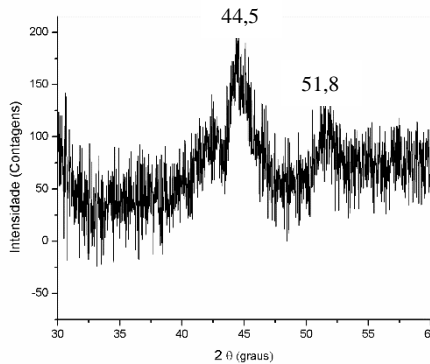
O ciclo de magnetização é mostrado na Figura 30, observa-se que não houve saturação nas condições da análise, possivelmente devido a interação das Ni-NPs com o suporte SiO₂. Neste caso, aplica-se uma aproximação onde ao invés de se determinar a M_s , determina-se a M_0 obtida por extrapolação da parte superior da curva até o valor de campo zero.⁶² O valor de M_0 para esta amostra foi de 63,7 emu g⁻¹ e o momento magnético obtido foi 0,67 ($\pm 0,05$) μ_B .

Figura 30 – Ciclo de magnetização da amostra Ni-OA@SiO₂.

Para este catalisador foram realizadas duas caracterizações adicionais: difração de raios X (XDR) e absorção de raios X (XAS). A análise de XDR foi bem-sucedida somente para este catalisador, pois, houve dificuldade para inserir e compactar as amostras dentro do capilar de vidro, dificultado assim a obtenção do espectro. O difractograma

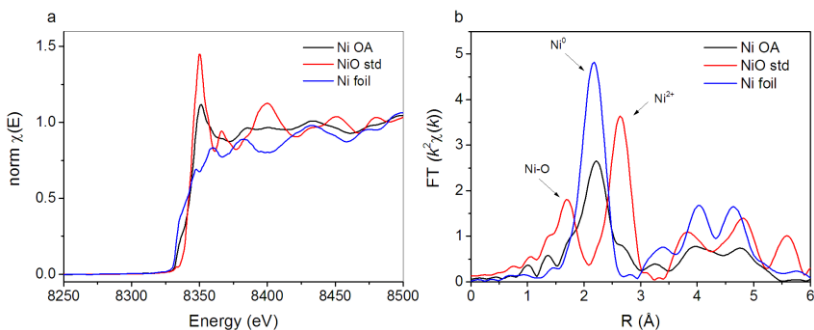
obtido para o sistema Ni-OA@SiO₂ é mostrado na Figura 31, onde sinais característicos de uma amostra altamente cristalina podem ser observados. Picos em 44,5 e 51,8, correspondentes às faces (111) e (200) do Ni(0), com cristalinidade *fcc*. O tamanho do cristalito foi determinado a partir de cálculos usando a equação de Scherrer, fornecendo um valor médio de 6,2 nm, valor que corrobora com o diâmetro médio obtido por TEM que é $5,4 \pm 1,6$ nm.

Figura 31 – Difractograma de XRD para o sistema Ni-OA@SiO₂.



A análise de XAS realizada para o sistema Ni-OA@SiO₂ e comparada com o padrão NiO e com a folha de Ni, (Figura 32) mostra que o sistema não apresenta espécies do tipo Ni (II). A ausência de ligações do tipo Ni-O na amostra e a magnitude da ligação Ni-Ni é uma forte evidência da presença de nanopartículas de Ni(0). O pico da amostra é um pouco assimétrico devido possivelmente a um efeito de interação com o suporte (SiO₂).

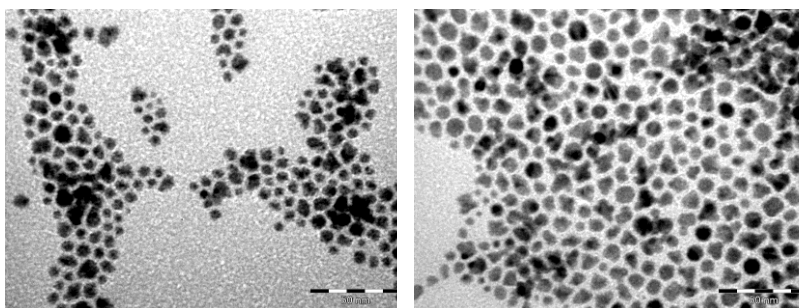
Figura 32 – Espectro de XANES normalizado (a) e Transformada de Fourier do espectro de EXAFS (b) para a amostra Ni-OA@SiO₂, e padrões de NiO e folha de Ni.



5.1.4 Nanopartículas de níquel estabilizadas por SA (ácido esteárico) - Ni-SA

Utilizando ácido esteárico como ligante, uma série de experimentos foi realizada para se encontrar a melhor proporção que fornecesse nanopartículas com forma e tamanho homogêneos. Os primeiros ensaios foram realizados com SA a 0,5 equivalentes. Observou-se que as nanopartículas, em sua maioria, apresentaram forma esférica e tamanho em torno de 6 nm (Figura 33).

Figura 33 – Imagens de TEM do sistema estabilizado por 0,5 equivalente de ácido esteárico Ni-SA.



Avaliou-se também o aumento da quantidade de SA e o efeitos na forma e tamanho das nanopartículas. A Figura 34, mostra que com a utilização de 1 equivalente de SA, as partículas apresentam forma do tipo

“tribord” e mais além quando a quantidade de ligante é aumentada para 5 equivalentes, nanopartículas anisotrópicas são obtidas apresentando forma de alteres, bastões e triângulos como pode ser observado na Figura 35.

Figura 34 – Imagens de TEM do sistema estabilizado por 1 equivalente de ácido esteárico.

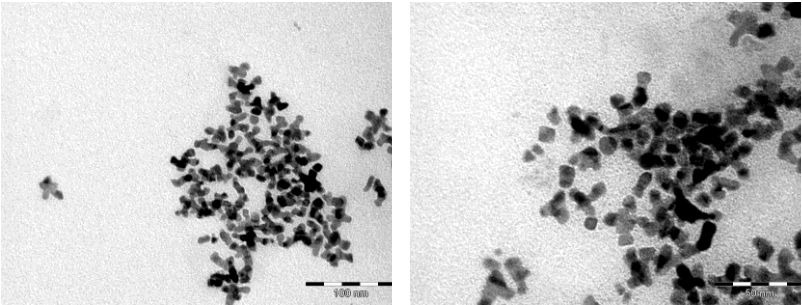
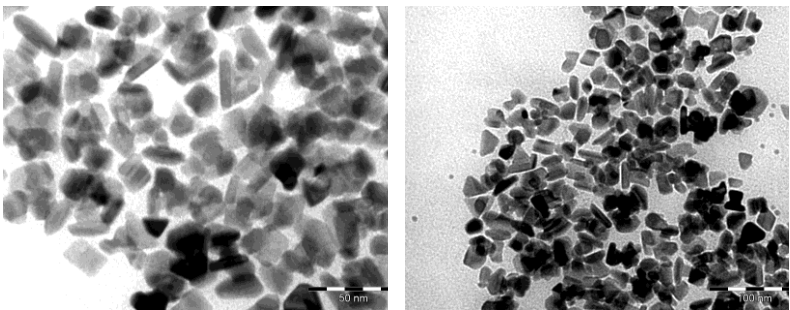


Figura 35 – Imagens de TEM do sistema estabilizado por 5 equivalentes de ácido esteárico.



A ocorrência de estruturas anisotrópicas em nanopartículas ainda não é muito clara, porém geralmente se reporta que o crescimento em uma determinada direção resulta tanto da coordenação preferencial dos ligantes em faces específicas, quanto da formação de uma espécie de fôrma na matriz dos ligantes em solução.⁵⁹ Desta forma, a anisotropia observada pode ser explicada pela influência da longa cadeia do ácido (18 carbonos) durante a etapa de crescimento da nanopartícula. A

decomposição do precursor, o crescimento da partícula no entorno das cadeias deste ligante, e a forma com que estas cadeias estão distribuídas no solvente podem explicar a anisotropia observada, quando a concentração de ácido esteárico é grande.

Para o ácido octanóico este efeito não é observado, pois a cadeia é mais curta, com apenas 8 carbonos, e o controle de tamanho e forma das nanopartículas, durante o estágio de crescimento, se dá apenas pela coordenação do grupo acil na superfície do metal. Com relação ao sistema estabilizado por HDA, era de se esperar nanopartículas semelhantes as observadas para SA, pois o tamanho da cadeia é semelhante (16 carbonos). No entanto, foi observado algumas formas anisotrópicas, porém, em menor quantidade. Possivelmente devido a diferentes tipos de interação deste ligante na superfície da nanopartícula.

As imagens de TEM mostram que entre as proporções de $\text{Ni}(\text{COD})_2$ e estabilizante avaliadas, a proporção de 1:0,5 é a que fornece nanopartículas mais homogêneas em tamanho e também em forma. Por esta razão, este sistema foi então caracterizado por técnicas adicionais e selecionado para testes catalíticos, como serão mostrados nas próximas sessões.

A Figura 36 mostra a imagem de TEM e o histograma de distribuição de tamanho para o sistema Ni-SA. As Ni-NPs obtidas apresentam diâmetro médio de $6,4 \pm 2,6$ nm e estrutura cristalina *fcc*, que pôde ser comprovada pela transformada de Fourier da imagem de HRTEM (Figura 37).

Figura 36 – Imagens de TEM do sistema estabilizado por 0,5 equivalentes de ácido esteárico e histograma de distribuição de tamanho, partículas apresentam diâmetro médio de $6,4 \pm 2,6$ nm.

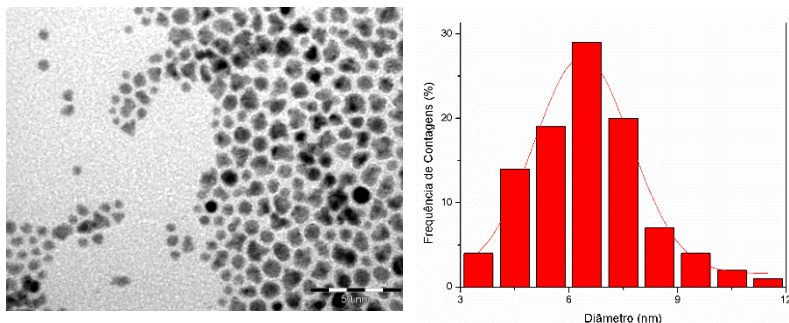
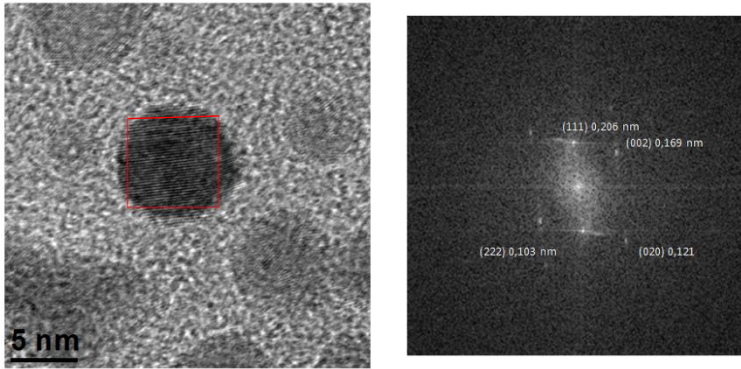
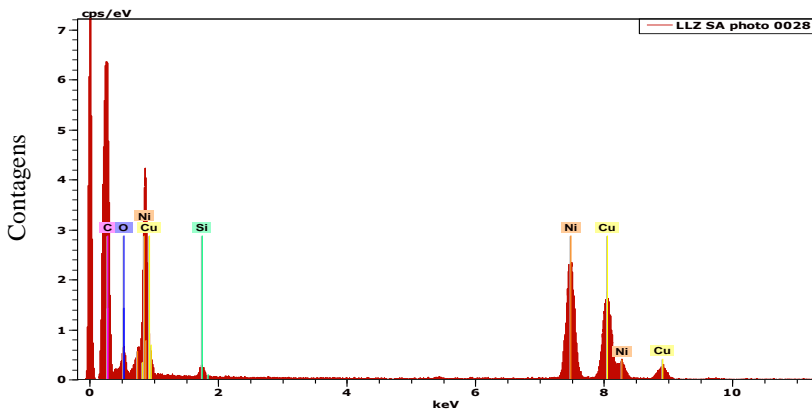


Figura 37 – Imagem de HRTEM da amostra Ni-SA.



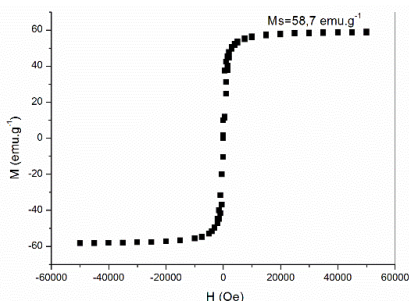
O espectro de EDX apresentado na Figura 38, mostra a composição química, caracterizando o sistema como nanopartículas de níquel, pela presença do pico em 7,6 keV.

Figura 38 – Espectro de EDX da amostra Ni-SA.



O ciclo de magnetização é mostrado na Figura 39, o valor de M_S obtido foi igual a $58,7 \text{ emu g}^{-1}$ e o momento magnético $0,61 (\pm 0,05) \mu_B$. Estes valores são muito próximos aos do níquel estendido, e demonstra a fraca interação do ligante com a superfície da NP associada a uma superfície limpa, livre de contaminante ou oxidação.

Figura 39 – Ciclo de magnetização da amostra Ni-SA.

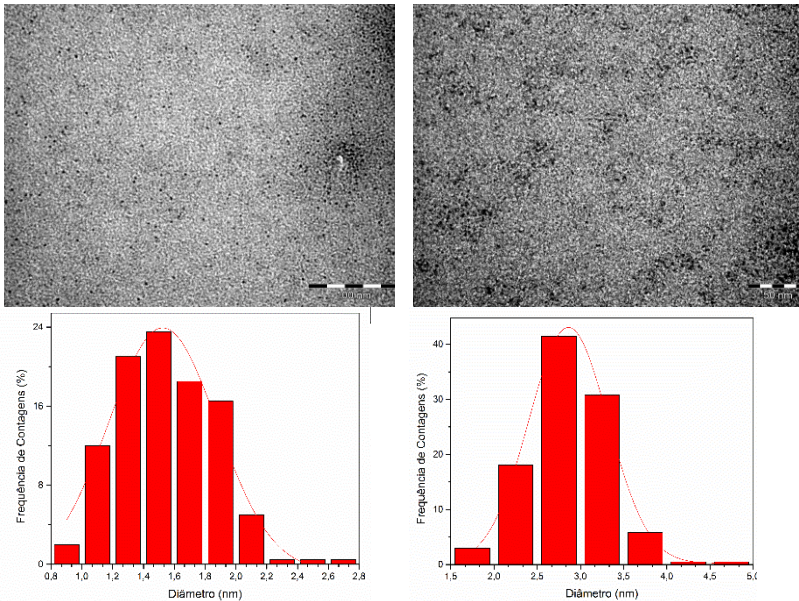


5.1.5 Nanopartículas de níquel estabilizadas por TPP (trifenilfosfina) - Ni-TPP

A trifenilfosfina (TPP), por ser um ligante comum na química de coordenação, foi também escolhida para compor a síntese dos sistemas catalíticos deste trabalho. Primeiramente foi testada a quantidade de ligante igual a 0,2 equivalente, de acordo com a Tabela 2, item 9. Esta quantidade de ligante foi escolhida visto que a trifenilfosfina é um ligante que se coordena fortemente ao metal. No entanto, ao final da síntese, observou-se que houve a formação de uma espécie de espelho nas paredes do reator, a solução estava completamente incolor e pequenas esferas metálicas foram observadas no fundo do reator. Acredita-se que quantidade de ligante utilizada foi insuficiente para estabilização dos núcleos gerados, assim houve crescimento até atingir o estado de níquel estendido.

