



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

Suelen Cristina Buratto

**INFLUÊNCIA DO AGENTE ESTABILIZANTE PVP NA  
CAMADA EXTERNA DE NANOCUBOS DE PALÁDIO NA  
HIDROGENAÇÃO CATALÍTICA DE LIGAÇÕES C-C  
INSATURADAS**

Florianópolis  
2020

Suelen Cristina Buratto

**INFLUÊNCIA DO AGENTE ESTABILIZANTE PVP NA  
CAMADA EXTERNA DE NANOCUBOS DE PALÁDIO NA  
HIDROGENAÇÃO CATALÍTICA DE LIGAÇÕES C-C  
INSATURADAS**

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

Orientador: Prof. Dr. Josiel Barbosa  
Domingos

Florianópolis  
2020

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

Buratto, Suelen Cristina  
INFLUÊNCIA DO AGENTE ESTABILIZANTE PVP NA CAMADA  
EXTERNA DE NANOCUBOS DE PALÁDIO NA HIDROGENAÇÃO  
CATALÍTICA DE LIGAÇÕES C-C INSATURADAS / Suelen  
Cristina Buratto ; orientador, Josiel Barbosa  
Domingos, 2019.  
102 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. Nanocubos de paládio. 3. Efeito do  
agente protetor. 4. Catálise. 5. Hidrogenação . I.  
Barbosa Domingos, Josiel. II. Universidade Federal  
de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em  
Química. III. Título.



Suelen Cristina Buratto

**INFLUÊNCIA DO AGENTE ESTABILIZANTE PVP NA  
CAMADA EXTERNA DE NANOCUBOS DE PALÁDIO NA  
HIDROGENAÇÃO CATALÍTICA DE LIGAÇÕES C-C  
INSATURADAS**

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

Prof.<sup>a</sup> Gizelle Inácio Almerindo, Dra.  
Relatora  
Universidade do Vale do Itajaí

Prof.<sup>a</sup> Adriana Passarella Gerola, Dra.  
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof.<sup>a</sup> Vera Lucia Azzolin Frescura Bascunan, Dra.  
Universidade Federal de Santa Catarina

Laize Zaramello, Dra.  
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. Marcus Cesar Mandolesi Sá, Dr.  
Coordenador do Curso

---

Prof. Josiel Barbosa Domingos, Dr.  
Orientador  
UFSC

Florianópolis, 09 de Dezembro de 2019.



Este trabalho é dedicado à minha  
família e ao meu marido.





## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por ter me dado forças nos momentos em que a vontade de desistir era grande.

A minha família principalmente aos meus pais, pela educação que recebi, pelo amor incondicional e por todo apoio que sempre me oferecem.

Agradeço ao meu marido Joel, que está sempre ao meu lado me apoiando, incentivando e cuidando de mim, principalmente pela compreensão e paciência.

Ao professor Josiel Barbosa Domingos pela orientação, confiança, e principalmente, conhecimentos recebidos durante esse período.

Aos colegas do LacBio, Brunno, Dagwin, Dagoberto, Deonildo, Eloah, Thalia, Marco, Marcelo, Sara, Thuany, Jean, Laize, Driely, Welman, Aline, Roberth, Larissa, Cleiton, Carla Prof. Fábio Galeto.

Ao Dagoberto em especial pelas análises de TEM e a Eloah pelas análises de TEM, DLS e pelas demais contribuições.

Gostaria de agradecer especialmente a minha amiga Tábata Regina Silva por todo apoio e cumplicidade durante toda essa trajetória.

Ao Prof. Dr. Gustavo Amadeu Micke e a Lizandra Bretanha pelas análises no CG –MS.

Ao Prof. Dr. Cláudio F. Tormena pelas análises de RMN.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron

Ao Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da UFSC pela realização das análises de TEM.

À Jucélia Beatriz Dario da central de análises do departamento de química da UFSC, pela realização das análises de absorção atômica.

Aos membros da banca examinadora, que aceitaram prontamente o convite.

Aos todos os funcionários da UFSC, principalmente, os dos Departamento de Química.

Ao CNPq, CAPES e UFSC, pelo apoio financeiro e infra-estrutura.



## RESUMO

O excesso de agente estabilizante usado durante a síntese de nanopartículas é geralmente removido por lavagem com solvente. Neste estudo, diferentes números de ciclos de lavagem foram aplicados na etapa de purificação após a síntese de nanopartículas. A influência da quantidade de polivinilpirrolidona (PVP; estabilizante) remanescente nos nanocubos de paládio, em termos de sua atividade catalítica, foi então avaliada. Especificamente, o efeito da quantidade de PVP presente na hidrogenação de ligações carbono-carbono insaturadas foi avaliado através de análises cinéticas e experimentos de difusão. Cinco catalisadores diferentes foram preparados usando o procedimento de lavagem. Todos os catalisadores foram caracterizados por microscopia eletrônica de transmissão, espectroscopia de fotoelétrons de raios X, espectroscopia de espalhamento de raios X a baixo ângulo e espalhamento dinâmico de luz. A reação foi fortemente influenciada pela quantidade de PVP presente nos nanocubos, e o balanço entre a quantidade de agente estabilizante e a estrutura do substrato foi encontrado, sendo essa relação de grande importância.

