



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Tábata Regina Silva

**SÍNTESE DE NANOCATALISADORES MONO E
BIMETÁLICOS SUPORTADOS EM RESINA DE TROCA
IÔNICA E AVALIAÇÃO CATALÍTICA EM REAÇÕES DE
REDUÇÃO DE GRUPOS NITRO E ALCINO**

Florianópolis
2019

Tábata Regina Silva

**SÍNTESE DE NANOCATALISADORES MONO E
BIMETÁLICOS SUPORTADOS EM RESINA DE TROCA
IÔNICA E AVALIAÇÃO CATALÍTICA EM REAÇÕES DE
REDUÇÃO DE GRUPOS NITRO E ALCINO**

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

Orientador: Prof. Dr. Josiel Barbosa
Domingos

Florianópolis
2019

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

Silva, Tábata Regina
SÍNTESE DE NANOCATALISADORES MONO E BIMETÁLICOS
SUPPORTADOS EM RESINA DE TROCA IÔNICA E AVALIAÇÃO CATALÍTICA
EM REAÇÕES DE REDUÇÃO DE GRUPOS NITRO E ALCINO / Tábata
Regina Silva ; orientador, Josiel Barbosa Domingos, 2019.
119 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas,
Programa de Pós-Graduação em Química, Florianópolis, 2019.

Inclui referências.

1. Química. 2. Nanopartículas bimetálicas. 3. Resina de
troca iônica. 4. Redução p-nitrofenol. 5. Hidrogenação
seletiva. I. Barbosa Domingos, Josiel. II. Universidade
Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em
Química. III. Título.

Tábata Regina Silva

**SÍNTESE DE NANOCATALISADORES MONO E
BIMETÁLICOS SUPOSTADOS EM RESINA DE TROCA
IÔNICA E AVALIAÇÃO CATALÍTICA EM REAÇÕES DE
REDUÇÃO DE GRUPOS NITRO E ALCINO**

O presente trabalho em nível de doutorado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Renato Eising, Dr.

Relator

Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof.^a Daniela Z. Mezalira, Dr.^a

Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Ricardo F. Affeldt, Dr.

Universidade Federal de Santa Catarina

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de doutora em Química.

Prof. Vanderlei Gageiro Machado, Dr.

Coordenador do Curso

Prof. Josiel B. Domingos, Dr.

Orientador

Florianópolis, 29 de agosto de 2019

Este trabalho é dedicado a minha
família.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me manter perseverante para a conclusão deste trabalho.

À minha família apoio incondicional.

Ao marido João Neto, por entender minhas ausências e pelo total apoio na realização deste sonho.

Ao meu orientador, Prof^o. Josiel B. Domingos pela orientação, confiança e conhecimentos transmitidos ao longo destes 9 anos.

À todos os colegas que passaram pelo LacBio durante esse período: Renato, Aline, Deonildo, Welman, Lidiane, Laize, Drielly, Luciano, Marcelo, Marco, Sara, Dagwin, Thalia, Albert, Thuany, Gean, Roberth e Cleiton.

Em especial, agradeço à minha colega e amiga Suelen Buratto pela ajuda imensurável e parceria, não somente para a realização deste trabalho, mas em tudo.

Ao Bruno, Eloah e Dagoberto pela disponibilidade em realizar as análises de microscopia.

À Lizandra Bretanha pelas análises de cromatografia gasosa.

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

Aos Professores que compõem a Banca de Avaliação.

À Central de Análises e seus funcionários, especialmente à Jucélia pelas incontáveis análises de absorção atômica.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron.

Ao Laboratório Central de Microscopia Eletrônica, LCME- UFSC.

Por fim, agradeço à CAPES, CNPq e UFSC, pelo apoio financeiro e infraestrutura.

RESUMO

Por meio de deposição de diferentes íons metálicos na resina amberlite e posterior redução por NaBH_4 , foram sintetizados quatro catalisadores monometálicos e seis bimetálicos baseados em paládio. De acordo com a sequência de imobilização dos íons metálicos na resina, foram gerados duas combinações de catalisadores bimetálicos (PdM@R e MPd@R , $\text{M} = \text{Ag}, \text{Cu}$ ou Ni). Para uma melhor caracterização e elucidação dessas estruturas, diferentes técnicas foram cuidadosamente utilizadas, como por exemplo: espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) e de absorção de raios X próximo à estrutura da borda (XANES), assim como microscopia eletrônica de transmissão e de varredura. Foi observado que a oxidação da superfície dos metais na camada superficial é inibida em alguns casos, e a propensão catalítica para certas reações é melhorada. A atividade e seletividade dos catalisadores foram avaliadas em duas reações modelos: redução de *p*-nitrofenol (Nip) na presença de NaBH_4 e hidrogenação do fenilacetileno (FA) sob atmosfera de hidrogênio. A redução do Nip pode ser facilmente monitorada por espectroscopia de UV-vis e determinado os parâmetro cinético, mostrando atividade moderada. No entanto, em relação à hidrogenação do FA, uma variação dramática na atividade e seletividade dos catalisadores foi observada de acordo com os metais utilizados nos nanocompósitos bimetálicos. Os compostos envolvendo prata inibiram quase que totalmente a atividade. Já a adição de níquel apresentou um melhor desempenho catalítico, ao passo que a adição de cobre trouxe melhoras significativas na seletividade ao estireno, com conversão quase total do substrato. O estudo cinético ainda revelou a influência de fatores geométricos, gerando novos sítios ativos por intermédio do efeito conjunto, sendo considerada a principal razão para a atividade catalítica diferenciada desses compósitos nanoparticulados. A investigação da estabilidade dos catalisadores foi realizada e demonstrou alta capacidade de reuso, apresentando conversões de aproximadamente 99% por até 10 ciclos consecutivos.

Palavras-chave: 1. Nanopartículas bimetálicas 2. Resina de troca iônica 3. Redução *p*-nitrofenol 4. Hidrogenação seletiva 5. Fenilacetileno

ABSTRACT

Using the deposition of several resin metal species and subsequent reduction by NaBH₄, nanoparticles were synthesized the monometallic catalysts and six bimetallic catalysts based on palladium. Depending on the deposition order of the metals on resin, two combinations of bimetallic catalysts (PdM@R and MPd@R, M = Ag, Cu or Ni) were generated. For a better characterization and elucidation of these structures, different techniques have been carefully used, such as: X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) and X-Ray Absorption Near-Edge Spectroscopy (XANES), as well as transmission and scanning Electron Microscopy. The oxidation of the metals in the surface layer is inhibited in some cases, and the catalytic propensity for certain reactions is improved. The activity and selectivity of the catalysts were evaluated in two model reactions: reduction of *p*-nitrophenol (Nip) in the presence of NaBH₄ and hydrogenation of phenylacetylene (FA) under a hydrogen atmosphere. The reduction of the Nip can be easily monitored by UV-vis spectroscopy and the kinetic parameters were determined, showing moderate activity. However, concerning to the hydrogenation of FA, a dramatic variation in the activity and selectivity of the catalysts was observed according to the metals used in the bimetallic nanocomposites. Silver catalysts almost totally inhibited the activity. The addition of nickel presented a better catalytic performance, while the addition of copper brought significant improvements in the selectivity to styrene, with almost total conversion of the substrate. Kinetic studies further revealed an influence of the geometric components, generating new active sites through the ensemble effect, being considered the main reason for the differentiated catalytic activity of these nanoparticle composites.. The investigation of the stability of the catalysts was performed and show high reuse capacity, presenting conversions of approximately 99% for up to 10 consecutive cycles.

Keywords: 1.Bimetallic nanoparticles 2.Ionic exchange resin 3. Reduction *p*-nitrophenol 4. Selective hydrogenation 5. Phenylacetylene

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Ilustração da porcentagem de átomos na superfície em função do número de átomos de uma partícula cúbica de face-centrada. (Adaptado da literatura. ¹⁴).....	28
Figura 2 Fatores que afetam as propriedades catalíticas dos catalisadores bimetálicos em diferentes reações. (Adaptado da literatura. ²⁴)	29
Figura 3 Preparo de nanopartículas metálicas.	30
Figura 4 Mecanismo esquemático de formação de nanopartículas bimetálicas: a) Redução simultânea dos dois precursores metálicos; b) Redução subsequente. (Adaptado da literatura. ¹⁸).....	31
Figura 5 Estruturas de nanopartículas bimetálicas: (a) misturas de ligas aleatórias; (b) ligas ordenadas; (c) subclusters com duas interfaces (d) subclusters com três interfaces; (e) subclusters com pequeno número de ligações A-B; (f) nanopartículas <i>core-shell</i> ; (g) nanopartículas <i>core-shell</i> multicamadasr; (h) núcleos múltiplos pequenos revestidos por material de concha simples; (i) núcleo móvel dentro de material de casca oca. (Adaptado da literatura. ¹⁸).....	32
Figura 6 Metodologias sintéticas para síntese de nanopartículas suportadas: (a) pré-síntese (b) síntese intermatriz.	33
Figura 7 Representação de nanopartículas metálicas imobilizadas em resinas catiônicas. (Adaptado da literatura. ²)	36
Figura 8 Substratos utilizados nas reações de hidrogenação dos catalisadores sintetizados no trabalho. (Adaptado da literatura. ⁶³).....	38
Figura 9 Etapas para redução de nitrocompostos. ⁴²	40
Figura 10 Síntese do catalisador Fe ₃ O ₄ @C@Ag-Au para redução de diferentes nitrocompostos substituídos. (Adaptado da literatura. ⁸⁸).....	43
Figura 11 Representação esquemática do catalisador Ni@Pd estabilizado com estruturas metal-orgânicas, utilizado na redução de diferentes nitrocompostos. (Adaptado da literatura. ⁸⁹)	44
Figura 12 Mecanismo para hidrogenação de um alceno na superfície de um catalisador metálico. (Adaptado da literatura. ⁹¹)	45
Figura 13 Fluxograma das metodologias aplicadas.....	53
Figura 14 Procedimento sintético dos catalisadores suportados em resina (a) monometálicos e (b) bimetálicos em resinas.	54
Figura 15 Esquema sintético dos catalisadores suportados em resina (a) monometálicos e (b) bimetálicos em resinas.	59
Figura 16 Catalisadores monometálicos: (a) Cu@R, (b) Ni@R, (c) Ag@R, (d) Pd@R e bimetálicos (e) PdCu@R, (f) CuPd@R, (g) PdAg@R, (h) AgPd@R, (i) PdNi@R and (j) NiPd@R.	60

Figura 17 Micrografias (à esquerda) e histogramas de frequência (à direita) das NPs monometalizadas sobre resinas de troca iônica. (a) Ag@R, (b) Cu@R, (c) Ni@R e (d) Pd@R.	62
Figura 18 Micrografias (à esquerda) e histogramas de frequência (à direita) das NPs sintetizadas sobre a resinas de troca iônica. (a) AgPd@R, (b) CuPd@R e (c) NiPd@R.	64
Figura 19 Micrografias (à esquerda) e histogramas de frequência (à direita) das amostras sintetizadas sobre as resinas de troca iônica. (a) PdAg@R, (b) PdCu@R e (c) PdNi@R.	65
Figura 20 Micrografias de SEM (à esquerda) e espectros de EDS (à direita) para a Resina Amberlite IRA Na ⁺ comercial	67
Figura 21 Micrografias de SEM (à esquerda) e espectros de EDS (à direita): (a) AgPd@R, (b) CuPd@R e (c) NiPd@R.	68
Figura 22 Micrografias de SEM (à esquerda) e espectros de EDS (à direita): (a) PdAg@R. (b) PdCu@R e (c) PdNi@R.	69
Figura 23 Micrografias de SEM/FEG: (a) Resina, (b) PdNi@R e (c) Fissura na superfície de PdNi@R.	70
Figura 24 Micrografias de SEM/FEG: (a) AgPd@R, (b) PdAg@R, (c) CuPd@R, (d) PdCu@R, (e) NiPd@R e (f) PdNi@R.	70
Figura 25 Espectro de XPS para nanopartículas suportadas em resina para: (a) níquel, (b) cobre e (c) prata.	73
Figura 26 Espectro de XPS de Pd para nanopartículas suportadas em resina.	74
Figura 27 Espectro de absorção de raios X da borda K do selênio, evidenciando as regiões espectrais. (Adaptado da literatura. ¹⁰⁸).....	77
Figura 28 Porta amostra utilizado para aquisição dos espectros de XANES. A esquerda está uma comparação entre o porta amostra e uma a mão, à direita encontra-se a ampliação e a baixo uma micrografia da resina na agulha, utilizada para fixação no porta amostra.	77
Figura 29 Espectro de XANES na borda K para os catalisadores contendo: (a) Cobre, (b) Prata, (c) Níquel e folha de Paládio. As bandas destacadas A e B correspondem às transições eletrônicas 1s →5p e 1s →4f respectivamente.	79
Figura 30 Espectro de XANES na borda K do Ni para catalisadores à base de Ni e padrões folha de Ni e NiO.	81
Figura 31 Espectros de XANES na borda K do Cu, para catalisadores baseados em Cu e padrões folha de Cu, CuO e Cu ₂ O.	82
Figura 32 Redução do <i>p</i> -nitrofenol a <i>p</i> -aminofenol.	83
Figura 33 (a) Variação no espectro de absorção UV-visível em 400 nm. (b) Linearização da cinética de primeira ordem no perfil da reação em relação ao tempo, em 400 nm.	84

- Figura 34** Monitoramento da absorvância em 400 nm em função do tempo, com adição de Nip em 15 minutos. ($[\text{Nip}] = 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{NaBH}_4] = 100 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{Resina}] = 2 \times 10^{-3} \text{ mg L}^{-1}$) na ausência de NPs-M, em água, à 15 °C)..... 85
- Figura 35** Velocidade inicial para a redução do Nip em função de $[\text{NaBH}_4]$. ($[\text{Nip}] = 0.1 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{Cu@R}] = 1,53 \text{ mg L}^{-1}$, em água a 15°C)..... 86
- Figura 36** Valor de k_{app} em função da concentração de cobre para reação de redução de Nip para o catalisador Cu@R. ($[\text{Nip}] = 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{NaBH}_4] = 100 \text{ mmol L}^{-1}$, a 15 °C, $R^2 = 0,99$)..... 87
- Figura 37** k_{app} para a reação catalítica de redução do Nip em função do log da concentração de: (a) metais totais; (b) metais selecionados (Ag, Cu e Ni) e (c) de Pd. ($[\text{Nip}] = 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{NaBH}_4] = 100 \text{ mmol L}^{-1}$, a 15 °C)..... 88
- Figura 38** Atividade catalítica (k_1) dos catalisadores bimetálicos suportados em resina, considerando a quantidade de Ag, Cu ou Ni (barras cor de rosa) e a quantidade de Pd (barras verdes) na superfície das nanopartículas para a reação de redução de Nip..... 89
- Figura 39** Atividade Catalítica (k_1) dos catalisadores monometálicos suportados em resina, considerando a quantidade total de metal para a redução de Nip. 89
- Figura 40** Conversão de Nip por Cu@R em função do número de ciclos pela: (a) metodologia 1 e (b) metodologia 2. Condições reacionais: $[\text{Cu@R}] = 1,6 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{Nip}] = 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ e $[\text{NaBH}_4] = 100 \text{ mmol L}^{-1}$ 90
- Figura 41** Atividade Catalítica (k_1) de Cu@R em função do número de ciclos no: (a) Processo 1 e (b) Processo 2. Condições reacionais: $[\text{Cu@R}] = 5 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{Nip}] = 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ e $[\text{NaBH}_4] = 100 \text{ mmol L}^{-1}$ 91
- Figura 42** Reação de hidrogenação do fenilacetileno e estireno. 92
- Figura 43** (a) Gráfico de variação de pressão por tempo. (b) Variação de concentração de produto por tempo. (c) TON por tempo e o ajuste linear de TOF no início da reação. 95
- Figura 44** TOF (min^{-1}) para os catalisadores suportados em resina na hidrogenação do fenilacetileno. Todos os valores estão relacionados com: (a) concentração total de metais, (b) concentração Pd e (c) concentração de $M = \text{Ag, Cu ou Ni}$ 97
- Figura 45** Caminhos possíveis para a hidrogenação do fenilacetileno. 99
- Figura 46** TOF (min^{-1}) para os catalisadores suportados em resina na hidrogenação do estireno. Todos os valores estão relacionados com: (a) concentração total de metais, (b) concentração de $M = \text{Ag, Cu ou Ni}$ e (c) concentração de Pd..... 102

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Condições experimentais para variação da $[\text{NaBH}_4]$..	55
Tabela 2 Teor das espécies metálicas (%m/m) determinadas por FAAS.....	61
Tabela 3 Diâmetros médios obtidos por TEM das NPs sintetizadas sobre resina de troca iônica.	66
Tabela 4 Percentual dos metais na superfície dos catalisadores (%m/m) determinada por XPS e suas respectivas energias de ligação (eV).	75
Tabela 5 Variação de Solvente e concentração de catalisador, utilizando Pd@R.	92
Tabela 6 Conversão de substrato e seletividade de produtos das nanopartículas suportadas em resina para a hidrogenação de fenilacetileno. ^a	96
Tabela 7 Atividade catalítica ($\text{TOF}/\text{min}^{-1}$) para as nanopartículas mono e bimetalicas suportadas em resina na hidrogenação do fenilacetileno.	98
Tabela 8 Conversão de substrato das nanopartículas suportadas em resina para a hidrogenação do estireno. ^a	99
Tabela 9 Atividade do catalisador ($\text{TOF}/\text{min}^{-1}$) para as nanopartículas mono e bimetalicas suportadas em resina na hidrogenação do estireno, considerando a quantidade total de metal (Total), somente a quantidade de Ag, Cu e Ni (M) ou a quantidade de Pd.	101
Tabela 10 Resumo de resultados reportados na literatura para semi-hidrogenação do fenilacetileno com catalisadores heterogêneos bimetalicos baseados em paládio.....	103

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- AAs - Aminoaromáticos
AF - *p*-aminofenol
Ag@R - Nanopartículas de prata suportadas em resina
AgPd@R - Nanopartículas de prata depositadas sobre nanopartículas de paládio suportadas em resina
B.E - Energia de ligação
CG/MS - Cromatografia gasosa acoplado ao detector de massas
Cu@R - Nanopartículas de cobre suportadas em resina
CuPd@R - Nanopartículas de cobre depositadas sobre nanopartículas de paládio suportadas em resina
EDS - Espectroscopia de energia dispersiva
ES - Estireno
ET - Etilbenzeno
FA - Feniacetileno
FAAS - Espectroscopia de absorção atômica por chama
 k_{app} - constante de velocidade aparente
 k_1 - constante de velocidade
LCME - Laboratório Central de Microscopia Eletrônica
MPd@R - Nanopartículas de M (M=Ag,Cu ou Ni) depositadas sobre nanopartículas de Pd suportadas em resina
M@R - Nanopartículas monometálicas suportadas em resina de troca iônica
SEM - Microscopia eletrônica de varredura
SEM/FEG - Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo
NAs - Nitroaromáticos
Nip - *p*-nitrofenol
Ni@R - Nanopartículas de níquel suportadas em resina
NiPd@R - Nanopartículas de níquel sobre nanopartículas de paládio suportadas em resina
NPs - Nanopartículas
NPs-B - Nanopartículas Bimetálicas
NPs-M - Nanopartículas Metálicas
NPs-Mono - Nanopartículas Monometálicas
Pd@R - Nanopartículas de paládio suportadas em resina
PdAg@R - Nanopartículas de paládio sobre nanopartículas de prata suportadas em resina
PdCu@R - Nanopartículas de paládio sobre nanopartículas de cobre suportadas em resina

PdM@R - Nanopartículas de paládio sobre nanopartículas de M
(M=Ag, C ou Ni) suportadas em resina

PdNi@R - Nanopartículas de paládio sobre nanopartículas de níquel
suportadas em resina

TEM - Microscopia eletrônica de transmissão

TOF - Frequência de *turnover*

TOF_M - Frequência de *turnover* normalizado pela quantidade de M
(M=Ag, Cu ou Ni) na superfície, determinado por XPS

TOF_{Pd} - Frequência de *turnover* normalizado pela quantidade de paládio
na superfície, determinado por XPS

TOF_{Total} - Frequência de *turnover* normalizado pela quantidade de metal
total

TON - Número de *turnover*

XAS Espectroscopia de absorção de raios X

XANES Absorção de raios X próximo à estrutura da borda

XPS Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	23
2	OBJETIVOS	25
2.1	OBJETIVO GERAL	25
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	25
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	27
3.1	NANOPARTÍCULAS METÁLICAS E CATÁLISE	27
3.1.1	Síntese de Nanopartículas Mono e Bimetálicas	29
3.2	RESINAS DE TROCA IÔNICA COMO SUPORTE DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS	34
3.2.1	Catálise por Nanopartículas Suportadas em Resinas de Troca Iônica	36
3.3	NANOCATALISADORES BIMETÁLICOS SUPORTADOS PARA REAÇÕES DE REDUÇÃO DE NITROCOMPOSTOS	39
3.4	NANOCATALISADORES BIMETÁLICOS SUPORTADOS PARA REAÇÕES DE HIDROGENAÇÃO.....	44
4	PARTE EXPERIMENTAL	49
4.1	REAGENTE E SOLVENTES	49
4.2	MÉTODOS E EQUIPAMENTOS	49
4.3	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	52
4.3.1	Síntese dos Catalisadores Suportados	53
4.3.2	Reação de Redução do <i>p</i>-nitrofenol por Catalisadores Suportados em Resina	55
4.3.2.1	Estudos de Reciclagem.....	56
4.3.3	Reação de Hidrogenação por Catalisadores Suportados em Resina 56	
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	59
5.1	SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES SUPORTADOS EM RESINA DE TROCA IÔNICA.....	59
5.1.1	Análises Microscópicas de TEM, SEM/EDS e SEM/FEG	61
5.1.2	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)	71

5.1.3	Absorção de Raios X próximo a Borda (XANES).....	76
5.2	APLICAÇÃO CATALÍTICA DOS NANOCATALISADORES SUPORTADOS EM RESINA EM REAÇÕES DE REDUÇÃO.....	82
5.2.1	Reações de Redução de Nitrocompostos Suportados em Resina	83
5.2.1.1	Avaliação de estabilidade.....	90
5.2.2	Reação de Hidrogenação por Catalisadores Suportados em Resina	91
6	CONCLUSÃO.....	105
7	REFERÊNCIAS.....	107

1 INTRODUÇÃO

A necessidade substancial em reduzir impactos econômicos e ambientais, trouxe a preocupação em explorar novos materiais, que alcancem de maneira inteligente o desenvolvimento sustentável de catalisadores.^{1,2} Nesse sentido, nanopartículas metálicas (NPs-M) imobilizadas em suporte sólido, que melhoram a acessibilidade e facilitam sua recuperação e reutilização, tem emergido como uma importante área de pesquisa – na qual a utilização de resinas de troca iônica vem ganhando destaque.^{2,3}

A atratividade de resinas de troca iônica como suporte se dá por proporcionar um maior controle de tamanho nas partículas, isso, devido ao seu efeito duplo de estabilização, tanto por meio de grupos funcionais carregados, quanto por barreira física imposta por sua microporosidade.^{2,3} Ademais, outras vantagens, como alta funcionalidade, facilidade de manuseio, acessibilidade química razoável e facilidade processual na síntese de nanopartículas estão entre os quesitos mais desejáveis, fazendo com que seu uso seja frequentemente reportado na literatura para uma variedade de processos.²⁻⁴

Entre os nanocatalisadores metálicos suportados, o paládio representa um dos mais amplamente utilizados, fruto de uma combinação de propriedades químicas e eletrônicas relevantes para seus ciclos catalíticos.¹ Ainda assim, pesquisas revelam que a adição de um segundo metal, frequentemente apresenta melhora em problemas de lixiviação, eficiência, seletividade e durabilidade do catalisador se tratando de nanopartículas bimetálicas.⁵ No entanto, poucos estudos têm sido dedicados à síntese de catalisadores bimetálicos à base de Pd suportados em resinas de troca iônica, menos ainda em uma comparação sistemática na atividade e seletividade de diferentes metais.

Sendo assim, nesse trabalho relatamos a síntese e avaliação catalítica de nanopartículas mono e bimetálicas (M = Cu, Ag, Ni e Pd) em resina amberlite (IRA-120), para avaliação catalítica em reações de hidrogenação do *p*-nitrofenol (Nip) e do fenilacetileno (FA). A redução de Nip em seu correspondente aminoaromático é uma reação de referência para a avaliação de nanopartículas metálicas.^{6,7} Além disso, a introdução de um grupo amino oferece uma plataforma reconhecida para formação de ligações adicionais. Por outro lado, FA é uma impureza na produção industrial de estireno (ES) e, mesmo em baixa concentração, leva ao envenenamento dos catalisadores no processo de polimerização do estireno.

O sinergismo entre os metais foi avaliado com base em investigações cinéticas e, dependendo da composição metálica e da ordem de deposição sobre o suporte, variações significativas na seletividade e atividade foram observadas. Gostaríamos de destacar que, até o momento, não temos conhecimento de nenhuma publicação referente ao uso de catalisadores bimetálicos suportados em resinas de troca iônica, aplicados nessas reações.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Esse trabalho tem como objetivo sintetizar catalisadores mono e bimetálicos, contendo Ag, Pd, Cu, e Ni, suportados em resina de troca iônica, para avaliação de atividade e seletividade catalítica em reações de hidrogenação do *p*-nitrofenol e fenilacetileno.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar nanopartículas monometálicas (de Ag, Cu, Ni e Pd) suportadas em resina de troca iônica Amberlitre IRA120 Na⁺ (M@R)
- Sintetizar dois conjuntos de catalisadores bimetálicos suportados pela variação da ordem de deposição dos metais sobre a resina (PdM@ e MPd@R, M = Ag, Cu e Ni).
- Caracterizar os catalisadores sintetizados por diversas técnicas, tais quais: microscopia eletrônica de transmissão e varredura; espectroscópicas de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), de absorção de raios X próximo à borda (XANES) e de absorção atômica por chama (FAAS).
- Investigar o efeito de composição e ordenação metálica dos catalisadores, na atividade e na seletividade em reações de redução do Nip.
- Avaliar a capacidade de reuso do catalisador em sucessivos ciclos catalíticos por meio de duas técnicas diferentes: adição de substrato e recuperação/reutilização em reações de redução do Nip.
- Avaliar o efeito da composição dos catalisadores na atividade e na seletividade em reações de hidrogenação do fenilacetileno e estireno, utilizando parâmetro catalítico TOF.
- Comparação dos dados obtidos com outros semelhantes reportados na literatura para reação de hidrogenação do FA.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 NANOPARTÍCULAS METÁLICAS E CATÁLISE

NPs-M apresentaram um desenvolvimento abrupto e diversificado nas últimas décadas, decorrente dos avanços tecnológicos que foram de primordial importância para permitir uma melhor compreensão e elucidação dessas nanoestruturas. Tal evolução resultou em um panorama acadêmico de destaque, vislumbrando a possibilidade de criar materiais multifuncionais, com propriedades únicas e ajustáveis.⁸⁻¹²

Seu enorme potencial também foi reconhecido no âmbito econômico, por meio de pesados investimentos em nanotecnologia. De acordo com a Organização das Nações Unidas (ONU), estima-se que, a nível mundial, esse mercado crescerá 20%, atingindo aproximadamente 55 bilhões de dólares em 2020, sendo que até 2025 essas cifras devem ultrapassar os 173 bilhões de dólares.¹³

O fascínio por esses materiais é resultado das suas propriedades físico-químicas peculiares induzidas pela escala nanométrica. A diminuição de tamanho acarreta em elevada proporção de átomos presentes na superfície (Figura 1). Esses átomos possuem um número menor de átomos vizinhos coordenados, apresentando maior energia e sendo mais susceptíveis a realizar interações químicas, o que os torna potenciais catalisadores.^{2,14}

A função de um catalisador é oferecer uma via alternativa de menor energia de ativação, resultando em uma velocidade mais rápida sem prejudicar a termodinâmica geral da reação.¹¹ A utilização de NPs-M nessa área é evidenciada pelas propriedades catalíticas desses materiais, que se mostram extremamente sensíveis a parâmetros como tamanho, forma, composição e até mesmo natureza dos ligantes.^{15,16} A capacidade de compreender e dissociar cada um desses parâmetros em sistemas catalíticos, permitem a concepção de catalisadores cada vez mais específicos e eficientes, e em se tratando de nanopartículas bimetálicas (NPs-B) em particular, torna-se ainda mais interessante pelas diferentes possibilidades de ordenações atômicas.^{16,17}

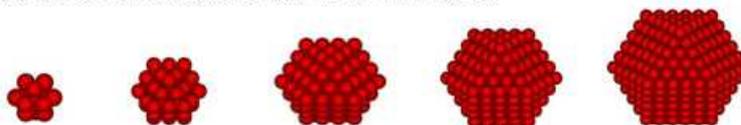
Nanopartículas bimetálicas, onde dois componentes metálicos diferentes estão presentes na mesma entidade,¹⁸ podem apresentar não só a combinação das propriedades metálicas individuais, relacionadas às suas diferentes morfologias, tamanhos e ordenações, mas também podem

gerar novas propriedades distintas, devido aos efeitos sinérgicos entre os metais presentes.¹⁹

Figura 1 Ilustração da porcentagem de átomos na superfície em função do número de átomos de uma partícula cúbica de face-centrada. (Adaptado da literatura.¹⁴)

Número de Camadas	Número Total de Átomos	Átomos na Superfície (%)
1	13	92
2	55	76
3	147	63
4	309	52
5	561	45

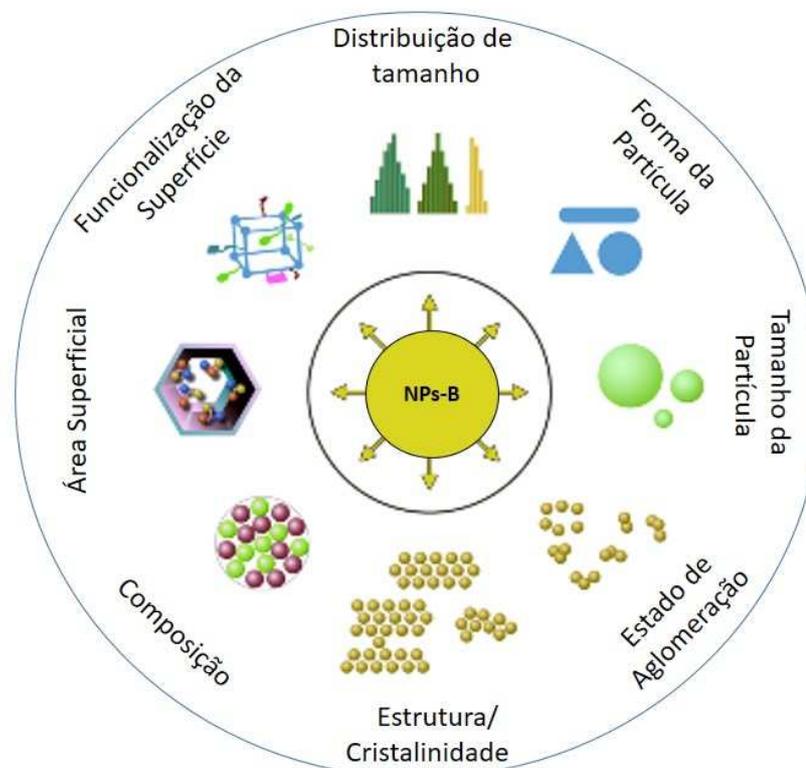
Empacotamento cubico de face-centrada



Essas interações sinérgicas são atribuídas a modificações estruturais nos catalisadores por meio de mudanças eletrônicas, geométricas ou de *ensemble*. Em relação às alterações eletrônicas, a possibilidade de transferência de carga entre as espécies químicas diferentes pode resultar em uma maior interação com os reagentes na estabilização dos intermediários e/ou liberação do produto. Já as interações geométricas podem originar uma tensão ou diluição dos sítios ativos, que geram uma interação menos provável com produtos e/ou reagentes.^{16,20} O efeito *ensemble* surge quando um ou mais átomos, ou clusters metálicos, catalisam etapas distintas na reação. Muitas vezes, uma combinação desses efeitos contribui para a atividade geral observada.¹⁶

Embora extensos estudos na área de nanopartículas bimetálicas tenham se iniciado há apenas uma década, a natureza do efeito sinérgico na catálise tem sido frequentemente objeto de discussão, buscando uma melhor compreensão na relação entre a configuração eletrônica/estrutural com sua atividade.²¹⁻²³ Alshammari e colaboradores²⁴ exemplificaram, de forma resumida, os principais fatores que interferem na atividade catalítica de nanopartículas bimetálicas em diferentes reações (Figura 2).