Seguindo a Tabela 2, itens 10 e 11, a síntese com trifenilfosfina seguiu com a utilização de 1 e 2 equivalentes. As imagens de TEM mostram as nanopartículas obtidas (Figura 40).

Figura 40 – Imagens de TEM para nanopartículas sintetizadas com 1 equivalente de TPP (esquerda) e 2 equivalentes de TPP (direita).



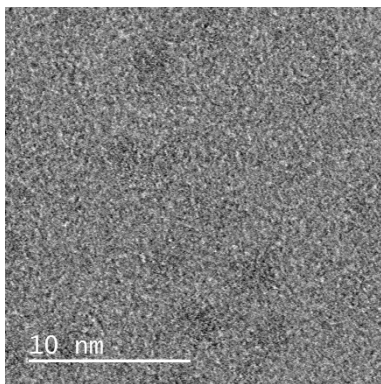
As nanopartículas obtidas apresentaram tamanhos em torno de 2 e 3 nm, para ambas quantidades de fosfina utilizada. Durante a síntese, mesmo utilizando banho de acetona/nitrogênio líquido, observou-se a mudança na coloração do sistema quando a solução com o ligante foi adicionada ao reator contendo o precursor. Essa mudança de cor de amarelo para alaranjado indica uma possível complexação da TPP com os átomos de Ni(0) do precursor, para formar o complexo Ni(TPP)₄. No entanto, ao fim da síntese observou-se uma solução com coloração marrom escura, o que caracteriza a presença de Ni-NPs; após purificação, as nanopartículas foram recuperadas na forma de um pó preto.

A metodologia escolhida foi a com 1 equivalente de TPP, visto que a complexação nas etapas iniciais da síntese é menor quando se utiliza menos ligante. Como não houve diferença significativa no tamanho das Ni-NPs, esta metodologia foi escolhida para testes catalíticos e posteriores caracterizações.

A análise de HRTEM mostrou a presença de Ni-NPs muito pequenas, e a baixa resolução dos planos atômicos não permitiu o cálculo das distâncias interplanares, como mostra a Figura 41. Uma outra problemática observada para este sistema, foi a evolução das partículas

no grid, durante a análise de TEM e HRTEM. Esta evolução indica que possivelmente não houve a formação de Ni-NPs e sim de aglomerados/clusters de complexos que evoluem a pequenas partículas com a incidência da energia do feixe eletrônico.

Figura 41 – Imagem de HRTEM do sistema Ni-TPP (1 equivalente).



O espectro de EDX (Figura 42) mostra a presença de Ni em 7,6 keV e também a presença de fósforo em 2 keV. Com relação à análise de magnetização, o valor de M_S obtido foi de $1,4 \text{ emu g}^{-1}$ com $0,014 \mu_B$, muito inferior ao níquel estendido, como mostra a Figura 43. Em um estudo publicado por Carencó e colaboradores³⁵ na síntese de uma série de Ni-NPs de diferentes tamanhos, estabilizadas por trioctilfosfina, a amostra com 12 nm apresentou um valor de M_S também inferior a 2 emu g^{-1} . Os autores justificaram o resultado obtido devido à baixa cristalinidade desta amostra, onde o comportamento magnético observado difere de outras Ni-NPs maiores e com alta cristalinidade *fcc*.³⁵ De acordo com os resultados observados na literatura, associados ao fenômeno observado no HRTEM e reforçados no SQUID, acredita-se que este sistema não se trata de nanopartículas, e sim clusters de complexos $\text{Ni}(\text{TPP})_4$. Análises de espalhamento de raios x a altos ângulos (WAXS) (Anexo A7) foram realizadas para esta amostra e não houve confirmação de estrutura cristalina. No entanto, a atividade catalítica deste sistema foi avaliada.

Figura 42 - Espectro de EDX da amostra Ni-TPP.

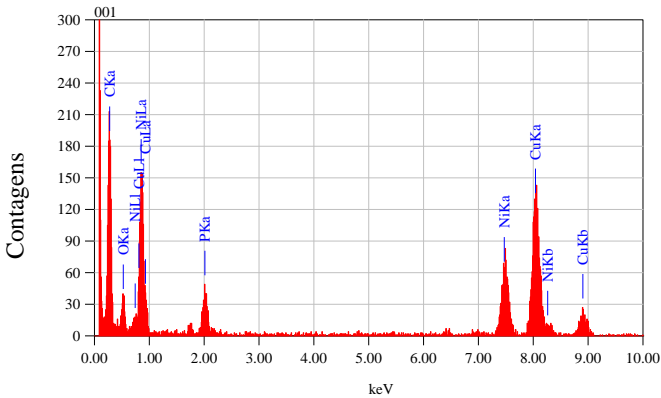
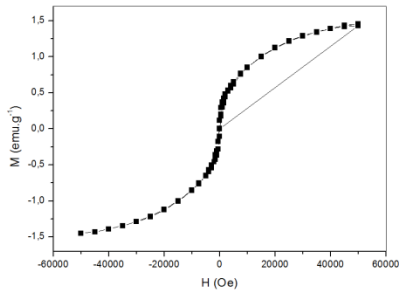


Figura 43 – Ciclo de magnetização da amostra Ni-TPP



Como resumo dos resultados de síntese apresentados, a Tabela 3 traz os valores de tamanho, teor de níquel calculado por ICP-AES, M_s e também os valores de quantidades de hidretos na superfície. A nomenclatura dos sistemas foi realizada de acordo com o sistema estabilizante escolhido após as otimizações realizadas.

Analisando a Tabela 3, é possível verificar que os diâmetros dos sistemas selecionados são próximos uns aos outros, com exceção ao sistema estabilizado por fosfina. Quando se deseja comparar a atividade catalítica é importante comparar catalisadores onde o tamanho das partículas não difere muito, para se excluir a hipótese de um efeito de tamanho na catálise.

Tabela 3 – Valores de diâmetro médios, quantificação de níquel por ICP-AES, quantidade de hidretos e momento magnético para os catalisadores de Ni(0) otimizados.

Sistema	Diâmetro (nm)	ICP-AES (%)	#H: ⁻¹ [a]	$\mu_{Ni} \pm(0,05) \mu_B$
Ni-PVP	5,1 ±1,6	9,0	0,08	0,52
Ni-PVP+TPP	5,2 ±1,6	10,7	0,03	0,37
Ni- HDA	6,1±2,6	27,0	0,30	0,48
Ni-OA@SiO ₂	5,4 ±1,6	5,9	0,05	0,67
Ni-SA	6,4 ± 2,6	24,0	0,07	0,61
Ni-TPP	2,86 ± 0,9	27,6	-	0,01

[a] Valor relativo de espécies H:⁻¹ na superfície da Ni-NP, determinado pela equação 9.

A quantidade de hidretos foi determinada após a purificação das amostras, neste sentido o valor de hidretos pode ter sido subestimado, pois durante o processo de purificação estas espécies podem ter sido eliminadas da superfície. Porém ainda é possível fazer uma comparação entre os valores obtidos. Com exceção do valor de 0,3 obtido para o sistema Ni-HDA, todos os valores são próximos e mostram que existe uma quantidade, mesmo que pequena, de hidretos que continuam coordenados à superfície da NP após a purificação. Os sistemas Ni-PVP+TPP e Ni-OA@SiO₂ apresentaram os menores valores, provavelmente devido ao fato de que estes sistemas passaram por etapas adicionais de tratamento e purificação.

Os valores de momento magnético que chamam mais atenção são os valores obtidos para os sistemas que contém fosfina como ligantes, Ni-TPP e Ni-PVP+TPP, pois apresentam os valores mais baixos alcançados. Estes valores evidenciam a forte interação da fosfina com a superfície da nanopartícula, e como esta interação modifica as propriedades magnéticas do metal. Os demais valores apresentados são próximos ao níquel estendido, que é de 0,60 ($\pm 0,05$) μ_B , com exceção do valor obtido para o Ni-HDA 0,48 ($\pm 0,05$) μ_B que é um pouco menor ao obtido na literatura (0,51 ($\pm 0,05$) μ_B)²⁹ esta diferença pode ser explicado pela presença de hidretos na superfície, uma vez que o sistema Ni-HDA apresentou a maior quantidade de hidretos entre os sistemas analisados.⁶²

5.1.6 Nanopartículas de níquel estabilizadas por TOP

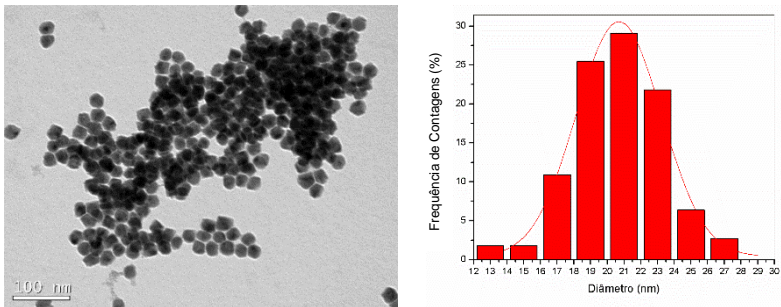
Nanopartículas de níquel foram obtidas pela redução do complexo Ni(acac)₂ por oleilamina utilizando TOP como ligante. A

Figura 44 mostra a imagem de TEM destes sistemas bem como o histograma de tamanho.

O sistema Ni-TOP foi caracterizado por absorção atômica fornecendo quantidade de níquel igual a 68,7%. A alta porcentagem de Ni demonstra que as etapas de purificação foram bem efetuadas, no entanto não observou comprometimento da solubilidade deste sistema, que pode ser disperso em solventes como hexano e isopropanol.

De acordo com os dados obtidos da literatura para este sistema, as nanopartículas possuem estrutura *fcc*, e magnetização de saturação de 25 emu g^{-1} .³⁵

Figura 44 – Imagem de TEM (esquerda) e histograma de tamanho (direita) para o sistema Ni-TOP.



5.2 APLICAÇÃO CATALÍTICA DE NANOCATALISADORES DE Ni EM REAÇÕES DE REDUÇÃO DE NITROCOMPOSTOS E HIDROGENAÇÃO DE COMPOSTOS α,β -INSATURADOS

Nanocatalisadores de Ni foram avaliados frente a reações químicas de redução e hidrogenação:

- (i) de nitrocompostos em meio aquoso, a 25 °C, utilizando NaBH₄ como agente redutor e o sistema Ni-TOP como catalisador;
- (ii) de nitrobenzeno em THF a 60 °C sob atmosfera de H₂ utilizando como catalisadores: Ni-PVP, Ni-PVP+TPP, Ni-HDA, Ni-OA@SiO₂ e Ni-SA ;
- (iii) de alcenos e compostos α,β -insaturados em THF a 60 °C sob atmosfera de H₂ e utilizando os catalisadores Ni-PVP, Ni-PVP+TPP, Ni-HDA, Ni-OA@SiO₂ e Ni-SA.

5.2.1 Reações de redução de nitrocompostos em meio aquoso utilizando NaBH₄ como agente redutor utilizando Ni-TOP como catalisador.

Cinco diferentes NC, contendo grupamentos doadores e retiradores de elétrons em posição *para*, foram avaliados na reação de redução do grupamento nitro ao seu respectivo amino-composto, usando Ni-TOP como catalisador. As reações de redução tiveram como substratos os NC mostrados na Figura 45. O estudo envolveu experimentos com diferentes concentrações de NaBH₄ e Ni-TOP. As reações foram acompanhadas por UV-vis, no respectivo $\lambda_{\text{máx}}$, pelo consumo do NC, como mostrado na Figura 10 (Parte Experimental). A Figura 46 mostra as curvas de TOF vs [NaBH₄] obtidas para os cinco NC avaliados

Figura 45 – Estruturas dos NC utilizados e os respectivos comprimentos de onda $\lambda_{\text{máx}}$ (nm).

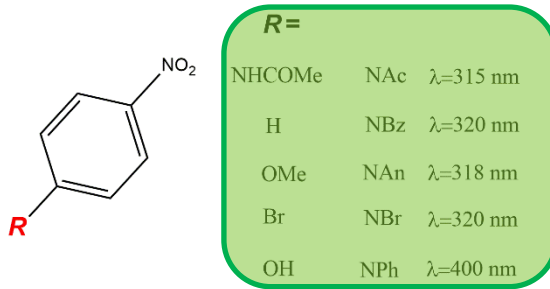
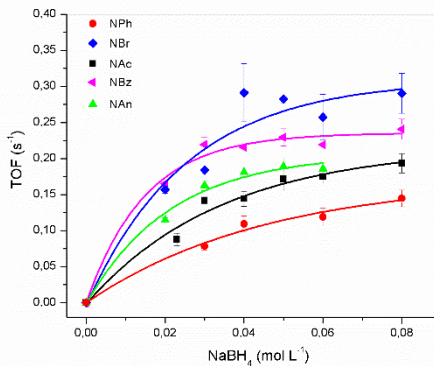


Figura 46 – Curva de TOF vs $[\text{NaBH}_4]$ para a reação de redução dos NC em meio aquoso à 25 °C. Condições da reação: $[\text{NC}]=0,08$ mmol L⁻¹, $[\text{Ni-TOP}]=0,024$ mmol L⁻¹.

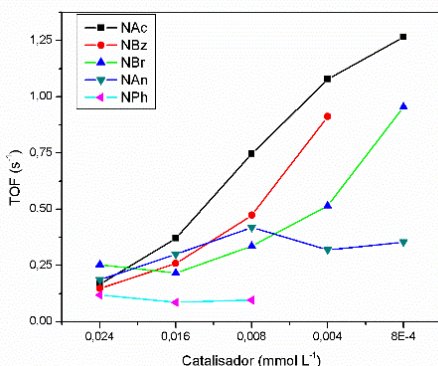


A partir destas curvas, mostradas na Figura 46, foi possível observar a importância dos fatores eletrônicos na redução dos NC sob a superfície das nanopartículas Ni-TOP. A reatividade dos compostos em função da variação de NaBH_4 , apresentou uma certa tendência, mostrando ser favorecida por grupos retiradores de elétrons. O NC com o grupo retirador de elétrons, NBr, apresentou maior reatividade, seguido do NBz e dos compostos contendo grupos doadores de elétrons, NAn, NAc e NPh. O NPh, cujo substituinte em posição *para* é um forte doador de elétrons, apresentou a menor reatividade entre os compostos testados.

A Figura 47 mostra como o TOF varia em função da concentração de catalisador. Novamente, foi possível observar a forte influência dos fatores eletrônicos do substrato na atividade do catalisador. Para os compostos NAc, NBr e NBz, observou-se que os valores de TOF aumentam com a redução da quantidade de catalisador. Este é o

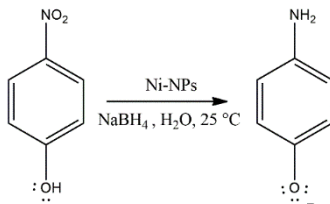
comportamento ideal para uma reação catalisada, uma vez que que ocorre um número maior de ciclos catalíticos por tempo e por sítio ativo, ou seja, mais eficiente foi o catalisador frente a esses substratos. Já para os compostos NAn e NPh, a diminuição da concentração não aumentou o valor de TOF, ou seja, uma quantidade maior de catalisador seria necessária para uma maior conversão do NC ao seu produto de redução, por tempo. Para o NPh por exemplo, a reação se tornou tão lenta que o uso de 0,004 e 0,0008 mmol L⁻¹ de catalisador não pôde ser acompanhada.