**Palavras-chave:** Nanocubos de paládio. Efeito do agente protetor. Catálise. Hidrogenação. Ligações C-C insaturadas.



## ABSTRACT

The excess of capping agent used during the synthesis of nanoparticles is usually removed by solvent washing. In this study, different numbers of washing cycles were applied in the purification step after the synthesis of nanoparticles. The influence of the amount of polyvinylpyrrolidone (PVP; capping agent) remaining on the palladium nanocubes, in terms of their catalytic activity, was then evaluated. Specifically, the effect of the amount of PVP present on the hydrogenation of unsaturated carbon-carbon bonds was assessed through kinetic analysis and diffusion experiments. Five different catalysts were prepared using the washing procedure and one chemically treated. All catalysts were characterized by transmission electron microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, small angle X-ray scattering spectroscopy and dynamic light scattering. The reaction was strongly influenced by the amount of PVP present on the nanocubes, and the balance between the amount of capping agent and the structure of the substrate was found to be of great importance.

**Keywords:** Palladium nanocubes. Capping agent effect. Catalysis. Hydrogenation. Unsaturated C-C bonds.



## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Ilustração esquemática para o processo de nucleação e crescimento de NPs-M. ....	28
<b>Figura 2.</b> Estabilização (a) eletrostática, (b) estérica e (c) eletroestérica .....	29
<b>Figura 3.</b> (a) Fórmula molecular da PVP. (b) Ilustração tridimensional de quatro unidades repetidas de PVP. ....	29
<b>Figura 4.</b> Três possíveis interações das moléculas de PVP adsorvidas nas NPs-M. Apenas por átomos de oxigênio (a), pelos átomos de oxigênio e nitrogênio (b) e apenas por átomos de nitrogênio (c). ....	30
<b>Figura 5.</b> Representação de (A), um grupo citrato ligado a superfície Ag (111), originando (C), nanopartículas octaédricas de faces (111) e (B), um monômero de PVP ligado à superfície Ag (100), originando (D), nanocubos de faces (100). ....	31
<b>Figura 6.</b> Diferentes formas de nanopartículas de paládio reportadas na literatura. Destaque para as faces e arranjos atômicos de cada grupo. ....	32
<b>Figura 7.</b> Imagens de TEM, modelos 3D e distribuições de NCs-Pd (a) octaedros (b) e fios (c). ....	33
<b>Figura 8.</b> Concentração de Furano vs. tempo de reação, (a) do nanocubo de Pd (b) do octaedro. (c) Desempenho catalítico de diferentes nanocristais de Pd não suportados para a hidrogenação do furano. ....	34
<b>Figura 9.</b> Esquema da estrutura interfase metal-ligante. ....	36
<b>Figura 10.</b> Nanopartículas com agentes estabilizantes e após o processo de remoção de limpeza da superfície. ....	37
<b>Figura 11.</b> Representação esquemática das estruturas adotadas pelos ligantes na superfície dos catalisadores com a variação na concentração. ....	38
<b>Figura 12.</b> Ilustração esquemática da catálise promovida pelo estabilizante. ....	39
<b>Figura 13.</b> Imagens de TEM das NPs-Pd: (a) como preparado NCs-Pd; (b) NCs-Pd após o tratamento com NaBH <sub>4</sub> ; (c) como preparado NOTs-Pd; e (d) NOTs-Pd após o tratamento com NaBH <sub>4</sub> . ....	40
<b>Figura 14.</b> (a) Porcentagem de PVP removida e % de conversão obtida em função da temperatura de recozimento, (b) razão da área do pico de PdO/Pd, obtidos a partir do nível do núcleo 3d de Pd. ....	42
<b>Figura 15.</b> Mecanismo para hidrogenação de um alceno na superfície de um catalisador metálico. ....	43
<b>Figura 16.</b> Esquema sintéticos dos nanopartículas cúbicas de paládio. ....	50