Figura 2 Fatores que afetam as propriedades catalíticas dos catalisadores bimetálicos em diferentes reações. (Adaptado da literatura.²⁴)



Infelizmente, o estudo dessa atividade se mostra extremamente dispendioso pela sensibilidade a esses diferentes fatores, e por isso a caracterização profunda desses catalisadores se faz necessária para uma melhor compreensão dos seus efeitos catalíticos.²⁵

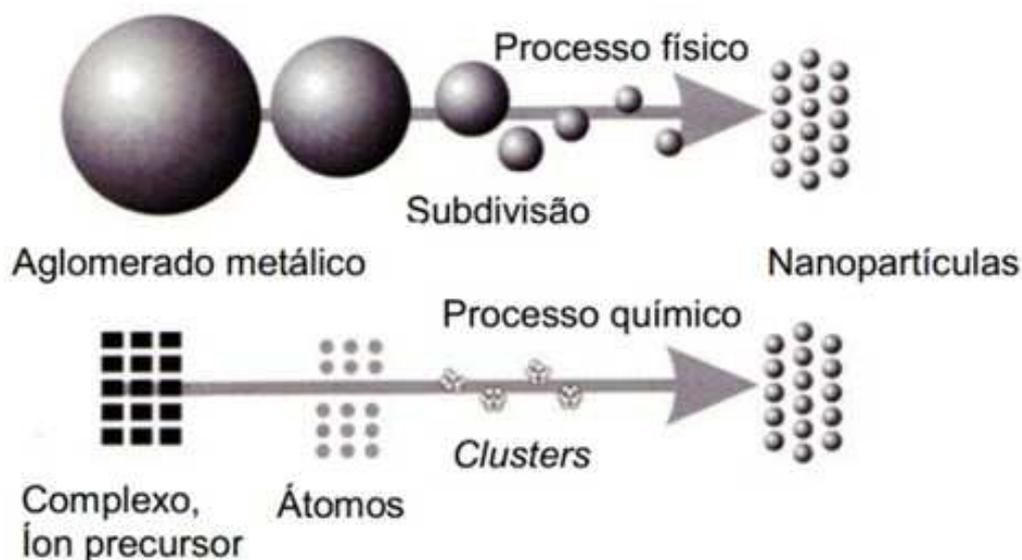
Nesse sentido, a catálise por NPs-B tem sido identificadas como uma importante área de pesquisa, haja vista suas propriedades moduláveis, e a possibilidade de tornar o catalisador mais viável e econômico, por meio da substituição parcial de metais nobres por outros mais abundantes e baratos, sem perda de atividade.^{11,26}

3.1.1 Síntese de Nanopartículas Mono e Bimetálicas

A utilização de nanocatalisadores só é possível a partir do uso de métodos sintéticos eficientes, de maneira a proporcionarem sistemas reprodutíveis e controlados.¹⁷ Nesse sentido, a literatura oferece diferentes possibilidades, que serão apresentadas a seguir.

O preparo de nanopartículas monometálicas (NPs-Mono), pode ser dividido em duas categorias principais: método químico e método físico (Figura 3). O último baseia-se na subdivisão de aglomerados metálicos por processos mecânicos, tais como pulverizações. Porém, essa metodologia normalmente acarreta a formação de M-NPs grandes e com alta polidispersidade.²⁷ Já no método químico, o crescimento de NPs-M se baseia na redução térmica ou química do sal metálico, para gerar átomos metálicos de valência zero. Esses são essencialmente insolúveis em líquidos e, por tal razão, tendem a gradualmente agregar-se para formação dos *clusters*. Os *clusters* permanecem em um contínuo processo de dissociação-condensação. Assim, conforme novos átomos vão sendo gerados, os *clusters* aumentam seu tamanho para formação das NPs-M.²⁸ Essa metodologia é a mais utilizada para esse tipo de síntese e vem sendo descrita como uma ferramenta versátil e poderosa, tendo em vista a possibilidade de formação de NPs-M pequenas e com pouca variação de tamanho.

Figura 3 Preparo de nanopartículas metálicas.

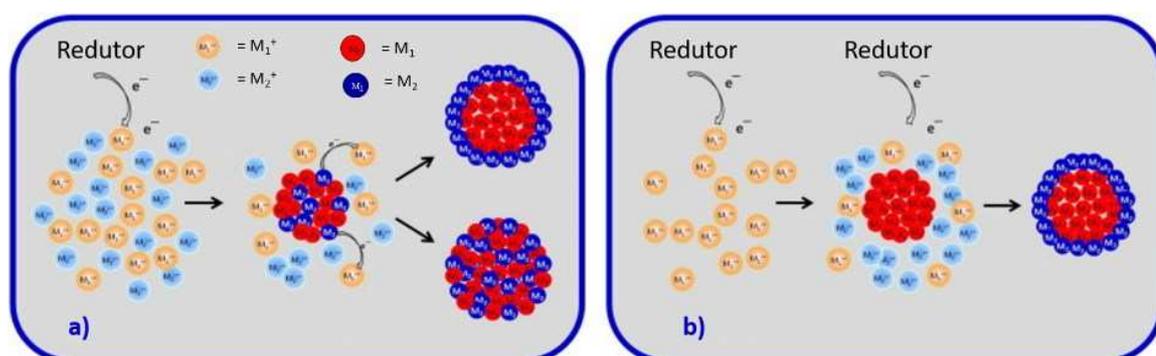


Por apresentarem alta energia livre de superfície, NPs-M apresentam tendência a se aglomerarem. Desse modo, a escolha de agentes de proteção é de grande importância para a estabilização das nanoestruturas metálicas. Serão eles quem irão determinar a dispersidade, o tamanho e a forma das nanopartículas (NPs), levando-se em conta sua intensidade de associação com o metal. Por exemplo, se durante o processo de crescimento, o material de cobertura for fracamente associado com o metal, haverá pouca proteção e as partículas tenderão a

se agregar. Todavia, se o material de cobertura é fortemente ligado à superfície, pode limitar ou cessar seu crescimento.²⁷ Dessa forma, os estabilizantes podem agir promovendo proteção estérica e/ou eletrônica, evitando a aglomeração e controlando o seu crescimento.²⁹

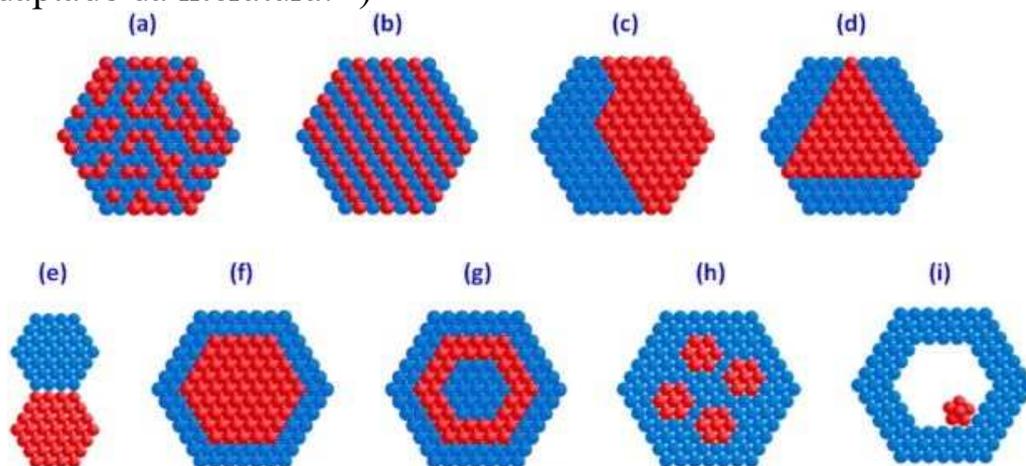
Em relação aos métodos preparativos de NPs-B, esses normalmente se baseiam nos mesmos princípios que os monometálicos, e hoje são principalmente sintetizados pela redução química.³⁰ Por se tratarem de dois metais, as reduções podem ocorrer de maneira simultânea, quando ambos os metais são reduzidos de maneira conjunta, ou subsequente, onde a redução do primeiro metal forma um núcleo, seguido pela redução do segundo metal, construindo uma espécie de revestimento (Figura 4).³¹ Para NPs-M em geral, tanto mono quanto bimetalicas, a redução é de fato de grande importância, pois determina a formação cinética das partículas,³¹ e está intimamente relacionada com suas propriedades físico-químicas (como tamanho e forma), podendo ainda determinar os modos de distribuição de cada elemento no material resultante.¹⁸

Figura 4 Mecanismo esquemático de formação de nanopartículas bimetalicas: a) Redução simultânea dos dois precursores metálicos; b) Redução subsequente. (Adaptado da literatura.¹⁸)



É claro que, com o exponencial desenvolvimento em nanotecnologia, novas estratégias sintéticas de NPs-M surgiram para atender às diferentes demandas, de modo que muitos progressos foram realizados no que tange ao controle de tamanho, forma e de uma composição bem definida.³² Todos esses diferentes modos de preparo, particularmente para catalisadores bimetalicos, determinam a forma de deposição dos átomos metálicos nos catalisadores. Zaleska e colaboradores, resumidamente explicaram e ilustraram as principais estruturas de NPs-B (Figura 5).¹⁸

Figura 5 Estruturas de nanopartículas bimetálicas: (a) misturas de ligas aleatórias; (b) ligas ordenadas; (c) subclusters com duas interfaces (d) subclusters com três interfaces; (e) subclusters com pequeno número de ligações A-B; (f) nanopartículas *core-shell*; (g) nanopartículas *core-shell* multicamadasr; (h) núcleos múltiplos pequenos revestidos por material de concha simples; (i) núcleo móvel dentro de material de casca oca. (Adaptado da literatura.¹⁸)



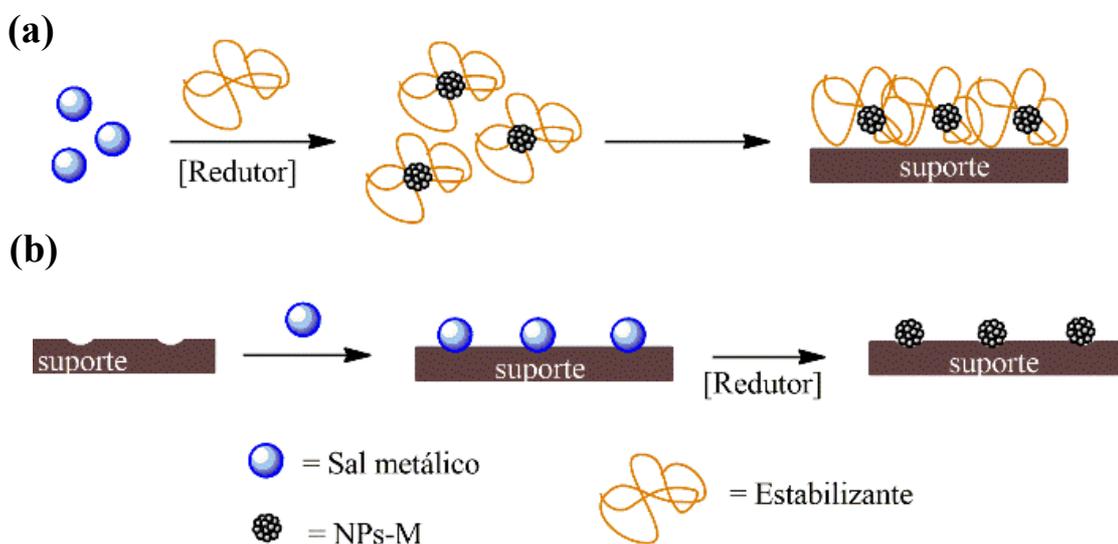
Nanoligas são misturas homogêneas de elementos e podem se ordenar de maneira aleatória (Figura 5a) ou organizada (Figura 5b).³⁰ Também podem se separar em agregados, os chamados *subclusters*, que podem partilhar de uma interface mista (Figura 5c e d) ou simples (Figura 5e). Quando um elemento forma um *subcluster*, e outro elemento o envolve e age como um aglutinante, então esse é conhecido como estrutura *cluster-in-cluster*. A estrutura *core-shell* consiste em uma concha de átomos metálicos, que rodeiam um núcleo de outros átomos metálicos diferentes, conforme exemplificado na Figura 5f-i. A representação mais comum (Figura 5f) ocorre quando um núcleo de metal é completamente revestido por outro metal, mas também é possível encontrar estruturas do tipo cebola (Figura 5g), nas quais as NPs apresentam camadas alternadas de revestimento, ou múltiplas partículas de núcleos (Figura 5h). Finalmente, ainda é possível obter estruturas do tipo casca oca (Figura 5i), em que diferentes revestimentos são usados para envolver o núcleo. Posteriormente, remove-se apenas a primeira camada com a utilização de uma técnica adequada, a exemplo de calcinação.

Com tantas variedades estruturais, NPs-B têm sua caracterização um tanto quanto desafiadora, sendo necessário o uso de diferentes técnicas refinadas, de maneiras complementares, para que seja possível

fornecer uma visão geral das distribuições atômicas no ambiente bimetálico e uma melhor compreensão da natureza dinâmica das NPs, tanto *ex-situ* quanto *in-situ*.³³

Ainda referente a métodos sintéticos, outras metodologias foram desenvolvidas para a síntese específica de nanopartículas suportadas. Isso porque, a utilização de nanocatalisadores recuperáveis foi reconhecida como alternativa sustentável para utilização de metais preciosos em relação a fatores econômicos e viabilidade.³⁴ Entre as abordagens mais utilizadas podemos destacar a deposição pré-síntese de NPs-M em fase líquida (Figura 6a), na qual ocorre a redução química de precursores metálicos na presença de um agente estabilizante e posterior deposição sobre o suporte.^{35,36} Ou ainda uma metodologia alternativa chamada síntese intermatriz (Figura 6b), em que sais metálicos são diretamente depositados por troca iônica e reduzidos na superfície dos suportes em fase aquosa.³⁷

Figura 6 Metodologias sintéticas para síntese de nanopartículas suportadas: (a) pré-síntese (b) síntese intermatriz.



A síntese intermatriz traz como diferencial não só a simplicidade do método e um melhor controle da distribuição das NPs-M no suporte, mas também o fato de dispensar a adição de agentes estabilizantes, uma vez que o próprio suporte realizará a função dupla de suportar e estabilizar. Vale ressaltar que a presença adicional de agentes de proteção pode oferecer um efeito prejudicial sobre a atividade catalítica, bloqueando sítios catalíticos ativos na superfície das nanopartículas.^{38,39} Além disso, do ponto de vista econômico, a redução de custos e etapas de

produção fazem com que NPs-M impregnadas diretamente no suporte, livres de ligantes, sejam altamente desejáveis.

3.2 RESINAS DE TROCA IÔNICA COMO SUPORTE DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS

NPs-M representam uma categoria importante de catalisadores com grande potencial para produção de produtos químicos finos em larga escala, visando alcançar maior eficiência dos recursos energéticos em áreas que vão desde a farmacêuticos até a petroquímica.^{40,41} Embora significativos investimentos tenham sido despendidos em pesquisas nessa área, de fato a aplicação na produção industrial ainda caminha a passos lentos.^{26,22,42}

Tal atraso se deve principalmente pela dificuldade em alcançar protocolos catalíticos mais sustentáveis, os quais muitas vezes não são alcançados com o uso de NPs-M em sistemas homogêneos, mais precisamente em termos de estabilidade no meio reacional, recuperação e reutilização.^{43,44} Entre as estratégias desenvolvidas nesse sentido, o preparo de NPs-M em matriz sólida vêm atraindo interesse não só pela facilidade de reutilização, mas igualmente porque desempenham um papel crucial na atividade do catalisador.^{38,45} Isso é possível pela capacidade do suporte de controlar o crescimento e reduzir a agregação das NPs-M tanto na síntese quanto ao longo da reação, que por muitas vezes pode ocasionar perda de atividade.⁴⁶

Muitos materiais naturais ou sintéticos vêm sendo aplicados com essa função, como zeólitas, carvão ativado, nanotubos de carbono, polímeros, resinas de troca iônica, proteínas, etc.⁴⁷ Entre esses materiais, o uso de resinas de troca iônica vem se destacando por oferecer várias vantagens para a síntese de nanocatalisadores suportados, diga-se: disponibilidade comercial contendo grande variedade funcional; baixo custo; diferentes composições químicas, formas iônicas e morfologia; resistência química, mecânica e térmica; facilidade de manuseio e recuperação; e ancoragem não-covalente do metal.²

Resinas de troca iônica se baseiam em um material orgânico constituído por um conjunto de cadeias macromoleculares reticuladas funcionais, tornando-as insolúveis em uma ampla gama de solventes. Tais resinas podem ser de troca catiônica com funcionalidades aniônica, a exemplo de $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$ e íons móveis carregados positivamente, ou de troca aniônica com funcionalizações catiônica, normalmente advindos de grupos do tipo amônio e que contenham diferentes íons móveis carregados negativamente.⁴⁸ Essa variedade funcional traz a possibilidade

do uso de diferentes metais, em ampla gama de solventes e, por consequência, vasta aplicabilidade desses catalisadores.

Outra vantagem do uso desses materiais é a disponibilidade comercial em diferentes formas, como pó, pastilhas, micro-esferas e até mesmo membranas. Essas variáveis de forma e também de tamanho trazem diferentes perspectivas para uma fácil recuperação e reutilização, sem requerer o uso de técnicas tediosas como centrifugação.²

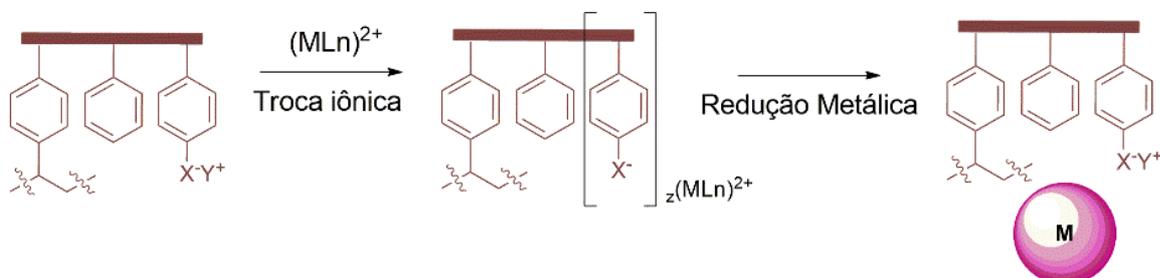
Além disso, resinas funcionais em meios líquidos específicos podem apresentar interações entálpicas significativas, entre as cadeias poliméricas funcionalizadas e o solvente, resultando em um inchaço da estrutura macromolecular da resina, o que torna seu interior mais acessível às moléculas do reagentes. Esse tipo de superfície é visto como microrreator, podendo oferecer uma melhor capacidade catalítica, em termos de atividade e seletividade, circunstância que não seria possível alcançar com suportes inorgânicos convencionais.^{48,49}

Gašparovičová e colaboradores,⁵⁰ por exemplo, relataram a comparação da atividade e seletividade de nanopartículas bimetálicas Pd-Cu, sintetizadas sob resinas de troca iônica e alumina, na reação de redução de nitratos. Embora os catalisadores de Pd-Cu suportados em alumina exibissem maior atividade, aqueles à base de resina apresentaram maior seletividade para produtos diferentes de nitritos e amônia.

A utilização de resinas de troca iônica como suporte, em geral leva à formação de NPs pequenas, dispersas e estáveis, devido ao efeito duplo de estabilização decorrente dos grupos funcionais carregados (estabilização eletrostática) e da porosidade (estabilização estérica). Ou seja, nanopartículas sintetizadas sobre esse material tem seu crescimento limitado, durante a redução, pelas restrições de natureza espacial impostas pela rede de polímero tridimensional. Essa mesma rede evita a aglomeração durante a reação e fornece excelente reciclabilidade.⁵¹

Os processos de síntese de nanocatalisadores metálicos envolvendo resinas de troca iônica geralmente se baseiam em duas etapas: a imobilização do metal na resina de troca iônica, utilizando-se um precursor de metal solúvel adequado, seguida pela redução do metal (Figura 7).² A troca iônica é um processo de equilíbrio impulsionado por interações eletrostáticas. A posição desse equilíbrio vai depender do tamanho e da carga do íon metálico. A escolha do agente redutor vai variar conforme algumas propriedades, como o sal precursor, o tipo de resina e sua forma iônica. É importante ressaltar, entretanto, que o agente redutor também vai influenciar em aspectos gerais de formação das NPs-M, como tamanho e distribuição pelo suporte.⁴⁸

Figura 7 Representação de nanopartículas metálicas immobilizadas em resinas catiônicas. (Adaptado da literatura.²)



Entre as diferentes resinas disponíveis comercialmente, destaca-se a resina Amberlite IR-120 Na⁺, fabricada pela empresa Sigma Aldrich, que é de troca catiônica fortemente ácida do tipo gel, constituída de matriz polimérica pelo copolímero poliestireno e divinilbenzeno. O grupo funcional é o sulfônico (R-SO³⁻), e utiliza o íon sódio (Na⁺) como contra-íon. Essa resina é de especial interesse pois, além de possuir características importantes para utilização como suporte, ainda apresenta a possibilidade de utilização em toda a faixa de pH (0-14).

3.2.1 Catálise por Nanopartículas Suportadas em Resinas de Troca Iônica

Resinas de troca iônica são excelentes para aplicações catalíticas em condições heterogêneas, e por isso se encontram descritos na literatura como suporte para uma variedade de metais, inclusive sob os aspectos bimetalicos (Pd, Cu, Ni, Au, Ag, Rh, Pt, Ru).²

Entre esses metais, nanocatalisadores baseados em Pd são muito versáteis pela sua alta atividade catalítica para uma infinidade de reações orgânicas.⁵² Sem dúvida, as reações químicas mais exploradas na investigação do desempenho de NPs-Pd suportadas em resinas de troca iônica são reações de acoplamento C-C e hidrogenação catalítica (alcenos, alcinos e nitrocompostos).^{53,54-57}

Quanto ao estudo de reações de acoplamento C-C, o assunto encontra-se amplamente discutido na literatura,⁵⁸ com uma variedade de publicações relacionadas ao seu desenvolvimento em termos de síntese (tanto em resinas de troca aniônica⁵⁴ quanto catiônica⁵⁹) e em diferentes condições (em fluxo contínuo⁵⁶, CO₂ supercrítico⁶⁰ e até mesmo sob irradiação micro-ondas⁶¹). Todos esses catalisadores se mostraram promissores, trazendo bons resultados e pouca lixiviação de metal.

Já em relação às reações de hidrogenação, a quimiosseletividade para obtenção de produtos parcialmente hidrogenados é um processo

muito interessante do ponto de vista industrial, haja vista sua aplicação na produção de compostos de química fina, como polímeros e moléculas bioativas.⁶² Catalisadores heterogêneos baseados em Pd são normalmente usados para esse fim. Contudo, o uso de suportes tradicionais pode apresentar problemas de superhidrogenação e baixa seletividade a outros grupos funcionais.²

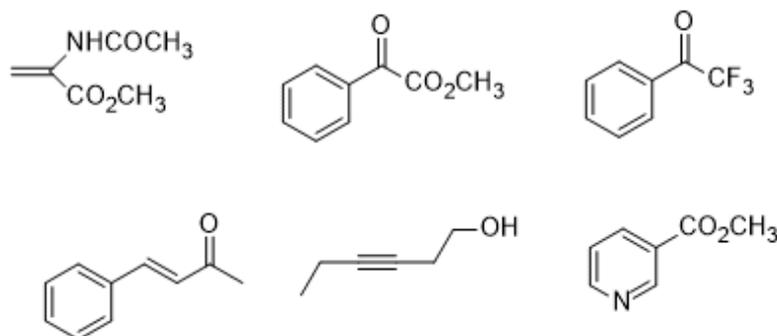
Nesse rumo, nanocatalisadores suportados em resinas de troca iônica baseados em Pd se destacam como catalisadores emergentes na busca por melhorar tais inconvenientes e ainda oferecer vantagens em termos de produtividade, reciclabilidade, impacto ambiental e consumo de energia. O grupo de Barbaro se destaca nessa área apresentando a maior quantidade de publicações recentes. Em 2012, o grupo⁶³ investigou o efeito de diferentes estratégias de redução de NPs-Pd: por H₂ e NaBH₄; pré-reduzidas e reduzidas *in situ*, na atividade catalítica de catalisadores suportadas em resinas fortemente ácidas e fortemente básicas. Após detalhadas análises para determinação de tamanho, os autores relataram as seguintes tendências: NPs reduzidas com NaBH₄ são normalmente maiores que as reduzidas por H₂, e as reduzidas *in situ* são menores que as pré-reduzidas. Todos os catalisadores sintetizados foram ativos e seletivos em reações de hidrogenação aos substratos estudados, que continham diferentes funcionalidades (Figura 8), em condições reacionais brandas (25°C e 0,8 bar de pressão de H₂). As velocidades de hidrogenação seguiram a ordem C≡C > C=C > C=O. Esse comportamento foi justificado em termos de maior afinidade de Pd pela ligação C=C do que para C=O em compostos aromáticos. O estudo também revelou que a presença de grupos ácidos não é requisito para reações de hidrogenação catalisadas por Pd, mas a utilização do contra íon Li⁺ permitiu a obtenção de produto com maior seletividade. A análise dos dados igualmente revelou que os catalisadores reduzidos *in situ* se mostraram até 2,8 vezes mais ativos e estáveis, sem apresentar lixiviação de Pd em solução.

Em 2014, sob condições de fluxo contínuo, os mesmo autores relataram excelente conversão, durabilidade e seletividade ao alceno na redução de uma série de substratos alcinos, em condições reacionais suaves por catalisadores de Pd.⁶⁴ Em particular, 2-metil-3-buten-2-ol e 3-hexen-1-ol foram obtidos com seletividades comparáveis a processos industriais, mantendo a atividade mesmo a longo prazo.

O grupo de Barbaro também explorou catalisadores baseados em ródio e paládio suportados em polímeros, por meio de troca iônica, dessa vez para hidrogenação de compostos carbonílicos insaturados utilizando

a mesma estratégia de fluxo contínuo. Os resultados apresentaram excelente conversão, durabilidade e seletividade.⁵⁶

Figura 8 Substratos utilizados nas reações de hidrogenação dos catalisadores sintetizados no trabalho. (Adaptado da literatura.⁶³)



Mais recentemente Monguchi e coautores⁶⁵ desenvolveram NPs-Pd suportadas em resinas de troca catiônica fortemente ácida (Pd/CM) e também em resinas de troca aniônica contendo funcionalizações básicas (Pd/AM). Enquanto o Pd/CM se mostrou altamente ativo para hidrogenação em uma variedade de grupos funcionais redutíveis, o uso de Pd/AM levou a uma hidrogenação quimiosseletiva, removendo apenas as proteções *N*-Cbz e *O*-benzil para produzir as aminas, fenóis e ácidos carboxílicos correspondentes, sem hidrogenação da funcionalidade carbonílica. O grupo atribuiu a atividade de Pd/CM à alta acidez, que ativa os grupos carbonila e álcoois benzílicos por protonação, promovendo as reações.

Esse tipo de investigação, envolvendo efeitos de diferentes funcionalidades de resina de troca iônica na atividade catalítica, oferece perspectivas únicas de ajustes de características químicas para promover efeito de seletividade, inibição ou aceleração nos sítios ativos.⁴⁸ Roveda e colaboradores, exemplificativamente, relatam a importância do teor de grupos -COOH na síntese de NPs Pd-Sn sobre resina para o controle da seletividade, limitando a formação de amônia em reações de hidrogenação de nitratos em soluções aquosas.⁶⁶

Outro trabalho mais completo a esse respeito é o de Van Vaerenbergh e colaboradores⁵⁹, que utilizaram diferentes resinas funcionalizadas (ácido fraco, ácido forte, base forte), em reação de acoplamento C-C de Suzuki entre iodobenzeno e o ácido fenilborico. Os autores investigaram a relação entre as diferentes funcionalidades com as propriedades catalíticas, o tamanho da partícula e a lixiviação.

Notavelmente, embora grandes progressos no desenvolvimento de catalisadores nanoparticulados suportados em resinas de troca iônica, e sua reciclabilidade, tenham sido relatados para diversas reações poucas publicações foram especificamente voltadas para uma compreensão mais profunda da natureza das estruturas atômicas sob condições reacionais de catálise, tanto em relação a estudos mecanísticos, quanto de ativação/desativação do catalisador. Em muitos casos, o entendimento dessas estruturas nos ambientes de seu uso pode fornecer uma chave para o entendimento de suas propriedades catalíticas.

Sengupta e colaboradores,³ por exemplo, investigaram a natureza dos catalisadores bimetálicos Cu-Pd suportados em resina Amberlite com formiato. Os testes utilizados incluíram adsorção de metais, filtração à quente e envenenamento do catalisador por mercúrio, demonstrando a natureza heterogênea do catalisador. Os nanocompósitos resultantes exibiram alta atividade catalítica na reação de Sonogashira e capacidade de reciclagem por até cinco corridas consecutivas.

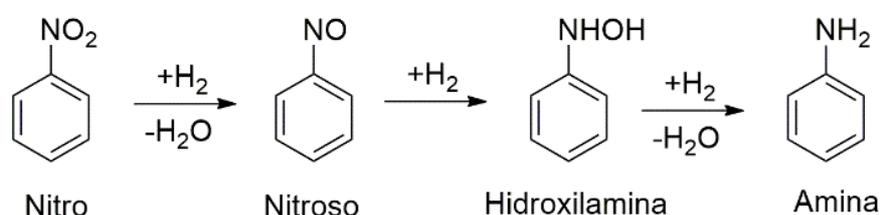
Jadbabei e col.⁶⁷ estudaram o mecanismo e a cinética de adsorção em diferentes pHs na reação de redução do Nip, utilizando NPs-Pd suportadas em diferentes resinas poliméricas. O modelo de Langmuir-Hinshelwood foi aplicado com sucesso, assumindo a reação de superfície como etapa determinante de velocidade, no qual Nip e gás H₂ são adsorvidos na superfície dos catalisadores, antes da transferência de elétrons. Os autores descrevem acúmulo de Nip e *p*-aminofenol (AF) adsorvidos nos catalisadores após ciclos consecutivos. Porém, a atividade catalítica original pode ser recuperada após regeneração. Os autores também observaram limite de transferência de massa para todos os catalisadores devido ao grande tamanho das partículas.

3.3 NANOCATALISADORES BIMETÁLICOS SUPORTADOS PARA REAÇÕES DE REDUÇÃO DE NITROCOMPOSTOS

A redução de compostos nitroaromáticos (NAs) é um método simples e eficiente, sendo o principal meio para obtenção industrial de compostos aminoaromáticos (AAs). NAs estão amplamente disponíveis em inseticidas, herbicidas e águas têxteis residuais, trazendo grande preocupação pela sua natureza antropogênica, tóxica e inibitória aos animais, mesmo em baixas concentrações.⁶⁸ Pelo contrário, as AAs são substâncias de alto valor agregado por serem intermediários para a síntese de compostos nitrogenados, como agroquímicos, farmacêuticos e cosméticos, trazendo grande importância social e ambiental para essa reação.⁶⁷

O mecanismo químico dessa reação mais aceito para descrever a reação de redução do grupo nitro, assume a existência de várias espécies em solução, que podem ser adsorvidas reversivelmente na superfície dos catalisadores sólidos. Esse mecanismo se baseia numa via direta, na qual o grupo nitro forma rapidamente o intermediário nitroso, seguido da rápida conversão em hidroxilamina e, posteriormente, da etapa lenta de redução que leva à formação da amina (Figura 9).⁴²

Figura 9 Etapas para redução de nitrocompostos.⁴²



Tradicionalmente, a produção comercial de anilina se baseia na redução promovida, usando reagentes estequiométricos como Fe e Zn, e a sua produção a nível global gira em torno de 4 milhões de toneladas por ano.⁶⁹ Contudo, essa reação gera a acumulação de intermediários reacionais, como a hidroxilamina, e uma grande quantidade de resíduos ácidos, tornando esse processo ambientalmente insustentável.⁷⁰

Como alternativa, grandes esforços têm sido despendidos visando o desenvolvimento de métodos ambientalmente corretos, fáceis e eficientes em termos energéticos. Assim, catalisadores baseados em NPs-M tem ganhado destaque no cenário acadêmico, e a redução de NAs, como o Nip, em suas respectivas anilinas, se tornaram reação modelo bem estabelecida para avaliação da atividade catalítica de NPs-M em diferentes sistemas.⁷¹⁻⁷⁴

Muitas das anilinas de alto valor comercial são substituídas por uma variedade de grupos funcionais, mas a presença de funcionalidades redutíveis nos substratos, tais como carbonila, halogenetos ou ligações duplas e triplas, continuam a ser um desafio na redução de nitrocompostos.⁶⁹ A fim de promover seletividade nessas reações, a adição de um segundo metal é bastante investigada. Ocorre que nas NPs-B, os elétrons dos orbitais mais externos, propensos a realizar reações, são capazes de se transferir para os diferentes átomos metálicos adjacentes com atividade menor, gerando uma coordenação entre os elementos metálicos. Em outras palavras, os

átomos metálicos ricos em elétrons facilitam sua transferência durante a redução, aumentando a eficiência catalítica no processo.⁷²

Diferentes combinações, com variadas estruturas e proporções metálicas têm sido relatadas para investigação de NPs-B na redução de nitrocompostos, tanto em relação ao uso baseado em metais nobres, como CuAg,⁷³ CuPd,⁷⁵ AuPd,⁷⁶ AuPt⁷⁷, PdNi⁷⁸, quanto em metais abundantes, a exemplo de FeNi,⁷⁹ CuNi,⁸⁰ ou CoNi⁸¹. Sendo assim, nessa sessão destacaremos alguns dos esforços recentes realizados pela comunidade científica nessa área.

Em se tratando do processo de redução, pode ser realizado por diferentes agentes. O mais benigno deles envolve o uso de hidrogênio molecular, mas normalmente requer sua utilização em altas pressões e temperaturas.⁸² Outra opção bastante atrativa é o emprego de hidrogenação por transferência, por intermédio de doadores de hidrogênio como NaBH₄, que apresenta condições reacionais mais brandas, reduz a complexidade de manuseio, enseja menor capacidade de hidrogenação em comparação ao H₂ e aumenta o grau de controle na hidrogenação seletiva.^{42,83}

Um trabalho recente publicado pelo grupo de Kathyayini,⁸⁴ investigou justamente o efeito da natureza de diferentes fontes de hidrogênio (H₂, NaBH₄, hidrazina, HCOOH e CH₃COOH) em catalisadores bimetálicos Cu-M (Fe, Co, Zn ou Ru) suportados em nanotubos de carbono de parede múltiplas (MWCNT), na seletividade de reações de hidrogenação de aldeídos α , β -insaturados e compostos nitro aromáticos. Devido às diferentes reatividades químicas dos metais com os agentes redutores selecionados, a extensão da reação de decomposição sobre a superfície metálica é alterada, gerando resultados distintos entre si. Entre as fontes de hidrogênio utilizadas, H₂ molecular apresentou melhor conversão dos aldeídos, enquanto NaBH₄ foi melhor para redução de compostos nitroaromáticos. Foi proposto pelos autores um efeito sinérgico no catalisador Cu-Ru/MWCNT, que se mostrou eficiente para reduzir uma grande variedade de nitroarenos, inclusive na presença de heterocíclis. Esse catalisador, além de muito seletivo para o grupo -NO₂, não sendo afetado para grupos funcionais sensíveis como (-Br, -Cl ou -CN), ainda pode ser reciclado por até 5 vezes sem lixiviação metálica ou perda de atividade.