Figura 47 – TOF em função da variação de Ni-TOP na reação de redução dos NC em meio aquoso à 25°C. Condições da reação: [NC]=0,08 mmol L⁻¹, [NaBH₄]=60 mmol L⁻¹.



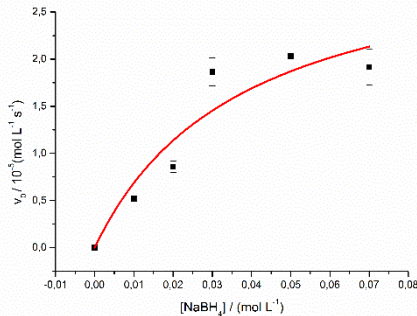
A reação de redução do NPh por NaBH₄ tem sido usada como reação modelo para demonstrar a atividade catalítica de M-NPs, principalmente por ser uma reação fácil de ser acompanhada por UV-vis, por exemplo, e o fato da reação não ocorrer na ausência de catalisador metálico.³⁹⁻⁴¹ A espécie presente durante a reação é o *p*-nitrofenolato (Esquema 5), cuja absorção é em 400 nm, pois na presença de NaBH₄ o composto encontra-se desprotonado.

Esquema 5 - Esquema reacional da redução do NPh por NaBH₄ catalisada por Ni-NPs.



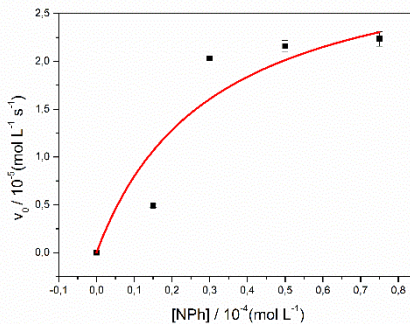
A fim de se obter as constantes catalíticas para esta reação, um primeiro experimento variando-se a $[\text{NaBH}_4]$ foi realizado. O comportamento da velocidade inicial frente ao aumento da concentração de NaBH_4 é mostrado na Figura 48. Os dados foram ajustados de acordo com a Equação 18 (seção experimental 4.5.1).

Figura 48 – Velocidade inicial (v_0) como função da variação de $[\text{NaBH}_4]$ na reação de redução do NPh. Condições: $[\text{Ni-TOP}] = 0,024 \text{ mmol L}^{-1}$; $[\text{NPh}] = 0,08 \text{ mmol L}^{-1}$ em meio aquoso à $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Ajuste não linear utilizando a Equação 18.



Em seguida, foi realizado um experimento variando-se a $[\text{NPh}]$, o gráfico obtido é mostrado na Figura 49 e os dados foram ajustados com a equação 19 (seção experimental 4.5.1).

Figura 49 - Velocidade inicial (v_0) como função da variação de $[\text{NPh}]$ na reação de redução do NPh. Condições: $[\text{Ni-TOP}] = 0,024 \text{ mmol L}^{-1}$; $[\text{NaBH}_4] = 60 \text{ mmol L}^{-1}$, em meio aquoso à $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Ajuste não linear utilizando a Equação 19.



A reação de redução do NPh apresentou perfil de saturação em relação à concentração do agente redutor e do substrato, o que possibilitou a utilização do modelo de Langmuir-Hinshelwood (LH). Este modelo

conforme discutido na revisão bibliográfica, prevê, que ambos os reagentes devem adsorver na superfície do catalisador para que a reação ocorra. O tratamento é realizado seguindo a condição de *ordem zero*, ora para o redutor, ora para o substrato, desta forma o tratamento matemático é simplificado, podendo ser realizado utilizando a equação de Langmuir para sistemas monomoleculares.

Os valores da constante de velocidade de Langmuir, (k_L), das constantes de adsorção para o redutor (K_{NaBH_4}) e para o substrato, NPh (K_{NPh}), obtidos pelo ajuste das curvas de variação da concentração de $NaBH_4$ e NPh, são mostradas na Tabela 4. Estes valores estão de acordo com os valores obtidos em trabalhos publicados anteriormente pelo LacBio, com outros nanocatalisadores de Ag e Pd, como mostrado na Tabela 4. Os valores de k_L mostram que o catalisador Ni-TOP desenvolvido neste trabalho é tão ou mais eficiente que outros catalisadores de Ag e até mesmo Pd. Os valores das constantes de adsorção mostram, assim como para os outros catalisadores desenvolvidos no Laboratório de Biomimética da UFSC, LaCBio, que o NCs tem afinidade muito maior pela superfície das NPs que o borohidreto de sódio.

Tabela 4 – Constantes de velocidade k_L e de adsorção do $NaBH_4$ (K_{NaBH_4}) e NPh (K_{NPh}) na superfície de Ni-TOP e de outros catalisadores da literatura.

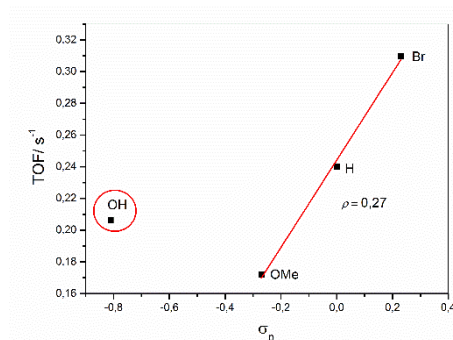
Catalisador	k_L (mol m ⁻² s ⁻¹)	K_{NaBH_4} (L mol ⁻¹)	K_{NPh} (L mol ⁻¹)
Ni-TOP	7,06 x 10 ⁻⁴	26,50	32554
Ag ³⁹	1,40 x 10 ⁻³	5,4	20388
Ag ⁴¹	1,34 x 10 ⁻³	30,60	46000
Pd ⁴⁰	1,10 x 10 ⁻³	10,90	26287

Finalmente, foi avaliada a existência de relações lineares com as constantes de Hammett. Através dos valores de TOF para os substratos NPh, NAn, NBz e NBr, um gráfico de Hammett pôde ser obtido para a escala de substituinte σ_p .

O valor da constante da reação, ρ , pôde ser determinado a partir da linearização da curva mostrada na Figura 50. O valor de $\rho = 0,27$ indica uma sensibilidade, ainda que pequena, da reação à presença de substituintes na posição *para* ao grupamento nitro. Indica também que a reação é favorecida pela presença de grupos retiradores de elétrons, pois uma possível carga negativa pode ser formada no estado de transição ou uma diminuição de carga positiva durante o decorrer da reação. Para esta

reação de redução de nitrofenol, o estado de transição apresenta uma redução da carga positiva sobre o átomo de N. O composto NPh, foge da linearidade, pois nas condições do estudo esta espécie se apresenta desprotonada, na forma de *p*-nitrofenolato.

Figura 50 – TOF em função da constante do substituinte σ_p relativa a cada grupo substituinte do anel aromático.



5.2.2 Reações de redução de nitrocompostos em atmosfera de H₂ utilizando os sistemas catalíticos de Ni(0)

A reação de redução do NBz à anilina, em atmosfera de hidrogênio, foi realizada usando os 6 catalisadores sintetizados seguindo a metodologia organometálica, mostrada na seção experimental 4.3.1. Neste estudo foram avaliados os efeitos da pressão e da temperatura na reação.

Primeiramente, os sistemas foram testados sob pressão de 3 bar de H₂, 60 °C e utilizando THF como solvente. Nestas condições, foram observadas baixas conversões como mostra a Tabela 5. A conversão e seletividade em anilina é baixa, e ainda há a presença de intermediários que não puderam ser identificados precisamente neste primeiro momento. Observou-se que o sistema Ni-TPP não se mostrou ativo para a reação de hidrogenação do NBz.

Entre os catalisadores testados nesta reação, os sistemas estabilizados por PVP mostraram ser os mais ativos. Em virtude dos dados apresentados na Tabela 5, decidiu-se avaliar o efeito do aumento da pressão na conversão e na seletividade da reação, usando Ni-PVP como catalisador, sendo este o que apresentou a maior conversão.

Tabela 5 – Avaliação catalítica na reação de conversão de nitrobenzeno em anilina para os catalisadores selecionados. Condições: 1 mol% Ni; 3 bar de H₂, 60 °C, 20h.

Sistema	Conversão^[a]
Sem catalisador	-
Ni-PVP	23%
Ni-PVP+TPP	19%
Ni-OA@SiO ₂	16%
Ni-SA	9%
Ni-HDA	9%
Ni-TPP	-

[a] Conversão calculada por CG/DIC após 20h de reação

Os testes a altas pressões foram realizados em reator do tipo autoclave, onde os valores de pressão podem chegar a 40 bar, diferente do reator Fisher-Porter onde a pressão máxima para garantir um experimento seguro é de 5 bar. Avaliando o efeito da pressão à temperatura ambiente, itens 1, 4 e 5 da Tabela 6, verifica-se que a conversão do nitrobenzeno aumenta com o aumento da pressão sem comprometer a seletividade que apresenta um alto valor, 91% a 10 bar.

Com aumento da temperatura, mantendo a pressão em 3 bar, itens 1, 2 e 3; e sob pressão de 10 bar, itens 5 e 6, observa-se que houve redução da seletividade da reação, favorecendo a presença de intermediários reacionais. A entrada 6 mostra um valor não esperado, onde a 10 bar de H₂ e 60°C não se observa conversão total do nitrobenzeno. Este dado pode ser explicado por erros experimentais, aderência do catalisador nas paredes da autoclave ou na barra magnética. Houve dificuldade em se trabalhar em autoclave, pois algumas vezes ao abrir o sistema para retirada de alíquota, algumas partículas estavam aderidas às paredes do reator, outro fator foi a impossibilidade de verificar a agitação e a solubilização do sistema enquanto a reação ocorria.

Tabela 6 - Valores de conversão do nitrobenzeno em anilina usando Ni-PVP.

Entrada	Pressão	T (°C)	Conversão NBz^[b]	Seletividade Anilina
1	3 bar	t.a ^[a]	1%	100%
2	3 bar	60°C	23%	62%
3	3 bar	80°C	38%	44%
4	5 bar	t.a	35%	86%
5	10 bar	t.a	100%	91%
6	10 bar	60°C	75%	72%

[a] temperatura ambiente; [b] conversão calculada por CG/DIC após 20h de reação.

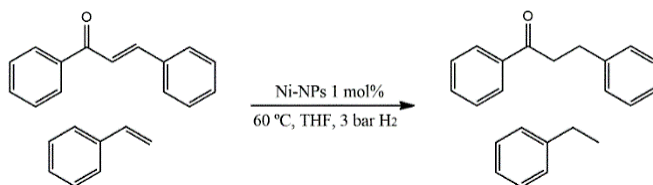
Nas condições deste estudo a seletividade em anilina não é total, em quase todos os casos foram encontrados a presença de intermediários na solução reacional. Estes intermediários foram identificados por GC/MS, sendo em sua maioria grupos azóxi formados pela condensação de nitroso e hidroxilamina conforme mostra a Figura 5, na revisão bibliográfica.

A reação de conversão do NBz em anilina mostrou-se muito desafiadora necessitando maior investigação das condições reacionais bem como: tempo de reação, pressão e temperatura. No entanto, decidiu-se testar outros substratos mais ativados, como olefinas e compostos α,β -insaturados e efetuar experimentos em pressões mais baixas, onde os aspectos mecanísticos do modo de ação destes catalisadores poderiam ser melhor explorados.

5.2.3 Hidrogenação de olefinas e composto α,β insaturado utilizando os sistemas catalíticos de Ni(0)

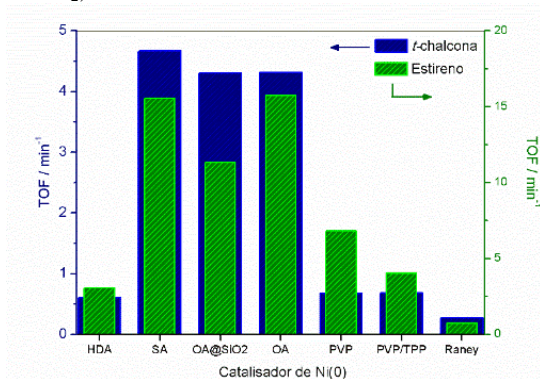
Com o objetivo de se trabalhar com substratos mais ativados, inicialmente estireno e *trans*-chalcona foram escolhidos para a avaliação catalítica dos sistemas de Ni(0), conforme mostra o Esquema 6. Estes substratos se apresentaram mais promissores, pois para alguns catalisadores a conversão em produto foi completa em poucos minutos.

Esquema 6 – Hidrogenação da *trans*-chalcona e estireno catalisada por Ni-NPs.



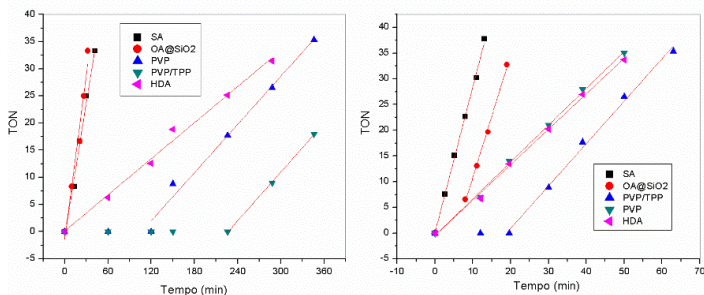
A Figura 51 mostra os valores de TOF obtidos da reação de ambos substratos com cada um dos sistemas catalíticos sintetizados pelo método organometálico.

Figura 51 – TOF em função do sistema catalítico para a *trans*-chalcona (barras azuis) e estireno (barras verdes). TOF (mol de produto convertido/mol Ni superfície x tempo). Reação realizada com 1,25 mmol de substrato, 1 mol% Ni-NPs, sob 3 bar de H₂, 60°C em THF.



Os valores de TOF utilizados na Figura 51 foram obtidos através da inclinação da reta da curva de TON vs tempo, considerando baixos valores de conversão (até 20%), conforme mostra a Figura 52, e normalizados, considerando apenas valor da fração de átomos na superfície do nanocatalisador.

Figura 52 – TON em função do tempo, para a reação de hidrogenação da *trans*-chalcona (esquerda) e estireno (direita) na superfície de Ni-AO@SiO₂.



Com a finalidade de comparar a atividade das Ni-NPs com o catalisador comercial mais utilizado em reações de hidrogenação, o Raney Ni, ambos os substratos foram testados também com o catalisador comercial. A reação com este catalisador se mostrou muito mais lenta e não atingiu conversão completa em um tempo de 6h, apresentando assim, os menores valores de TOF obtidos. A quantidade de níquel usada neste

experimento, foi calculada a fim de se obter aproximadamente as mesmas proporções, entre substrato e catalisador, que as utilizadas por NPs, porém a quantidade de metal neste catalisador é difícil de ser mensurada, pois trata-se de uma suspensão.

Todos os catalisadores testados foram capazes de reduzir somente a ligação C=C alifática do estireno e da *trans*-chalcona, sendo a reação mais rápida com o estireno. O estireno além de ser uma molécula menor, que apresenta a difusão facilitada no meio reacional, ainda possui uma maior densidade eletrônica π entorno da ligação C=C. Estes fatores juntos tornam o estireno uma molécula mais reativa que a *trans*-chalcona.