<b>Figura 17.</b> Variação da concentração de PVP com o procedimento de extração por solvente.....	52
<b>Figura 18.</b> Imagem por TEM (esquerda) e histograma com ajuste gaussiano (direita) das Pd-NPs cúbicas, após isoladas do meio reacional e redispersas em etanol. ....	54
<b>Figura 19.</b> Quantidade de PVP (% , m/m) remanescente na superfície dos NCs-Pd em função das repetições de lavagem, determinadas por FAAS.....	56
<b>Figura 20.</b> Micrografias de TEM dos NCs-Pd com diferentes quantidades de PVP (% , m/m) remanescentes após cada procedimento de repetição de lavagem: (a) 85% ( $d_m = 12,9$ (1,9) nm), (b) 70% ( $d_m = 11,8$ (1,6) nm); (c) 55% ( $d_m = 11,8$ (1,6) nm); (d) 35% ( $d_m = 11,3$ (1,4) nm); (e) 20% ( $d_m = 11,5$ (1,9) nm); e (f) tamanho de arestas do lado a vs lado b. ....	57
<b>Figura 21.</b> Imagem por TEM (esquerda) e histograma com ajuste gaussiano (direita) das Pd-NPs cúbicas tratadas com $\text{NaBH}_4$ , após isolamento e tratamento térmico redispersas em acetato de etila.....	58
<b>Figura 22.</b> (a) Dados SAXS e ajuste de curva correspondente amostra Pd-NC85, (b) gráficos de distribuição de tamanho. ....	60
<b>Figura 23.</b> Dados de SAXS e correspondente ajuste de curva para os catalisadores NC-Pd70, .....	61
<b>Figura 24.</b> Espectros de XPS deconvoluídos do nível de núcleo Pd 3d para os NCs-Pd com diferentes quantidades de PVP (% , m/m) na superfície.....	64
<b>Figura 25.</b> Esquema da reação da hidrogenação do estireno.....	65
<b>Figura 26.</b> (a) e (b) Gráfico da variação de pressão pelo tempo. (c) Variação da concentração do produto pelo tempo (d) Gráfico de TON por tempo (min) demonstrado obtenção do TOF 90%. ....	66
<b>Figura 27.</b> Gráfico de TOF 90% versus a % PVP (m/m) para as reações de hidrogenação do estireno.....	68
<b>Figura 28.</b> Esquema reacional da hidrogenação do fenilacetileno. ....	69
<b>Figura 29.</b> Gráfico de TOF 90% versus a % PVP (m/m) para as reações de hidrogenação do fenilacetileno.....	70
<b>Figura 30.</b> Possíveis rotas sintéticas para reação de hidrogenação do fenilacetileno.....	70
<b>Figura 31.</b> Esquema reacional para reação de hidrogenação do estilbeno.....	71
<b>Figura 32.</b> Gráfico de TOF 90% versus % PVP (m/m) para as reações de hidrogenação do estilbeno.....	72



<b>Figura 33.</b> Esquema reacional para reação de hidrogenação do difenilacetilo.....	73
<b>Figura 34.</b> Gráfico de TOF 90% versus a % PVP (m/m) para as reações de hidrogenação do difenilacetileno.....	74
<b>Figura 35.</b> Gráfico de TOF 90% versus catalisador para todos os substratos testados nas reações de hidrogenação.....	78



## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Concentrações iniciais dos reagentes na reação de síntese das nanopartículas cúbicas de paládio.....	51
<b>Tabela 2.</b> Catalisadores obtidos pelo processo de lavagens por solvente. ....	51
<b>Tabela 3.</b> Catalisadores obtidos pelo método de lavagem progressivo. ....	55
<b>Tabela 4.</b> $R_G$ e $e_c$ calculados a partir dos valores $R_S$ e $\sigma$ obtidos das curvas de espalhamento ajustadas por SAXS.....	60
<b>Tabela 5.</b> Razão dos metais na superfície dos catalisadores (% m/m) determinada por XPS e suas respectivas energias de ligação (BE). .....	63
<b>Tabela 6.</b> Valores de TOF e conversão para reação de hidrogenação do estireno.....	67
<b>Tabela 7.</b> Valores de TOF e conversão para reação de hidrogenação do fenilacetileno.....	69
<b>Tabela 8.</b> Valores de TOF e conversão para reação de hidrogenação do estilbeno.....	71
<b>Tabela 9.</b> Valores de TOF e conversão para reação de hidrogenação do difenilacetileno.....	73
<b>Tabela 10.</b> Valores de DaII calculados para todos os substratos com relação a cada catalisador. ....	76