Por ser altamente seletivo o ouro é destaque como o catalisador mais utilizado para a reação de redução de NAs. No entanto, apresenta limitações dinâmicas na dissociação de H₂, ao passo que outros metais podem fazê-lo prontamente, como Pd.^{42,74} Assim, as versões bimetálicas PdAu também são extensamente reportadas, tanto que recentemente

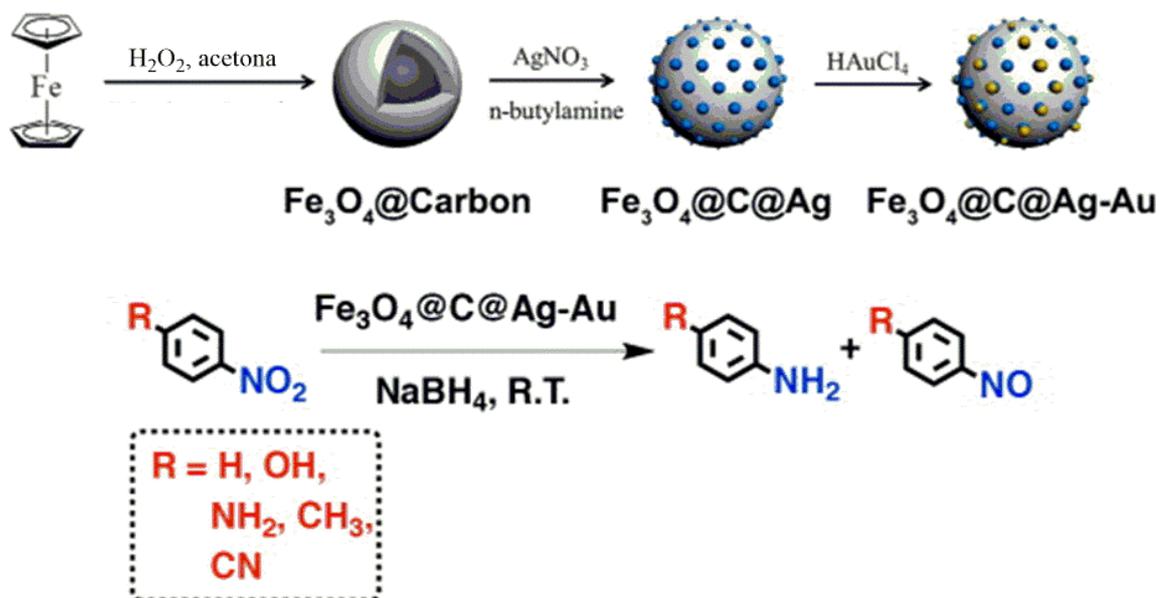
Lakshiminarayana publicou um trabalho envolvendo NPs Pd-Au/TiO₂ que se mostraram extremamente rápidas e eficientes para a redução catalítica por transferência de hidrogênio em nitroarenos, a partir de hidrazina. O processo necessitou de baixa quantidade de catalisador (0,1 mol%), demonstrando boa quimiosseletividade mesmo na presença de funcionalidades como ligação dupla, tripla, aldeído, cetona e éster. Além do mais, mostrou melhor atividade catalítica em relação aos monometálicos correspondentes, com tempos reacionais de no máximo 60 minutos. Ainda foi possível a reutilização dos catalisadores bimetálicos por cinco vezes sem alteração de atividade ou seletividade.⁸⁵

Embora catalisadores bimetálicos exclusivamente baseados em metais nobres sejam destaque por sua seletividade e atividade, na última década avanços significativos e encorajadores emergiram na utilização de catalisadores bimetálicos baseados em metais de alta abundância, pelo seu menor custo e maior disponibilidade.

Entre os metais abundantes destaca-se, em relação ao número de publicações, a utilização de NPs-Fe,⁸⁶ tanto pela potencialidade da atividade catalítica quanto pelas propriedades magnéticas para aplicação como suporte. Interessante destacar que o uso do Fe em catalisadores bimetálicos evita a corrosão de sua superfície após o uso consecutivo, aumentando a vida útil dos catalisadores.⁷⁹ Gupta e colaboradores⁸⁷ recentemente publicaram a síntese do tipo *core-shell* Fe@Au ancoradas em óxido de grafeno. Esse catalisador foi avaliado em reações catalíticas de redução do Nip, apresentando alta atividade. Ademais, o material pode ser facilmente separado do produto por atração magnética e reutilizado por até 10 vezes seguidas, sem perda significativa de atividade.

Um exemplo da utilização de ferro como suporte para bimetálicas foi relatado por Guo e colaboradores,⁸⁸ ocasião em que nanopartículas bimetálicas Ag-Au foram suportadas em microesferas de carbono revestidas com NPs de Fe₃O₄ por meio de uma metodologia simples (Figura 10). Os catalisadores tiveram suas atividades catalíticas testadas na redução de compostos nitroaromáticos substituídos, e apresentaram altos valores de rendimentos independentemente dos grupos doadores ou removedores de elétrons.⁸⁸ Os efeitos sinérgicos envolvendo o substrato e o suporte de carbono revestido com Fe₃O₄ foram evidenciados por meio de comparação com outros suportes tradicionais como SiO₂ e TiO₂. Os resultados demonstraram que o suporte utilizado foi melhor, não apenas como suporte catalítico, exibindo seletividade na redução de compostos nitro, como também pela facilidade na separação magnética e na capacidade de reutilização das microesferas compostas ao longo de muitas reações.

Figura 10 Síntese do catalisador $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}@\text{Ag-Au}$ para redução de diferentes nitrocompostos substituídos. (Adaptado da literatura.⁸⁸)



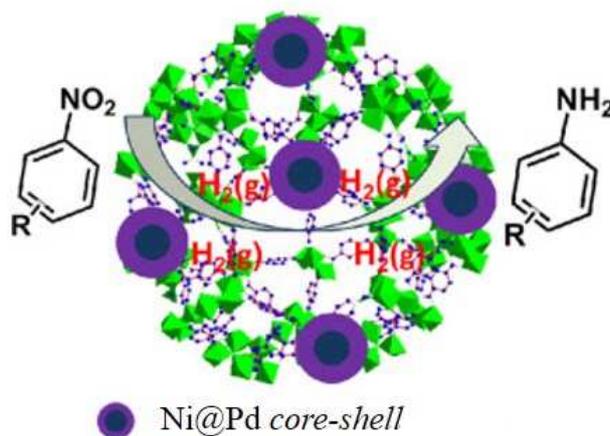
Outro trabalho interessante envolvendo o uso de metal não nobre é o de Yu e colaboradores⁷⁰, que exploraram a utilização de irídio. O trabalho traz a síntese de catalisadores bimetálicos suportados em alumina, e relataram atividade e seletividade muito mais alta, em comparação à hidrogenação de diferentes nitrocompostos, que seus correspondentes monometálicos.

Morales e coautores⁷¹ relataram catalisadores de liga CuPd suportados em grafite de alta área superficial, dopados ou não com N, para redução do Nip. Apesar dos catalisadores bimetálicos apresentarem alta atividade catalítica e uma incrível capacidade de reutilização (10 ciclos), a maior atividade observada foi para amostras monometálicas de Cu suportadas em grafeno não dopado. Os autores explicam que a combinação de menor tamanho de partícula metálica, juntamente com a alta capacidade de transferência de elétrons do grafeno, deram origem à uma atividade catalítica maximizada. Todavia, pode se destacar como desvantagem em relação à amostra monometálica a sua baixa capacidade de reciclagem (apenas 5 ciclos).

Recentemente, Jian e coautores⁸⁹ prepararam pela primeira vez, fazendo uso de método de redução sequencial, NPs com diferentes razões molares de Ni e Pd, estabilizadas com aleilamina e trioctilfosfina, que foram posteriormente depositadas sobre estrutura metal orgânica (Figura

11). Utilizando condições reacionais brandas (1 bar de H_2 e $30^\circ C$), os catalisadores forneceram valores de TOF de até $375 h^{-1}$, sendo aplicáveis com boas seletividades em escopo de 15 substratos substituídos, com exceção de substituintes poli-insaturados e grupos heterocíclicos insaturados, oportunidade em que foi observada menor conversão. Em comparação com os homólogos monometálicos, Ni não apresentou atividade e Pd trouxe uma baixa conversão (39%). Os autores atribuem a alta atividade observada à estrutura do tipo *core-shell*, juntamente com o favorecimento das conversões pelos sítios não coordenados de Cr, que atuam como a função ácido de Lewis, auxiliando no processo. O estudo de reciclabilidade do catalisador mostrou uma pequena perda de atividade, devido à agregação das partículas após 5 ciclos consecutivos.

Figura 11 Representação esquemática do catalisador Ni@Pd estabilizado com estruturas metal-orgânicas, utilizado na redução de diferentes nitrocompostos. (Adaptado da literatura.⁸⁹)



3.4 NANOCATALISADORES BIMETÁLICOS SUPOSTADOS PARA REAÇÕES DE HIDROGENAÇÃO

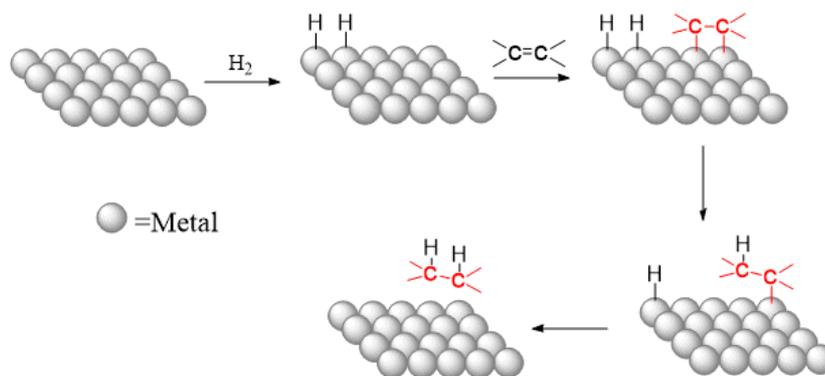
Reações de hidrogenação em moléculas orgânicas foram um dos primeiros processos a serem promovidos cataliticamente por sólidos, e até hoje são utilizadas para avaliar o desempenho de nanopartículas bimetálicas suportadas.⁹⁰

O mecanismo mais aceito para reações de hidrogenação envolve a mediação metálica na dissociação de moléculas de hidrogênio em átomos de hidrogênio. Em um segundo passo, o substrato é quimiossorvido na superfície, seguido da incorporação de um átomo de hidrogênio na superfície da olefina, formando um intermediário semi-hidrogenado.

Posteriormente, ocorre a transferência de um segundo hidrogênio e, por último, a dessorção da molécula saturada (Figura 12).⁹¹ Embora esse mecanismo tenha sido primeiramente proposto para reação de hidrogenação do etileno, tal modelo é adaptável a muitos outros substratos.

Uma característica interessante de reações de hidrogenação catalítica, é que são extremamente sensíveis a fatores eletrônicos e geométricos.⁹¹ A estrutura eletrônica dos metais influenciam na sua reatividade, sendo que orbitais d parcialmente preenchidos facilitam a formação de ligações covalentes com os gases e os metais com 6 a 8 elétrons d são normalmente os mais reativos. Os fatores geométricos, por sua vez, vão influenciar diretamente na adsorção dos reagentes na superfície do catalisador, de forma que haja uma melhor sobreposição nos seus átomos.⁹¹ Por esse motivo, essa reação é tão interessante para investigar compostos bimetálicos, correlacionando a influência dos diferentes aspectos envolvendo a formação dos catalisadores com sua atividade catalítica.

Figura 12 Mecanismo para hidrogenação de um alceno na superfície de um catalisador metálico. (Adaptado da literatura.⁹¹)



Entre as várias reações, a hidrogenação parcial de alcinos é uma transformação particularmente importante na química fina, porque leva à formação de produtos considerados blocos de construção fundamentais para a síntese de estruturas orgânicas, altamente requisitadas em diversas áreas, como por exemplo na fabricação de produtos farmacêuticos.⁹²

Ainda que metais não preciosos despertem o interesse científico como catalisadores para essas reações, pelo seu baixo custo e elevada disponibilidade, sem dúvida catalisadores baseados em Pd ainda são os mais estudados e utilizados na indústria, devido ao seu alto poder de

dissociação do H_2 .⁹³ Ademais, o paládio possui uma barreira de ativação relativamente baixa entre os estados de oxidação 0 e +2, correspondendo às configurações estáveis d^{10} e d^8 , respectivamente. Essa facilidade de deslocamento entre esses dois estados de oxidação é crucial para diferentes reações.¹ Infelizmente, os inconvenientes da utilização de Pd envolvem baixa seletividade pela super-hidrogenação, isomerização (cis e trans) e subprodutos de oligomerização, principalmente em altas conversões.⁹⁴

A esse respeito, a abordagem mais promissora para solucionar tais inconvenientes é a modificação de catalisadores de Pd com outro metal, visando otimizar o desempenho eletrônico e estrutural e, assim, melhorar a capacidade catalítica e sua estabilidade.⁹⁵ Muitos estudos relacionando diferentes metais tem sido reportados na literatura, buscando confirmar a importância da utilização de NPs-B na hidrogenação de alcinos,^{95-98,99}

A utilização de Cu como segundo metal normalmente implica seletividade ao alceno, atribuída a uma dessorção favorável da ligação C=C por efeitos eletrônicos sobre Pd, os quais são induzidos pela presença de CuO.^{100,101} Wang⁹⁶ e colaboradores não observaram efeitos de transferência de carga em catalisadores Pd-Cu/ Al_2O_3 na reação de hidrogenação seletiva do FA e, mesmo assim, relataram excelente seletividade. Os autores justificaram a seletividade por interações entre Cu e Pd que geraram efeitos geométricos favoráveis. Recentemente, os grupos de Radivoy⁶² e Rossi⁹² analisaram a influência de diferentes proporções de Cu na atividade catalítica de catalisadores bimetálicos de Pd-Cu suportados. Ambos autores reportaram que a seletividade ao estireno é sensível à composição das nanopartículas, apresentando uma maior seletividade em proporções intermediárias de Cu em relação ao Pd (5:1 ou 4:1).

É notório que a adição de Ag ao catalisador de Pd diminui a quantidade de hidrogênio adsorvido e a adsorção de alcenos, aumentando a seletividade da hidrogenação. Entretanto, devido à menor atividade de NPs de Ag, normalmente essas reações necessitam de temperatura e pressão mais elevadas.¹⁰² Luque e coautores¹⁰³ conseguiram reverter esse quadro, obtendo alta quimiosseletividade na semi-hidrogenação de alcinos em condições reacionais brandas (1 atm e 25°C), por meio de catalisadores projetados do tipo core-shell Pd@Ag em estruturas metais-orgânicas. O aumento da carga gradual de Ag sobre a superfície do Pd diminui os sítios disponíveis de Pd, o que prejudica a adsorção de alcinos, conseqüentemente levando a um aumento significativo na seletividade de alcenos, acompanhado por uma perda gradual na atividade. Resultados semelhantes foram obtidos por Zhang e colaboradores,¹⁰⁴ que estudaram

a cobertura gradual de catalisadores de Pd suportados (Al_2O_3) por Ag e Au, também relatando perda de atividade em reações de hidrogenação.

Catalisadores bimetálicos de Au-Pd são conhecidos por serem muito ativos para a dissociação de H_2 e facilitarem a liberação de H atômico.¹⁰⁵ Nessa perspectiva, Shao e colaboradores⁹⁷ estudaram a seletividade aumentada em catalisadores bimetálicos Pd-Au suportados na reação de hidrogenação do fenilacetileno, por meio de análises estruturais e de superfície dos catalisadores. Os autores reportaram o favorecimento da seletividade ao estireno, justificada por modificações na superfície de Pd em termos de isolamento de sítios vizinhos e uma adsorção preferencial para as ligações triplas.⁹⁷

A utilização de Ni para modificar Pd, apesar de menos frequente em reações de hidrogenação, também encontra-se disponível na literatura de catalisadores suportados. Um exemplo interessante é o de Cetinkaya e colaboradores¹⁰⁶, que apesar de não observarem seletividade, obtiveram rendimentos elevados em 17 substratos diferentes a partir da utilização de catalisadores rGO-Ni₃₀Pd₇₀. Mais recentemente, Wu e coautores⁹⁸ relataram, utilizando catalisadores de Pd/Ni-N/C, alta seletividade em reações de hidrogenação de alcinos e uma grande capacidade de manter tais níveis mesmo em tempos reacionais prolongados.

Poucos estudos foram dedicados a uma comparação sistemática da influência de diferentes metais em catalisadores bimetálicos do tipo Pd-M suportados, na atividade e seletividade em reações de hidrogenação. Fang e colaboradores avaliaram a seletividade de catalisadores monometálicos de Pd e bimetálicos Pd-M (M=Ag, Cu e Zn), suportados em núcleo magnético $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ na reação de hidrogenação seletiva do fenilacetileno. Os catalisadores foram comparados e correlacionados com suas propriedades estruturais, sendo que todos aqueles bimetálicos apresentaram maior seletividade, porém com menor atividade que os correspondentes monometálicos. Essa tendência se tornou ainda mais evidente com o aumento da razão molar M/Pd, atribuída à formação de liga PdM, reduzindo o número de sítios ativos e, dessa maneira, suprimindo efetivamente a hidrogenação do estireno ao etilbenzeno.⁹⁵

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 REAGENTE E SOLVENTES

O acetato de cobre ($\text{Cu}(\text{OAc})_2$, Sigma-Aldrich, 98%), cloreto de níquel (NiCl_2 , Sigma-Aldrich, 98%), nitrato de prata (AgNO_3 , Cennabras, 98%), tetracloropaladato (K_2PdCl_4 , Sigma-Aldrich, 98%), borohidreto de sódio (NaBH_4 , Sigma-Aldrich, 98%), resina Amberlite IRA Na^+ (Sigma-Aldrich), *p*-nitrofenol (Sigma-Aldrich, 99%), estireno (Sigma-Aldrich, 99%), fenilacetileno (Sigma-Aldrich, 99%) e etanol (Neon, 99%), foram utilizados sem purificação prévia. A água foi deionizada (condutividade $18,2 \mu\text{S}/\text{cm}$) em sistema TKA Smart2Pure.

As vidrarias e barras magnéticas empregadas nas sínteses de NPs e nos testes catalíticos, foram lavadas com água régia (HCl/HNO_3 3:1) recém preparada, durante 30 minutos, sendo posteriormente enxaguadas com água deionizada e neutralizadas com solução de bicarbonato de sódio.

4.2 MÉTODOS E EQUIPAMENTOS

- Microscopias eletrônicas de transmissão (TEM)

O equipamento JEOL JEM1011 a uma voltagem de aceleração de 100 kV e encontram-se disponíveis no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da UFSC. Em virtude da impossibilidade de realização dessa análise na superfície das contas de resina, foi necessária a extração das NPs-M do suporte. Esse procedimento foi realizado pela imersão/inchamento dos catalisadores em etanol, seguida por sonicação. Tal solução foi transferida para uma grade de cobre recoberta com filme de carbono (200 mesh), a qual passou por processo de secagem. A distribuição estatística de tamanho foi baseada pela contagem manual de 200 partículas usando o *software* ImageJ. Com o programa Origin, o histograma de distribuição estatística de tamanho foi gerado, bem como os valores de diâmetros médios foram obtidos.

- Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

As micrografias de SEM foram realizadas utilizando o microscópio JEOL JSM-630LV, equipado com um espectrômetro de energia dispersiva de raios X (EDS), disponível no LCME nas dependências da UFSC. Além das imagens de SEM trazerem informações importantes acerca da superfície da amostra, a análise de EDS possibilitou a varredura de uma região da amostra analisada, trazendo resultados qualitativos de composição elementar.

As amostras para microscopia eletrônica de varredura foram preparadas em suportes *stubs*, previamente limpos com acetona, onde foram fixados com fita dupla-face. Com exceção da amostra de resina comercial, não foi necessário nenhum tipo de recobrimento prévio com ouro nas amostras analisadas.

- Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo e espectroscopia de energia dispersiva (SEM-FEG)

Em busca de uma maior amplificação e melhor resolução da superfície das amostras, foram realizadas análises utilizando o microscópio de varredura por emissão de campo SEM-FEG, no equipamento FE-SEM JEOL JSM-6701F, também disponível no LCME-UFSC. Assim como para as análises de microscopia eletrônica de varredura comum, as amostras para SEM-FEG foram preparadas em *stubs* limpos e utilizando fita dupla-face para fixação.

- Espectroscopia de absorção atômica por chama (FAAS)

A determinação da concentração de metal nas amostras foi realizada por FAAS, por intermédio do equipamento Perkinelmer PinAAcle 900T da Central de Análises, localizado no departamento de química da UFSC. Primeiramente foram digeridas 20 mg de amostras com solução 10% (v:v) de ácido nítrico. Após um período de 10 horas, essa solução foi cuidadosamente filtrada para retirada das contas de resinas e então utilizadas para leitura.

- Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

Os experimentos de XPS foram realizados nas dependências do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) em Campinas-SP, obtidos por meio de um espectrômetro SPECSLAB II (PHOIBOS HSA3500, 150 mm, 9 Channeltron) com uma fonte Al K α (E = 1486.6 eV). Essa técnica é importante para a determinação dos elementos presentes, do estado de oxidação e das proporções entre os estados de oxidações nas camadas atômicas superficiais. Os parâmetros de aquisição foram E_{pass} de 40 eV, com incremento de energia de 0,1 eV e tempo de aquisição de 1 s por ponto. As amostras foram colocadas em um porta amostra de aço inoxidável e transferidas sob atmosfera inerte para a câmara de análise XPS, onde a pressão residual interna estava em torno de 1×10^{-8} Torr. As energias de ligações (BE) de Pd 3d, Ni 2p, Cu 2p, Ag 3d e C1s foram referenciadas ao pico de C1s a 284,5 eV, com precisão de $\pm 0,2$ eV.

- Espectroscopia de absorção de raios X (XAS)

As análises de XAS foram realizadas na linha XDS do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), em Campinas. Os espectros foram obtidos em temperatura ambiente, no modo transmitância com três câmaras de ionização utilizando um monocromador de cristal duplo de Si (311) e um espelho de foco toroidal. Uma folha padrão de paládio foi utilizada para calibrar a energia de todas as leituras. De cinco a dez espectros foram coletados para otimizar a razão ruído/sinal. Cada espectro foi obtido na faixa de 24150- 25400 eV, sendo 2-6 segundos cada ponto.

- Espectroscopia de UV-visível

As cinéticas de redução do *p*-nitrofenol foram efetivadas utilizando o Espectrofotômetro UV-visível Varian modelo Cary 50 Bio acoplado a um banho termostaticado, mantendo-se a temperatura em 15 ± 1 °C. Foram utilizadas cubetas de vidro, com capacidade para 4 mL.

- Reator de Hidrogênio

As reações de hidrogenação foram realizadas em um reator do tipo Fisher-Porter, com monitoramento instantâneo para acompanhar a

captação de H₂, sob pressão constante de 4 bar, agitação magnética e 60 °C.

- Cromatografia gasosa (CG)

A caracterização dos produtos das reações de hidrogenação foram realizadas em um cromatógrafo gasoso, Agilent Technologies modelo 7820A, acoplado a um espectrômetro de massas, Agilent Technologies modelo 5975, com injetor automático, disponível no laboratório do Prof. Gustavo Amadeu Micke. O aparelho foi equipado com coluna cromatográfica HP5 (Agilent, 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm) em condição isobárica a 60 kPa, com temperaturas do injetor e detector a 250 °C e usando hélio como gás de arraste (1 mL/min). A programação das corridas realizadas no aparelho foi feita com os seguintes parâmetros: temperatura do injetor 250 °C e temperatura da coluna 60 °C (3 min). De início, foi utilizada rampa de 60 a 150 °C (5 °C min⁻¹), e depois outra de 150° até 280°C (20 °C min⁻¹). As conversões foram determinadas por intermédio da comparação das áreas dos picos de produto e reagente.

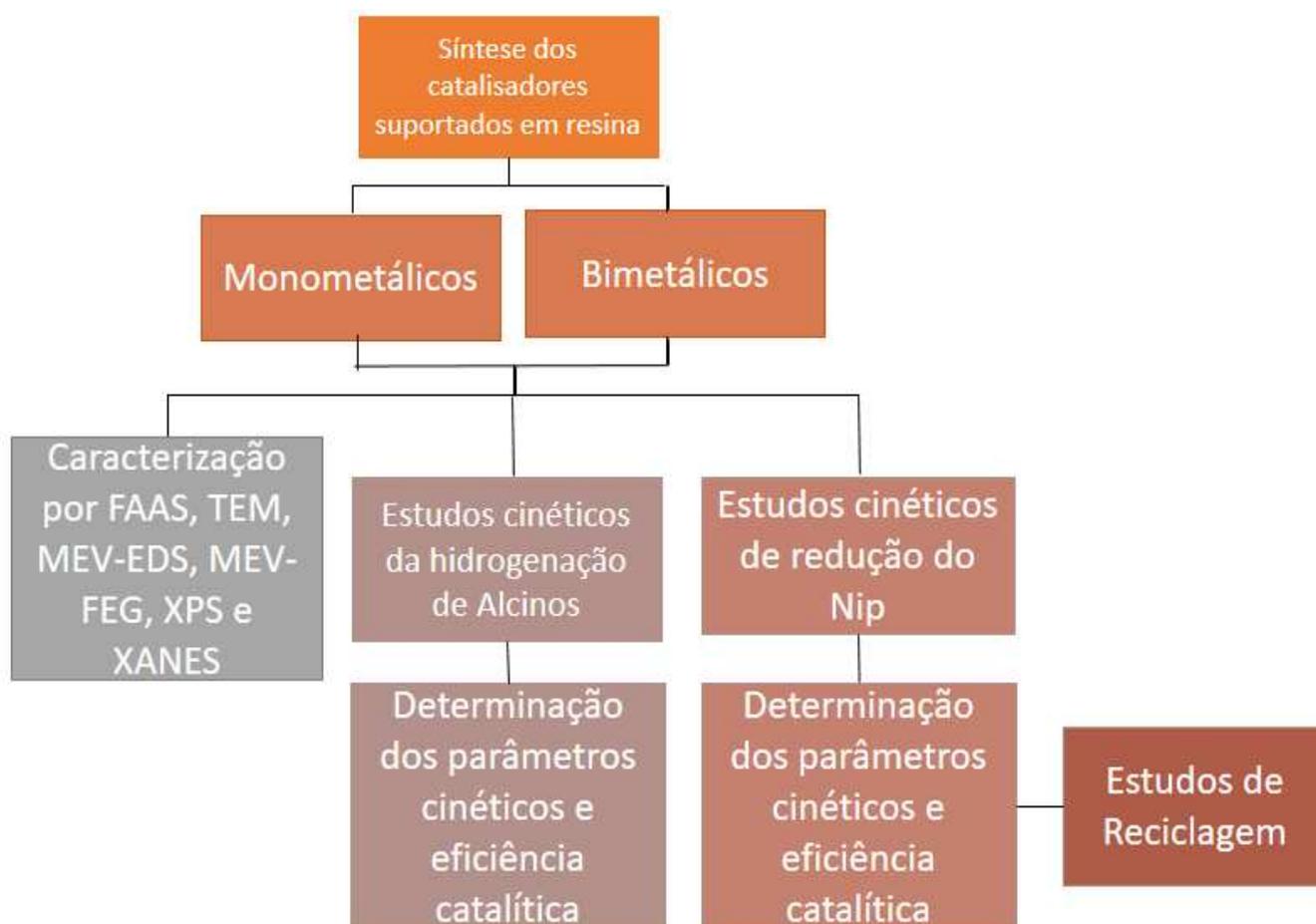
4.3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Na Figura 13 encontra-se, de forma simplificada, o fluxograma empregado nos procedimentos de síntese, caracterização, estudos cinéticos e de reuso dos catalisadores.

Primeiramente foram preparados os nanocatalisadores suportados em resina de troca iônica. Desse processo foram gerados dois grupos de amostras: as NPs monometálicas e as NPs bimetálicas. Em seguida, os grupos de catalisadores foram caracterizados pelas técnicas de FAAS, MET, SEM-EDS, SEM-FEG, XPS e XANES.

Na etapa seguinte realizaram-se os estudos cinéticos de todos grupos de catalisadores frente à duas reações distintas: a reação de redução do Nip e a hidrogenação de FA e ES. A interação entre os metais, a eficiência e a seletividade de cada sistema foram avaliados pelos parâmetros cinéticos nas reações de interesse. Além disso, foi feita uma avaliação do potencial de reuso de um dos catalisadores na reação de redução de Nip por duas metodologias diferentes.

Figura 13 Fluxograma das metodologias aplicadas.



4.3.1 Síntese dos Catalisadores Suportados

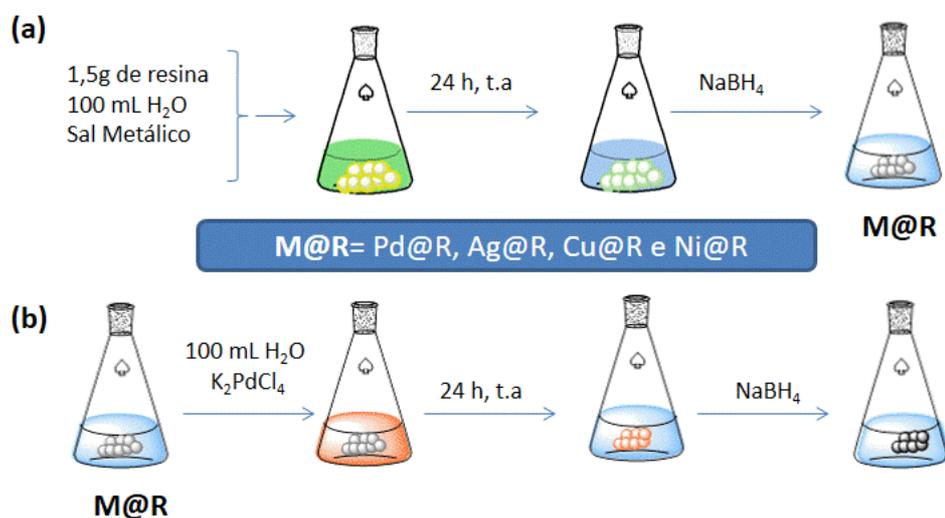
A resina de troca catiônica comercial Amberlite IRA Na⁺ foi lavada repetidamente com água deionizada, para retirada de possíveis impurezas, antes de sua utilização. Na sequência, foi seca em estufa, a 80 °C, durante 2 horas.

Nesse trabalho relatamos a imobilização de quatro íons metálicos (Pd, M = Cu, Ag ou Ni) em resina de amberlite (IRA-120 Na⁺), seguida pela redução quantitativa dos íons metálicos por NaBH₄. Quatro NPs-Mono foram obtidos (Pd e M@R) e o mesmo protocolo foi seguido em etapas subsequentes para a imobilização e redução gradual dos íons metálicos por NaBH₄, os quais levaram à obtenção de seis NPs bimetálicos (três do tipo MPd@R e três PdM@R) – ou seja, com a presença de Pd em todas as ligas.

A Figura 14a apresenta um esquema sintético dos catalisadores suportados em resina. Pela troca iônica ocorre a imobilização dos íons metálicos, utilizando-se 100 mL de solução aquosa $0,25 \text{ mmol L}^{-1}$ dos respectivos sais precursores (AgNO_3 , $\text{Cu}(\text{OAc})_2$, NiCl_2 ou K_2PdCl_4) em 1,5 g de resinas. Essa suspensão permaneceu sob agitação e temperatura ambiente para que entrassem em equilíbrio. Após 24 horas, o excesso de solução foi drenado com o auxílio de uma seringa, e as resinas foram lavadas com água deionizada. Posteriormente foi adicionado 100 mL de água ao sólido resultante e adicionado $750 \mu\text{L}$ de solução recém preparada de NaBH_4 (1 mol L^{-1}). Após alguns minutos da adição do agente redutor, já é possível observar o escurecimento na superfície das resinas, característico de formação de NPs. Passados 20 minutos, o excesso de reagente foi removido e o sólido lavado e seco a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas, originando 4 nanocatalisadores monometálicos: Pd@R , Ag@R , Cu@R e Ni@R .

O preparo dos catalisadores bimetálicos envolvem duas etapas. A primeira, leva à formação das NPs monometálicas (mencionado acima), sendo que esses são utilizados como suporte para a síntese dos bimetálicos, conforme representado esquematicamente na Figura 14b. Na segunda etapa os M@R são novamente deixados em contato com solução dos sais metálicos de interesse, sob agitação e temperatura ambiente por 24 h. Após esse período, os compostos foram lavados com água deionizada e avolumados para 100 mL. Nessa suspensão foi adicionado $750 \mu\text{L}$ de solução recém preparada de NaBH_4 (1 mol.L^{-1}). Após 20 minutos foram novamente lavados e secos em estufa por 2 horas a 80°C .

Figura 14 Procedimento sintético dos catalisadores suportados em resina (a) monometálicos e (b) bimetálicos em resinas.



4.3.2 Reação de Redução do *p*-nitrofenol por Catalisadores Suportados em Resina

Foram realizados experimentos variando-se a concentração de NaBH_4 e de catalisador. Primeiramente, para estudo da variação da $[\text{NaBH}_4]$, foi selecionado um dos catalisadores sintetizados (Cu@R), mantida constante sua concentração, bem como aquela de $[\text{Nip}]$. A partir desse experimento foi possível a escolha de uma concentração que assegurasse uma condição de ordem zero em relação ao redutor. Essa condição então foi aplicada a todos os outros catalisadores para prosseguimento dos estudos cinéticos. As concentrações do experimento de variação $[\text{NaBH}_4]$ estão descritas na Tabela 1.