Entre os catalisadores testados, Ni-SA, Ni-OA e Ni-OA@SiO₂ apresentaram a maior atividade catalítica que os demais, tanto para reação com estireno quanto para a reação com a *trans*-chalcona. No teste usando Ni-OA, as Ni-NPs foram usadas logo após a síntese, a partir da suspensão coloidal recém obtida, sem nenhum procedimento de purificação. Os valores de TOF obtidos para o sistema Ni-OA são bem próximos aos obtidos após a deposição destas nanopartículas em sílica, Ni-OA@SiO₂. Desta forma, as vantagens em se utilizar o sistema suportado superam esse pequeno aumento observado no TOF. Vantagens como: facilidade na manipulação, caracterização e a mais importante, que é a possibilidade de reciclagem, tornam o sistema suportado mais interessante do ponto de vista geral.

As diferenças na atividade catalítica das Ni-NPs podem ser atribuídas a um balanço entre as propriedades eletrônicas e fatores estéricos dos agentes estabilizantes. O PVP, que é um ótimo agente estabilizante, mostra-se pouco ativo devido ao impedimento estérico que suas cadeias poliméricas exercem. Considerando o sistema contendo PVP e TPP, além do impedimento estérico, tem-se o efeito eletrônico da forte coordenação da fosfina na superfície das nanopartículas. Estes fatores juntos, inibem a reação de catálise, que pode ser observada principalmente com o estireno. A reação com a chalcona não mostrou diferença significativa entre Ni-PVP e Ni-PVP+TPP. O experimento realizado utilizando Ni-TPP não apresentou qualquer indício de reação, não sendo, portanto, mostrado na Figura 51.

Com relação ao sistema Ni-HDA, este catalisador forneceu baixos valores de TOF em ambas reações de hidrogenação, o que pode ser justificado pela diferença de afinidade do ligante e do reagente com a superfície da NP. Um estudo recente, publicado por Kwon e colaboradores³², avaliou a hidrogenação de alcinos na superfície de nanopartículas de CoPt₃, e mostrou que para NPs estabilizadas por octilamina, a hidrogenação é parcial, levando ao produto alceno. Já para









NPs estabilizadas por ácidos a reação de hidrogenação é completa, levando ao produto alceno. Esta diferença foi explicada por cálculos teóricos, que mostraram que a energia de adsorção da amina é maior que a do alceno. Desta forma, o alceno não consegue deslocar o ligante para que a reação de hidrogenação completa ocorra. Assim a reação para no produto alceno, enquanto para ligantes como ácidos carboxílicos e óxido de trioctilfosfina a reação de hidrogenação é completa.³²

Entre os sistemas estudados neste trabalho, o Ni-OA@SiO₂, apresentou a vantagem de ser convenientemente recuperado do meio reacional, graças a característica superparamagnética do níquel e também devido a facilidade com que o suporte se precipita no meio. Assim, o uso deste catalisador em diversos ciclos catalíticos pôde ser realizado. Escolheu-se então este sistema para testes na hidrogenação de olefinas e compostos α,β -insaturados, a fim de avaliar a quimiosseletividade e também para um posterior estudo cinético e de reciclagem na reação da *trans*-chalcona.

5.2.3.1 Estudos de quimiosseletividade na hidrogenação de diversos compostos olefínicos e α,β -insaturados.

A hidrogenação catalítica de diversos substratos olefínicos foi realizada utilizando o sistema Ni-OA@SiO₂, em THF a 60 °C. Os valores de TOF obtidos para os diferentes substratos são mostrados na Tabela 7.

Tabela 7 – Hidrogenação de diferentes olefinas pelo catalisador Ni-OA@SiO₂.

Entrada	Substrato	Produto ^[a]	Conversão [%] ^[b]	TOF [min ⁻¹] ^[c]
1			>99	68.8
2			>99	90.8
3			>99	8.8
4			>99	25.9

Condições da Reação: 0,5 mol % de Ni, 3 mL de THF, 4 bar de H₂, 60 °C; [a] Estruturas confirmadas por ¹H RMN e por cromatografia gasosa através da comparação com padrões; [b] Conversões determinadas por GC/FID; [c] TOF = mol de produto convertido/(mol de Ni superfície × tempo) calculado da inclinação da reta de TON vs. Tempo em baixa conversão de substrato (até 20%).⁶⁵

As estruturas de RMN para os produtos de hidrogenação dos compostos α,β -insaturados, podem ser encontradas no Apêndice I. De uma forma geral, a reação de hidrogenação é mais rápida para as olefinas simples, convertendo-as ao produto hidrogenado em poucos minutos. Não houve seletividade para o 1,5-ciclooctadieno, onde ambas as duplas ligações foram hidrogenadas.

Além da redução de olefinas simples, o catalisador Ni-OA@SiO₂ hidrogenou seletivamente a ligação C=C de todos os compostos carbonílicos α,β -insaturados mostrados na Tabela 8. Não foi observada redução da carbonila das funções éster, aldeído, cetona ou ácido carboxílico.

Tabela 8 – Hidrogenação seletiva de diferentes olefinas pelo catalisador Ni-OA@SiO₂.

Reaction scheme: $R_1-CH=CH-C(=O)R_2 \xrightarrow[Ni-OA@SiO_2]{4 \text{ bar of } H_2} R_1-CH_2-CH_2-C(=O)R_2 + R_1-CH=CH-CH(OH)R_2 + R_1-CH_2-CH_2-CH(OH)R_2$

Entrada	Substrato	Conversão [%] ^[a]	Seletividade (2) [%] ^[a,b]	TOF [min ⁻¹] ^[c]
1		>99	>99	2.0
2		91	>99	5.8
3		>99	>99	12.4
4		65	>99	6.4
5		26	>99	2.8

Condições da Reação: 0,5 mol % de Ni, 3 mL de THF, 4 bar de H₂, 60 °C; [a] Estruturas confirmadas por ¹H RMN e por cromatografia gasosa através da comparação com padrões; [b] Conversões determinadas por GC/FID em 120 min de reação; [c] TOF = mol de produto convertido/(mol de Ni superfície × tempo) calculado da inclinação da reta de TON vs. Tempo em baixa conversão de substrato (até 20%).⁶⁵

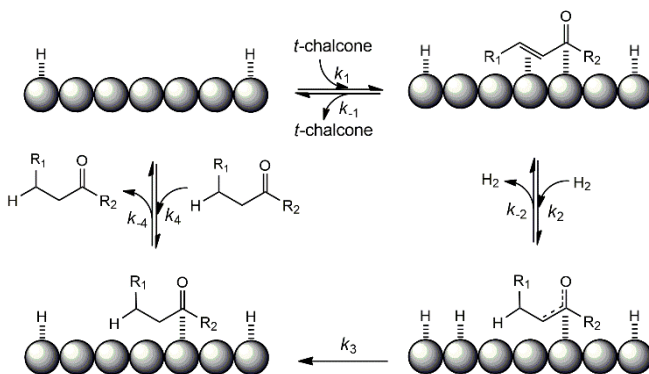
Este nanocatalisador se destaca pois, pode reduzir quimiosseletivamente a ligação C=C de olefinas simples assim como de compostos α,β -insaturados. Na literatura encontra-se exemplos de

sistemas catalíticos baseados em Ni-NPs que podem reduzir ligação C=O de compostos carbonílicos.^{20,55} Neste trabalho especulamos que o elevado grau de átomos de Ni (0) na superfície do NPs (evidenciado por EXAFS), associado ao um efeito de ligante, pode ser responsável por esta quimiosseletividade. De fato, a redução preferencial do grupo carbonila, na hidrogenação do cinamaldeído, já foi atribuída à presença de pequenas quantidades de espécies de Ni (II) na superfície de Ni-NPs.²⁵ Os átomos de Ni (II) podem proporcionar uma polarização na superfície, onde a adsorção do substrato se dá preferencialmente pela ligação C=O.

5.2.4 Estudo cinético de hidrogenação da *trans*-chalcona

A reação de hidrogenação da *trans*-chalcona foi avaliada cineticamente a fim de elucidar o mecanismo e determinar a etapa determinante da reação, para isto foram realizados experimentos variando-se a concentração do catalisador, a pressão de H₂, a concentração de substrato e a temperatura. Um mecanismo simplificado pôde ser proposto (Esquema 7), baseando-se no mecanismo mais aceito para reações de hidrogenação em superfícies metálicas, de J. Horiuti e M. Polanyi publicado em 1934.⁶⁶

Esquema 7 – Mecanismo simplificado para hidrogenação da *trans*-chalcona catalisado por Ni-NPs.

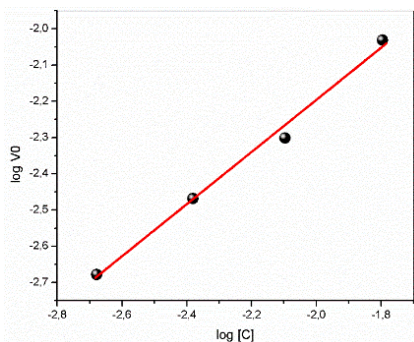


Neste mecanismo inicialmente há a adsorção do substrato à superfície da nanopartícula, por uma combinação de interações σ e π com os átomos de níquel superficiais, esta adsorção é expressa pela constante

de equilíbrio K_1 . A espécie adsorvida reage com H_2 em duas etapas subsequentes, formando o produto hidrogenado, que continua adsorvido à superfície, sendo k_2 e k_3 as constantes de velocidade da reação de hidrogenação. Na etapa final, há a dessorção do produto de hidrogenação, onde K_4 é a constante de equilíbrio para esta etapa.

No estudo cinético, primeiramente, variou-se a concentração de catalisador (Figura 53), mantendo a concentração de substrato e a pressão de H_2 constantes. Através deste experimento, a ordem da reação com relação ao catalisador foi determinada. O gráfico apresentado na Figura 53 mostra como o log da velocidade inicial se altera em função da quantidade de catalisador utilizada na reação. O coeficiente angular deste gráfico traz informações acerca da dependência da reação com relação a concentração do catalisador, bem como o papel do catalisador na reação. Este valor pode ser inteiro para reações simples elementares, de etapa única, ou ser fracionário, o que significa que há etapas paralelas e simultâneas com relação à participação do catalisador no mecanismo da reação.

Figura 53 – Log da velocidade inicial como função de log da concentração Ni(0) para a reação de hidrogenação da chalcona, usando Ni-OA@SiO₂ como catalisador. Condições: [*trans-chalcona*]=0,416 mol L⁻¹, 3 mL de THF, 3 bar H₂, 60°C.

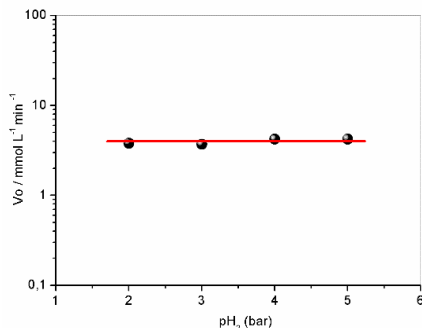


A inclinação da reta de log da velocidade inicial versus log da concentração de Ni ($\log v_0$ x $\log [Ni]$) mostrou um valor igual a 0,71, mostrando que a reação apresenta um mecanismo complexo, o que é de se esperar quando se trata de sistemas catalisados por nanopartículas.

Com o objetivo de avaliar a dependência da reação com relação a pressão de H_2 , efetuou-se um experimento onde a reação é realizada em pressões que variam entre 2 a 5 bar. A Figura 54 mostra que a velocidade

inicial da reação não depende da pressão de H₂, apresentando o mesmo valor em todo intervalo de pressão estudado. Isto significa que a ordem da reação com relação à pressão é igual a zero.

Figura 54 – Velocidade inicial como função da pressão de hidrogênio usando Ni-OA@SiO₂ como catalisador. Condições: [*trans*-chalcona] = 0,416 mol L⁻¹; 3 mL de THF, 60°C.



A dependência de ordem zero com relação a pressão de H₂ implica que a superfície está sempre saturada com hidrogênio, assim as limitações de transferência de massa não foram importantes nestas condições estudadas. Em um estudo de hidrogenação de dienos por Pd-NPs suportados em líquidos iônicos híbridos, também foi observado dependência de ordem zero com a pressão de H₂.⁶⁷ A partir disto, o mecanismo simplificado mostrado no Esquema 7 pôde ser tratado cineticamente como uma reação monomolecular na superfície do catalisador, onde há duas possibilidades:

i) A etapa determinante é a reação de hidrogenação na superfície das Ni-NPs com k_2 e k_3 combinados e representados por k_r , sendo esta última a constante de reação na superfície. A velocidade da reação é expressada pela Equação 20, onde **1** é o substrato *trans*-chalcona, **2** é o produto da reação (1,3-difenilpropan-1-ona) e $[*]_0$ é a área superficial total por unidade de volume (área superficial específica, ver Anexo A6)

$$r = \frac{k_r K_1 [\mathbf{1}] [*]_0}{1 + K_1 [\mathbf{1}] + K_4 [\mathbf{2}]} \quad (20)$$

ii) A etapa determinante é a dessorção do produto da superfície, desta forma a expressão para a velocidade da reação é a seguinte:

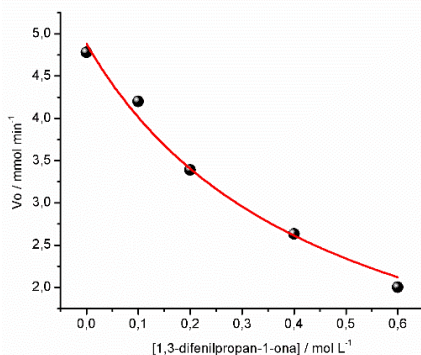
$$r = \frac{k_4 k_r K_1 [\mathbf{1}][*]_0}{1 + k_r K_1 [\mathbf{1}]} \quad (21)$$

A equação 20 é a velocidade da reação em função das constantes K_1 , k_r e K_4 . Observe que esta última constante representa a dessorção do produto da superfície da nanopartícula, está presente na expressão pois deriva da competição dos sítios ativos da NP pelas espécies **1** e **2**. Desta forma, um excesso de produto irá competir pelos sítios ativos do catalisador reduzindo a velocidade da reação. Esta equação é válida para o caso (i) onde a etapa determinante da reação é a hidrogenação do substrato na superfície da NP. A equação 21 representa a lei de velocidade para o caso (ii), onde a etapa que determina a velocidade da reação é a dessorção do produto hidrogenado (k_4), desta forma, um excesso de produto, **2**, não altera a velocidade da reação.

Neste sentido, para distinguir as duas possibilidades, foi necessária a realização de um experimento adicional, que consistiu na adição de excesso de produto ao meio reacional, a fim de verificar a variação da velocidade inicial em função desta adição. A Figura 56 mostra o gráfico obtido a partir deste experimento, onde observa-se que a velocidade inicial da reação diminuiu com o aumento da concentração do produto. Evidenciando, desta forma, que há competição dos sítios ativos por ambas as espécies **1** e **2**. O excesso de produto desloca os reagentes da superfície do catalisador, diminuindo assim a velocidade da reação.

Este experimento comprova, que para esta reação, aplica-se o caso (i), sendo a Equação 20, a lei de velocidade para a reação de hidrogenação da *trans*-chalcona na superfície de Ni-NPs. A etapa determinante é a reação de hidrogenação na superfície, com constante de velocidade k_r . A partir deste experimento, foi possível determinar o valor da constante de dessorção do produto, K_4 , através do ajuste não linear do gráfico mostrado na Figura 56 com a equação 20. O valor de K_4 é igual à $5,4 \text{ mol L}^{-1}$.

Figura 55 – Velocidade inicial em função da concentração do produto (1,3-difenilpropan-1-ona) adicionado. Condições: [substrato] = 0,15 mol L⁻¹, 0,5 mol% de Ni, 3 mL de THF, 4 bar de H₂, 70 °C.



A Equação 20 pode ainda ser simplificada, eliminando o termo $K_4[2]$, uma vez que no início da reação as quantidades de [2] são muito pequenas, sendo $K_1[1] \gg K_4[2]$ a equação é rescrita pela Equação 22.

$$r = \frac{k_r K_1 [1] [*]_0}{1 + K_1 [1]} \quad (22)$$

A equação simplificada 22 foi então utilizada para ajuste não linear dos gráficos da Figura 55, obtendo-se assim os valores das constantes K_1 e k_r para as diferentes temperaturas estudadas (Tabela 9). Comparando os valores das constantes de associação do produto com a superfície da NP ($1/K_4 = 0,18 \text{ L mol}^{-1}$) e do substrato com a superfície da NP ($K_1 \sim 6 \text{ L mol}^{-1}$); observa-se que o produto possui uma afinidade muito menor pela superfície da NP do que o substrato. Demonstrando que a dessorção do produto é mais favorecida que a adsorção do reagente. Isto é plausível, pois uma vez que o produto de hidrogenação é formado, há redução do número de elétrons π para manter o composto adsorvido na superfície do catalisador, assim o produto é mais facilmente dessorvido da superfície da NP.

Figura 56 - Velocidade inicial em função da concentração de chalcona para a hidrogenação em diferentes temperaturas (a) 40 °C, (b) 50 °C, (c) 60 °C, (d) 70 °C e (e) 80 °C. Condições: 4 bar de H₂, 3 mL de THF, 60°C. As linhas vermelhas representam o ajuste não linear usando a Equação 22. A área superficial (S) das Ni-NPs é igual a 13,9 m² L⁻¹.

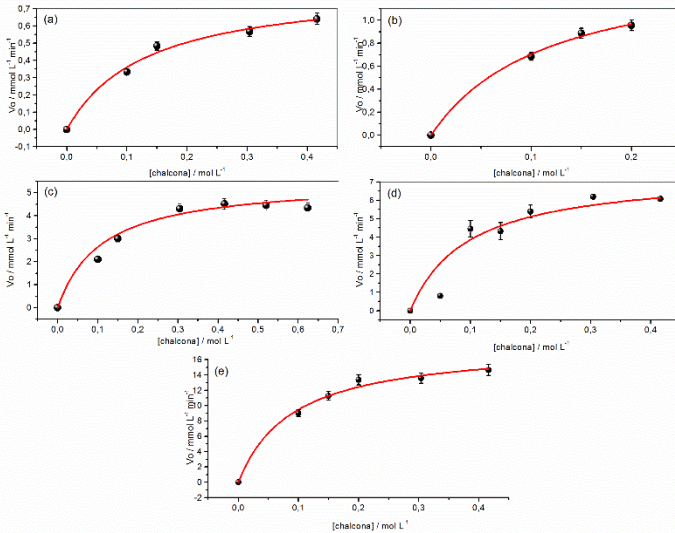


Tabela 9 – Parâmetros cinéticos K_1 e k_r na hidrogenação seletiva da chalcona catalisado por Ni-OA@SiO₂ em diferentes temperaturas.

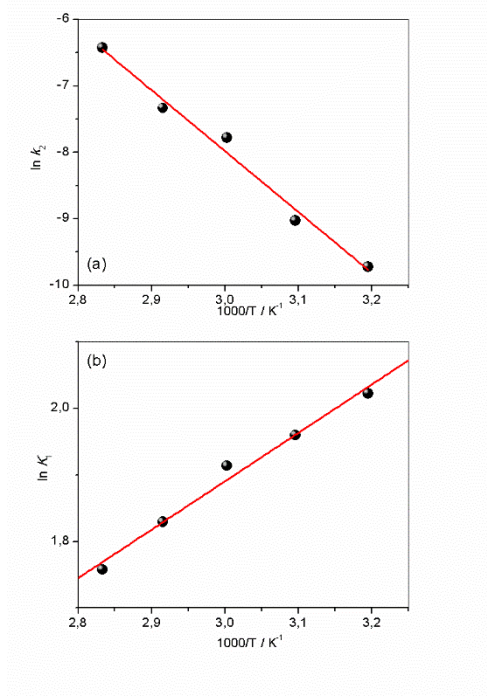
Entrada	Temperatura/[°C]	K_1 /[L mol ⁻¹] ^[a,b]	k_r /10 ⁻⁴ [mol m ² min ⁻¹] ^[c,d]
1	40	7,56	0,60
2	50	7,10	1,19
3	60	6,78	4,18
4	70	6,23	6,54
5	80	5,80	9,38

[a] Condições: 0,5 mol% de Ni, 3 mL de THF, 4 bar de H₂; [b] Constante de adsorção do substrato; [c] Constante de velocidade normalizada pelo área superficial total de NPs por unidade de volume, (S) das Ni-NPs é 13,9 m² L⁻¹; [d] Determinada por ajuste matemático não linear usando a Equação 22.

Pode-se observar que k_r aumenta e que K_1 diminui com o aumento da temperatura (Tabela 9). Estes valores de constantes obtidos foram usados para calcular a energia de ativação, através do plot de $\ln k_r$ vs $1/T$ utilizando equação de Arrhenius (Figura 57-a), e também a entalpia para a adsorção do substrato, através do plot de $\log K_1$ vs $1/T$, plot de Van't Hoff (Figura 57-b). A energia de ativação obtida para a hidrogenação seletiva da *trans*-chalcona foi de $76,2 \text{ kJ mol}^{-1}$, valor um pouco superior aos reportados na literatura para hidrogenação de compostos carbonílicos α, β -insaturados ($55\text{--}65 \text{ kJ mol}^{-1}$).⁶⁸⁻⁷⁰

O plot de Van't Hoff, forneceu valor de $\Delta H = -6,1 \text{ kJ mol}^{-1}$, indicando que a adsorção do reagente na superfície da Ni-NP tem natureza exotérmica e segue o mesmo mecanismo em toda faixa de temperatura.

Figura 57 - (a) Plote de Arrhenius e (b) plote de Van't Hoff da reação de hidrogenação seletiva da *trans*-chalcona pelo catalisador Ni-OA@SiO₂.

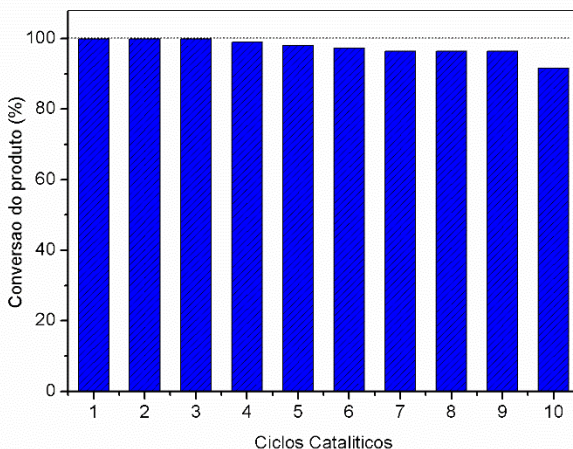


5.2.5 Reciclagem

O catalisador Ni-OA@SiO₂ apresenta a vantagem de poder ser facilmente recuperado do meio reacional, com a simples aplicação de um ímã nas paredes do reator, graças as propriedades superparamagnéticas do níquel e a facilidade de precipitação do suporte SiO₂. Assim, foi realizado uma avaliação da atividade catalítica durante 10 ciclos a fim de verificar a resistência do catalisador ao reuso.

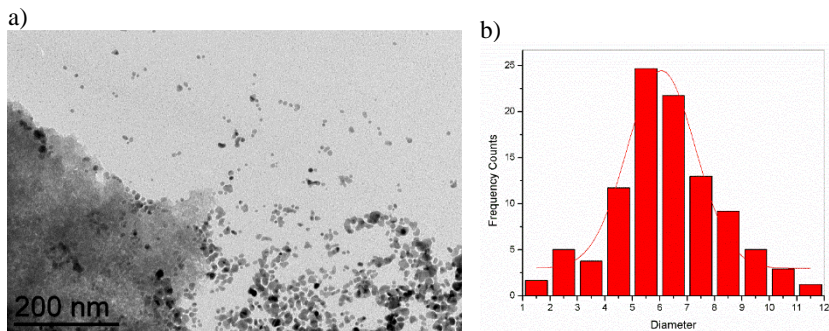
A Figura 58 mostra os valores de conversão para os ciclos estudados mostrando que a partir do quarto ciclo inicia-se a desativação e ao final do décimo ciclo o catalisador foi capaz de transformar 97% do substrato em produto. A desativação do catalisador pode ser justificada, pois entre os ciclos catalíticos não foi efetuado nenhum procedimento de lavagem do catalisador. O reuso foi realizado após a retirada da solução sobrenadante contendo o produto e restando ainda uma pequena quantidade de solvente rico em produto. Como mostrado nos estudos catalíticos a presença de excesso de produto diminui a velocidade da reação. Desta forma o catalisador mostra a partir do quarto ciclo reação mais lenta e um pequeno decréscimo na conversão.

Figura 58 – Conversão da *trans*-chalcona catalisada por Ni-OA@SiO₂ em função do número de reuso. Condições da Reação: [chalcona] = 0,416 mol L⁻¹, 62,5 μmol (5 mol%) de Ni, 3 mL de THF, 4 bar H₂, 60 °C.



Ao final de cada ciclo catalítico, a solução sobrenadante contendo o produto foi analisada por ICP-AES. Em média, apenas 0,01 ppm de níquel pode ser encontrado ao final da reação, mostrando que o catalisador Ni-OA@SiO₂ é resistente e eficiente ao reuso, pois não apresenta lixiviação. Pode-se observar na Figura 59 que o catalisador, após um ciclo catalítico, não apresenta alteração de tamanho, estando o valor obtido dentro do erro da contagem. Observou-se também algumas nanopartículas localizadas fora do suporte, e uma pequena alteração na forma, onde foi possível observar algumas partículas com forma mais alongada.

Figura 59 – Imagem de TEM do sistema Ni-OA@SiO₂ após a reação b) Histograma de distribuição de tamanho, $d = 6,1 \pm 2,6$ nm.



6. CONCLUSÃO

Os nanocatalisadores de Ni foram obtidos a partir de metodologias reprodutíveis e mostraram boa atividade catalítica em reações de redução de nitrocompostos e hidrogenação de olefinas e compostos α,β -insaturados.

O sistema Ni-TOP, apresentou boa atividade catalítica em reações de redução de NC em meio aquoso. As constantes catalíticas obtidas para o *p*-nitrofenol são comparáveis aos valores obtidos com metais nobres, como Ag e Pd. O plote de Hammett mostrou que grupos retiradores de elétrons favorecem a reação de redução.

Os catalisadores de Ni(0), obtidos a partir do emprego de diferentes ligantes, foram avaliados na reação de redução do nitrobenzeno, da *trans*-chalcona e do estireno. A avaliação da performance catalítica destes catalisadores, na reação de redução do nitrobenzeno, mostrou que é preferível o aumento da pressão, ao aumento da temperatura para se obter bons resultados em termos de conversão e seletividade.

Avaliando a ordem de reatividade nas reações de hidrogenação do estireno e da *trans*-chalcona observou-se que os sistemas estabilizados por ácidos carboxílicos apresentaram maior atividade catalítica em ambas as reações. Desta forma, foi possível ter informações sobre o papel que os ligantes exerceram na catálise. Dentre os sistemas catalíticos testados selecionou-se o catalisador (Ni-OA@SiO₂), que apresentou bom resultado além de facilidade de recuperação do meio reacional. Em testes com compostos carbonílicos α,β -insaturados este catalisador apresentou quimiosseletividade à hidrogenação da ligação olefínica. A quimiosseletividade foi obtida para aldeído, cetona, ésteres e ácido carboxílico, graças à qualidade da superfície da Ni-NP que observou-se ser rica em Ni(0). O sistema catalítico apresentou também alta reatividade na reação de hidrogenação de olefinas. Todas estas reações foram realizadas em condições brandas de pressão, temperatura e em baixas quantidades de catalisador.

Um estudo cinético da hidrogenação da *trans*-chalcona revelou que a hidrogenação na superfície do catalisador é a etapa que determina a velocidade da reação. A análise termodinâmica obtida a partir dos plotes de Arrhenius mostrou que a energia de ativação para a reação tem valor igual a 76,2 kJ mol⁻¹, este valor é próximo aos obtidos para catalisadores baseados em metais nobres como PdC, Pd-Au e Au. O plote de Van't Hoff mostrou que a adsorção do substrato na superfície do catalisador tem

natureza exotérmica, assim como toda reação de hidrogenação em superfície metálica.

Finalmente o sistema Ni-OA@SiO₂ pôde ser reciclado 10 vezes sem perda significativa da reatividade, houve decréscimo do TOF de apenas 3% ao final do décimo ciclo. Foi observado apenas 0,01% de lixiviação de níquel encontrado no sobrenadante por ICP-AES, demonstrando desta forma a estabilidade do catalisador ao reuso.

Este estudo demonstra a viabilidade da utilização de Ni-NPs como catalisadores nestas reações. O Ni é um metal que apresenta vantagem econômica, pode ser reutilizado por diversos ciclos e possui atividade catalítica comparáveis a atividade de metais nobres.

REFERÊNCIAS

1. Geukens, I., Plessers, E., Seo, J. W. & De Vos, D. E. Nickel Nanoparticles as Racemization Catalysts for Primary Amines. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2623–2628 (2013). doi:10.1002/ejic.201300074
2. Koehler, K., Kleist, W. & Proeckl, S. S. Genesis of coordinatively unsaturated palladium complexes dissolved from solid precursors during Heck coupling reactions and their role as catalytically active species. *Inorg. Chem.* **46**, 1876–1883 (2007).
3. Balanta, A., Godard, C. & Claver, C. Pd nanoparticles for C-C coupling reactions. *Chem. Soc. Rev.* **40**, 4973–4985 (2011).
4. Torborg, C. & Beller, M. Recent Applications of Palladium-Catalyzed Coupling Reactions in the Pharmaceutical, Agrochemical, and Fine Chemical Industries. *Adv. Synth. Catal.* **351**, 3027–3043 (2009).
5. Soomro, S. S., Ansari, F. L., Chatziapostolou, K. & Koehler, K. Palladium leaching dependent on reaction parameters in Suzuki-Miyaura coupling reactions catalyzed by palladium supported on alumina under mild reaction conditions. *J. Catal.* **273**, 138–146 (2010).
6. Ayvali, T. & Philippot, K. in *New Materials for Catalytic Applications* 41–79 (Elsevier, 2016).
7. Egorova, K. S. & Ananikov, V. P. Which Metals are Green for Catalysis? Comparison of the Toxicities of Ni, Cu, Fe, Pd, Pt, Rh, and Au Salts. *Angew. Chem. Int. Ed.* **55**, 12150–12162 (2016).