Em uma segunda etapa, foram variadas as concentrações de catalisador e mantidas fixas as $[\text{NaBH}_4]$ (100 mmol L^{-1}) e $[\text{Nip}]$ ($0,1 \text{ mmol L}^{-1}$). Devido a heterogeneidade das amostras e as diferentes concentrações de metais em cada catalisador, as concentrações de catalisadores foram variáveis, respeitando a quantidade mínima possível para realização da pesagem (1 mg).

Em uma segunda etapa, foram variadas as concentrações de catalisador e mantidas fixas as $[\text{NaBH}_4]$ (100 mmol L^{-1}) e $[\text{Nip}]$ ($0,1 \text{ mmol L}^{-1}$). Devido a heterogeneidade das amostras e as diferentes concentrações de metais em cada catalisador, as concentrações de catalisadores foram variáveis, respeitando a quantidade mínima possível para realização da pesagem (1 mg).

Tabela 1 Condições experimentais para variação da $[\text{NaBH}_4]$

Condição	$[\text{NaBH}_4] \text{ mmol L}^{-1}$
1	15
2	20
3	30
4	50
5	80
6	100

$[\text{Cu@R}] = 1,53 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{Nip}] = 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$, a $15 \text{ }^\circ\text{C}$ em água.

O protocolo para o estudo cinético foi constituído primeiramente na pesagem dos catalisadores, seguido da adição do solvente e do

substrato. Após atingir a temperatura de 15 °C, foi adicionado o agente redutor. Nesse momento, iniciou-se o monitoramento da absorvância em 400 nm. Somente após 15 minutos restou adicionado o Nip para ativação da superfície do catalisador e melhor visualização do início da reação.

4.3.2.1 Estudos de Reciclagem

A avaliação da eficiência e da estabilidade no reuso dos catalisadores sintetizados foi estudada utilizando-se duas metodologias distintas. A metodologia 1 envolve apenas a recarga de substrato, e a metodologia 2 é baseada na recuperação do catalisador por meio de lavagens com água deionizada, e reutilização imediata após cada ciclo.

Na primeira metodologia, foi adicionado na cubeta o catalisador Cu@R (na concentração de 5 mg L⁻¹ de metal), água deionizada (3140 µL), 350 µL de solução recém preparada de NaBH₄ (1 mol L⁻¹) e 12 µL de solução estoque de Nip concentrado (0,3 mmol L⁻¹). Ao final de cada ciclo catalítico, uma nova recarga de 12 µL de Nip era realizada. Foi importante a utilização de solução concentrada para que não alterasse significativamente o volume final da reação.

No segundo estudo de reciclagem foram mantidas as mesmas concentrações do primeiro estudo. Em uma cubeta foi adicionado o 5 mg L⁻¹ de Cu@R, 350 µL de solução recém preparada de NaBH₄ (1 mol L⁻¹), água deionizada (2800 µL) e por último o substrato (350 µL de solução 0,01 mmol L⁻¹). A reciclagem se deu pela simples decantação do catalisador e descarte do sobrenadante com auxílio de uma seringa. O catalisador foi lavado abundantemente com água deionizada e, uma nova solução contendo o agente redutor e substrato (0,1 mmol L⁻¹ e 100 mmol L⁻¹, respectivamente) pode ser inserida para realização de um novo ciclo catalítico. Durante todos os ciclos reacionais foram coletados dados dos perfis cinéticos, usados para calcular o parâmetro k_{app} em condição de ordem zero em relação ao NaBH₄.

4.3.3 Reação de Hidrogenação por Catalisadores Suportados em Resina

Os experimentos foram realizados em reator do tipo Fischer-Potter, com pressão de 4 bar de H₂, agitação e temperatura de 60°C. O substrato (0,5 mmol) foi adicionado a uma mistura de 1mL de etanol e 0,37 mol% de catalisador no reator. A quantidade de catalisador foi calculada pela concentração total de metal na amostra determinada por

FAAS. As reações foram monitoradas até a estabilização do consumo de hidrogênio, ou por um período de 24 horas caso a reação não ocorresse. Após o término da reação, esperou-se o reator atingir a temperatura ambiente, a pressão de H₂ foi removida e os compostos orgânicos foram extraídos, sendo então analisados para determinação da conversão. A caracterização dos produtos das reações de hidrogenação foi realizada utilizando-se cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (CG-MS).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

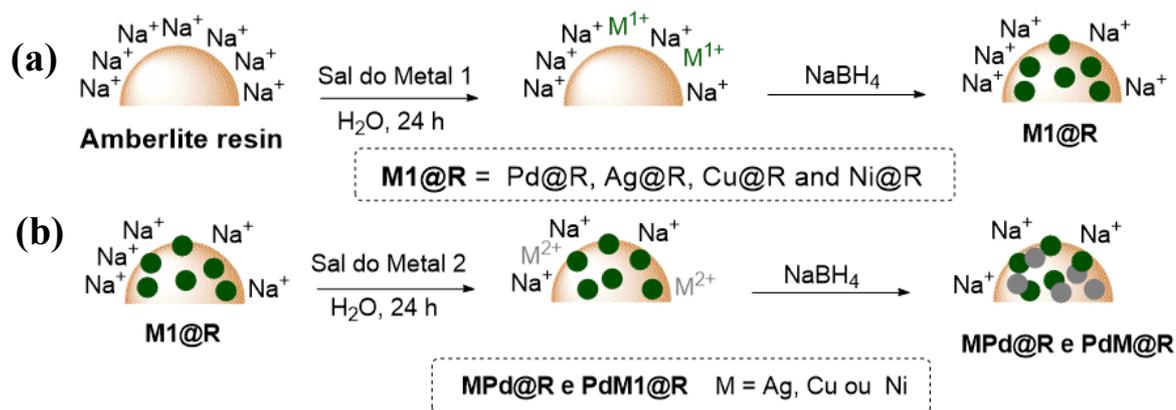
5.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES SUPORTADOS EM RESINA DE TROCA IÔNICA

Para as sínteses dos nanocatalisadores buscou-se a utilização de uma metodologia em meio aquoso e temperatura ambiente, na qual os íons metálicos são imobilizados na superfície da resina comercial Amberlite IRA Na⁺ por troca iônica.

A resina utilizada é de troca catiônica fortemente ácida do tipo gel (microporosa), constituída de copolímero poliestireno e divinilbenzeno sulfonados. Sua escolha se deve pela potencialidade em suportar e estabilizar nanopartículas. Tal se deve ao seu efeito duplo de estabilização, decorrente dos grupos sulfonatos carregados (estabilização eletrostática) e da rede tridimensional do polímero, que limita o crescimento das partículas durante sua formação.⁵¹

Os catalisadores monometálicos foram então preparados por redução dos metais com NaBH₄ (Figura 15a). Após purificação, foram utilizados como suporte para a deposição do segundo metal e novamente reduzidos com NaBH₄, como mostrado na Figura 15b.

Figura 15 Esquema sintético dos catalisadores suportados em resina (a) monometálicos e (b) bimetálicos em resinas.



Devido à alta atividade do paládio em diferentes reações, esse metal foi estrategicamente utilizado, de modo a estar presente em todos os compósitos. Assim, em uns foram depositado primeiramente sob a resina (MPd@R), e nos outros por cima de outro metal (PdM@R). Essas etapas de imobilização e redução gradual dos íons metálicos em sequência geraram uma combinação de seis NPs bimetálicas (AgPd@R, PdAg@R, CuPd@R, PdCu@R, NiPd@R, PdNi@R), dessa maneira foi possível

considerar os fatores eletrônicos das reações catalíticas associadas à ordem de deposição do metal no suporte.

A metodologia apresentou-se bastante simples e eficiente, sendo possível visualizar os aspectos físicos dos catalisadores na Figura 16. A troca iônica foi evidenciada pela mudança de coloração das resinas, que se alteram dependendo do metal (Figura 16a-d). Isso é resultado de sua distribuição em nível atômico dentro do suporte. Por outro lado, quando estes catalisadores são revestidos para formação dos bimetálicos, todas as amostras se apresentaram mais escuras (Figura 16e-j), característica da impregnação e formação de NPs-Pd.

Figura 16 Catalisadores monometálicos: (a) Cu@R, (b) Ni@R, (c) Ag@R, (d) Pd@R e bimetálicos (e) PdCu@R, (f) CuPd@R, (g) PdAg@R, (h) AgPd@R, (i) PdNi@R and (j) NiPd@R.



A caracterização dos catalisadores bimetálicos é essencial para compressão dos mecanismos catalíticos em sua superfície. Essa caracterização se torna desafiadora pois, sob mesmas condições, a composição da superfície, o estado de oxidação e o estado eletrônico de um sistema bimetálico são tipicamente diferentes daqueles de um metal puro. Para uma melhor elucidação dessas estruturas, diferentes técnicas foram utilizadas (FAAS, MET, SEM-EDS, SEM-FEG, XPS e XANES) e serão detalhadamente explicadas a seguir.

A quantificação metálica total nos catalisadores sintetizados obtida por FAAS, está disposta na Tabela 2. Os resultados demonstram percentuais metálicos suportados que variam de 0,05% até 0,23% (m/m). Essa variação na concentração de metal é resultado da influência dos diferentes tamanhos e das cargas, durante o processo de troca iônica, dos íons metálicos no equilíbrio de interações eletrostáticas.^{10,49} Tais valores estão em concordância com relatos anteriores publicados na literatura.²

Tabela 2 Teor das espécies metálicas (%m/m) determinadas por FAAS.

Ítem	Catalisadores	% (m/m)					M _{total}
		Ag	Cu	Ni	Pd		
1	Ag@R	0,23	--	--	--		0,23
2	Monometálicos Cu@R	--	0,07	--	--		0,07
3	Ni@R	--	--	0,06	--		0,06
4	Pd@R	--	--	--	0,08		0,08
5	Bimetálicos AgPd@R	0,11	--	--	0,05		0,16
6	PdAg@R	0,07	--	--	0,09		0,16
7	CuPd@R	--	0,08	--	0,06		0,14
8	PdCu@R		0,10		0,06		0,16
9	NiPd@R	--	--	0,08	0,10		0,18
10	PdNi@R	--	--	0,05	0,06		0,11

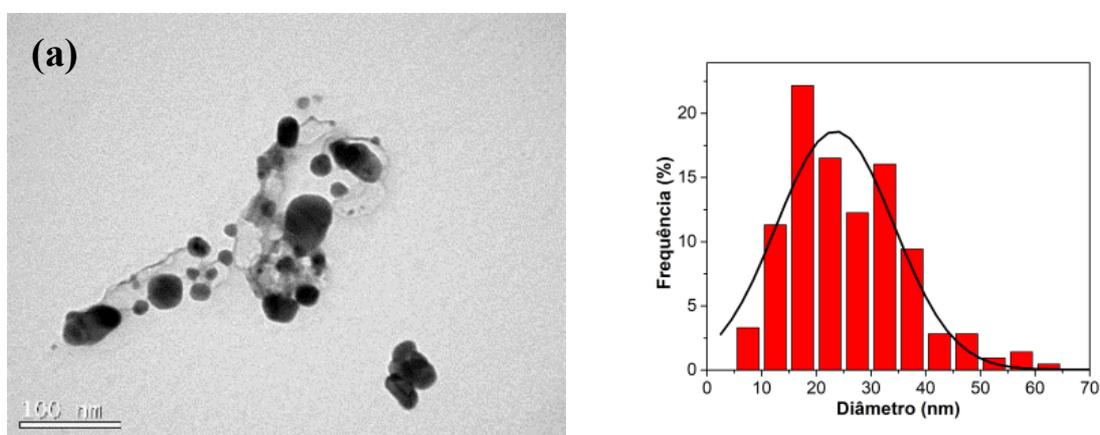
5.1.1 Análises Microscópicas de TEM, SEM/EDS e SEM/FEG

O diâmetro médio, bem como a dispersidade de forma e tamanho dos diferentes catalisadores, foram investigados por TEM. Para cada amostra, aproximadamente 200 partículas foram medidas para a construção do histograma de frequência, sendo o tamanho médio obtido por meio do ajuste Gaussiano dos dados. As Figuras 17, 18 e 19 apresentam as micrografias (à esquerda) e seus respectivos histogramas (à direita), sendo que os diâmetros médios estão resumidos na Tabela 3.

Os resultados revelaram que, na sua maioria, as partículas estão presentes como aglomerados de nanocristais em torno de 5 nm, com formatos predominantemente esféricos – com exceção da amostra Cu@R,

na qual foi possível observar quantidade significativa de partículas cúbicas. Outra observação importante é que partículas monometálicas como Ag@R e Cu@R apresentaram um tamanho maior que suas correspondentes bimetálicas (PdAg@R e PdCu@R), sugerindo que não são do tipo *core-shell* – nesse caso, deveria existir um aumento, mesmo que pequeno, no diâmetro médio das partículas, haja vista o revestimento com paládio.

Figura 17 Micrografias (à esquerda) e histogramas de frequência (à direita) das NPs monometálicas sintetizadas sobre resinas de troca iônica. (a) Ag@R, (b) Cu@R, (c) Ni@R e (d) Pd@R.



Continua

Figura 19 Micrografias (à esquerda) e histogramas de frequência (à direita) das NPs monometalsintetizadas sobre resinas de troca iônica. (a) Ag@R, (b) Cu@R, (c) Ni@R e (d) Pd@R.

Continuação

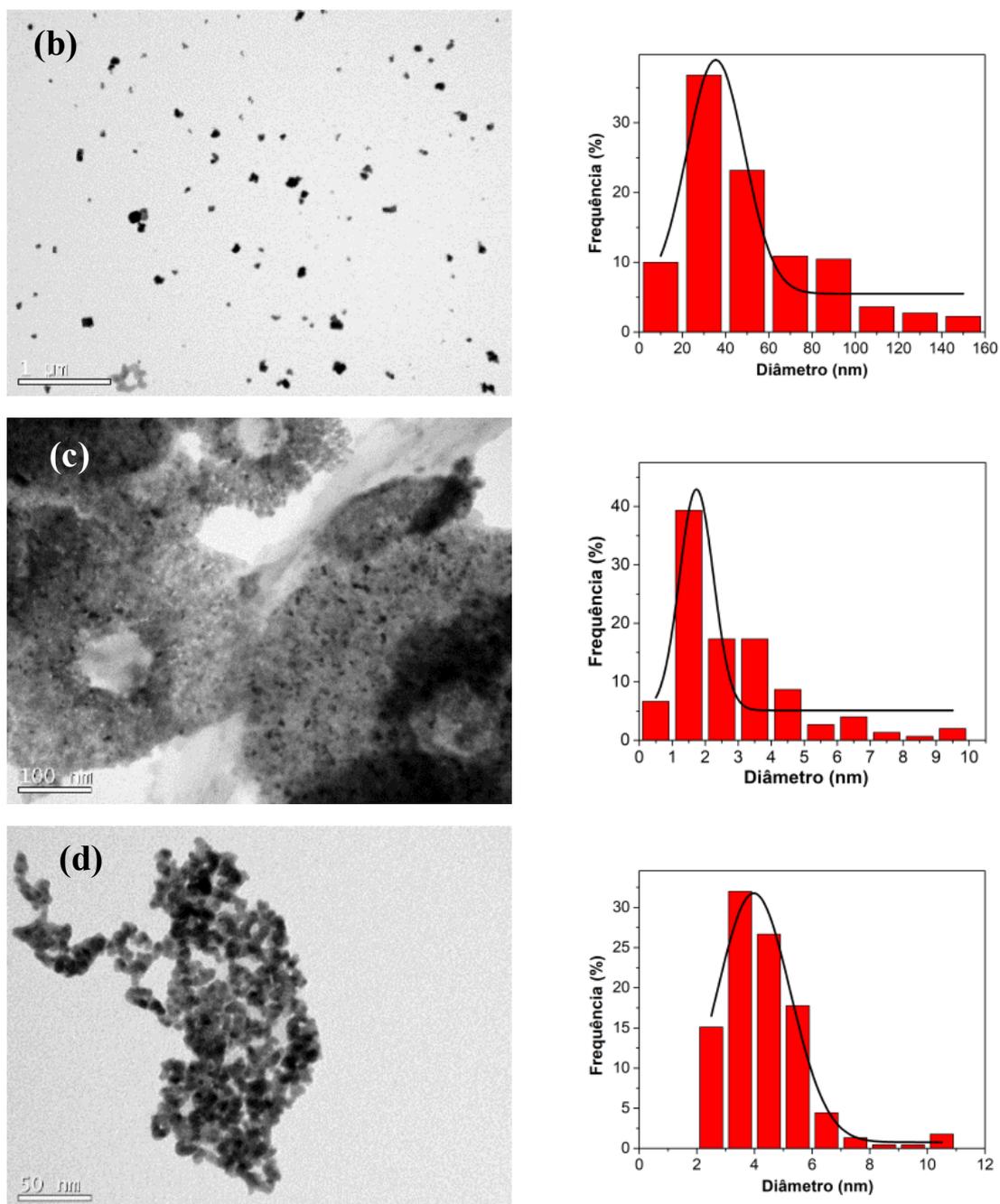


Figura 18 Micrografias (à esquerda) e histogramas de frequência (à direita) das NPs sintetizadas sobre a resinas de troca iônica. (a) AgPd@R, (b) CuPd@R e (c) NiPd@R

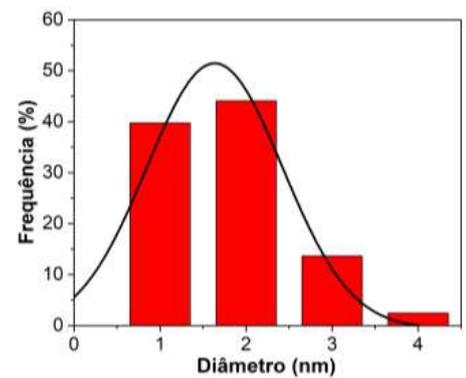
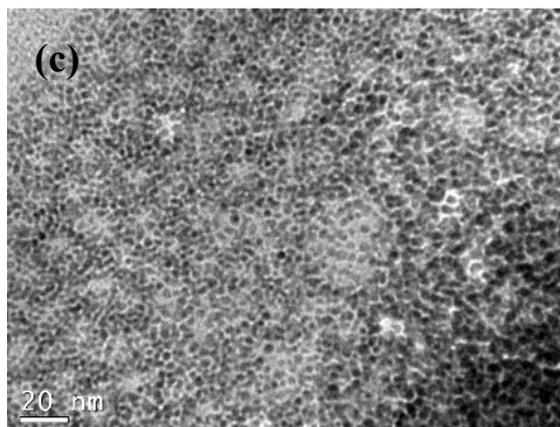
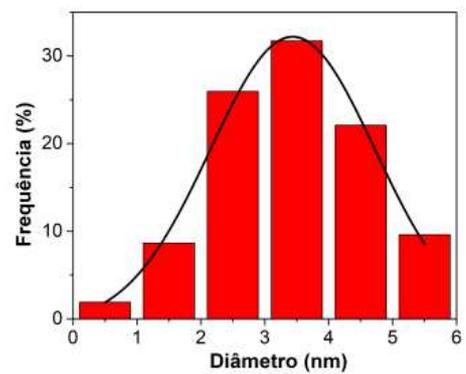
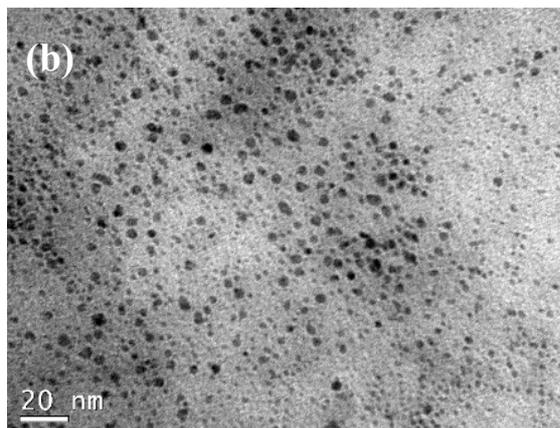
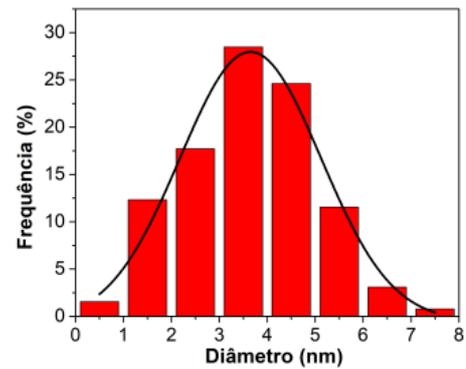
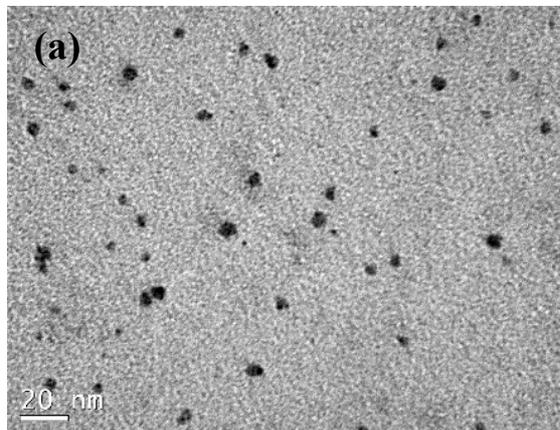


Figura 19 Micrografias (à esquerda) e histogramas de frequência (à direita) das amostras sintetizadas sobre as resinas de troca iônica. (a) PdAg@R, (b) PdCu@R e (c) PdNi@R

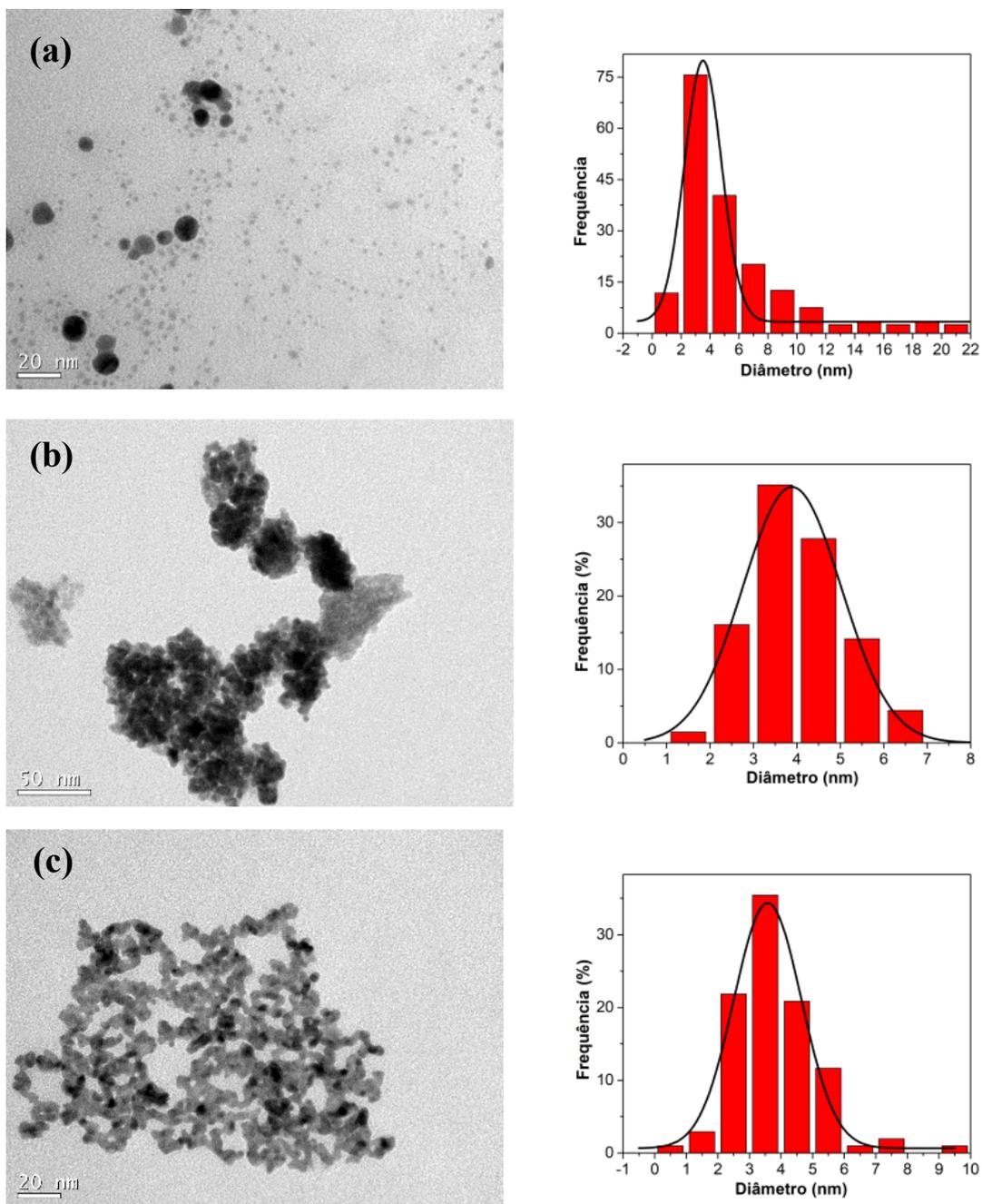


Tabela 3 Diâmetros médios obtidos por TEM das NPs sintetizadas sobre resina de troca iônica.

Catalisador	Diâmetro médio (nm)
Pd@R	4,3 ± 1,5
Ag@R	24,1 ± 15,9
Ni@R	3,9 ± 1,3
Cu@R	51,1 ± 31,5
AgPd@R	3,5 ± 1,3
PdAg@R	4,7 ± 2,5
NiPd@R	1,57 ± 0,5
PdNi@R	3,8 ± 1,3
CuPd@R	3,37 ± 1,2
PdCu@R	4,1 ± 1,8

É importante frisar que, como explicamos na parte experimental, esses resultados foram obtidos pela análise do catalisador não suportado, cuja matriz da resina foi imersa/inchada em etanol, seguida de sonicação. Isso foi necessário devido à impossibilidade de realizar a análise TEM na superfície da resina. Portanto, acreditamos que esses resultados são relevantes em relação à forma e a nível de comparação entre as amostras, mas não precisos o suficiente, em termos de tamanho médio, para permitir uma discussão mais profunda quanto à atividade/seletividade.

Nas análises de SEM, todos os espectros mostraram picos de Na, revelando que os contra-íons não foram completamente trocados. Além disso, os sinais dos elementos C, O e S pertencem à estrutura molecular da resina, e o Au (Figura 20), refere-se ao recobrimento necessário para a análise exclusiva da resina comercial. Também foi constatado que os compósitos não foram afetados pelo processo de metalização ou redução, uma vez que não foram detectados sinais de quebra ou rachadura nas resinas. A composição elementar de cada catalisador bimetálico sintetizado foi determinada por EDS e permitiu a identificação confiável de ambas as espécies metálicas, confirmando a impregnação bem sucedida nos catalisadores (Figura 21 e Figura 22: à direita).

Análises de SEM/FEG foram consideradas com o objetivo confirmar a presença e avaliar a morfologia das nanopartículas,

diretamente na superfície da resina. Tal técnica proporciona maior capacidade de magnificação (650.000x) e melhor detalhamento da superfície se comparada ao SEM convencional (350.000x).

A partir das micrografias da Figura 23 é possível observar primeiramente a superfície da resina original, com aparência lisa e limpa (Figura 23a). Em sequência, visualiza-se uma típica micrografia após o processo de impregnação metálica, na qual são observadas partículas aglomeradas na parte externa (Figura 23b). A partir de uma aproximação em uma fissura na superfície foram descobertas partículas também em seu interior (Figura 23c).

Ainda que algumas nanopartículas fossem muito pequenas para serem visualizadas, com uma melhor resolução das imagens, por essa técnica, foi possível observar a distribuição de partículas com diferentes tamanhos e geometrias, densamente aglomeradas pela superfície dos os catalisadores bimetálicos sintetizados (Figura 24). Além disso, detalhes importantes corroboram com as análises de TEM das amostras não suportadas, como a semelhança da organização estrutural de NiPd@R em ambas as técnicas (Figura 18c e Figura 24e), e a presença de partículas cúbicas características da amostras de Cu@R (Figura 17b), quando cobre está depositado por último na amostra CuPd@R (Figura 24c).

Figura 20 Micrografias de SEM (à esquerda) e espectros de EDS (à direita) para a Resina Amberlite IRA Na⁺ comercial .

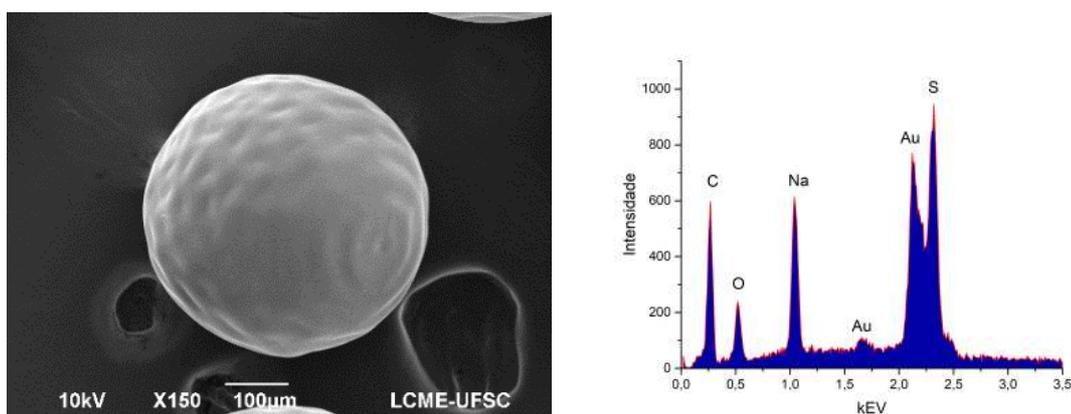


Figura 21 Micrografias de SEM (à esquerda) e espectros de EDS (à direita): (a) AgPd@R, (b) CuPd@R e (c) NiPd@R.

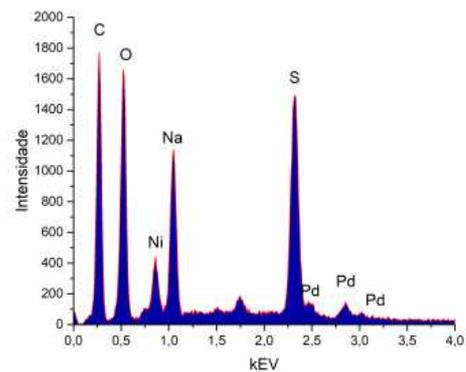
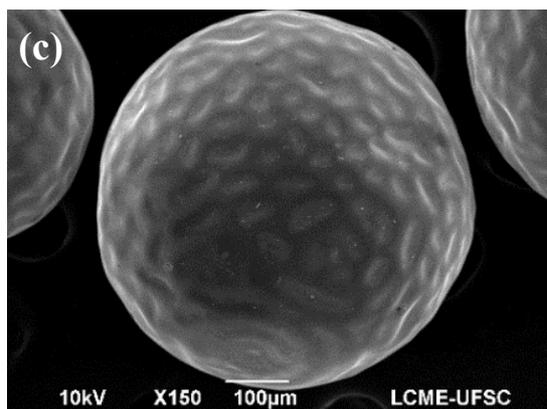
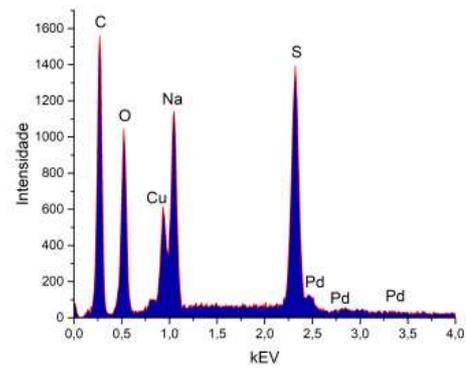
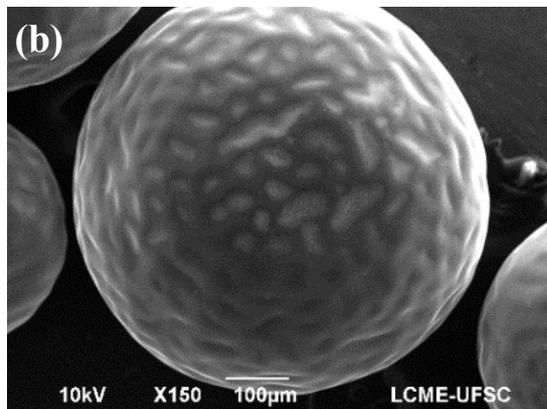
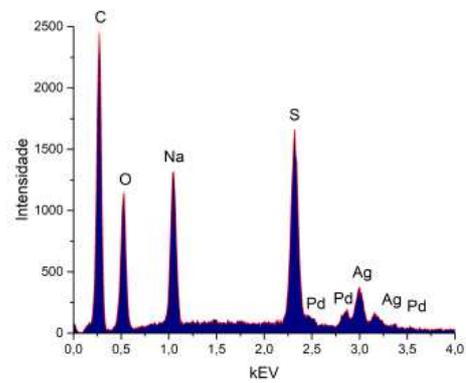
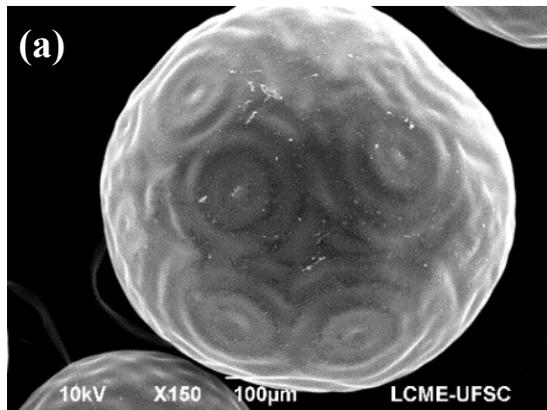


Figura 22 Micrografias de SEM (à esquerda) e espectros de EDS (à direita): (a) PdAg@R. (b) PdCu@R e (c) PdNi@R.

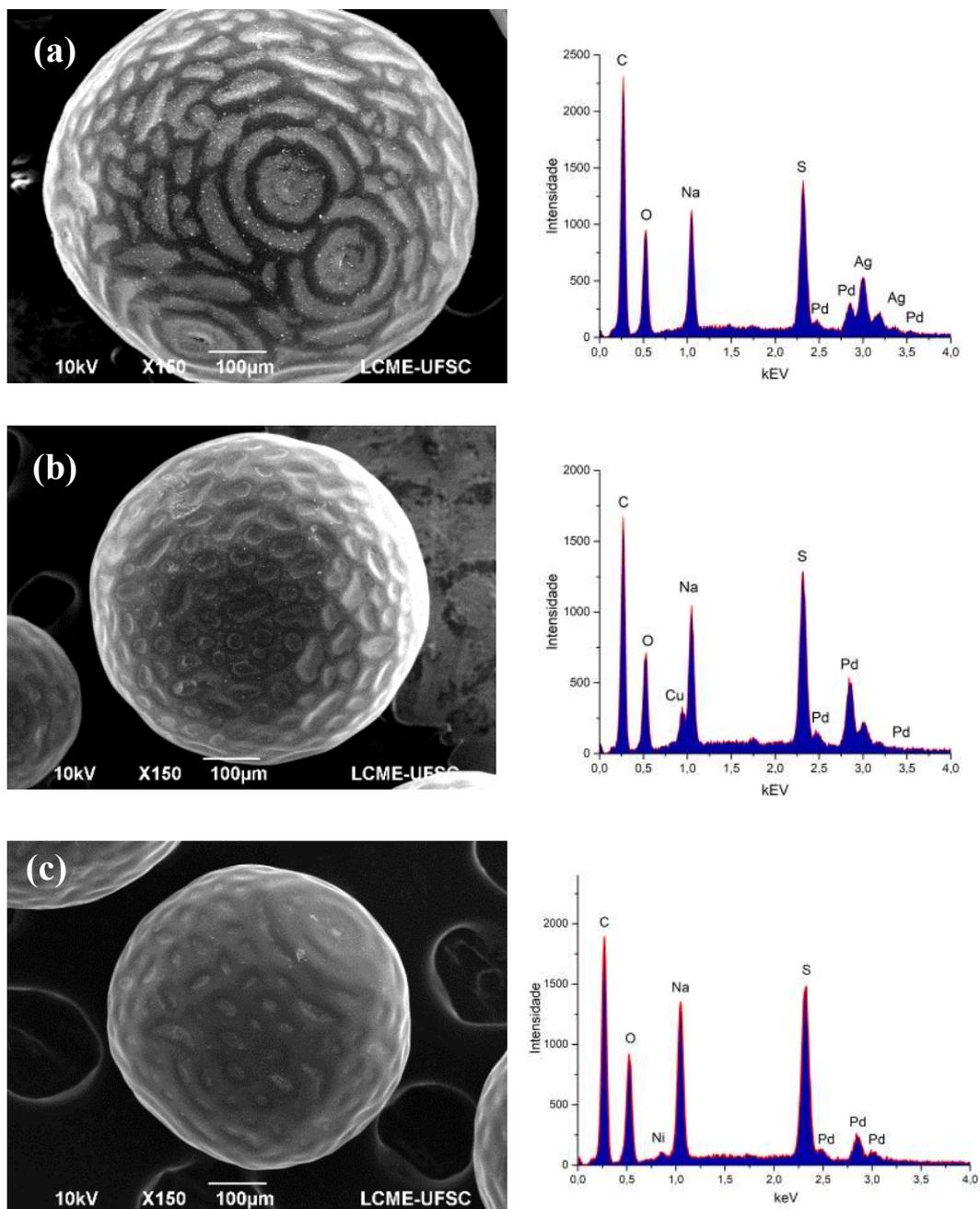


Figura 23 Micrografias de SEM/FEG: (a) Resina, (b) PdNi@R e (c) Fissura na superfície de PdNi@R.

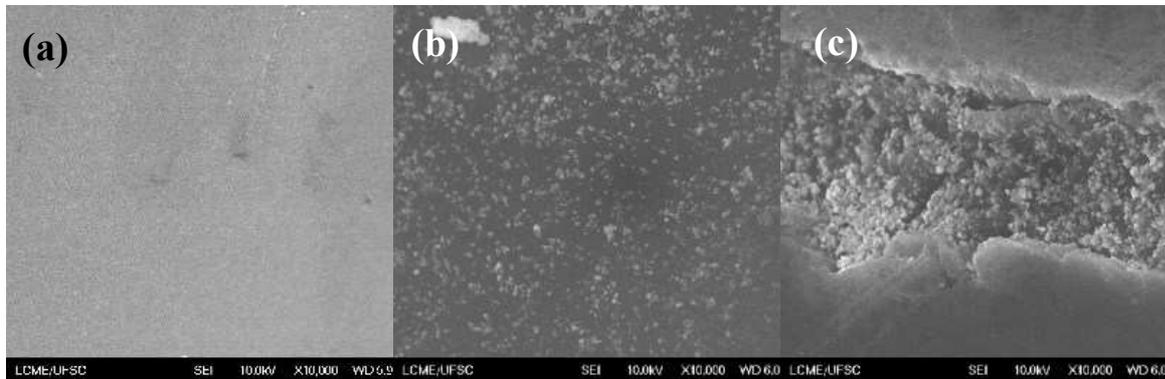
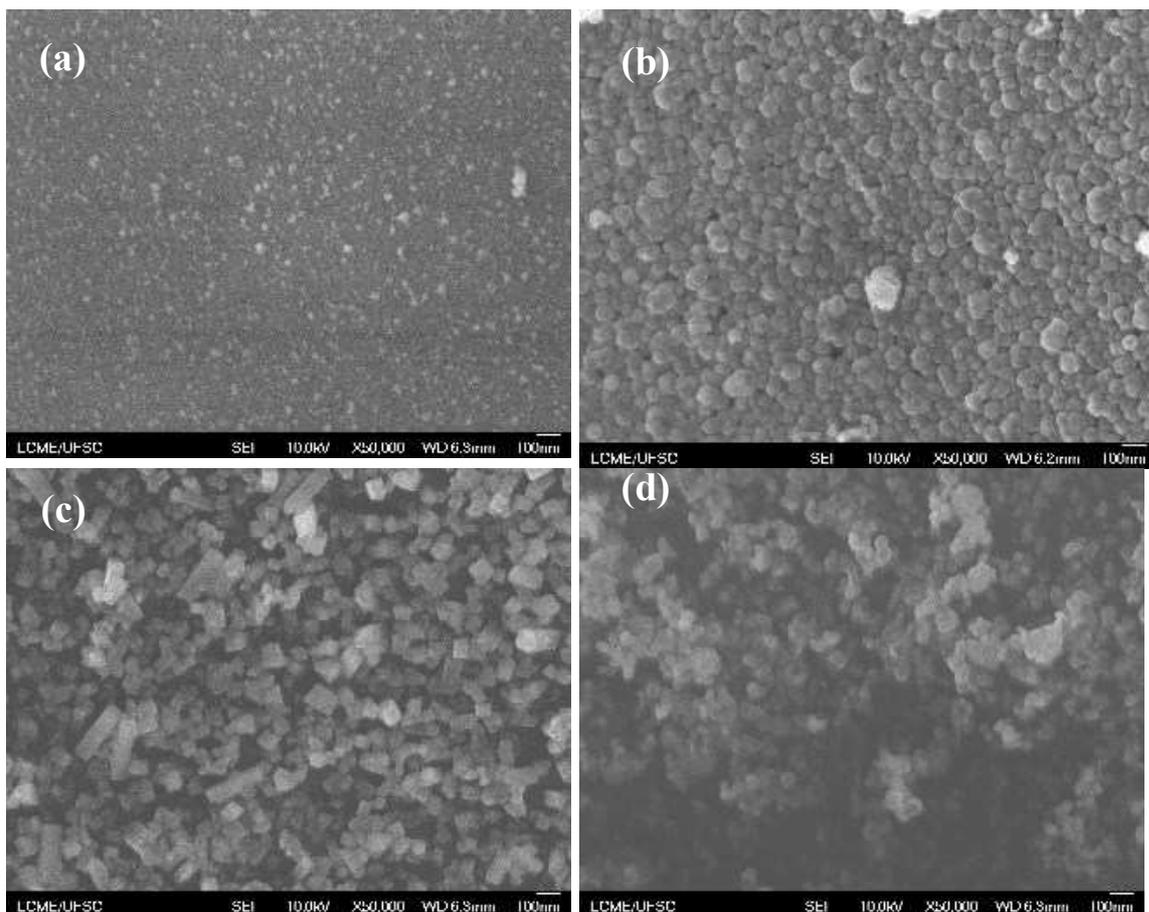


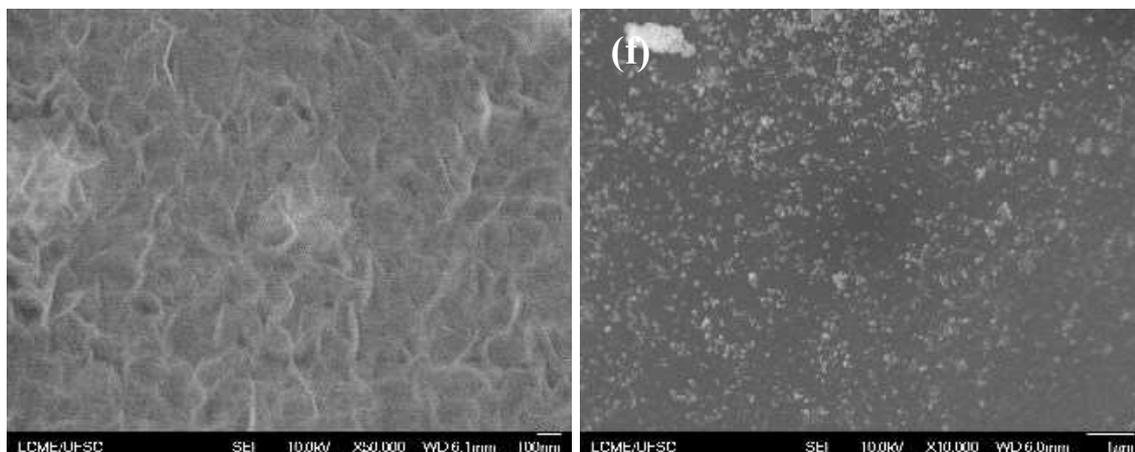
Figura 24 Micrografias de SEM/FEG: (a) AgPd@R, (b) PdAg@R, (c) CuPd@R, (d) PdCu@R, (e) NiPd@R e (f) PdNi@R.



Continua

Figura 24 Micrografias de SEM/FEG: (a) AgPd@R, (b) PdAg@R, (c) CuPd@R, (d) PdCu@R, (e) NiPd@R e (f) PdNi@R.

Continuação



5.1.2 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

Em se tratando de catalisadores heterogêneos, nos quais as reações ocorrem na superfície, é de vital importância uma compreensão mais profunda da natureza química dos catalisadores sintetizados, incluindo estado de oxidação, concentrações metálicas relativas e interações eletrônicas. A análise de XPS foi realizada por ser considerada uma técnica imprescindível para caracterização de superfícies. A Figura 25 mostra os espectros correspondentes para as amostras nas regiões de Ni 2p_{3/2}, Cu 2p_{3/2}, Ag 3d_{3/2} e Ag 3d_{5/2} para os compostos mono e bimetálicos, sendo que esses dados estão resumidos na Tabela 4.

Na Figura 25a, os picos de Ni 2p_{3/2} em energia 856,3 e 856,6 eV podem ser atribuídos ao Ni²⁺. O pico satélite é encontrado no lado de maior energia dos principais picos de 2p, o que pode ser atribuído à transição multieletrônica de transferência de carga, devido à oxidação superficial do Ni⁰. Esse resultado implica a presença de uma camada de NiO na superfície de Ni⁰.¹¹² Para as NPs baseadas em Cu, os principais picos de Cu 2p_{3/2} (Figura 25b) foram deconvoluídos e atribuídos a diferentes estados de oxidação de Cu, com diferentes razões de quantidade na superfície, dependendo do catalisador. Enquanto a principal espécie no catalisador monometálico é Cu de baixa valência (Cu⁺ ou Cu⁰), a espécie Cu de maior valência (Cu²⁺) é dominante para o catalisador bimetálico CuPd@R e aproximadamente a mesma quando Pd é depositado por último

(PdCu@R). Os picos na região de Ag 3d (Figura 25c) podem ser atribuídos a Ag⁰, Ag₂O ou AgO. Se observarmos e considerarmos que a largura do pico à meia altura (FWHM) em Ag 3d para óxido aumenta em relação ao picos metálicos, espera-se que Ag metálico em Ag@R (FWHM = 1,45 eV) e em PdAg@R (FWHM = 1,41 eV) sejam uma mistura de metal e óxido, ou uma espécie menos oxidada em relação a AgPd@R (FWHM = 2.60 eV). Esses resultados de XPS também estão resumidos na Tabela 4.

A região Pd 3d_{5/2} para as amostras bimetálicas (Figura 26) mostra sinais de Pd em seus vários estados de oxidação, incluindo contribuições correspondentes a Pd⁰ (335.1 eV) para NiPd@R e AgPd@R e Pd²⁺ (337.1 eV) para NiPd@R.¹¹³ No que diz respeito à PdAg@R, CuPd@R e PdCu@R, os espectros de XPS mostraram picos dubletos característicos de Pd⁰, mas deslocados a uma energia de ligação mais alta (335,5 eV) em relação à monometálica Pd@R. Isso implica fortes interações eletrônicas, sugerindo transferência de carga e formação de liga.¹¹⁴⁻¹¹⁶ [ENREF_110](#) Além disso, um pico em 336,1 eV foi observado para PdNi@R, que tem sido atribuído na literatura a átomos de paládio deficientes de elétrons (Pd^{δ+}).¹¹⁷ As razões M/Pd para M = Cu, Ni ou Ag, obtidas das áreas de pico, foram respectivamente 1,2, 2,0 e 10,1, indicando que a concentração do metal (M) aumenta na mesma direção que o aumento na energia de ligação para o pico Pd 3d_{5/2} (Cu < Ag < Ni). Esses resultados estão de acordo com um "efeito *esemble*" na formação desses compostos, o que torna disponíveis mais sítios cataliticamente ativos e promove o fenômeno catalítico discutido posteriormente.^{118,119}

Figura 25 Espectro de XPS para nanopartículas suportadas em resina para: (a) níquel, (b) cobre e (c) prata.

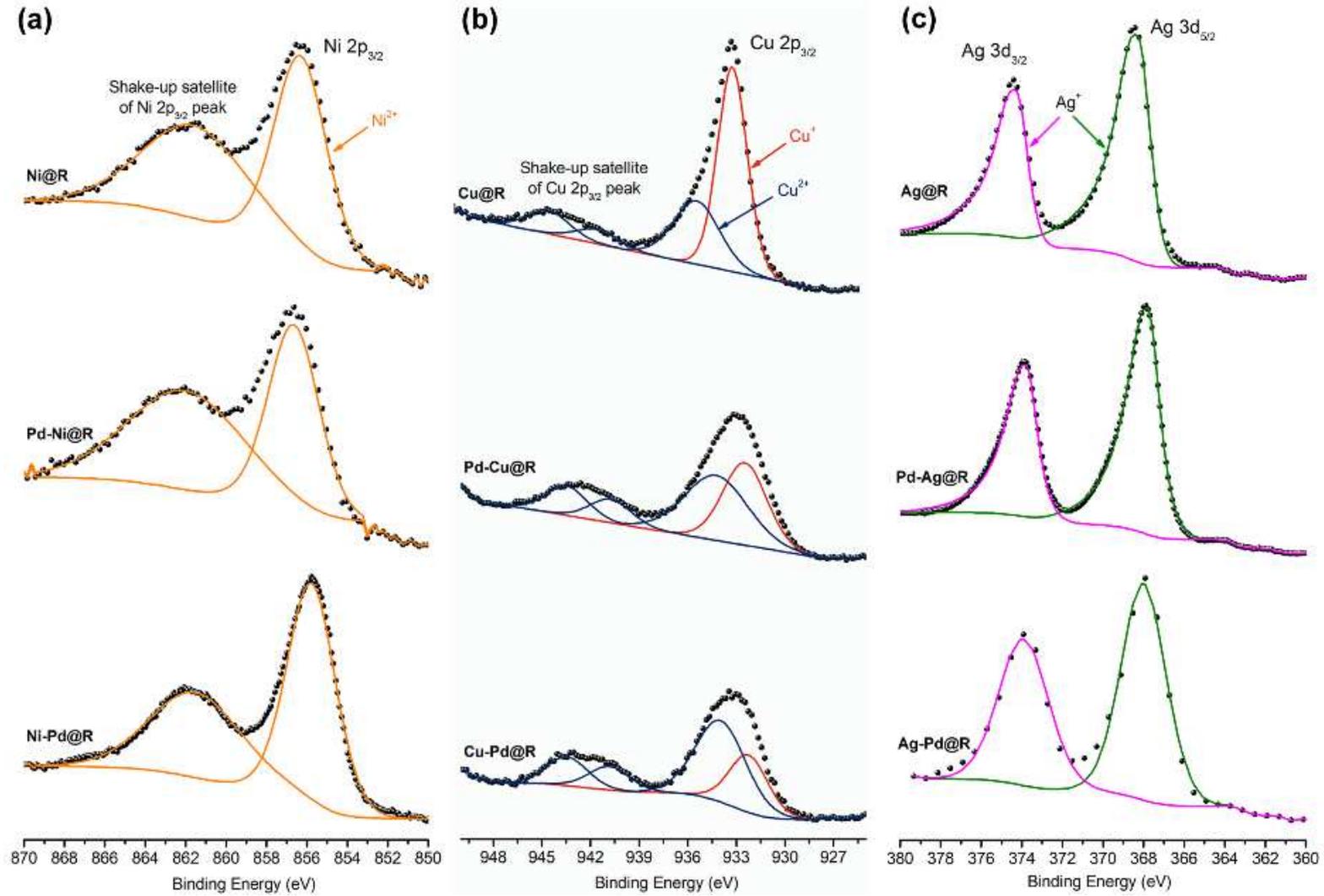


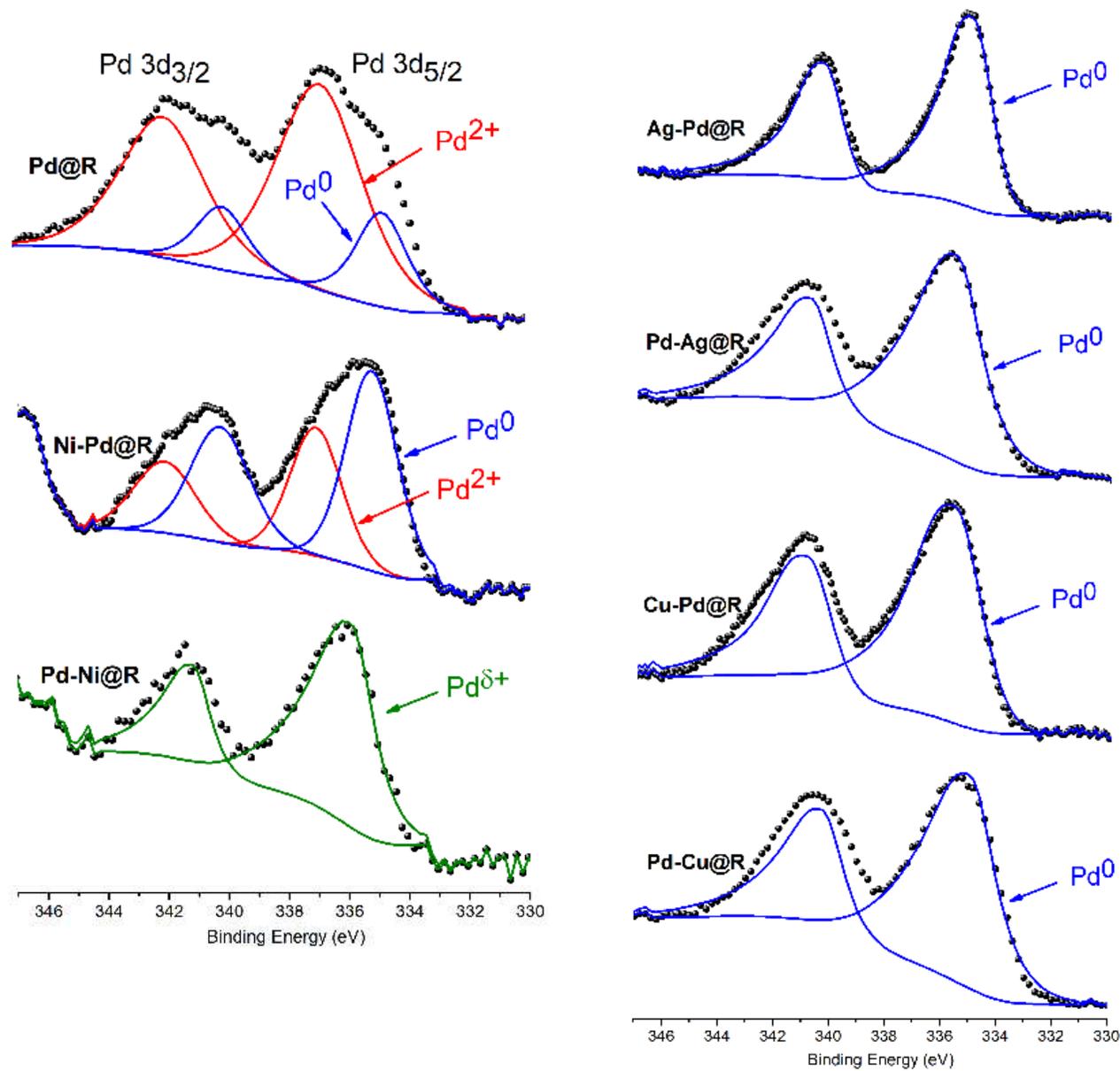
Figura 26 Espectro de XPS de Pd para nanopartículas suportadas em resina.

Tabela 4 Percentual dos metais na superfície dos catalisadores (%m/m) determinada por XPS e suas respectivas energias de ligação (eV).

Amostra	Elementos									
	Ag _{3d 5/2}		Cu _{2p 3/2}			Ni _{2p 3/2}		Pd _{3d 5/2}		
	Ag/Pd	B.E	Cu/Pd	Cu ⁺ /Cu ²⁺	B.E	Ni/Pd	B.E	Pd ⁰ /Pd ²⁺	B.E	
Ag@R	--	368.3 Ag ⁺	--	--	--	--	--	--	--	--
AgPd@R	8.6	367.8 Ag ⁺	--	--	--	--	--	1	335.0 Pd ⁰	
PdAg@R	2	368 Ag ⁺	--	--	--	--	--	1	335.6 Pd ⁰	
Cu@R	--	--	--	1.2	932.8 Cu ⁺ 934.6 Cu ²⁺	--	--	--	--	--
CuPd@R	--	--	1.1	0.33	932.2 Cu ⁺ 934.1 Cu ²⁺	--	--	1	335.6 Pd ⁰	
PdCu@R	--	--	1.2	3.2	932.7 Cu ⁺ 934.4 Cu ²⁺	--	--	1	335.5 Pd ⁰	
Ni@R	--	--	--	--	--	--	856.3 Ni ²⁺	--	--	--
NiPd@R	--	--	--	--	--	14.6	856.6 Ni ²⁺	0.64	335.1 Pd ⁰ 337.2 Pd ²⁺	
Pd-Ni@R	--	--	--	--	--	10.1	856.6 Ni ²⁺	--	336.1 Pd ^{δ+}	
Pd@R	--	--	--	--	--	--	--	3.7	334.8 Pd ⁰ 336.8 Pd ²⁺	

5.1.3 Absorção de Raios X próximo a Borda (XANES)

Uma caracterização estrutural adicional dos catalisadores foi realizada por XANES. A calibração de energia foi realizada com uma folha de metal medida simultaneamente com uma única microesfera de catalisador, para posterior comparação com os padrões.

O espectro de absorção de XAS é dividido em duas regiões como mostra a Figura 27.¹⁰⁷ Essa região está situada em até 50 eV acima da borda de absorção, e apresenta variações estreitas e intensa absorção. Essa parte do espectro pode fornecer informações sobre geometria e estado de oxidação do átomo absorvedor.¹⁰⁸ A energia da borda é dependente da valência do átomo absorvedor, isso ocorre porque quanto mais alto o estado de oxidação, mais energia é necessária para excitar um elétron do seu caroço, causando um deslocamento da borda de absorção para maiores valores de energia.¹⁰⁹ A região do EXAFS (Espectroscopia de estrutura fina estendida de absorção de raios X) é definida após a borda de absorção (entre 50 e 100 eV) e é responsável por identificar a esfera de coordenação e a distância entre o átomo central e seus elementos vizinhos. Na borda de absorção, temos a linha branca, que normalmente corresponde a máxima absorção do espectro. Essa linha branca auxilia na obtenção de informações a respeito de estrutura do átomo absorvedor.¹¹⁰

Neste trabalho, estão apresentado apenas os dados adquiridos nas regiões de XANES, no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, na linha de luz XDS em Campinas. Foi necessária a confecção de um porta amostra adequado para que a leitura fosse realizada sob uma única conta de resina. O porta amostra possuía 1 cm² com um orifício de 500 µm e, com o auxílio de um microscópio e uma agulha, a conta de resina foi introduzida no orifício (Figura 28). Os espectros foram adquiridos na borda K do Ni (8,35 keV) e Pd (24.36 keV) a temperatura ambiente em modo de transmissão, com três câmaras de ionização usando um monocromador de cristal duplo Si (311) e um espelho de focalização toroidal. Os dados foram comparados com padrões de Ni, Pd, e Cu e usados para realizar a calibração de energia para as varreduras. Cinco a dez espectros foram coletados para melhorar a relação sinal-ruído. Cada espectro foi adquirido com 2–6 s/ponto. Os dados foram processados usando os pacotes Ifeffit e Demeter.¹¹¹

Figura 27 Espectro de absorção de raios X da borda K do selênio, evidenciando as regiões espectrais. (Adaptado da literatura.¹⁰⁸)

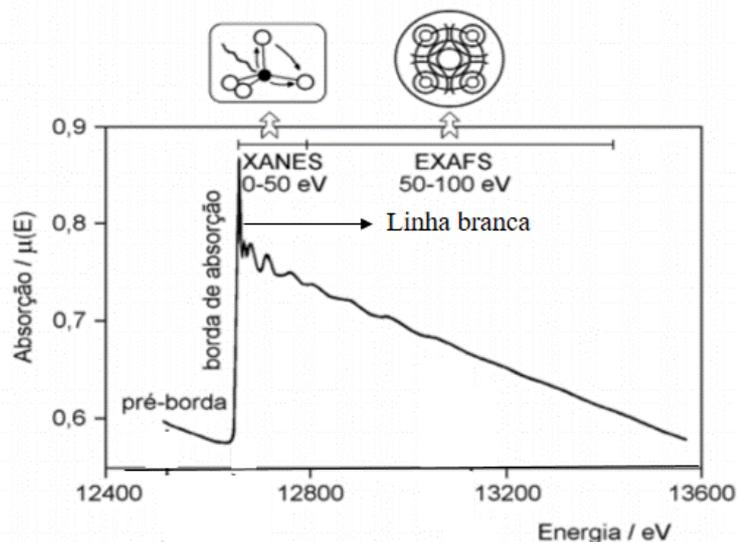
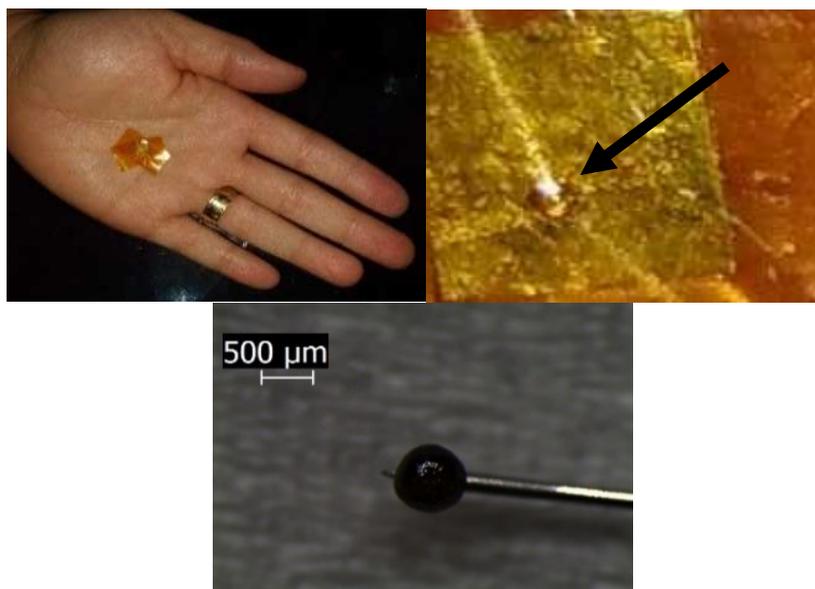


Figura 28 Porta amostra utilizado para aquisição dos espectros de XANES. A esquerda está uma comparação entre o porta amostra e uma a mão, à direita encontra-se a ampliação e a baixo uma micrografia da resina na agulha, utilizada para fixação no porta amostra.

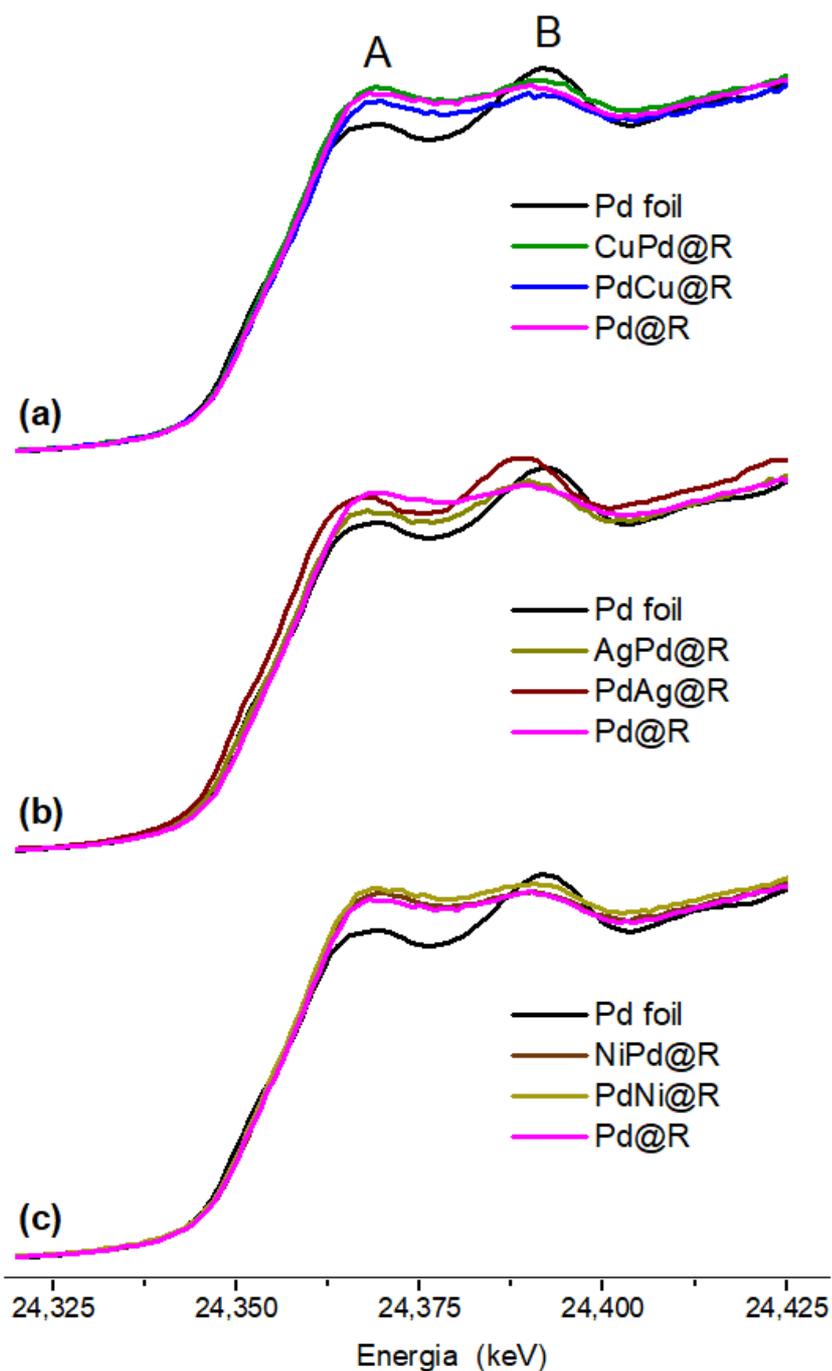


A Figura 29a-c mostra o espectro de absorção de raios X para todos os catalisadores e a folha de Pd na borda K do Pd. Pôde-se observar que a energia das bordas de absorção foi relativamente pouco afetada e intimamente relacionada à da folha de metal Pd, confirmando que o paládio está presente principalmente como Pd⁰ – exceto para a amostra PdAg@R, para a qual uma pequena mudança de borda a menor energia foi observada. A mudança da borda principal para energias mais baixas ou mais altas é frequentemente atribuída à transferência de densidade eletrônica para, ou a partir, do átomo absorvente de raios X. Em nanomateriais, mudanças no nível de Fermi devido à transferência de carga podem causar efeitos opostos. Assim, a interpretação da mudança em nanoescala não pode ser usada sozinha para determinar a direção da transferência de carga.¹²⁰ As bandas destacadas A e B mostradas na Figura 29 correspondem às transições eletrônicas 1s→5p e 1s→4f.¹²¹

As amostras de CuPd@R e PdCu@R apresentaram uma pequena variação na intensidade das bandas características A e B (Figura 29a), especialmente para a amostra de PdCu@R, na qual uma redução nas transições 1s→5p e 1s→4f poderiam indicar uma densidade eletrônica ligeiramente maior nas bandas 5p e 4f.