8. Lara, P., Philippot, K. & Chaudret, B. Organometallic Ruthenium Nanoparticles: A Comparative Study of the Influence of the Stabilizer on their Characteristics and Reactivity. *ChemCatChem* **5**, 28–45 (2013).
9. Wang, D. & Astruc, D. The Golden Age of Transfer Hydrogenation. *Chem. Rev.* **115**, 6621–6686 (2015).
10. Rahman, A. & Jonnalagadda, S. B. Rapid and selective reduction of aldehydes, ketones, phenol, and alkenes with Ni–boride–silica catalysts system at low temperature. *J. Mol. Catal. Chem.* **299**, 98–101 (2009).
11. Alonso, F., Riente, P. & Yus, M. Nickel Nanoparticles in Hydrogen Transfer Reactions. *Acc. Chem. Res.* **44**, 379–391 (2011).
12. Albuquerque, B. L., Denicourt-Nowicki, A., Mériadec, C., Domingos, J. B. & Roucoux, A. Water soluble polymer–surfactant complexes-stabilized Pd(0) nanocatalysts: Characterization and structure–activity relationships in biphasic hydrogenation of alkenes and α,β -unsaturated ketones. *J. Catal.* **340**, 144–153 (2016).
13. Guerrero, M. *et al.* About the Use of Rhodium Nanoparticles in Hydrogenation and Hydroformylation Reactions. (2013). Available at: <http://www.ingentaconnect-com.ez46.periodicos.capes.gov.br/contentone/ben/coc/2013/00000017/00000004/art00006>. (Accessed: 2nd September 2016)
14. Tamura, M., Tokonami, K., Nakagawa, Y. & Tomishige, K. Selective Hydrogenation of Crotonaldehyde to Crotyl Alcohol over Metal Oxide

- Modified Ir Catalysts and Mechanistic Insight. *ACS Catal.* **6**, 3600–3609 (2016).
15. Czaplik, W. M., Neudörfl, J.-M. & von Wangelin, A. J. On the quantitative recycling of Raney–Nickel catalysts on a lab-scale. *Green Chem.* **9**, 1163 (2007).
16. Rao, G. K., Gowda, N. B. & Ramakrishna, R. A. Raney Nickel–Catalyzed Hydrogenation of Unsaturated Carboxylic Acids with Sodium Borohydride in Water. *Synth. Commun.* **42**, 893–904 (2012).
17. Alonso, F., Osante, I. & Yus, M. Highly selective hydrogenation of multiple carbon–carbon bonds promoted by nickel(0) nanoparticles. *Tetrahedron* **63**, 93–102 (2007).
18. Barrios-Francisco, R. & García, J. J. Semihydrogenation of alkynes in the presence of Ni(0) catalyst using ammonia-borane and sodium borohydride as hydrogen sources. *Appl. Catal. Gen.* **385**, 108–113 (2010).
19. Harrad, M. A. *et al.* Ni(0)-CMC-Na Nickel Colloids in Sodium Carboxymethyl-Cellulose: Catalytic Evaluation in Hydrogenation Reactions. *Molecules* **16**, 367–372 (2011).
20. Harrad, M. A. *et al.* Colloidal nickel(0)-carboxymethyl cellulose particles: A biopolymer-inorganic catalyst for hydrogenation of nitro-aromatics and carbonyl compounds. *Catal. Commun.* **32**, 92–100 (2013).
21. Carencó, S. *et al.* Nickel phosphide nanocatalysts for the chemoselective hydrogenation of alkynes. *Nano Today* **7**, 21–28 (2012).

22. Jiang, C., Shang, Z. & Liang, X. Chemoselective Transfer Hydrogenation of Nitroarenes Catalyzed by Highly Dispersed, Supported Nickel Nanoparticles. *ACS Catal.* **5**, 4814–4818 (2015).
23. Panwar, V. *et al.* Nickel-Decorated Graphene Oxide/Polyaniline Hybrid: A Robust and Highly Efficient Heterogeneous Catalyst for Hydrogenation of Terminal Alkynes. *Ind. Eng. Chem. Res.* **54**, 11493–11499 (2015).
24. Mokhov, V. M., Popov, Y. V. & Nebykov, D. N. Hydrogenation of alkenes over nickel nanoparticles under atmospheric pressure of hydrogen. *Russ. J. Org. Chem.* **52**, 319–323 (2016).
25. Prakash, M. G., Mahalakshmy, R., Krishnamurthy, K. R. & Viswanathan, B. Selective hydrogenation of cinnamaldehyde on nickel nanoparticles supported on titania: role of catalyst preparation methods. *Catal. Sci. Technol.* **5**, 3313–3321 (2015).
26. Nagendiran, A. *et al.* Mild and Selective Catalytic Hydrogenation of the C=C Bond in α,β -Unsaturated Carbonyl Compounds Using Supported Palladium Nanoparticles. *Chem.-Eur. J.* **22**, 7184–7189 (2016).
27. Sharma, A., Kumar, V. & Sinha, A. K. A chemoselective hydrogenation of the olefinic bond of α,β -unsaturated carbonyl compounds in aqueous medium under microwave irradiation. *Adv. Synth. Catal.* **348**, 354–360 (2006).
28. Didier Astruc. *Nanoparticles and Catalysis*. (Didier Astruc, 2007).

29. Costa, N. J. S. *et al.* Organometallic Preparation of Ni, Pd, and NiPd Nanoparticles for the Design of Supported Nanocatalysts. *Acs Catal.* **4**, 1735–1742 (2014).
30. Uberman, P. M. *et al.* A recoverable Pd nanocatalyst for selective semi-hydrogenation of alkynes: hydrogenation of benzyl-propargylamines as a challenging model. *Green Chem.* **16**, 4566–4574 (2014).
31. Niu, Z. & Li, Y. Removal and Utilization of Capping Agents in Nanocatalysis. *Chem. Mater.* **26** (1), 72–8 (2014)
32. Kwon, S. G. *et al.* Capping Ligands as Selectivity Switchers in Hydrogenation Reactions. *Nano Lett.* **12**, 5382–5388 (2012).
33. Amiens, C. *et al.* Organometallic approach for the synthesis of nanostructures. *New J. Chem.* **37**, 3374–3401 (2013).
34. Bonnefille, E. *et al.* Tin-decorated ruthenium nanoparticles: a way to tune selectivity in hydrogenation reaction. *Nanoscale* **6**, 9806–9816 (2014).
35. Carenco, S. *et al.* Controlled Design of Size-Tunable Monodisperse Nickel Nanoparticles. *Chem. Mater.* **22**, 1340–1349 (2010).
36. Axet, M. R. *et al.* TEM and HRTEM Evidence for the Role of Ligands in the Formation of Shape-Controlled Platinum Nanoparticles. *Small* **7**, 235–241 (2011).
37. Che, M. Nobel Prize in chemistry 1912 to Sabatier: Organic chemistry or catalysis? *Catal. Today* **218–219**, 162–171 (2013).
38. Jens Hagen. in *Industrial Catalysis, a practical approach* (2006).

39. 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. *J. Phys. Chem. C* **118**, 12962–12971 (2014).
40. Lara, L. R. S. *et al.* The catalytic evaluation of in situ grown Pd nanoparticles on the surface of Fe₃O₄@dextran particles in the p-nitrophenol reduction reaction. *Rsc Adv.*
41. Santos, K. de O. *et al.* Synthesis and Catalytic Properties of Silver Nanoparticle-Linear Polyethylene Imine Colloidal Systems. *J. Phys. Chem. C* **116**, 4594–4604 (2012).
42. Mark E. Davis & Robert J. Davis. *Fundamentals of chemical reaction engineering.* (McGraw-Hill Higher, 2003).
43. ROTHENBERG, G. *Catalysis - Concepts and Green Applications.* (2008).
44. Brown, C. A. Catalytic hydrogenation. V. Reaction of sodium borohydride with aqueous nickel salts. P-1 nickel boride, a convenient, highly active nickel hydrogenation catalyst. *J. Org. Chem.* **35**, 1900–1904 (1970).
45. Zhang, J. *et al.* Rh nanoparticles with NiO_x surface decoration for selective hydrogenolysis of C-O bond over arene hydrogenation. *J. Mol. Catal. -Chem.* **422**, 188–197 (2016).
46. Guo, S., Yang, P. & Zhou, J. (Steve). Nickel-catalyzed asymmetric transfer hydrogenation of conjugated olefins. *Chem Commun* **51**, 12115–12117 (2015).

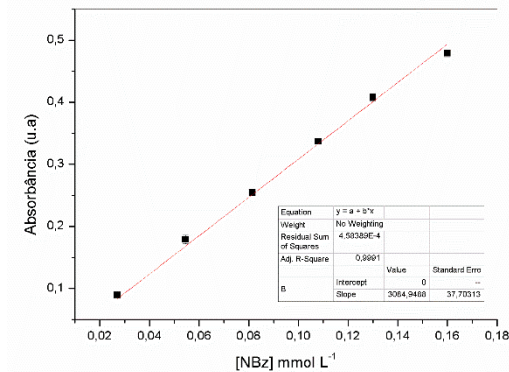
47. Lara, P. & Philippot, K. The hydrogenation of nitroarenes mediated by platinum nanoparticles: an overview. *Catal. Sci. Technol.* **4**, 2445–2465 (2014).
48. Blaser, H.-U., Steiner, H. & Studer, M. Selective Catalytic Hydrogenation of Functionalized Nitroarenes: An Update. *Chemcatchem* **1**, 210–221 (2009).
49. Kalbasi, R. J., Nourbakhsh, A. A. & Babaknezhad, F. Synthesis and characterization of Ni nanoparticles-polyvinylamine/SBA-15 catalyst for simple reduction of aromatic nitro compounds. *Catal. Commun.* **12**, 955–960 (2011).
50. Rai, R. K. *et al.* Room-Temperature Chemoselective Reduction of Nitro Groups Using Non-noble Metal Nanocatalysts in Water. *Inorg. Chem.* **53**, 2904–2909 (2014).
51. Cai, S. *et al.* Highly Active and Selective Catalysis of Bimetallic Rh₃Ni₁ Nanoparticles in the Hydrogenation of Nitroarenes. *Acs Catal.* **3**, 608–612 (2013).
52. Wei, H. *et al.* Supported Au-Ni nano-alloy catalysts for the chemoselective hydrogenation of nitroarenes. *Chin. J. Catal.* **36**, 160–167 (2015).
53. Liu, Y. *et al.* Intermetallic Ni_xM_y (M = Ga and Sn) Nanocrystals: A Non-precious Metal Catalyst for Semi-Hydrogenation of Alkynes. *Adv. Mater.* **28**, 4747–4754 (2016).
54. Shevlin, M. *et al.* Nickel-Catalyzed Asymmetric Alkene Hydrogenation of α,β -Unsaturated Esters: High-Throughput Experimentation-Enabled Reaction

- Discovery, Optimization, and Mechanistic Elucidation. *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 3562–3569 (2016).
55. Alonso, F., Riente, P. & Yus, M. Hydrogen-transfer reduction of carbonyl compounds promoted by nickel nanoparticles. *Tetrahedron* **64**, 1847–1852 (2008).
56. Hu, Y. *et al.* Ionic Liquid Immobilized Nickel(0) Nanoparticles as Stable and Highly Efficient Catalysts for Selective Hydrogenation in the Aqueous Phase. *Chem. – Asian J.* **5**, 1178–1184 (2010).
57. Liu, H., Li, Z. & Li, Y. Chemoselective Hydrogenation of Cinnamaldehyde over a Pt-Lewis Acid Collaborative Catalyst under Ambient Conditions. *Ind. Eng. Chem. Res.* **54**, 1487–1497 (2015).
58. Vriamont, C. *et al.* Covalently and non-covalently immobilized clusters onto nanocarbons as catalysts precursors for cinnamaldehyde selective hydrogenation. *J. Catal.* **329**, 389–400 (2015).
59. Mourdikoudis, S., Collière, V., Amiens, C., Fau, P. & Kahn, M. L. Metal–Organic Pathways for Anisotropic Growth of a Highly Symmetrical Crystal Structure: Example of the fcc Ni. *Langmuir* **29**, 13491–13501 (2013).
60. Cordente, N. *et al.* Synthesis and magnetic properties of nickel nanorods. *Nano Lett.* **1**, 565–568 (2001).
61. Kleemann, W., Bedanta, S. & Petravic, O. in *Handbook of Magnetic Materials* **23**, 426 (K.H.J. Buschow, 2014).
62. Cordente, N. *et al.* Chemisorption on nickel nanoparticles of various shapes: Influence on magnetism. *J. Appl. Phys.* **94**, 6358 (2003).

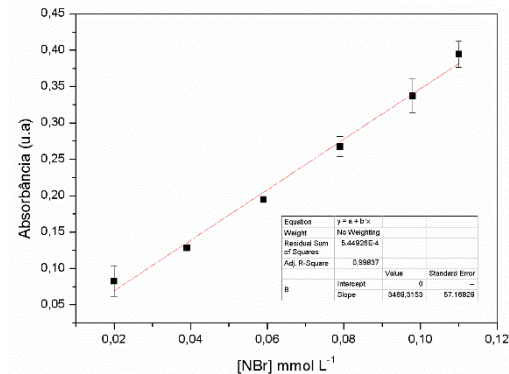
63. Cordente, N. *et al.* New procedure towards well-dispersed nickel oxide nanoparticles of controlled size. *Numero Hommage Oliv. Kahn - Iere Partie* **4**, 143–148 (2001).
64. Ould-Ely, T. *et al.* Synthesis of nickel nanoparticles. Influence of aggregation induced by modification of poly(vinylpyrrolidone) chain length on their magnetic properties. *Chem. Mater.* **11**, 526–+ (1999).
65. Umpierre, A. P., de Jesus, E. & Dupont, J. Turnover Numbers and Soluble Metal Nanoparticles. *Chemcatchem* **3**, 1413–1418 (2011).
66. Horiuti, I. & Polanyi, M. Exchange reactions of hydrogen on metallic catalysts. *Trans. Faraday Soc.* **30**, 1164 (1934).
67. Luza, L. *et al.* Catalytically Active Membranelike Devices: Ionic Liquid Hybrid Organosilicas Decorated with Palladium Nanoparticles. *ACS Catal.* **6**, 6478–6486 (2016).
68. Zhang, L. Q., Winterbottom, J. M., Boyes, A. P. & Raymahasay, S. Studies on the hydrogenation of cinnamaldehyde over Pd/C catalysts. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **72**, 264–272 (1998).
69. Hong, Y.-C., Sun, K.-Q., Zhang, G.-R., Zhong, R.-Y. & Xu, B.-Q. Fully dispersed Pt entities on nano-Au dramatically enhance the activity of gold for chemoselective hydrogenation catalysis. *Chem. Commun.* **47**, 1300–1302 (2011).
70. Yang, X. *et al.* High-performance Pd–Au bimetallic catalyst with mesoporous silica nanoparticles as support and its catalysis of cinnamaldehyde hydrogenation. *J. Catal.* **291**, 36–43 (2012).