Para as amostras contendo Ag (Figura 29b), as densidades de elétrons 5p e 4f mostraram comportamentos diferentes: para AgPd@R, a banda de 5p apresenta um aumento de densidade de energia, enquanto a energia 4f permanece inalterada. Por outro lado, para PdAg@R, a densidade de elétrons de 5p não foi afetada e 4f mostrou um aumento na intensidade de energia. Além disso, a banda B é deslocada para baixo, se assemelhando mais com a folha de Pd. Muitos autores relatam que isso é resultado da contração da rede em nanopartículas pequenas^{122,123} ou efeitos de forma.

Figura 29 Espectro de XANES na borda K para os catalisadores contendo: (a) Cobre, (b) Prata, (c) Níquel e folha de Paládio. As bandas destacadas A e B correspondem às transições eletrônicas $1s \rightarrow 5p$ e $1s \rightarrow 4f$ respectivamente.

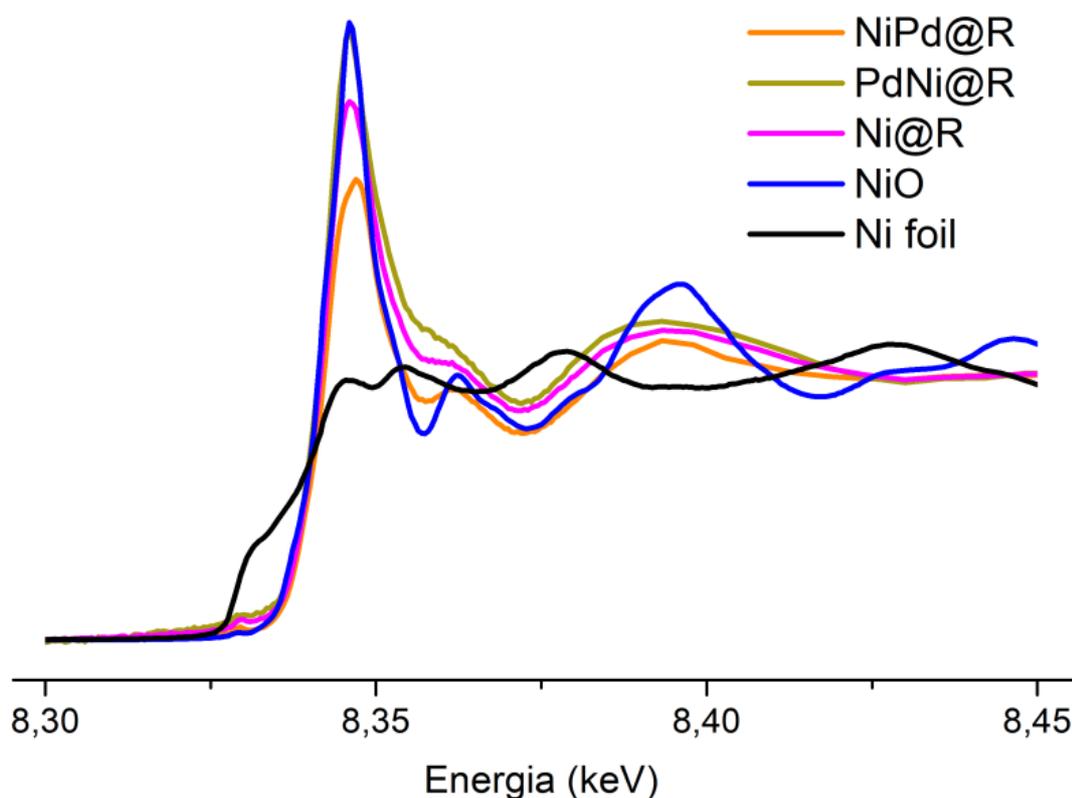


Enquanto os espectros XANES para as amostras contendo Ni são semelhantes (Figura 29c), na borda K de Ni (Figura 30) algumas

informações diferentes podem ser obtidas das amostras. Os espectros para as amostras monometálicas e bimetálicas de Ni@R são característicos do estado de oxidação do Ni²⁺, em acordo com os resultados para a superfície obtidos a partir dos dados de XPS. Embora a característica fraca pré-borda de Ni²⁺ (transição eletrônica 1s → 3d) seja semelhante para todas as amostras, a linha branca, referente a transição eletrônica 1s → 4p, é bem diferente. Observando o pico em ~ 8362,5 eV no padrão NiO e comparando com as amostras, pode se observar que o NiPd@R apresenta o mesmo pico característico, mas menos intenso. O ajuste de combinação linear (LCF) do espectro indicou Ni²⁺ como NiO e NiCl₂ nessa amostra. No caso do NiCl₂, esse pico é deslocado para menor energia e parece menos intenso, como um ombro na linha branca.¹²⁴ Para as amostras Ni@R e PdNi@R, o NiCl₂ é a espécie predominante do Ni²⁺, de acordo com o LCF. Ainda foi evidenciado que a presença de paládio nessas amostras altera a intensidade da linha branca; quando o Pd é depositado primeiro (Ni-Pd@R), a intensidade é diminuída, e quando o Pd é depositado por último, a intensidade é aumentada (comparada ao Ni@R monometálico). A diminuição da intensidade da linha branca pode ser atribuída à presença de Ni reduzido na amostra NiPd@R, confirmada também por LCF. A intensidade da linha branca aumenta na ordem PdNi@R < Ni@R < NiPd@R.

Na borda K do Cu, a posição da borda das amostras contendo Cu e a linha branca, são consistentes com a presença predominantemente de espécies de Cu²⁺ como CuO (Figura 31). No entanto, as amostras Cu@R e CuPd@R apresenta um pequeno pico de pré-borda a ~ 8,98 keV (mais intensa na amostra CuPd@R). Essa pré-borda é observada na referência de Cu⁰ e sua presença pode ser correlacionada com espécies reduzidas nesses catalisadores. Enquanto o espectro para PdCu@R não mostra nenhuma estrutura pré-borda, CuPd@R mostra uma pré-borda relativamente mais intensa, atribuída a maior quantidade de espécies de Cu⁰ do que as outras amostras. Pode-se concluir que existe uma pequena camada de CuO na região externa, detectada por XPS, ao passo que a espécie metálica é mais interna nessa amostra, que se mantém em contato com o Pd interno (detectado por XANES). A presença de Cu metálico em Cu@R também foi observada por XPS e está localizada na superfície.

Figura 30 Espectro de XANES na borda K do Ni para catalisadores à base de Ni e padrões folha de Ni e NiO.



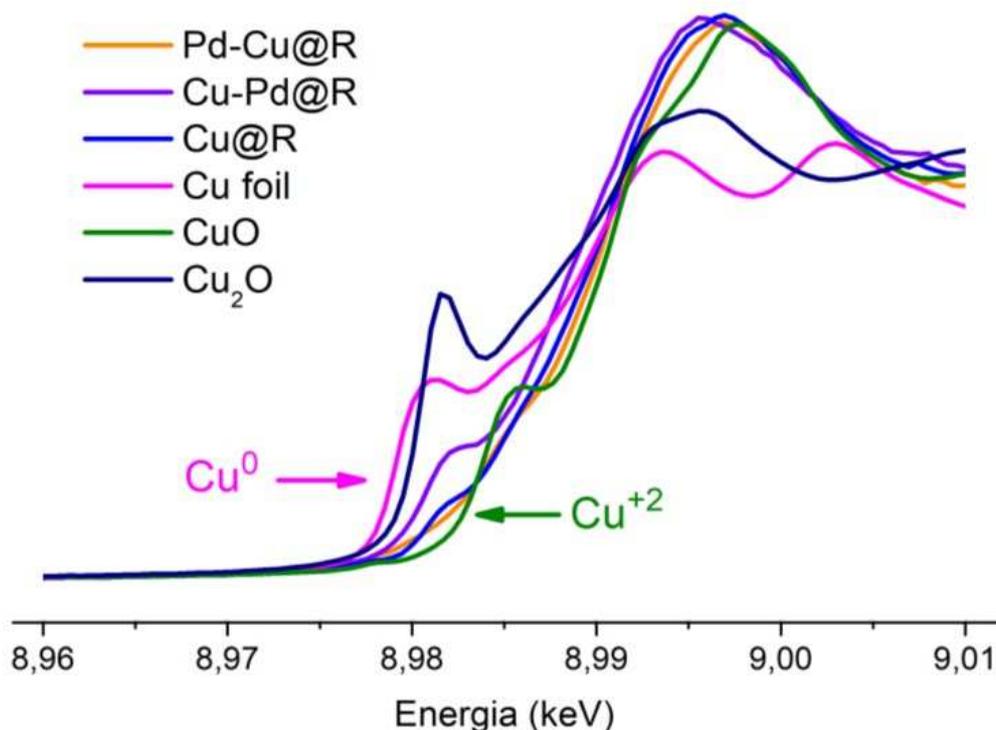
Por meio das técnicas acima descritas, deveria ser possível determinar a organização atômica das NPs-B (core-shell ou liga), observando algumas particularidades no sinal XPS ou XAS. No XPS, por exemplo, com elementos pesados e tamanhos de partículas grandes, somente o elemento externo seria detectável no caso de estrutura de *core-shell* completa. Nas nossas amostras em particular, com tamanho de partícula reduzido, ambos os elementos são detectáveis, de modo que a partícula pode ser *core-shell*, liga ou mesmo partículas puras individuais. Com tamanho pequeno, os desvios químicos, devido à interação heterometálica, podem surgir da estrutura de núcleo-casca ou liga.

Por XANES, as informações obtidas não dão um indicativo de arquitetura de partículas. O EXAFS, por outro lado, poderia fornecer a variação na ligação metal-metal (tipo e comprimento), números de coordenação e mudanças de fase que poderiam nos guiar para uma melhor descrição da estrutura dessas NPs. Ocorre que nossos dados eram muito ruidosos e de baixa qualidade na região do EXAFS, o que inviabilizou a

obtenção dessa informação. Outros experimentos ainda foram realizados sem sucesso na tentativa de elucidar tais estruturas, como a análise de microscopia eletrônica de alta resolução, acoplada à espectroscopia de perda de energia e elétrons e de energia dispersiva (HRTEM-EELS-EDS) – que pela falta de estabilização, advinda da remoção das NPs-M do suporte, decompôs a amostra pelo feixe de luz.

Sendo assim, as ferramentas físico-químicas utilizadas para nosso estudo, embora bastante sofisticadas, infelizmente são de alguma forma incompletas para determinar as estruturas dos catalisadores bimetálicos.

Figura 31 Espectros de XANES na borda K do Cu, para catalisadores baseados em Cu e padrões folha de Cu, CuO e Cu₂O.



5.2 APLICAÇÃO CATALÍTICA DOS NANOCATALISADORES SUPORTADOS EM RESINA EM REAÇÕES DE REDUÇÃO

Sabe-se que a adição de um segundo metal pode trazer efeitos positivos sobre a eficiência de um catalisador metálico, por meio de intervenções nas propriedades eletrônicas, geométricas e/ou ensemble. Com base nisso, foram escolhidas duas reações modelo para investigar a

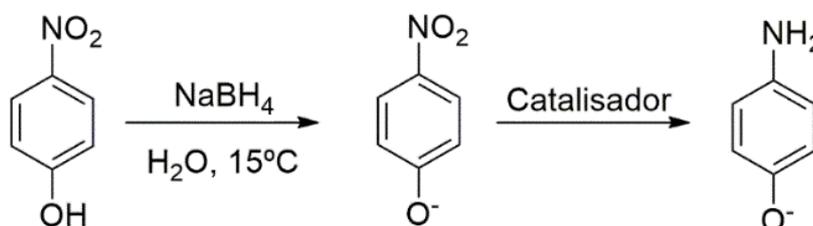
atividade dos catalisadores sintetizados nesse trabalho: redução de Nip e hidrogenação do FA.

A redução de NiP, desde seu primeiro relato em 2002 por T. Pal¹²⁵, é talvez a reação modelo mais utilizada para quantificar e caracterizar o desempenho de nanopartículas metálicas.¹²⁶ Já a reação de hidrogenação do PA possibilitou não só avaliar a influência da adição dos diferentes metais (Ag, Cu e Ni) na atividade dos catalisadores, mas também a seletividade do produto.

5.2.1 Reações de Redução de Nitrocompostos Suportados em Resina

A reação de redução do Nip à AF em meio aquoso, com NaBH₄ como agente redutor (Figura 32), foi utilizada para determinação da atividade dos catalisadores sintetizados. Uma das atratividades dessa reação é a fácil obtenção de dados cinéticos pelo monitoramento da diminuição da intensidade de absorção no UV-vis do íon *p*-nitrofenolato, formado a partir de Nip na presença de NaBH₄, que tem um perfil espectral distinto com um λ máximo em 400 nm (Figura 33a).

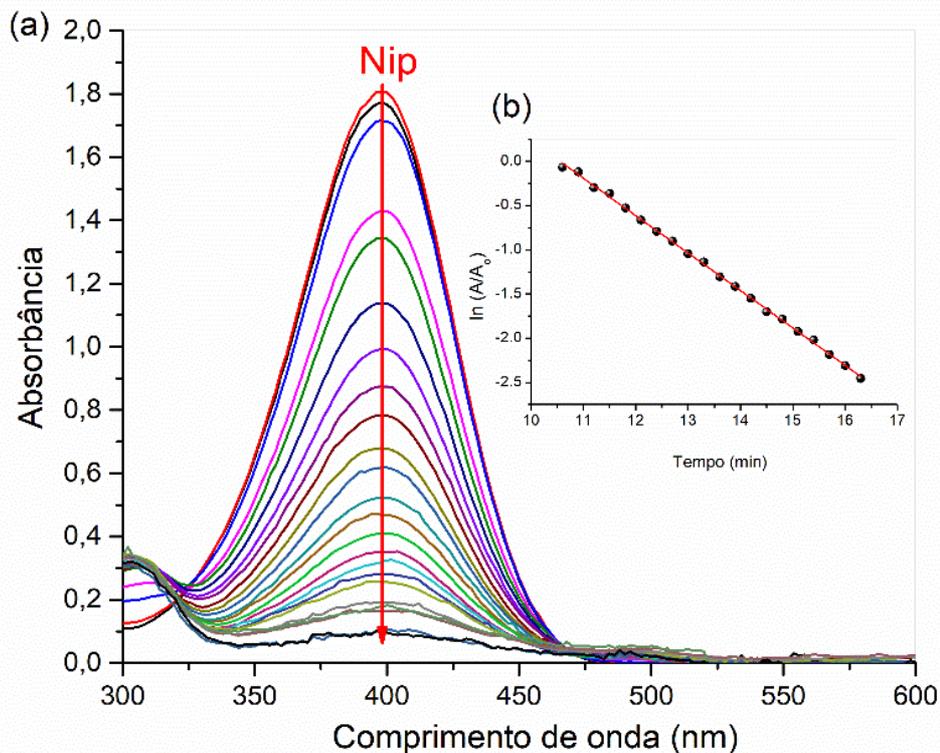
Figura 32 Redução do *p*-nitrofenol a *p*-aminofenol.



O valor da absorvidade molar (ϵ) do *p*-nitrofenolato foi retirada de estudos anteriores realizados em nosso grupo de pesquisa, determinado por meio de uma curva de calibração realizada na presença do NaBH₄, a 15 °C em triplicata.⁴¹

Das curvas cinéticas da reação de redução do Nip foram extraídos os parâmetros para avaliação da atividade dos catalisadores. A velocidade inicial v_0 (que se baseia na velocidade inicial de queda da concentração do composto nos primeiros 10% da reação) e a constante de velocidade k_1 . Este último é obtido pela inclinação de uma constante de velocidade de primeira ordem (k_{app}) *versus* a concentração dos catalisadores metálicos em massa por volume, que é amplamente usado para correlacionar a velocidade da reação com a concentração de catalisador em sistemas heterogêneos.

Figura 33 (a) Variação no espectro de absorção UV-visível em 400 nm. (b) Linearização da cinética de primeira ordem no perfil da reação em relação ao tempo, em 400 nm.



O valor de k_{app} foi obtido a partir de uma linearização cinética de primeira ordem do perfil de dependência da variação da absorbância pelo tempo (Figura 33b), em que foi utilizado um grande excesso de NaBH_4 (1000 vezes em relação a concentração de Nip). Esse excesso de NaBH_4 é suficiente para assegurar as condições de ordem zero da reação com relação ao NaBH_4 –determinado a partir de um gráfico da velocidade inicial como uma função da concentração de NaBH_4 –, o que simplifica a lei de velocidade da Equação (1) para uma que é dependente apenas das concentrações de Nip e catalisador – vide Equação 2. Dessa maneira, pode se obter a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem, k_{app} , Equação (4).

$$v = k_1[\text{Nip}][\text{NaBH}_4][\text{Catalisador}] \quad (1)$$

$$v = k_1[\text{Nip}][\text{Catalisador}] \quad (2)$$

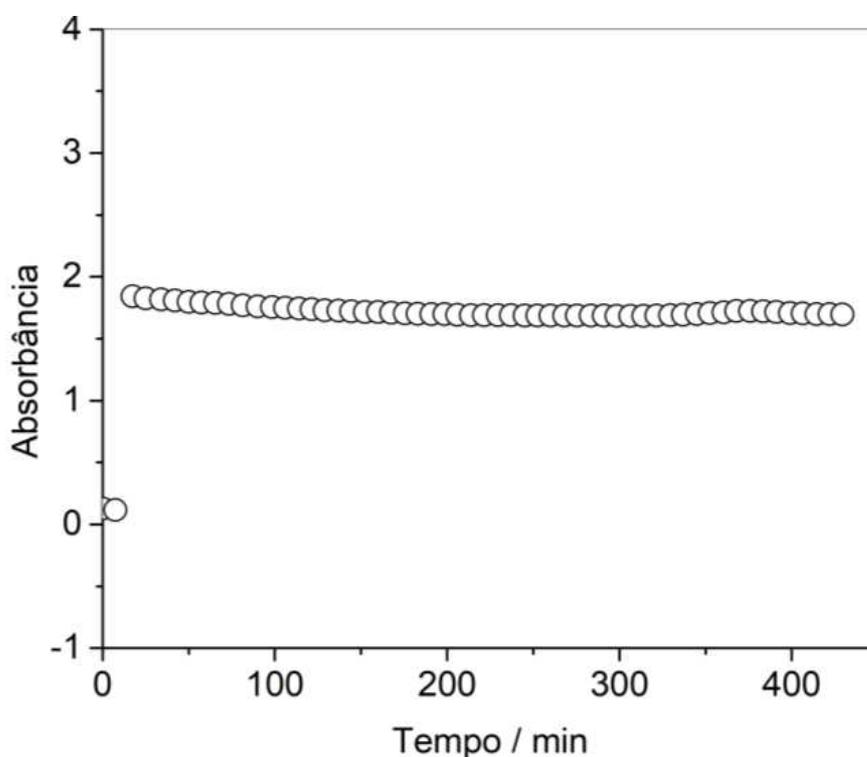
$$v = k_{app}[\text{Nip}] \quad (3)$$

onde

$$k_{app} = k_1[\text{Catalisador}] \quad (4)$$

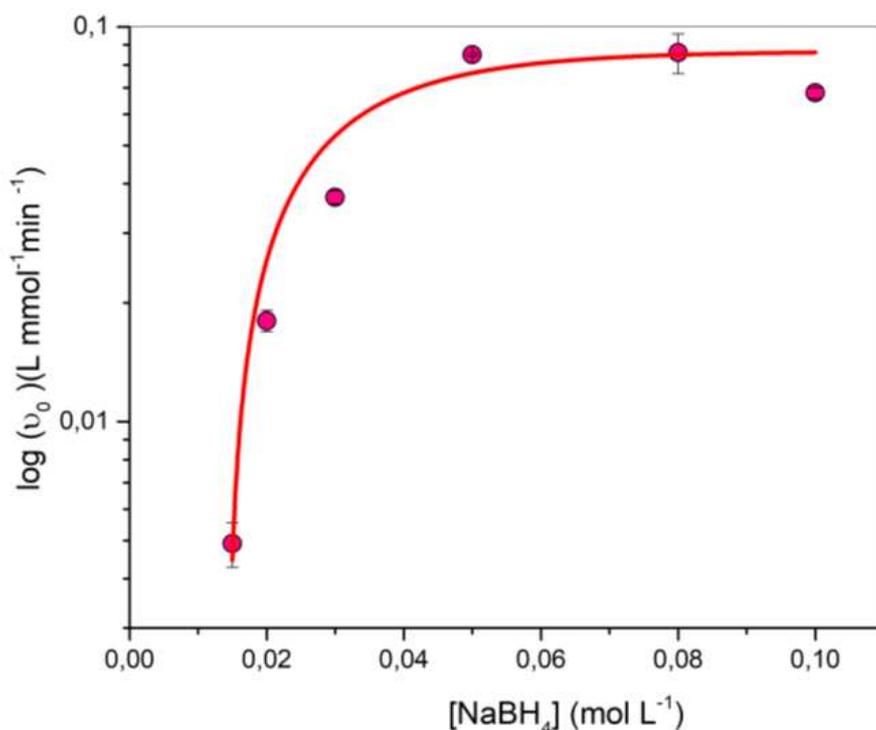
Pode-se confirmar que a atividade dos catalisadores está relacionada com a presença de NPs-M, uma vez que somente a resina amberlite não apresentou qualquer atividade catalítica (Figura 34). Devido à alta sensibilidade dessa reação à presença de NPs-M,⁶ esse experimento prévio também foi importante para confirmar que o sistema utilizado estava livre de quaisquer contaminantes que pudessem influenciar nas leituras.

Figura 34 Monitoramento da absorvância em 400 nm em função do tempo, com adição de Nip em 15 minutos. ($[Nip] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $[NaBH_4] = 100 \text{ mmol L}^{-1}$, $[Resina] = 2 \times 10^{-3} \text{ mg L}^{-1}$) na ausência de NPs-M, em água, à 15 °C).



O efeito da concentração de $NaBH_4$ na redução catalítica foi investigado na faixa de 0,02 a 0,1 mol L^{-1} . Desse modo, o modelo cinético é de pseudo-primeira ordem, sendo dependente principalmente da concentração de Nip. Na Figura 35 podemos observar que essa condição é alcançada a partir de $[NaBH_4 = 0,05 \text{ mol L}^{-1}]$, quando as velocidades iniciais se mantem constantes.

Figura 35 Velocidade inicial para a redução do Nip em função de $[\text{NaBH}_4]$. ($[\text{Nip}] = 0.1 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{Cu@R}] = 1,53 \text{ mg L}^{-1}$, em água a 15°C).



O efeito da concentração do catalisador na k_{app} foi monitorado, como mostrado na Figura 36 para o catalisador Cu@R. Como k_{app} foi obtido em condições de ordem zero em relação ao NaBH_4 , o parâmetro catalítico “ k_1 ” pode ser determinado como a inclinação de k_{app} em função da concentração de metal dos catalisadores, em massa por volume (Equação 4). Os resultados dos ajustes para todos os catalisadores são reportados na Figura 37, sendo que as comparações individuais entre as NPs-B estão apresentadas na Figura 38 e entre as NPs-Mono na Figura 39.

O perfil linear de aumento de k_{app} em função da concentração do catalisador é atribuído a maior disponibilidade de sítios ativos. É importante ressaltar que a atividade das NPs-B (Figura 38) está relacionada à normalização percentual dos metais na superfície dos catalisadores, determinados por XPS (Tabela 4).

Entre os catalisadores monometálicos, Cu@R se destacou por apresentar a maior atividade catalítica para essa reação (Figura 39). Entre os sistemas bimetálicos (Figura 38), todos obtiveram a velocidade de reação mais rápida em comparação com suas contrapartes monometálicas (Figura 39), com exceção de um sistema de cobre monometálico. O fácil fluxo eletrônico entre os átomos do metal contribuinte pode ser a razão por trás das velocidades mais rápidas de reação. A diferença nos valores

de eletronegatividade para os metais participantes é de $\sim 0,30$. No entanto, essa diferença de eletronegatividade torna-se menos pronunciada com a matriz metálica ligada à resina. A eletronegatividade de Pd (2,20) é maior que os valores para Cu (1,90), Ni (1,91) e Ag (1,93), e assim a nuvem de elétrons se desloca dos átomos metálicos menos eletronegativos e acumula-se no átomo vizinho, facilitando a transferência de elétrons do BH_4^- adsorvidos ao NiP.

A maior disponibilidade de sítios cataliticamente ativos é importante para alcançar velocidades de reações maiores. Às vezes, materiais de suporte induzem locais ativos mesmo para partículas metálicas inativas.¹²⁷ Presumivelmente, isso ocorreu no presente caso, visto que a partícula de catalisador monometálico de Cu no suporte de resina apresentou um melhor desempenho na redução de NiP do que todos os outros catalisadores baseados em Pd. É interessante notar que Ni, Ag e Cu ativam a superfície de Pd e esse, por seu turno, ativa as superfícies de Ni, Ag e Cu. Assim, o aumento da velocidade observada (NiPd > PdCu > PdNi > CuPd > AgPd > PdAg) pode estar relacionado a um sinergismo resultante do efeito *ensemble*, que disponibiliza mais sítios cataliticamente ativos.

Figura 36 Valor de k_{app} em função da concentração de cobre para reação de redução de NiP para o catalisador Cu@R. ($[\text{NiP}] = 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{NaBH}_4] = 100 \text{ mmol L}^{-1}$, a $15 \text{ }^\circ\text{C}$, $R^2 = 0,99$).

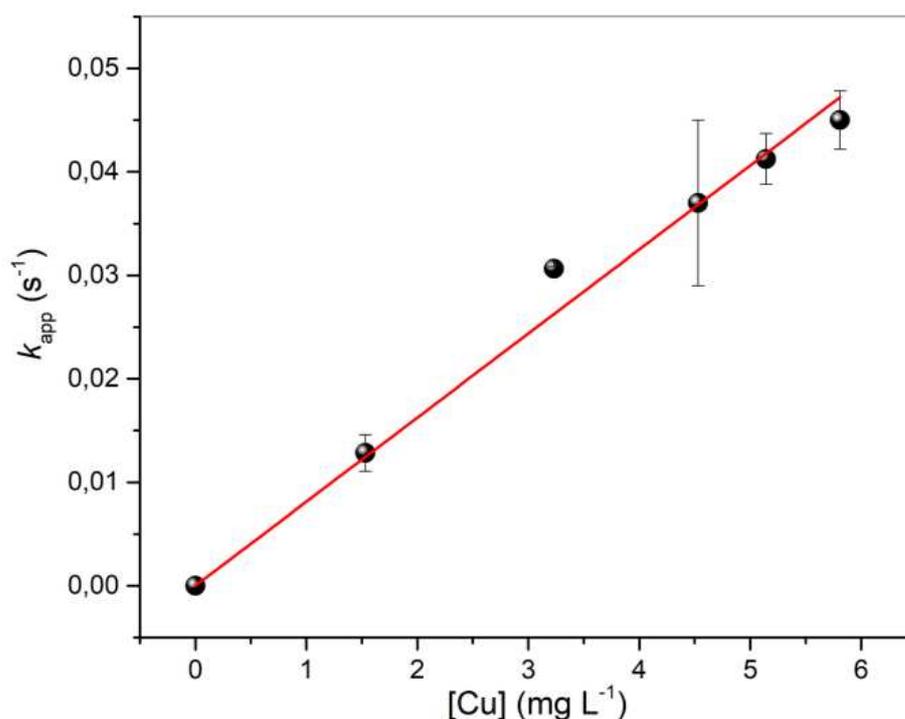


Figura 37 k_{app} para a reação catalítica de redução do Nip em função do log da concentração de: (a) metais totais; (b) metais selecionados (Ag, Cu e Ni) e (c) de Pd. ($[Nip] = 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$, $[NaBH_4] = 100 \text{ mmol L}^{-1}$, a $15 \text{ }^\circ\text{C}$).

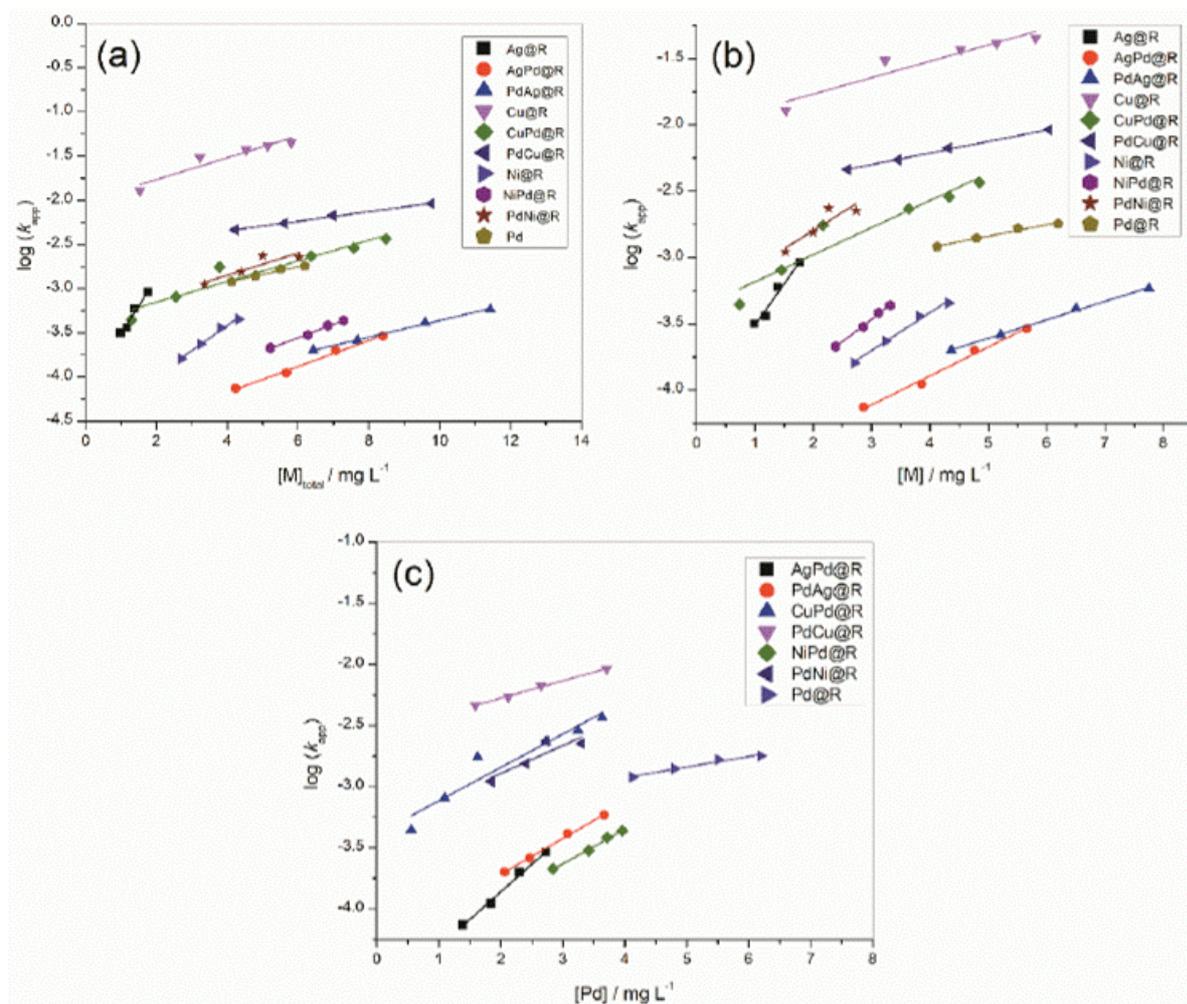


Figura 38 Atividade catalítica (k_1) dos catalisadores bimetálicos suportados em resina, considerando a quantidade de Ag, Cu ou Ni (barras cor de rosa) e a quantidade de Pd (barras verdes) na superfície das nanopartículas para a reação de redução de Nip.

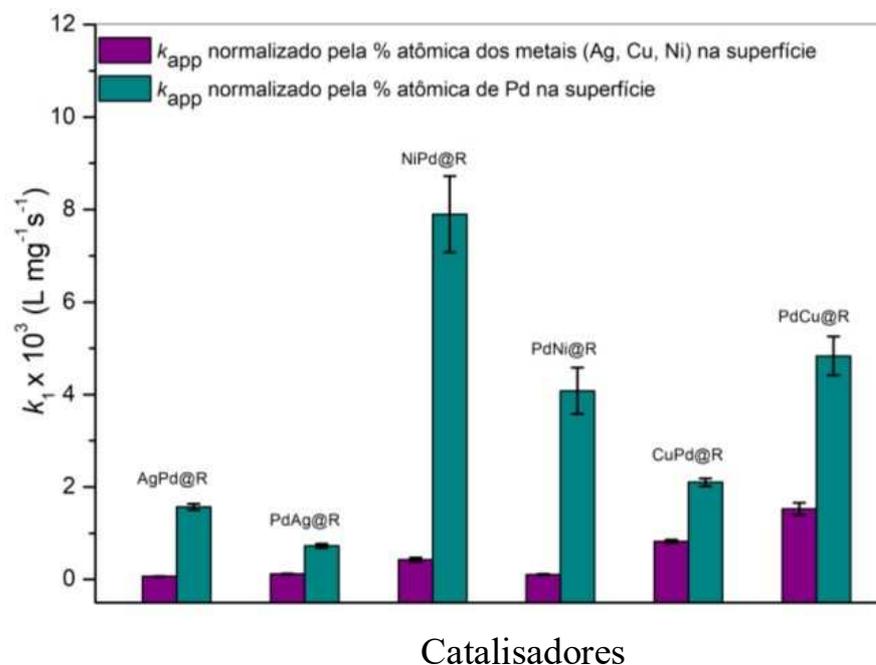
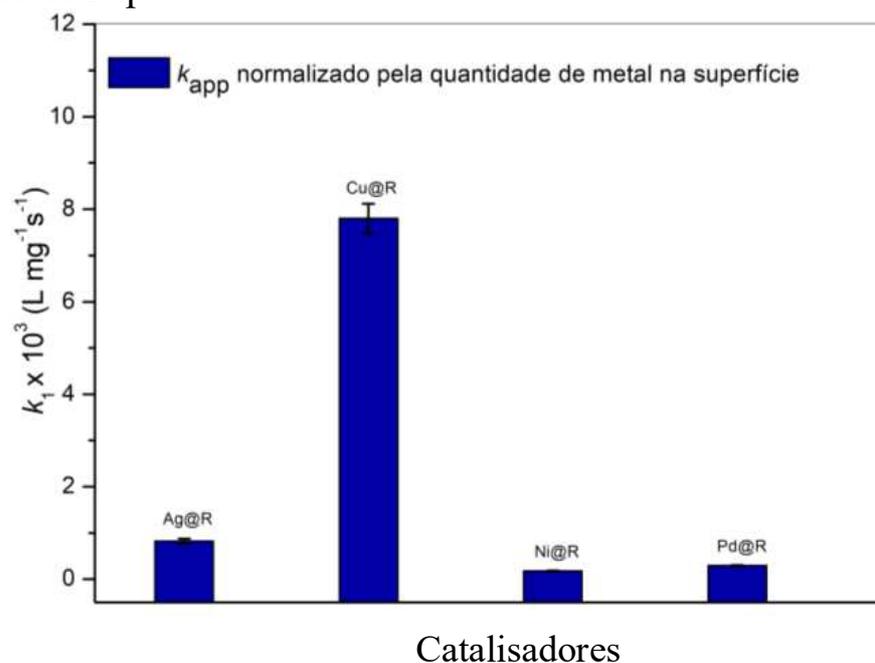


Figura 39 Atividade Catalítica (k_1) dos catalisadores monometálicos suportados em resina, considerando a quantidade total de metal para a redução de Nip.