ANEXOS

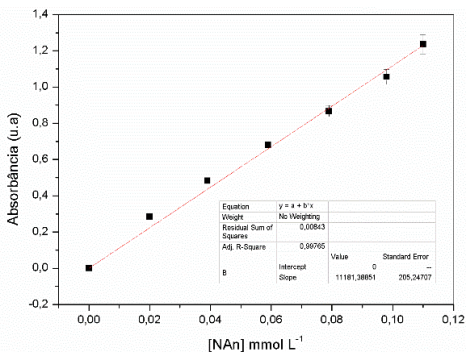
Anexo A1 - Obtenção do valor de ϵ para o *nitrobenzeno* em λ_{\max} 320 nm, na concentração de NaBH_4 de 60 mmol L^{-1} . $\epsilon = 3084 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ obtido em água, à 25°C



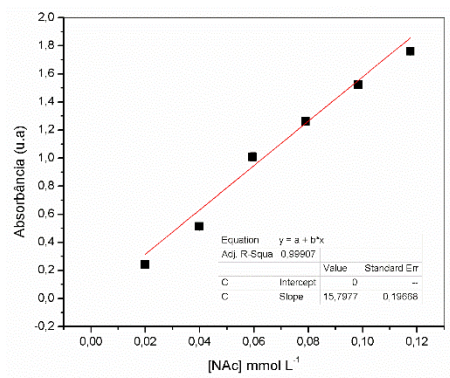
Anexo A2 - Obtenção do valor de ϵ para o *p-bromonitrobenzeno* em λ_{\max} 320 nm na concentração de NaBH_4 de 60 mmol L^{-1} . $\epsilon = 3469 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ obtido em água, à 25°C



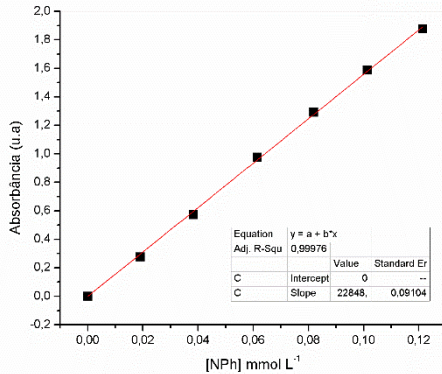
Anexo A3 - Obtenção do valor de ϵ para o *p*-nitroanisol em λ_{max} 318 nm na concentração de NaBH_4 de 60 mmol L^{-1} . $\epsilon = 11181 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ obtido em água, à 25°C



Anexo A4 - Obtenção do valor de ϵ para o *p*-nitroacetanilida em 315 nm na concentração de NaBH_4 de 60 mmol L^{-1} . $\epsilon = 15797 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ obtido em água, à 25°C



Anexo A5 - Obtenção do valor de ϵ para o *p*-nitrofenol em 400 nm na concentração de NaBH_4 de 60 mmol L^{-1} . $\epsilon = 22848 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ obtido em água, à 25°C



Anexo A6 - Cálculo da Área superficial específica de NPs

- 1) Cálculo do número de átomos por nanopartícula (N)

$$N = (R_{NP} / R_M)^3$$

R_{NP} = Raio da NP

R_M = Raio do atômico

- 2) Cálculo do volume da NP (V_{NP})

$$V_{NP} = 4/3\pi \times R_{NP}^3$$

- 3) Cálculo da massa da NP (m_{NP})

$$m_{NP} = \rho \times V_{NP}$$

ρ = densidade do metal

- 4) Cálculo da massa da NP no meio reacional (W)

$$W = V_R \times M \times AM$$

M = Concentração final do metal em solução

V_R = Volume final da reação

AM = Massa do átomo metálico

- 5) Cálculo do número de nanopartículas formadas (N_{NP})

$$N_{NP} = W / m_{NP}$$

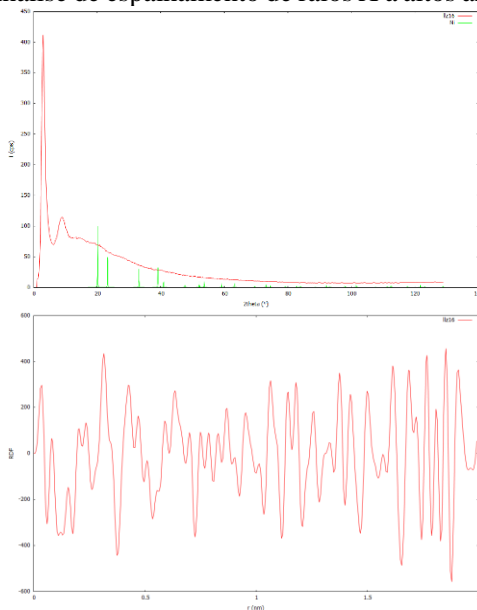
- 6) Cálculo da área superficial total (S_T)

$$S_T = (4 \times \pi \times R_{NP}^2 \times N_{NP})$$

- 7) Cálculo da área superficial específica (área total por unidade de volume, S)

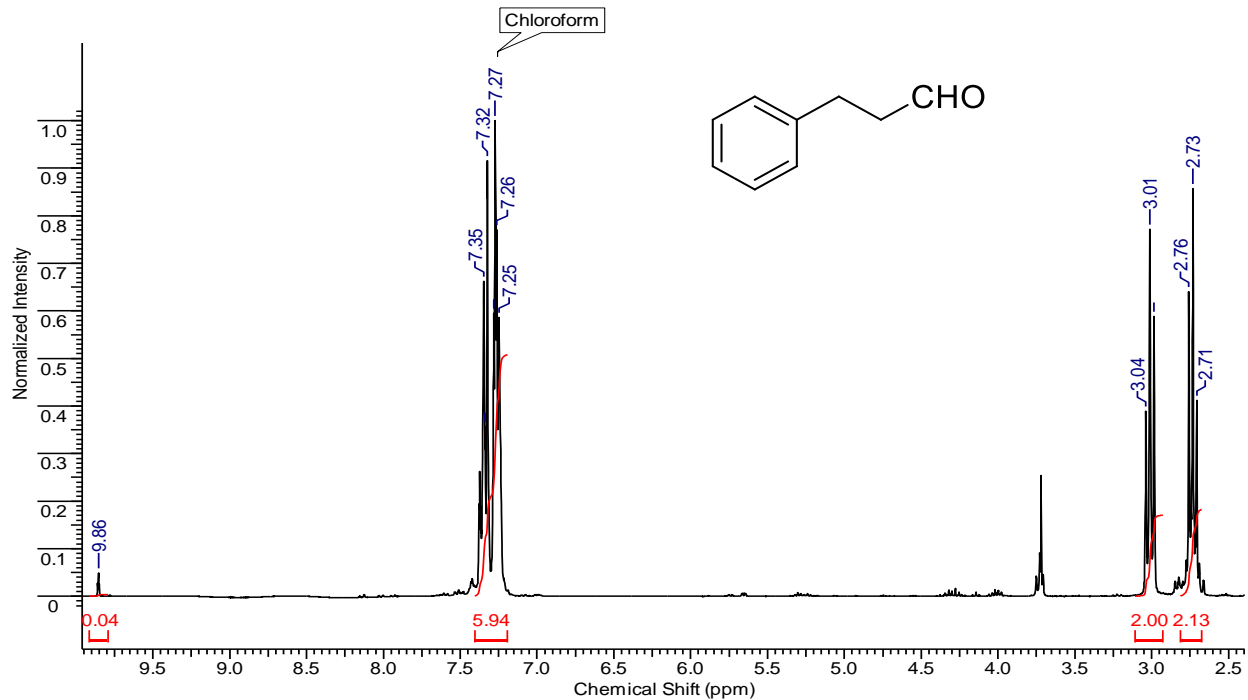
$$S = (4 \times \pi \times R_{NP}^2 \times N_{NP}) / V_R$$

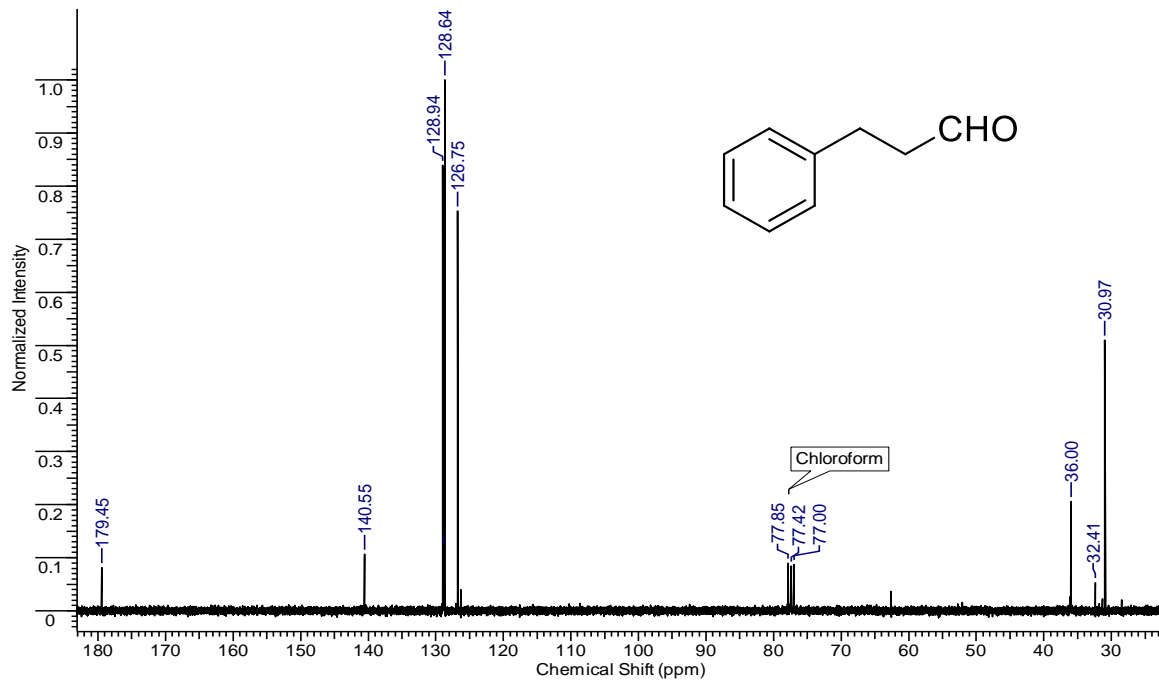
Anexo A7 - Análise de espalhamento de raios X a altos ângulos (WAXS)

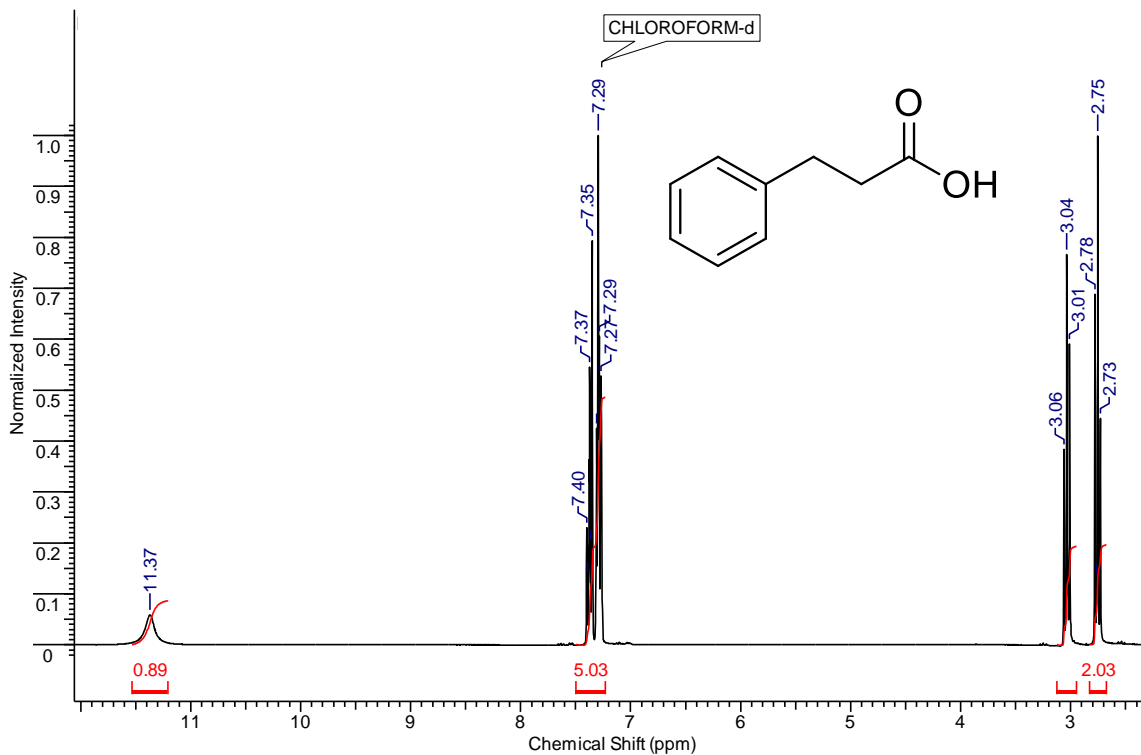


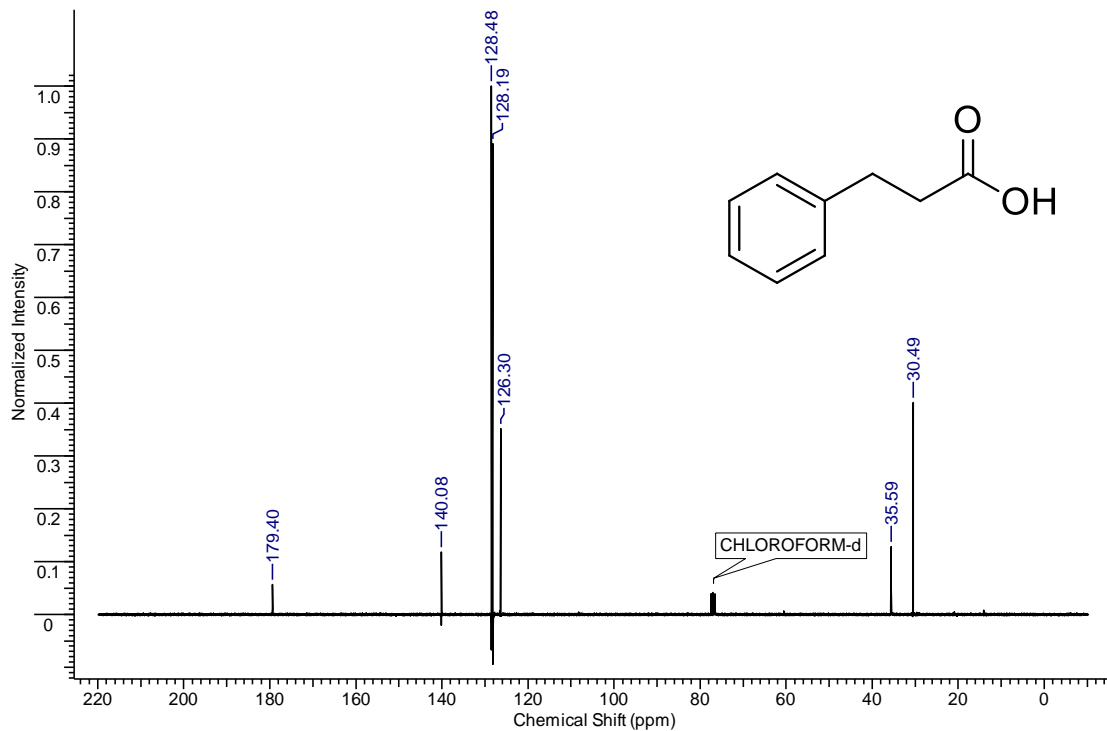
Não foi possível realizar ajuste para análise destes dados.