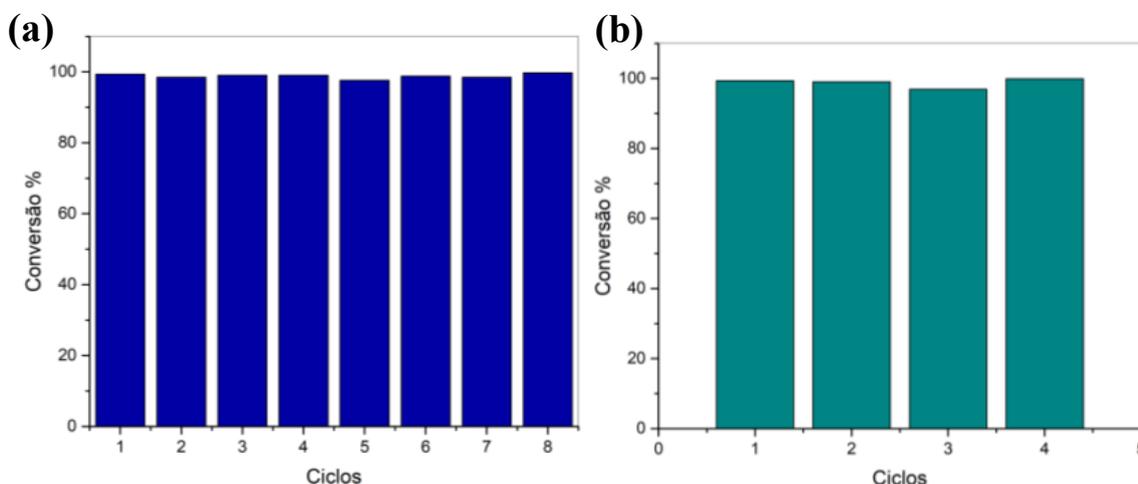


5.2.1.1 Avaliação de estabilidade

Quanto aos catalisadores heterogêneos, um fator muito importante é sua capacidade de reutilização. Com o objetivo de avaliação da estabilidade, o catalisador Cu@R foi escolhido para dar prosseguimento aos estudos, haja vista sua maior atividade em relação ao substrato estudado. Para isso, foram utilizadas duas metodologias de reuso diferentes, a metodologia 1 envolve apenas a recarga do substrato logo após o término da reação. Na metodologia 2, após cada ciclo, o catalisador é separado da mistura reacional, por simples decantação e recuperado após lavagens sucessivas com água deionizada, para remover quaisquer resíduos sorvidos.

Como mostra a Figura 40, o catalisador Cu@R apresentou excelente capacidade de reuso, apresentando conversões em torno de 99% por até 8 ciclos na metodologia 1 (Figura 40a), e por até 4 ciclos no processo 2 (Figura 40b).

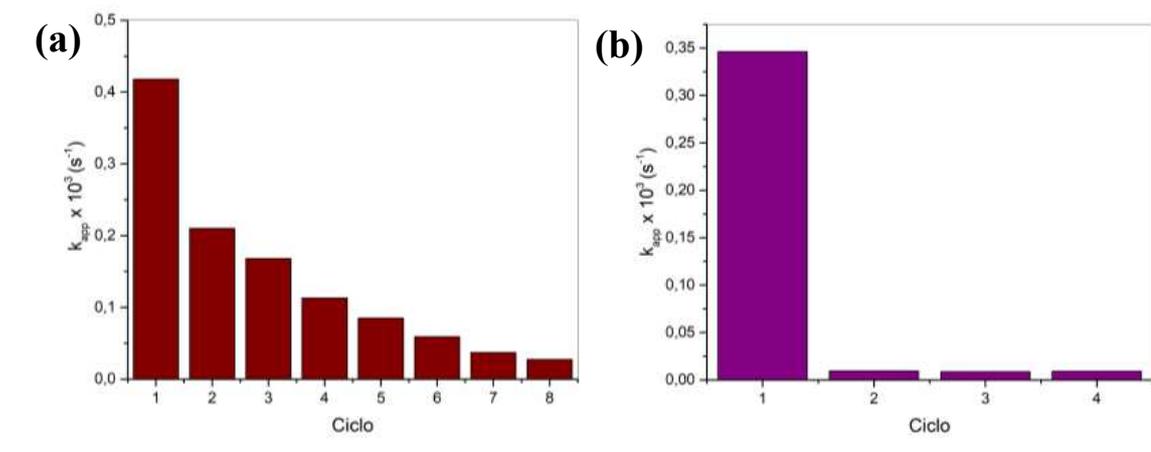
Figura 40 Conversão de Nip por Cu@R em função do número de ciclos pela: (a) metodologia 1 e (b) metodologia 2. Condições reacionais: $[\text{Cu@R}] = 1,6 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{Nip}] = 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ e $[\text{NaBH}_4] = 100 \text{ mmol L}^{-1}$.



Muito embora as conversões obtidas após os ciclo de reuso dos catalisadores não tenham sido alteradas, independente da metodologia utilizada, existe uma perda de atividade catalítica após cada ciclo consecutivo (Figura 41 a e b). Se tratando da metodologia 1, esta apresenta uma queda gradativa de atividade, que pode estar sendo ocasionada por uma provável saturação dos sítios ativos do catalisador que ainda pode estar sendo agravada pela decomposição de NaBH_4 , já que este não é repostado ao longo da reação.

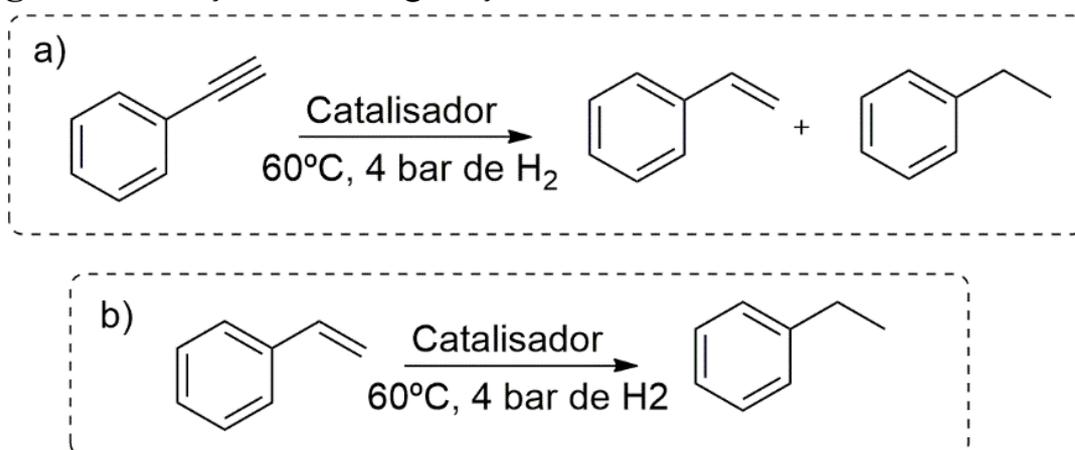
Já em relação a metodologia 2, essa apresenta uma queda na atividade mais acentuada, o que nos remetendo a uma provável lixiviação das partículas metálicas do catalisador.

Figura 41 Atividade Catalítica (k_1) de Cu@R em função do número de ciclos no: (a) Processo 1 e (b) Processo 2. Condições reacionais: [Cu@R] = 5 mg L⁻¹, [Nip] = 0,1 mmol L⁻¹ e [NaBH₄] = 100 mmol L⁻¹.



5.2.2 Reação de Hidrogenação por Catalisadores Suportados em Resina

Os catalisadores foram avaliados em relação ao seu desempenho na reação de hidrogenação catalítica do fenilacetileno (Figura 42a) e estireno (Figura 42b). Primeiramente, foi selecionado o catalisador monometálico Pd@R para estudo do efeito do solvente e da concentração do catalisador na reação de hidrogenação do fenilacetileno, como demonstrado na Tabela 5.

Figura 42 Reação de hidrogenação do fenilacetileno e estireno.**Tabela 5** Variação de Solvente e concentração de catalisador, utilizando Pd@R.

ítem	Solvente	[Cat] mol%	Conversão (%) ^[a]	Seletividade (%) ET
1	H ₂ O	0,8	--	--
2	H ₂ O/EtOH	0,8	64	>99
3	THF	0,8	--	--
4	Isopropanol	0,8	--	--
5	EtOH	0,8	>99	>99
6	EtOH	0,5	>99	>99
7	EtOH	0,37	>99	>99
8	EtOH	0,28	--	--

Condições reacionais: 0,5 mmol de fenilacetileno, 1 mL de solvente, 4 bar de pressão de H₂, 60°C, tempo reacional de 12 horas. [a] Identificado e determinado por CG/MS.

Apesar da água ser um solvente altamente desejável no uso de reações químicas pelos princípios da química verde, a reação aqui conduzida em água não apresentou conversão ao produto, devido à baixa solubilidade dos compostos (ítem 1 da Tabela 5). Nesse sentido, foram estudados uma mistura de solvente água/etanol e também alguns solventes orgânicos, como THF, isopropanol e etanol (ítems 2, 3, 4, 5 da Tabela 5). Entre esses solventes, tão somente etanol e a mistura H₂O/EtOH levaram a formação de produto. Tendo em conta que o etanol puro apresentou uma maior conversão, simplificou o

processo reacional e também é um solvente verde, foi selecionado para os testes catalíticos subsequentes. É interessante observar que nas condições utilizadas a variação de solvente não afetou a seletividade da reação para o catalisador em estudo (Pd@R).

Os itens 5, 6, 7 e 8 da Tabela 5 apresentam a variação da concentração de catalisador. Como esperado, a diminuição de catalisador, ainda que implicasse no aumento do tempo reacional, não influenciou no rendimento ou seletividade da reação. No entanto, com concentrações inferiores a 0,37 mol%, a reação se tornou tão lenta que não foi possível seu monitoramento no tempo estipulado de 12 horas. Mesmo assim, a concentração de 0,37 mol% é uma quantidade reduzida, em se tratando de catalisadores heterogêneos publicados recentemente na literatura para essa reação.^{92,62}

A partir das condições otimizadas, todos os catalisadores sintetizados tiveram sua atividade catalítica avaliada primeiramente na reação de hidrogenação do FA. A eficiência de um catalisador está intimamente relacionada à atividade catalítica e à seletividade do mesmo. Para análise dessa eficiência foram extraídos dois parâmetros: o número de *turnover* (TON) (Equação 5), que representa o número de ciclos do catalisador em uma determinada reação, indica quantos mols de substrato podem ser convertidos por mol de catalisador. E o *turnover frequency* (TOF) (Equação 6), que relaciona o TON com o tempo, ou seja, representa o número de mols de produto formados por mol de catalisador em uma unidade de tempo.¹²⁸

Catalisadores homogêneos geralmente têm valores de TOF altos, e temperatura razoavelmente baixa, enquanto que os catalisadores heterogêneos geralmente têm TOF muito menores em relação à essa mesma temperatura. Sendo assim, alcançar um maior TOF e manter fácil a separação do catalisador é a base para a discussão da eficiência de um sistema catalítico de NPs suportadas.

Dos valores obtidos do monitoramento instantâneo do consumo de H₂, foi gerado o gráfico representado na Figura 43a. A partir desses dados, foi calculada a concentração de produto ao longo do tempo (Figura 43b), utilizando-se a Equação 7, na qual p_i é a pressão inicial, p_t é a pressão no tempo t em questão e $\Delta p = p_f - p_i$ representa a variação de pressão necessária para conversão final do substrato em produto (determinada por CG).

$$\text{TON} = \frac{[\text{Produto}]}{[\text{Catalisador}]} \quad (5)$$

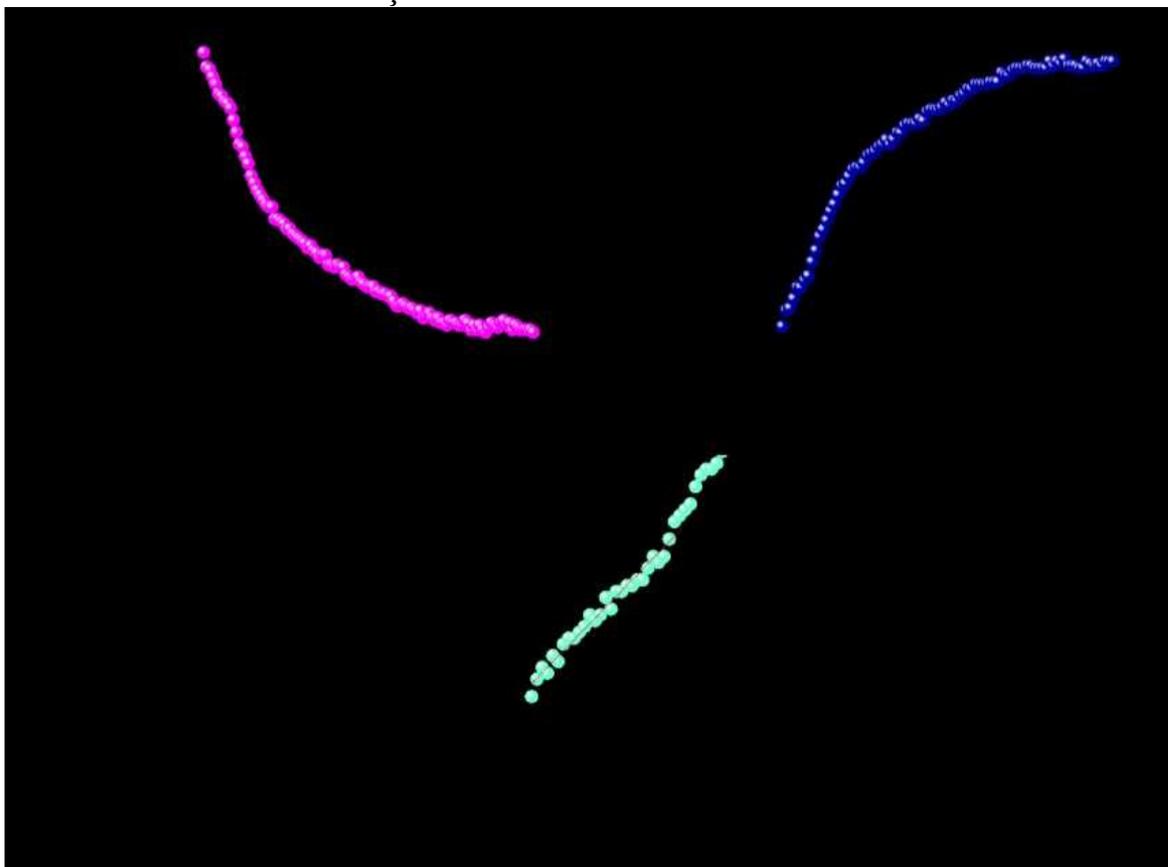
$$\text{TOF} = \frac{\text{TON}}{\text{tempo}} \quad (6)$$

$$[\text{Produto}] = \frac{p_i - p_t}{\Delta p} \cdot [\text{substrato}] \quad (7)$$

Por meio da divisão da concentração de produto formado pela concentração do catalisador, é possível determinar o TON em cada ponto (Figura 43c). Todavia, em se tratando de catalisadores heterogêneos, apenas uma fração dos átomos metálicos estão disponíveis para catálise, já que outra parte está bloqueada pela interação com o suporte. Logo, foi necessário fazer uma estimativa dos átomos metálicos na superfície, normalizando as concentrações por aquelas determinadas por XPS.

A obtenção de TOF pode ocorrer pela divisão do TON no tempo final da reação até a conversão máxima a produtos ou, como mais recomendado, pode ser calculado a partir da inclinação da reta de TON versus tempo, nos primeiros 10% de conversão, fornecendo o TOF inicial Figura 43c.¹²⁸ A seletividade ao estireno é definida como a razão entre o número de mols de estireno produzido e o de fenilacetileno consumido na reação.

Figura 43 (a) Gráfico de variação de pressão por tempo. (b) Variação de concentração de produto por tempo. (c) TON por tempo e o ajuste linear de TOF no início da reação.



A partir das condições otimizadas, todos os catalisadores sintetizados foram avaliados primeiramente na reação de hidrogenação do FA, os valores de conversão e os dados de seletividade são fornecidos na Tabela 6. Dos catalisadores monometálicos testados (itens 1 a 4), apenas o paládio apresentou atividade catalítica, com conversão rápida e completa do FA em etilbenzeno (EB). Entre os catalisadores bimetálicos, aqueles contendo prata (itens 5 e 6) reportaram baixa atividade. Ao que parece, a presença desse metal inibe completamente a atividade de paládio, se comparada ao catalisador monometálico de Pd.

Por outro lado, a presença de níquel e cobre levou a um alto grau de hidrogenação (itens 7 a 10 - Tabela 6). Ademais, os catalisadores contendo cobre foram capazes de converter seletivamente ao ES como produto majoritário. Essa seletividade melhorada pode ser atribuída a efeitos geométricos ao invés de eletrônicos, uma vez que as análises de XANES discutidas acima (sessão 5.1.3) demonstraram somente pequenos indícios de transferência de carga entre Cu e Pd. O efeito geométrico é originado da formação de liga Pd-Cu, como será discutido posteriormente.

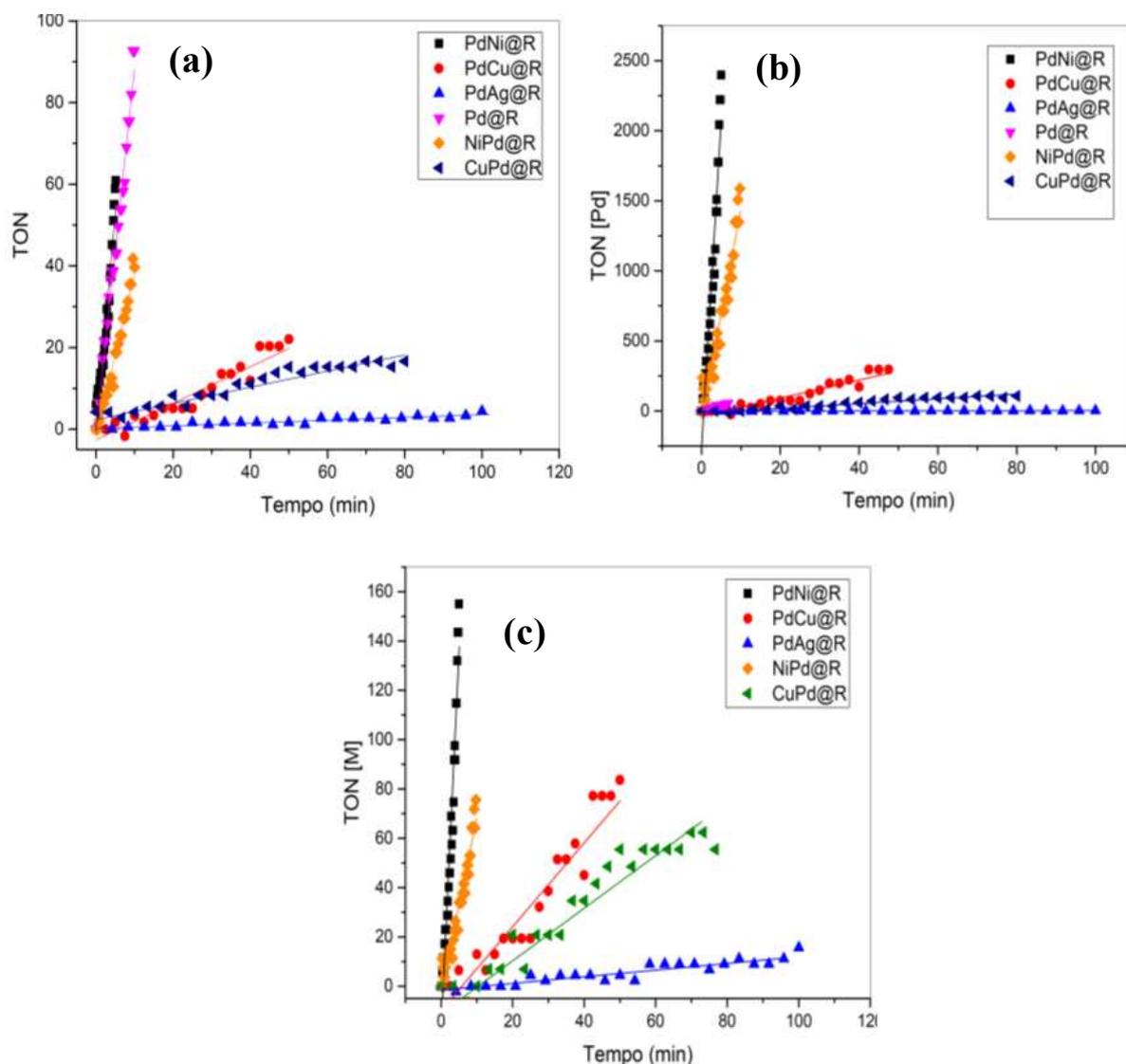
Tabela 6 Conversão de substrato e seletividade de produtos das nanopartículas suportadas em resina para a hidrogenação de fenilacetileno.^a

Item	Catalisador	Tempo (h)	Conv ^b	Sel ^b (ES)	Sel ^b (EB)
1	Pd@R	1,1	>99%	0%	>99%
2	Ag@R	--	0%	--	--
3	Ni@R	--	0%	--	--
4	Cu@R	--	0%	--	--
5	AgPd@R	--	0%	--	--
6	PdAg@R	20,0	12%	4%	96%
7	NiPd@R	1,9	>99%	7%	93%
8	PdNi@R	0,6	>99%	0%	>99%
9	CuPd@R	13,0	67%	91%	6%
10	PdCu@R	9,0	83%	93%	7%

^a Condições reacionais: 0,5 mmol de fenilacetileno, 0,37 mol% de carregamento metálico total, 1 mL de etanol, 4 bar de pressão de H₂, 60 °C. ^b Identificado e determinado por CG-MS no ponto de saturação observado no gráfico de conversão de produto *vs* tempo.

Referente a Tabela 7, essa mostra os valores de TOF obtidos da reação de hidrogenação do FA. Esses valores foram extraídos a partir da inclinação da reta de TON *versus* tempo em baixas conversões de substrato (até 10%), como mostrado na Figura 44. Esses valores foram considerados em relação à quantidade total de metais (TOF_{total}), apenas considerando as concentrações de Ag, Ni ou Cu (TOF_M) ou Pd (TOF_{Pd}), na superfície dos catalisadores, determinada por XPS.

Figura 44 TOF (min^{-1}) para os catalisadores suportados em resina na hidrogenação do fenilacetileno. Todos os valores estão relacionados com: (a) concentração total de metais, (b) concentração Pd e (c) concentração de $M = \text{Ag}, \text{Cu}$ ou Ni .



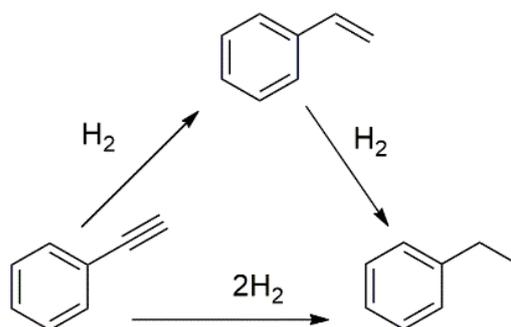
A partir dos dados da Tabela 7, pode-se ver que os catalisadores baseados em níquel foram os mais ativos (itens 7 e 8). Porém, possuem fraca seletividade à estireno, com distribuição de produtos convertidos a etilbenzeno. É digno de nota que, enquanto a presença de Ag inibiu quase que completamente a atividade de Pd, Ni ativou a superfície de Pd ($\text{TOF}_{\text{Pd}} > \text{TOF}_{\text{total}}$) e Cu melhorou a seletividade à ES, ao mesmo tempo Pd ativou a superfície de Ni e Cu ($\text{TOF}_{\text{M}} > \text{TOF}_{\text{total}}$). Assim, esses resultados ratificam aqueles obtidos para a reação de redução Nip, o aumento da velocidade observada poderia estar relacionado a um sinergismo resultante do efeito *ensemble*, disponibilizando mais sítios cataliticamente ativos.

Tabela 7 Atividade catalítica (TOF/min⁻¹) para as nanopartículas mono e bimetalicas suportadas em resina na hidrogenação do fenilacetileno.

Item	Catalisador	TOF _{total} ^{a*}	TOF _M ^{b*}	TOF _{Pd} ^{c*}
1	Pd@R	9,23	--	--
2	Ag@R	0	--	--
3	Ni@R	0	--	--
4	Cu@R	0	--	--
5	AgPd@R	0	--	--
6	PdAg@R	0,032	0,08	0,12
7	NiPd@R	4,55	5,57	8,18
8	PdNi@R	16,95	24,48	36,98
9	CuPd@R	0,14	0,58	0,59
10	PdCu@R	0,57	0,78	2,21

^aTOF_{total}, mols de produto convertido por mols de metal total e tempo. ^bTOF_M, mols de produto convertido por mols de Ag, Cu ou Ni. E tempo. ^cTOF_{Pd}, mols de produto convertido por mols de Pd e tempo.

A hidrogenação do FA a ES ou ET pode ocorrer por um mecanismo de duas vias, como ilustrado na Figura 45. A primeira via é baseada na hidrogenação direta de FA a ET, enquanto que o outro caminho é uma reação sucessiva de hidrogenação, passando pelo intermediário ES.¹²⁹ Por esse motivo, também investigamos a reação de hidrogenação do ES sob as mesmas condições reacionais da hidrogenação do FA.

Figura 45 Caminhos possíveis para a hidrogenação do fenilacetileno.

Com base na Tabela 8 a conversão completa de ES é alcançada para Pd@R (item 1) e os catalisadores contendo Ni (itens 7 e 8). Para todos os outros catalisadores, a conversão foi extremamente baixa ou não ocorreu.

Uma curiosidade é que, embora os catalisadores envolvendo Ag ainda apresentassem baixíssima conversão, existiu uma inversão de atividade em relação à hidrogenação dos diferentes compostos: enquanto PdAg@R mostrou atividade para o FA, AgPd@R mostrou atividade para o ES.

Tabela 8 Conversão de substrato das nanopartículas suportadas em resina para a hidrogenação do estireno.^a

Item	Catalisador	Tempo (h)	Conversão ^b (%)
1	Pd@R	8,8	>99
2	Ag@R	--	0
3	Ni@R	--	0
4	Cu@R	--	0
5	AgPd@R	15,6	5
6	PdAg@R	--	0
7	NiPd@R	13,2	>99
8	PdNi@R	17,3	>99
9	CuPd@R	12,1	2
10	PdCu@R	--	0

^a Condição reacional: 0.5 mmol de estireno, 0,37 mol% de carregamento metálico total, 1 mL de etanol, 4 bar de pressão de H₂, 60 °C. ^b Identificado e determinado por CG-MS no ponto de saturação observado no gráfico de conversão de produto à estireno vs tempo.

Todos os valores de TOF para hidrogenação do ES (Tabela 9), extraídos a partir da Figura 46, foram muito inferiores aos do FA (Tabela

7). Esses resultados estão de acordo com o mecanismo envolvendo a conversão direta de FA para EB, sem passar pelo intermediário ES, indicando que os catalisadores sintetizados são mais ativos para a ligação tripla.

Os átomos de Pd são menos seletivos na semi-hidrogenação de alcinos, devido à forte adsorção ao estireno. Todavia, a adição de Cu auxilia nessa limitação. O Cu é muito menos ativo à dissociação e quimissorção de H₂, mas é altamente seletivo. Dessa forma, os catalisadores PdCu@R e CuPd@R (itens 9 e 10 da Tabela 9) apresentaram menor número de sítios ativos para a hidrogenação. Além disso, a formação de liga traz o isolamento de átomos de Pd pelo Cu, resultando em diferentes padrões de adsorção em relação ao alceno, favorecendo a seletividade geral ao estireno.¹³⁰

No caso dos catalisadores contendo Ni, foi apresentado uma melhora na atividade de hidrogenação de ambas as reações se comparadas ao Pd puro. A combinação dos metais resultou em um efeito sinérgico, que como determinado pelas análises realizadas, não está relacionado com efeitos eletrônicos. Nesse caso, é provável que a presença de níquel aumenta a adsorção ao estireno e assim a disponibilidade de sítios catalíticos resultado do efeito *ensemble*.

Ainda é interessante destacar que o desempenho dos catalisadores bimetálicos NiPd@R, PdNi@R, CuPd@R e PdCu@R foram muitas vezes superiores, em relação à atividade, seletividade e/ou estabilidade, a catalisadores publicados recentemente na literatura (Tabela 10), incluindo o catalisador de heterogêneo Lindlar (Pd-Pb/CaCO₃), amplamente conhecido e utilizado para essa reação.

Tabela 9 Atividade do catalisador (TOF/min⁻¹) para as nanopartículas mono e bimetalicas suportadas em resina na hidrogenação do estireno, considerando a quantidade total de metal (Total), somente a quantidade de Ag, Cu e Ni (M) ou a quantidade de Pd.

Item	Catalisador	TOF _{total} ^a	TOF _M ^b	TOF _{Pd} ^c
1	Pd@R	0,55	--	--
2	Ag@R	0	--	--
3	Ni@R	0	--	--
4	Cu@R	0	--	--
5	AgPd@R	0,002	0,0047	0,0099
6	PdAg@R	0	--	--
7	NiPd@R	0,60	0,093	1,47
8	PdNi@R	0,3	0,67	1,84
9	CuPd@R	0,017	0,045	0,07
10	PdCu@R	0	0	0

^aTOF_{total}, mols de produto convertido por mols de metal total em relação ao tempo.

^bTOF_M, mols de produto convertidos por mols de Ag, Cu ou Ni em relação ao tempo.

^cTOF_{Pd}, mols de produto convertidos por mols de Pd em relação ao tempo.

Figura 46 TOF (min^{-1}) para os catalisadores suportados em resina na hidrogenação do estireno. Todos os valores estão relacionados com: (a) concentração total de metais, (b) concentração de $M = \text{Ag}, \text{Cu}$ ou Ni e (c) concentração de Pd.

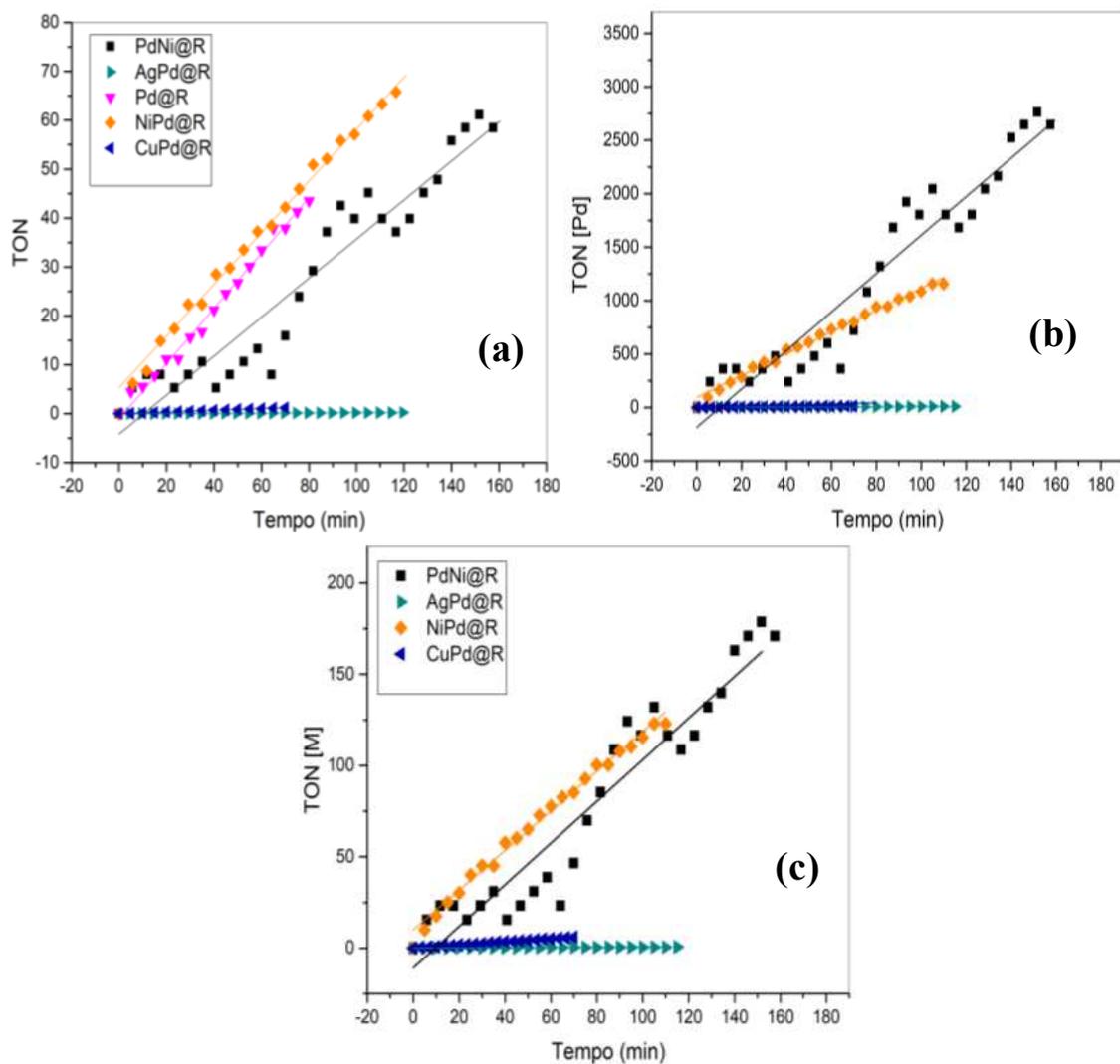


Tabela 10 Resumo de resultados reportados na literatura para semi-hidrogenação do fenilacetileno com catalisadores heterogêneos bimetálicos baseados em paládio.