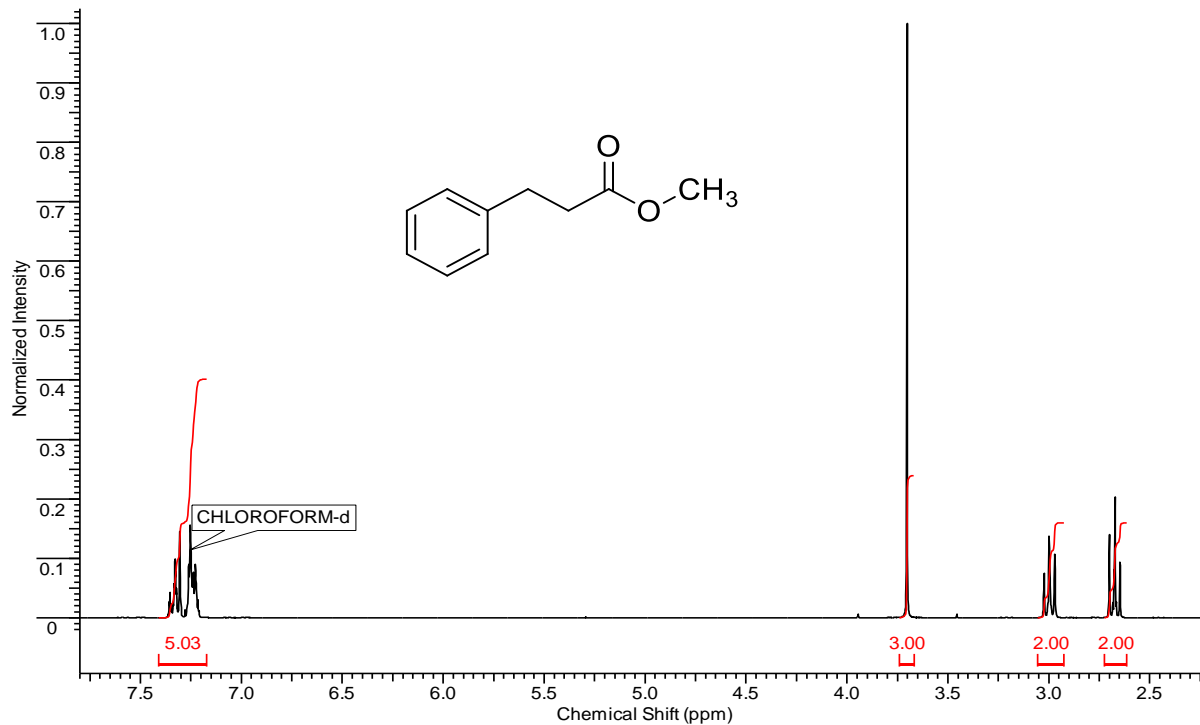
APÊNDICES

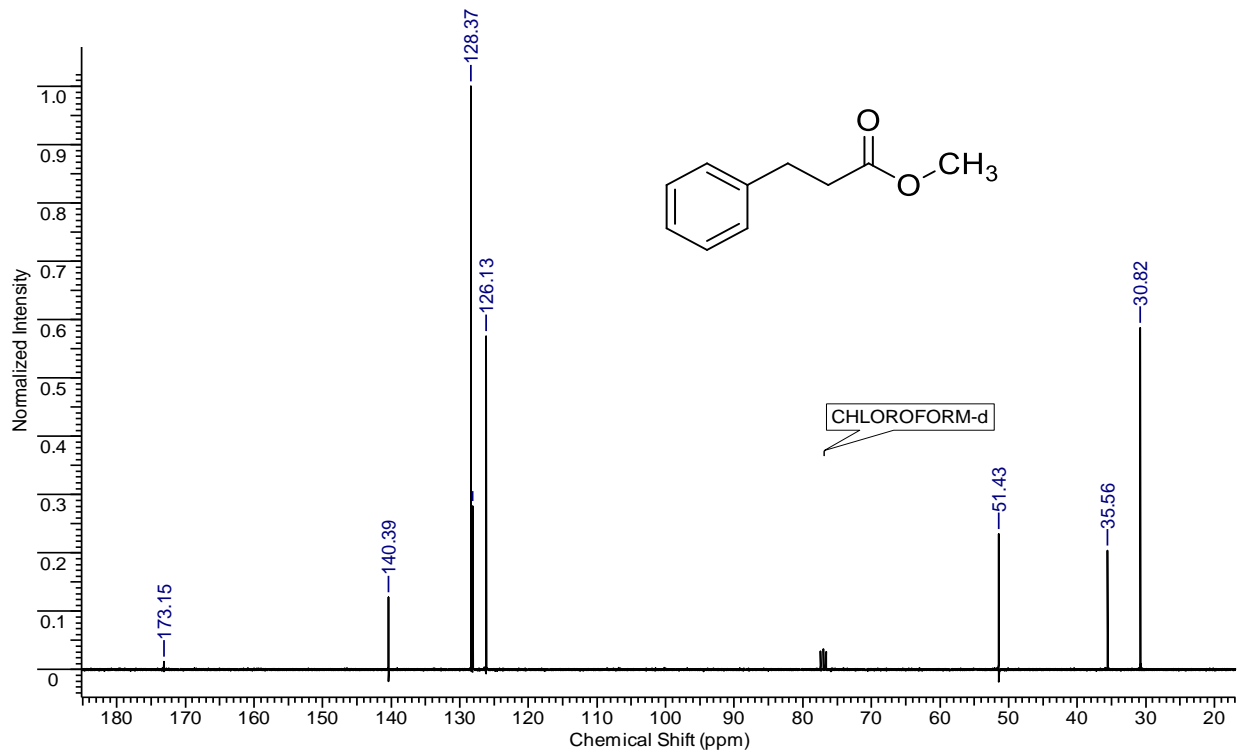
Apêndice 1 – Espectro de RMN ^1H do cinamaldeído hidrogenado.

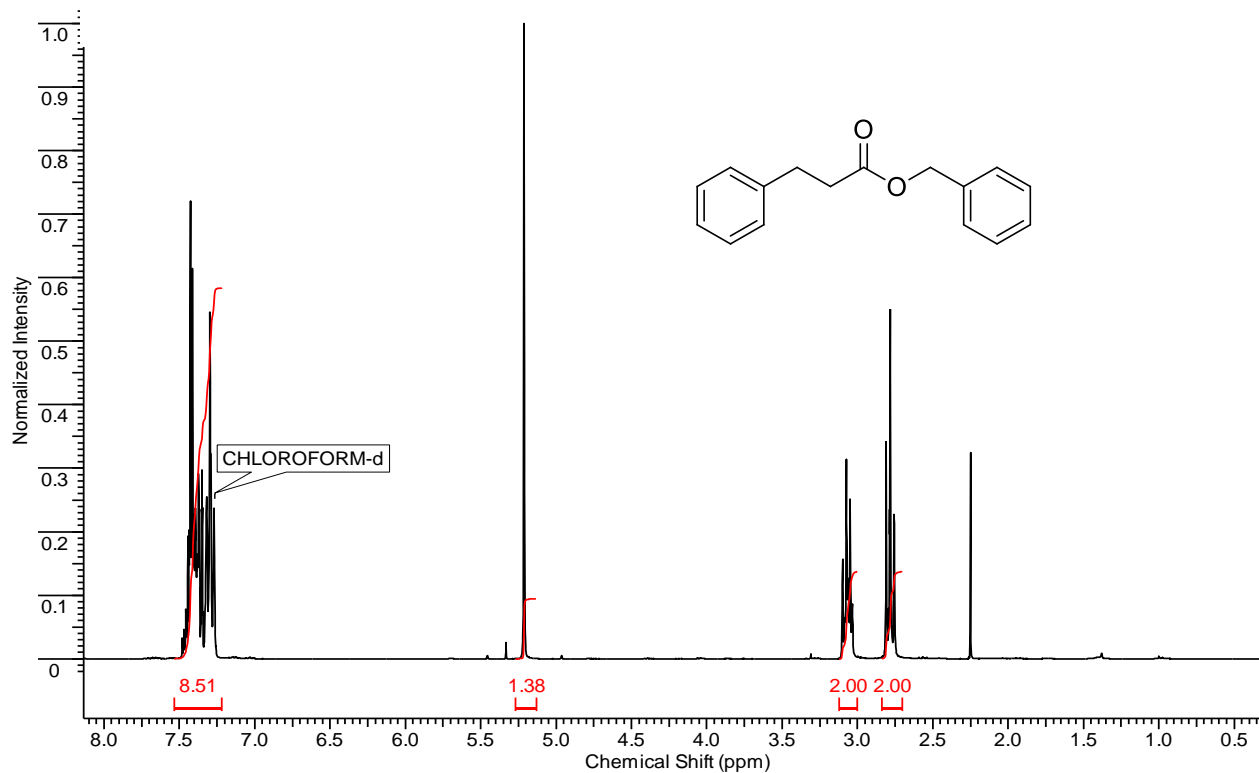
Apêndice 2 – Espectro de RMN ^{13}C do cinamaldeído hidrogenado.

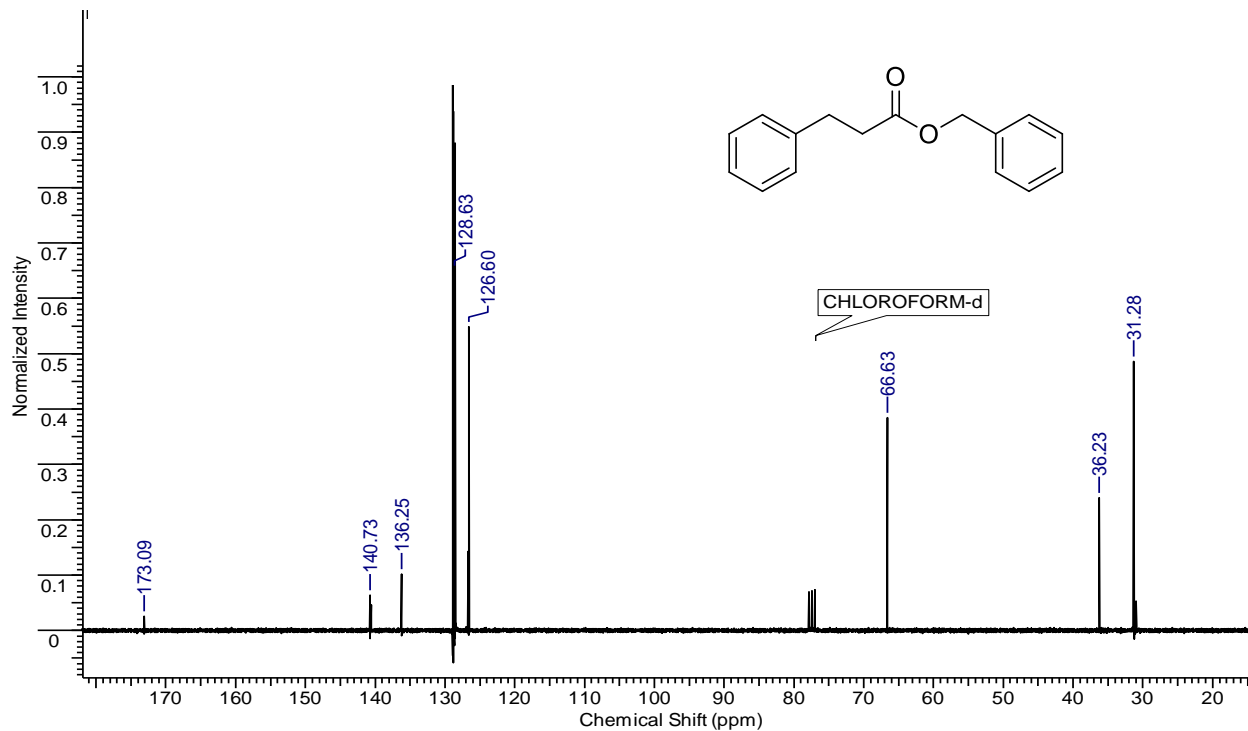
Apêndice 3 – Espectro de RMN ^{13}C do ácido cinâmico hidrogenado.

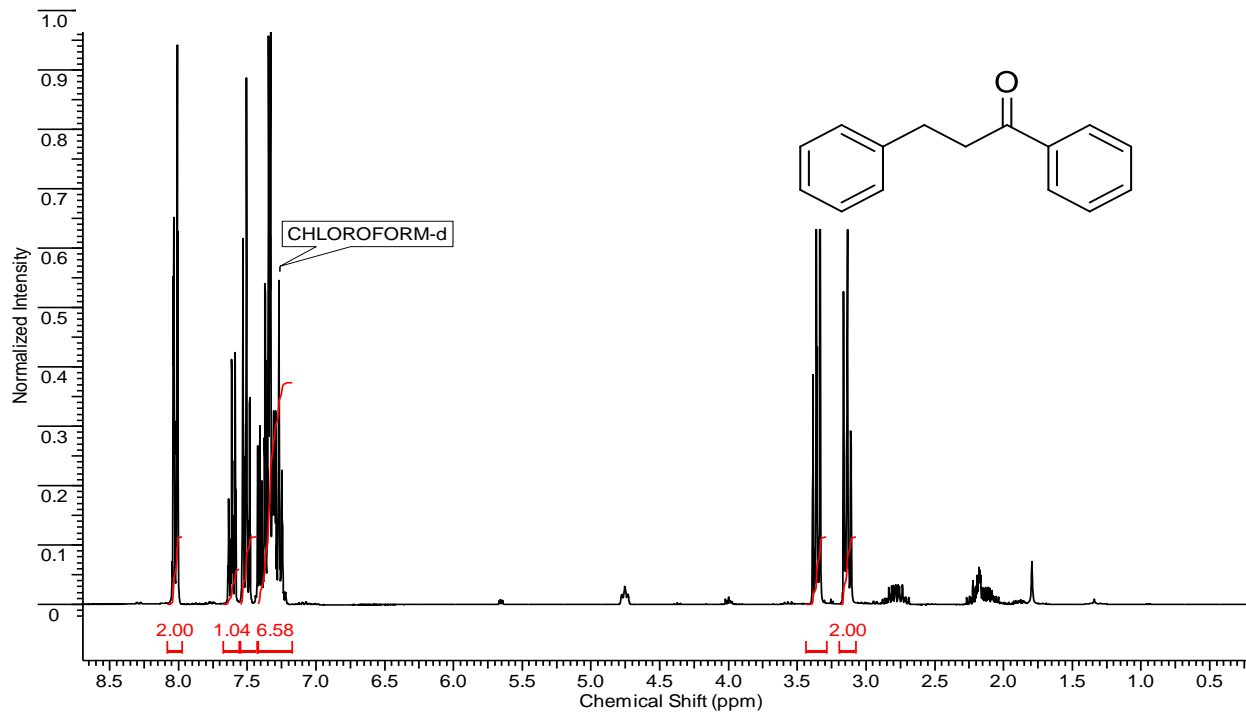
Apêndice 4 – Espectro de RMN ^{13}C do ácido cinâmico hidrogenado.

Apêndice 5 – Espectro de RMN ^1H do cinamato de metila hidrogenado

Apêndice 6 – Espectro de RMN ^{13}C do cinamato de metila hidrogenado

Apêndice 7 – Espectro de RMN ^1H do cinamato de benzila hidrogenado

Apêndice 8 – Espectro de RMN ^{13}C do cinamato de benzila hidrogenado

Apêndice 9 – Espectro de RMN ^1H da *trans*-chalcona hidrogenada

Apêndice 10 – Espectro de RMN ^{13}C da *trans*-chalcona hidrogenada.