Estrada	Catalisador	TOF ^a (min ⁻¹)	Sel. (ES) (%)	Referência
1	Pd@R	9,23	0	Este trabalho
2	NiPd@R	4,55	7	Este trabalho
3	PdNi@R	16,95	0	Este trabalho
4	CuPd@R	0,14	91	Este trabalho
5	PdCu@R	0,57	93	Este trabalho
6	Fe ₃ O ₄ @SiO _{2(c,80)} PdCu ₆	90	90	95
7	Fe ₃ O ₄ @SiO _{2(c,80)} PdCu _{0,6}	223,8	82	95
8	PdCu ₄ /SiO ₂	0,83	97	92
9	PdCu ₆ /Al ₂ O ₃	120	90	96
10	PdCu ₂ /Al ₂ O ₃	48	90	131
11	Cu-PdNPs@MCM-48	0,077	90	62
12	Cu-PdNPs@MagSilica	0,045	98	62
13	Pd _{2,7} Ni/N/C	1,1	87	⁶ ENREF_7
14	Catalisador Lindlar	12,7	56	7

^aQuantidade de metal baseado nos mols dos componentes metálicos envolvidos.

6 CONCLUSÃO

A metodologia utilizada nesse trabalho permitiu a obtenção de nanocatalisadores mono e bimetálicos, preparados por simples protocolo de troca iônica, seguido de redução com NaBH_4 . Todos os catalisadores foram caracterizados de maneira complementar pelas técnicas FAAS, TEM, SEM-EDS, SEM-FEG, XPS e XANES. A performance catalítica se deu pela redução de Nip e também pela hidrogenação do FA e ES.

Na reação de redução do Nip, os ajustes cinéticos para todos os compostos indicaram reação de pseudo-primeira ordem. O parâmetro k_1 foi determinado pela inclinação da reta de k_{app} em função da concentração de metal. Assim, foi possível fazer uma correlação entre a atividade total e de cada metal nas amostras bimetálicas. Determinamos que, com exceção de Cu@R , todos os catalisadores bimetálicos apresentaram atividade catalítica mais alta que seus respectivos monometálicos. Essa melhora na atividade foi atribuída ao fluxo eletrônico entre os átomos constituintes, em virtude das diferenças de eletronegatividade.

Nessa mesma reação, ainda foi avaliada a capacidade de reutilização do catalisador. Mesmo que tenha existido perda significativa de atividade, o catalisador pôde ser reutilizado por 8 vezes, sem que apresentasse desativação ou queda de conversão.

No estudo cinético envolvendo a hidrogenação de FA e ES, determinou-se a influência do metal hospedeiro não só quanto à atividade, como também em relação à seletividade da reação. Os compósitos bimetálicos contendo níquel demonstraram atividade catalítica mais elevada, enquanto que os contendo cobre apresentaram maior seletividade. O desempenho dos catalisadores bimetálicos NiPd@R , PdNi@R , CuPd@R e PdCu@R nessa reação é superior a muitos relatados na literatura, incluindo o catalisador de Pd Lindlar. Além disso, destacamos a alta seletividade na formação de ST como o principal produto de reação, quando se empregam os catalisadores contendo Cu. Esses resultados indicam o aumento da quantidade de sítios ativos disponíveis no catalisador, resultado do efeito geométrico, conforme observado pela análise de XPS e XANES.

Esses resultados demonstram a viabilidade do uso de resinas de troca iônica como suporte de catalisadores bimetálicos, abrindo novas possibilidades no que tange ao desenvolvimento de catalisadores mais baratos e seletivos, para essas importantes reações industriais.

7 REFERÊNCIAS

- (1) NOWICKA, E. e SANKAR, M. Designing Pd-based supported bimetallic catalysts for environmental applications. **Journal of Zhejiang University-SCIENCE A**, v. 19, n. 1, p. 5-20, 2018.
- (2) LIGUORI, F.; MORENO-MARRODAN, C. e BARBARO, P. Metal nanoparticles immobilized on ion-exchange resins: A versatile and effective catalyst platform for sustainable chemistry. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 36, n. 8, p. 1157-1169, 2015.
- (3) SENGUPTA, D. et al. Pd/Cu bimetallic nanoparticles embedded in macroporous ion-exchange resins: an excellent heterogeneous catalyst for the Sonogashira reaction. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, n. 11, p. 3986, 2014.
- (4) BALANTA, A.; GODARD, C. e CLAVER, C. Pd nanoparticles for C–C coupling reactions. **Chemical Society Reviews**, v. 40, n. 10, p. 4973, 2011.
- (5) RAI, R. K. et al. Access to highly active Ni–Pd bimetallic nanoparticle catalysts for C–C coupling reactions. **Catal. Sci. Technol.**, v. 6, n. 14, p. 5567-5579, 2016.
- (6) ADITYA, T.; PAL, A. e PAL, T. Nitroarene reduction: a trusted model reaction to test nanoparticle catalysts. **Chemical Communications**, v. 51, n. 46, p. 9410-9431, 2015.
- (7) PRADHAN, N.; PAL, A. e PAL, T. Catalytic Reduction of Aromatic Nitro Compounds by Coinage Metal Nanoparticles. **Langmuir**, v. 17, n. 5, p. 1800-1802, 2001.
- (8) NATH, D. e BANERJEE, P. Green nanotechnology - A new hope for medical biology. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, v. 36, n. 3, p. 997-1014, 2013.
- (9) TAN, L. et al. Confining alloy or core–shell Au–Pd bimetallic nanocrystals in silica nanorattles for enhanced catalytic performance. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, n. 35, p. 10382, 2013.
- (10) TAO, Y. et al. Metal nanoclusters: novel probes for diagnostic and therapeutic applications. **Chem. Soc. Rev.**, v. 44, n. 23, p. 8636-8663, 2015.

- (11) RAI, R. K. et al. Activated nanostructured bimetallic catalysts for C–C coupling reactions: recent progress. **Catal. Sci. Technol.**, v. 6, n. 10, p. 3341-3361, 2016.
- (12) JENA, P. e SUN, Q. Super Atomic Clusters: Design Rules and Potential for Building Blocks of Materials. **Chemical Reviews**, v. 118, n. 11, p. 5755-5870, 2018.
- (13) UN ENVIROMENT FRONTIERS 2017 REPORT. Nanomaterials: Applying the Precautionary Principle. p. 24-35. Disponível em: <http://wedocs.unep.org/bitstream/handle/20.500.11822/22264/Frontiers_2017_CH2_EN.pdf?sequence=1> Acesso em: 07/06/2019.
- (14) AIKEN, J. D. e FINKE, R. G. A review of modern transition-metal nanoclusters: their synthesis, characterization, and applications in catalysis. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 145, n. 1-2, p. 1-44, 1999.
- (15) AMIENS, C.; CIUCULESCU-PRADINES, D. e PHILIPPOT, K. Controlled metal nanostructures: Fertile ground for coordination chemists. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 308, n., p. 409-432, 2016.
- (16) COLLINS, G. e HOLMES, J. D. Engineering Metallic Nanoparticles for Enhancing and Probing Catalytic Reactions. **Advanced Materials**, v. 28, n. 27, p. 5689-5695, 2016.
- (17) CUSHING, B. L.; KOLESNICHENKO, V. L. e O'CONNOR, C. J. Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles. **Chemical Reviews**, v. 104, n. 9, p. 3893-3946, 2004.
- (18) ZALESKA-MEDYNSKA, A. et al. Noble metal-based bimetallic nanoparticles: the effect of the structure on the optical, catalytic and photocatalytic properties. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 229, n., p. 80-107, 2016.
- (19) NOTAR FRANCESCO, I.; FONTAINE-VIVE, F. e ANTONIOTTI, S. Synergy in the Catalytic Activity of Bimetallic Nanoparticles and New Synthetic Methods for the Preparation of Fine Chemicals. **ChemCatChem**, v. 6, n. 10, p. 2784-2791, 2014.
- (20) HANSGEN, D. A.; VLACHOS, D. G. e CHEN, J. G. Using first principles to predict bimetallic catalysts for the ammonia decomposition reaction. **Nature Chemistry**, v. 2, n. 6, p. 484-489, 2010.

- (21) SOMORJAI, G. A. e LI, Y. **Introduction to Surface Chemistry and Catalysis, Second Edition**. John Wiley & Sons, 2010. Vol. p.
- (22) SINGH, A. K. e XU, Q. Synergistic Catalysis over Bimetallic Alloy Nanoparticles. **ChemCatChem**, v. 5, n. 3, p. 652-676, 2013.
- (23) SHARMA, G. et al. Novel development of nanoparticles to bimetallic nanoparticles and their composites: A review. **Journal of King Saud University - Science**, v. 31, n. 2, p. 257-269, 2019.
- (24) ALSHAMMARI, A.; KALEVARU, V. N. e MARTIN, A. Bimetallic Catalysts Containing Gold and Palladium for Environmentally Important Reactions. **Catalysts**, v. 6, n. 7, p. 97, 2016.
- (25) PARK, S.; VOSGUERICHIAN, M. e BAO, Z. A. A review of fabrication and applications of carbon nanotube film-based flexible electronics. **Nanoscale**, v. 5, n. 5, p. 1727-1752, 2013.
- (26) TAO, F. Synthesis, catalysis, surface chemistry and structure of bimetallic nanocatalysts. **Chemical Society Reviews**, v. 41, n. 24, p. 7977, 2012.
- (27) ZHANG, J. Z. e NOGUEZ, C. Plasmonic Optical Properties and Applications of Metal Nanostructures. **Plasmonics**, v. 3, n. 4, p. 127-150, 2008.
- (28) GOIA, D. V. e MATIJEVIC, E. Preparation of monodispersed metal particles. **New Journal of Chemistry**, v. 22, n. 11, p. 1203-1215, 1998.
- (29) AIKEN, J. D. e FINKE, R. G. A review of modern transition-metal nanoclusters: their synthesis, characterization, and applications in catalysis. **Journal of Molecular Catalysis a-Chemical**, v. 145, n. 1-2, p. 1-44, 1999.
- (30) TOSHIMA, N. e YONEZAWA, T. Bimetallic nanoparticles—novel materials for chemical and physical applications. **New Journal of Chemistry**, v. 22, n. 11, p. 1179-1201, 1998.
- (31) TURKEVICH, J.; STEVENSON, P. C. e HILLIER, J. A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold. **Discussions of the Faraday Society**, v. 11, n., p. 55, 1951.

- (32) AN, K. e SOMORJAI, G. A. Size and Shape Control of Metal Nanoparticles for Reaction Selectivity in Catalysis. **ChemCatChem**, v. 4, n. 10, p. 1512-1524, 2012.]
- (33) SU, D. S.; ZHANG, B. e SCHLÖGL, R. Electron Microscopy of Solid Catalysts—Transforming from a Challenge to a Toolbox. **Chemical Reviews**, v. 115, n. 8, p. 2818-2882, 2015.
- (34) VARMA, R. S. Editorial overview: Sustainability via nanocatalysis. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, v. 15, n., p. A1-A3, 2019.
- (35) WHITE, R. J. et al. Supported metal nanoparticles on porous materials. Methods and applications. **Chemical Society Reviews**, v. 38, n. 2, p. 481-494, 2009.
- (36) ROSSI, L. M. et al. The role and fate of capping ligands in colloiddally prepared metal nanoparticle catalysts. **Dalton Transactions**, v. 47, n. 17, p. 5889-5915, 2018.
- (37) BASTOS-ARRIETA, J. et al. Donnan exclusion driven intermatrix synthesis of reusable polymer stabilized palladium nanocatalysts. **Catalysis Today**, v. 193, n. 1, p. 207-212, 2012.
- (38) MUNNIK, P.; DE JONGH, P. E. e DE JONG, K. P. Recent Developments in the Synthesis of Supported Catalysts. **Chemical Reviews**, v. 115, n. 14, p. 6687-6718, 2015.
- (39) COSTA, N. J. S. e ROSSI, L. M. Synthesis of supported metal nanoparticle catalysts using ligand assisted methods. **Nanoscale**, v. 4, n. 19, p. 5826-5834, 2012.
- (40) NATH, D. e BANERJEE, P. Green nanotechnology – A new hope for medical biology. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, v. 36, n. 3, p. 997-1014, 2013.
- (41) 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 Advances**, v. 5, n. 11, p. 8289-8296, 2015.
- (42) SONG, J. et al. Review on selective hydrogenation of nitroarene by catalytic, photocatalytic and electrocatalytic reactions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 227, n., p. 386-408, 2018.

- (43) POLSHETTIWAR, V. et al. Magnetically Recoverable Nanocatalysts. **Chemical Reviews**, v. 111, n. 5, p. 3036-3075, 2011.
- (44) HSIN, Y. L.; HWANG, K. C. e YEH, C. T. Poly(vinylpyrrolidone)-modified graphite carbon nanofibers as promising supports for PtRu catalysts in direct methanol fuel cells. **Journal of the American Chemical Society**, v. 129, n. 32, p. 9999-10010, 2007.
- (45) BARBARO, P. e LIGUORI, F. Ion Exchange Resins: Catalyst Recovery and Recycle. **Chemical Reviews**, v. 109, n. 2, p. 515-529, 2009.
- (46) SHARMA, A. S.; KAUR, H. e SHAH, D. Selective oxidation of alcohols by supported gold nanoparticles: recent advances. **RSC Adv.**, v. 6, n. 34, p. 28688-28727, 2016.
- (47) COSTA, N. J. S. et al. Organometallic Preparation of Ni, Pd, and NiPd Nanoparticles for the Design of Supported Nanocatalysts. **ACS Catalysis**, v. 4, n. 6, p. 1735-1742, 2014.
- (48) CORAIN, B. e KRÁLIK, M. Generating palladium nanoclusters inside functional cross-linked polymer frameworks. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 173, n. 1-2, p. 99-115, 2001.
- (49) YU, L. et al. Preparation, Characterization, and Synthetic Uses of Lanthanide(III) Catalysts Supported on Ion Exchange Resins. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 62, n. 11, p. 3575-3581, 1997.
- (50) GAŠPAROVIČOVÁ, D. et al. Supported Pd–Cu catalysts in the water phase reduction of nitrates: Functional resin versus alumina. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 264, n. 1, p. 93-102, 2007.
- (51) KRÁLIK, M. e BIFFIS, A. Catalysis by metal nanoparticles supported on functional organic polymers. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 177, n. 1, p. 113-138, 2001.
- (52) TSUJI, J. **Palladium Reagents and Catalysts: New Perspectives for the 21st Century**. Wiley, 2004. Vol. p.
- (53) DE CASTRO, K. A. e RHEE, H. Resin-immobilized palladium nanoparticle catalysts for Suzuki–Miyaura cross-coupling reaction in aqueous media. **Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry**, v. 82, n. 1, p. 13-24, 2015.

(54) ZHANG, M.; JIANG, M. e LIANG, C. Palladium supported on an ion exchange resin for the Suzuki-Miyaura reaction. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 34, n. 12, p. 2161-2166, 2013.

(55) SHARMA, A. S. e KAUR, H. Microwave assisted hydrogenation of olefins by Pd NPs@polystyrene resin using a gas addition kit: a robust and sustainable protocol. **New Journal of Chemistry**, v. 42, n. 23, p. 18935-18941, 2018.

(56) LIGUORI, F. e BARBARO, P. Continuous flow synthesis of Rh and Pd nanoparticles onto ion-exchange borate monoliths: application to selective catalytic hydrogenation of unsaturated carbonyl compounds under flow conditions. **Catalysis Science & Technology**, v. 4, n. 11, p. 3835-3839, 2014.

(57) NEYERTZ, C. et al. Catalytic reduction of nitrate in water: Promoted palladium catalysts supported in resin. **Applied Catalysis A: General**, v. 372, n. 1, p. 40-47, 2010.

(58) KAUR, H. Chapter 4 - Polymer Resins as Nanoreactors for the Synthesis of Nanoparticles and Their Catalytic Application in C-C Coupling. In: **Encapsulated Catalysts**. Academic Press, 2017. Vol., p. 123-151.

(59) VAN VAERENBERGH, B. et al. Effect of Ion Exchange Resin Functionality on Catalytic Activity and Leaching of Palladium Nanoparticles in Suzuki Cross-Coupling Reactions. **ChemCatChem**, v. 9, n. 3, p. 451-457, 2017.

(60) SEKI, T. et al. Palladium Supported on an Acidic Resin: A Unique Bifunctional Catalyst for the Continuous Catalytic Hydrogenation of Organic Compounds in Supercritical Carbon Dioxide. **Advanced Synthesis & Catalysis**, v. 350, n. 5, p. 691-705, 2008.

(61) SHARMA, A. S. e KAUR, H. Microwave assisted hydrogenation of olefins by Pd NPs@polystyrene resin using a gas addition kit: a robust and sustainable protocol. **New Journal of Chemistry**, v., n., p., 2018.

(62) BUXADERAS, E.; VOLPE, M. A. e RADIVOY, G. Selective Semi-Hydrogenation of Terminal Alkynes Promoted by Bimetallic Cu-Pd Nanoparticles. **Synthesis**, v. 51, n. 06, p. 1466-1472, 2019.

- (63) MARRODAN, C. M. et al. In situ generation of resin-supported Pd nanoparticles under mild catalytic conditions: a green route to highly efficient, reusable hydrogenation catalysts. **Catalysis Science & Technology**, v. 2, n. 11, p. 2279-2290, 2012.
- (64) LIGUORI, F. e BARBARO, P. Green semi-hydrogenation of alkynes by Pd@borate monolith catalysts under continuous flow. **Journal of Catalysis**, v. 311, n., p. 212-220, 2014.
- (65) MONGUCHI, Y. et al. Amphipathic monolith-supported palladium catalysts for chemoselective hydrogenation and cross-coupling reactions. **RSC Advances**, v. 7, n. 4, p. 1833-1840, 2017.
- (66) ROVEDA, A. et al. Palladium–tin catalysts on acrylic resins for the selective hydrogenation of nitrate. **Inorganica Chimica Acta**, v. 349, n., p. 203-208, 2003.
- (67) JADBABAEI, N. et al. Catalytic reduction of 4-nitrophenol by palladium-resin composites. **Applied Catalysis A: General**, v. 543, n., p. 209-217, 2017.
- (68) DONG, T. et al. Stabilization of Fe–Pd bimetallic nanoparticles with sodium carboxymethyl cellulose for catalytic reduction of para-nitrochlorobenzene in water. **Desalination**, v. 271, n. 1, p. 11-19, 2011.
- (69) WESTERHAUS, F. A. et al. Heterogenized cobalt oxide catalysts for nitroarene reduction by pyrolysis of molecularly defined complexes. **Nature Chemistry**, v. 5, n., p. 537, 2013.
- (70) YU, H. et al. Enhanced Catalytic Performance for Hydrogenation of Substituted Nitroaromatics over Ir-Based Bimetallic Nanocatalysts. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 11, n. 7, p. 6958-6969, 2019.
- (71) MORALES, M. V. et al. Development of highly efficient Cu versus Pd catalysts supported on graphitic carbon materials for the reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol at room temperature. **Carbon**, v. 111, n., p. 150-161, 2017.
- (72) ZHANG, K. et al. Recent Advances in the Nanocatalyst-Assisted NaBH₄ Reduction of Nitroaromatics in Water. **ACS Omega**, v. 4, n. 1, p. 483-495, 2019.

(73) MALLIKARJUNA, K. e KIM, H. Synthesis of shape and size-dependent CuAg bimetallic dumbbell structures for organic pollutant hydrogenation. **Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures**, v. 102, n., p. 44-49, 2018.

(74) ZHAO, P. et al. Basic concepts and recent advances in nitrophenol reduction by gold- and other transition metal nanoparticles. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 287, n., p. 114-136, 2015.

(75) MALLIKARJUNA, K. e KIM, H. Synthesis and characterization of highly active Cu/Pd bimetallic nanostructures. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 535, n., p. 194-200, 2017.

(76) FAGERIA, P. et al. Synthesis of Monometallic (Au and Pd) and Bimetallic (AuPd) Nanoparticles Using Carbon Nitride (C₃N₄) Quantum Dots via the Photochemical Route for Nitrophenol Reduction. **Langmuir**, v. 32, n. 39, p. 10054-10064, 2016.

(77) CHU, C. e SU, Z. Facile Synthesis of AuPt Alloy Nanoparticles in Polyelectrolyte Multilayers with Enhanced Catalytic Activity for Reduction of 4-Nitrophenol. **Langmuir**, v. 30, n. 50, p. 15345-15350, 2014.

(78) GÖKSU, H. et al. Tandem Dehydrogenation of Ammonia Borane and Hydrogenation of Nitro/Nitrile Compounds Catalyzed by Graphene-Supported NiPd Alloy Nanoparticles. **ACS Catalysis**, v. 4, n. 6, p. 1777-1782, 2014.

(79) PETKAR, D. R.; KADU, B. S. e CHIKATE, R. C. Highly efficient and chemoselective transfer hydrogenation of nitroarenes at room temperature over magnetically separable Fe–Ni bimetallic nanoparticles. **RSC Advances**, v. 4, n. 16, p. 8004-8010, 2014.

(80) RANA, S. e JONNALAGADDA, S. B. A facile synthesis of Cu–Ni bimetallic nanoparticle supported organo functionalized graphene oxide as a catalyst for selective hydrogenation of p-nitrophenol and cinnamaldehyde. **RSC Advances**, v. 7, n. 5, p. 2869-2879, 2017.

(81) LIU, L. et al. A new strategy to transform mono and bimetallic non-noble metal nanoparticles into highly active and chemoselective hydrogenation catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 350, n., p. 218-225, 2017.

- (82) JIANG, L. e ZHANG, Z. Efficient transfer hydrogenation of nitro compounds over a magnetic palladium catalyst. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 48, p. 22983-22990, 2016.
- (83) KADAM, H. K. e TILVE, S. G. Advancement in methodologies for reduction of nitroarenes. **RSC Advances**, v. 5, n. 101, p. 83391-83407, 2015.
- (84) HAREESH, H. N. et al. Environmentally benign selective hydrogenation of α,β -unsaturated aldehydes and reduction of aromatic nitro compounds using Cu based bimetallic nanoparticles supported on multiwalled carbon nanotubes and mesoporous carbon. **RSC Advances**, v. 6, n. 85, p. 82359-82369, 2016.
- (85) LAKSHMINARAYANA, B.; SATYANARAYANA, G. e SUBRAHMANYAM, C. Bimetallic Pd–Au/TiO₂ Nanoparticles: An Efficient and Sustainable Heterogeneous Catalyst for Rapid Catalytic Hydrogen Transfer Reduction of Nitroarenes. **ACS Omega**, v. 3, n. 10, p. 13065-13072, 2018.
- (86) HAYDAR, G. et al. Recent Advances in the Reduction of Nitro Compounds by Heterogeneous Catalysts. **Current Organic Chemistry**, v. 21, n. 9, p. 794-820, 2017.
- (87) GUPTA, V. K. et al. A novel magnetic Fe@Au core–shell nanoparticles anchored graphene oxide recyclable nanocatalyst for the reduction of nitrophenol compounds. **Water Research**, v. 48, n., p. 210-217, 2014.
- (88) AN, Q. et al. Fe₃O₄@Carbon Microsphere Supported Ag–Au Bimetallic Nanocrystals with the Enhanced Catalytic Activity and Selectivity for the Reduction of Nitroaromatic Compounds. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 42, p. 22432-22440, 2012.
- (89) JIAN, S. e LI, Y. Ni@Pd core-shell nanoparticles supported on a metal-organic framework as highly efficient catalysts for nitroarenes reduction. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 37, n. 1, p. 91-97, 2016.
- (90) ELLERT, O. G. et al. Bimetallic nanoalloys in heterogeneous catalysis of industrially important reactions: synergistic effects and structural organization of active components. **Russian Chemical Reviews**, v. 83, n. 8, p. 718-732, 2014.
- (91) HAGEN, J. **Industrial Catalysis, a practical approach**. Third Edition ed., 2016. Vol. p.

(92) DA SILVA, F. P. et al. Synergic Effect of Copper and Palladium for Selective Hydrogenation of Alkynes. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 57, n. 48, p. 16209-16216, 2018.

(93) HU, J. et al. Selective hydrogenation of phenylacetylene over a nano-Pd/ α -Al₂O₃ catalyst. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 381, n., p. 61-69, 2014.

(94) ZHANG, W. et al. Fabrication of hollow carbon nanospheres introduced with Fe and N species immobilized palladium nanoparticles as catalysts for the semihydrogenation of phenylacetylene under mild reaction conditions. **Applied Surface Science**, v. 404, n., p. 398-408, 2017.

(95) YANG, L. et al. Magnetic Fe₃O₄@SiO₂/Pd and Fe₃O₄@SiO₂/Pd-M (M=Ag, Cu and Zn) Catalysts for Selective Hydrogenation of Phenylacetylene. **ChemistrySelect**, v. 1, n. 18, p. 5599-5606, 2016.

(96) WANG, Z. et al. Selective hydrogenation of phenylacetylene over bimetallic Pd–Cu/Al₂O₃ and Pd–Zn/Al₂O₃ catalysts. **Catalysis Today**, v. 264, n., p. 37-43, 2016.

(97) WANG, S. et al. Nanosized Pd–Au bimetallic phases on carbon nanotubes for selective phenylacetylene hydrogenation. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 19, n. 8, p. 6164-6168, 2017.

(98) WU, W. et al. Ni modified Pd nanoparticles immobilized on hollow nitrogen doped carbon spheres for the semihydrogenation of phenylacetylene. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 531, n., p. 642-653, 2018.

(99) LÓPEZ, N. e VARGAS-FUENTES, C. Promoters in the hydrogenation of alkynes in mixtures: insights from density functional theory. **Chemical Communications**, v. 48, n. 10, p. 1379-1391, 2012.

(100) MCCUE, A. J. e ANDERSON, J. A. Recent advances in selective acetylene hydrogenation using palladium containing catalysts. **Frontiers of Chemical Science and Engineering**, v. 9, n. 2, p. 142-153, 2015.

(101) GUCZI, L. et al. Pumice-Supported Cu–Pd Catalysts: Influence of Copper on the Activity and Selectivity of Palladium in the Hydrogenation of Phenylacetylene and But-1-ene. **Journal of Catalysis**, v. 182, n. 2, p. 456-462, 1999.

- (102) WEN, C.; YIN, A. e DAI, W.-L. Recent advances in silver-based heterogeneous catalysts for green chemistry processes. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 160-161, n., p. 730-741, 2014.
- (103) CHEN, L. et al. Seed-mediated growth of MOF-encapsulated Pd@Ag core-shell nanoparticles: toward advanced room temperature nanocatalysts. **Chemical Science**, v. 7, n. 1, p. 228-233, 2016.
- (104) ZHANG, Y. et al. Selective hydrogenation of acetylene in excess ethylene using Ag- and Au-Pd/SiO₂ bimetallic catalysts prepared by electroless deposition. **Applied Catalysis A: General**, v. 469, n., p. 419-426, 2014.
- (105) WANG, A. et al. Understanding the synergistic effects of gold bimetallic catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 308, n., p. 258-271, 2013.
- (106) ÇETINKAYA, Y.; METIN, Ö. e BALCI, M. Reduced graphene oxide supported nickel-palladium alloy nanoparticles as a superior catalyst for the hydrogenation of alkenes and alkynes under ambient conditions. **RSC Advances**, v. 6, n. 34, p. 28538-28542, 2016.
- (107) JOYNER, R. Applications of X-ray Absorption Spectroscopy in Catalysis. In., 1991. Vol., p. 191-214.
- (108) SCHWINGEL RIBEIRO, E. et al. **Princípios básicos de XAS e XPS**. 2018. Vol. 1-23 p.
- (109) PETIT, P. et al. **Determination of the iron oxidation state in Earth materials using XANES pre-edge information**. 2001. Vol. 8. 952-954 p.
- (110) REHR, J. J. e ALBERS, R. C. Theoretical approaches to x-ray absorption fine structure. **Reviews of Modern Physics**, v. 72, n. 3, p. 621-654, 2000.
- (111) RAVEL, B. e NEWVILLE, M. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. **Journal of Synchrotron Radiation**, v. 12, n. 4, p. 537-541, 2005.
- (112) PAL, J. e PAL, T. Enzyme mimicking inorganic hybrid Ni@MnO₂ for colorimetric detection of uric acid in serum samples. **RSC Advances**, v. 6, n. 87, p. 83738-83747, 2016.

- (113) BAI, S. et al. Highly Active and Selective Hydrogenation of CO₂ to Ethanol by Ordered Pd–Cu Nanoparticles. **Journal of the American Chemical Society**, v. 139, n. 20, p. 6827-6830, 2017.
- (114) PANG, S. H. et al. Directing reaction pathways by catalyst active-site selection using self-assembled monolayers. **Nature Communications**, v. 4, n., p. 2448, 2013.
- (115) GAO, X. et al. Facile synthesis of PdNiP/Reduced graphene oxide nanocomposites for catalytic reduction of 4-nitrophenol. **Materials Chemistry and Physics**, v. 222, n., p. 391-397, 2019.
- (116) BOUCHER, M. B. et al. Single atom alloy surface analogs in Pd_{0.18}Cu₁₅ nanoparticles for selective hydrogenation reactions. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 15, n. 29, p. 12187-12196, 2013.
- (117) RAO, R. G. et al. Interfacial charge distributions in carbon-supported palladium catalysts. **Nature Communications**, v. 8, n. 1, p. 340, 2017.
- (118) ZAERA, F. Surface Science Studies of Catalysis: Classification of Reactions. **Acc. Chem. Res**, v. 19, n., p., 1986
- (119) GAO, F. e GOODMAN, D. W. Pd–Au bimetallic catalysts: understanding alloy effects from planar models and (supported) nanoparticles. **Chemical Society Reviews**, v. 41, n. 24, p. 8009-8020, 2012.
- (120) PAREDIS, K. et al. Structure, Chemical Composition, And Reactivity Correlations during the In Situ Oxidation of 2-Propanol. **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, n. 17, p. 6728-6735, 2011.
- (121) BAUER, M. et al. Structure–Activity Studies on Highly Active Palladium Hydrogenation Catalysts by X-ray Absorption Spectroscopy. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 42, p. 22375-22385, 2012.
- (122) LIN, C.-M. et al. Size-dependent lattice structure of palladium studied by x-ray absorption spectroscopy. **Physical Review B**, v. 75, n. 12, p. 125426, 2007.
- (123) MOSTAFA, S. et al. Shape-Dependent Catalytic Properties of Pt Nanoparticles. **Journal of the American Chemical Society**, v. 132, n. 44, p. 15714-15719, 2010.

- (124) TIAN, Y. et al. Speciation of nickel (II) chloride complexes in hydrothermal fluids: In situ XAS study. **Chemical Geology**, v. 334, n., p. 345-363, 2012.
- (125) PRADHAN, N.; PAL, A. e PAL, T. Silver nanoparticle catalyzed reduction of aromatic nitro compounds. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 196, n. 2, p. 247-257, 2002.
- (126) KONG, X. et al. Insights into the reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol on catalysts. **Chemical Physics Letters**, v. 684, n., p. 148-152, 2017.
- (127) MASATAKE, H. et al. Novel Gold Catalysts for the Oxidation of Carbon Monoxide at a Temperature far Below 0 °C. **Chemistry Letters**, v. 16, n. 2, p. 405-408, 1987.
- (128) UMPIERRE, A. P.; DE JESÚS, E. e DUPONT, J. Turnover Numbers and Soluble Metal Nanoparticles. **ChemCatChem**, v. 3, n. 9, p. 1413-1418, 2011.
- (129) DENG, D. et al. Palladium nanoparticles supported on mpg-C₃N₄ as active catalyst for semihydrogenation of phenylacetylene under mild conditions. **Green Chemistry**, v. 15, n. 9, p. 2525-2531, 2013.
- (130) KYRIAKOU, G. et al. Isolated Metal Atom Geometries as a Strategy for Selective Heterogeneous Hydrogenations. **Science**, v. 335, n. 6073, p. 1209-1212, 2012.
- (131) MARKOV, P. V. et al. Pd–Cu catalyst prepared from heterobimetallic PdCu₂(OAc)₆: an XRD-EXAFS study and activity/selectivity in the liquid-phase hydrogenation of a C≡C bond. **Mendeleev Communications**, v. 26, n. 6, p. 502-504, 2016.