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

B.E - Energia de ligação  
BET - Método de Brunauer-Emmett-Teller  
CG/MS - Cromatografia gasosa acoplado ao detector de massas  
*cfc* – cúbica de face centrada  
*Dall* – Segundo Número de Damköhler  
DLS – Espalhamento de Luz Dinâmico  
ES - Estireno  
ET - Etilbenzeno  
FA - Feniacetileno  
DFA – Difenilacetileno  
ESB - Estilbeno  
FAAS - Espectroscopia de absorção atômica por chama  
HDDMA - dimetilamônio dihidrogeno-fosfato  
 $k_1$  . constante de velocidade  
LCME - Laboratório Central de Microscopia Eletrônica  
NCs- Nanocubos  
NCs-Pd- Nanocubos de Paládio  
NPs - Nanopartículas  
NPs-M - Nanopartículas Metálicas  
NPs-Pd - Nanopartículas de Paládio  
PVP – Polivinilpirrodona  
RMN – Ressonância Magnética Nuclear  
TOF - Frequência de *turnover*  
TOF<sub>M</sub> - Frequência de *turnover* normalizado pela quantidade de M (M=Ag, Cu ou Ni) na superfície, determinado por XPS  
TOF . Frequência de *turnover* na superfície, determinado por XPS  
TON - Número de *turnover*  
SAX - espectroscopia de absorção de raios X  
XPS - Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X



## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>25</b>
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>27</b>
2.1. NANOPÁTICULAS METÁLICAS.....	27
<b>2.1.1. Síntese de Nanopartículas Metálicas</b> .....	<b>27</b>
2.2. POLIVINILPIRROLIDONA COMO AGENTE ESTABILIZANTE	
29	
2.3. NANOCATÁLISE .....	34
<b>2.3.1. Influência dos agentes estabilizantes na catálise</b> .....	<b>35</b>
2.4. REAÇÕES DE HIDROGENAÇÃO .....	43
<b>3. OBJETIVOS</b> .....	<b>45</b>
3.1. OBJETIVO GERAL .....	45
3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	45
<b>4. PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	<b>47</b>
4.1. REAGENTES E SOLVENTES .....	47
4.2. MATERIAIS, EQUIPAMENTOS E TÉCNICAS. ....	47
4.3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	49
<b>4.3.1. Síntese das Nanopartículas Cúbicas de Paládio</b> .....	<b>49</b>
<b>4.3.2. Remoção progressiva de PVP por lavagem com solvente</b> .....	<b>51</b>
<b>4.3.3. Remoção do PVP por meio de tratamento químico</b> .....	<b>52</b>
<b>4.3.4. Avaliação Catalítica</b> .....	<b>52</b>
4.3.4.1. Reação de hidrogenação.....	52
<b>4.3.5. Determinação do Número de Damköhler (<i>DaII</i>)</b> .....	<b>53</b>
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>54</b>
5.1. SÍNTESE DAS NANOPÁTICULAS CÚBICAS DE PALÁDIO	54
5.2. REMOÇÃO PROGRESSIVA DE PVP POR LAVAGEM COM	
SOLVENTE .....	55
5.3. REMOÇÃO DO PVP POR TRATAMENTO QUÍMICO .....	58
5.4. ANÁLISE DE SAX .....	59

5.5. ANÁLISE DE XPS .....	62
5.6. AVALIAÇÃO CATALÍTICA DOS NCs-Pd EM REAÇÕES DE HIDROGENAÇÃO .....	64
<b>6. CONCLUSÃO .....</b>	<b>79</b>
<b>7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>81</b>
<b>Apêndice A.....</b>	<b>91</b>



## 1. INTRODUÇÃO

O uso de nanocatalisadores em processos industriais exige a utilização de métodos sintéticos cada vez mais eficientes em relação ao controle de tamanho e forma, de maneira a proporcionarem sistemas mais específicos, reprodutíveis e estáveis.<sup>1; 2; 3</sup> Tendo em vista esse panorama, atualmente estão disponíveis na literatura numerosas metodologias sintéticas em relação a nanopartículas metálicas coloidais (NPs-M), envolvendo o uso de diferentes agentes de proteção.<sup>4</sup>

Os agente de proteção tem como objetivo prevenir a agregação e também controlar o crescimento de NPs-M (instáveis termodinamicamente em solução), formando amostras uniformes e com estreita distribuição de tamanho.<sup>5</sup> Entre os agentes de proteção o uso de ligantes orgânicos são os mais reportados, e a polivinilpirrolidona (PVP) se destaque em número de publicações, pela sua alta disponibilidade comercial, baixo custo e toxicidade, além da possibilidade de ser utilizado também como agente direcionador de forma e redutor.<sup>6</sup>

A presença de ligantes na superfície metálica pode ainda promover um ajuste na atividade e seletividade catalítica em diferentes reações, por intermédio de efeitos estéricos e eletrônicos, como transferências de carga, estabilidade e adsorção.<sup>3; 7</sup> Por outro lado, pode ocasionar o bloqueio completo ou parcial dos sítios ativos metálicos e ainda trazer complexidade para a interpretação dos resultados catalíticos.<sup>3</sup>

Nesse sentido, o desenvolvimento de estudos que visam elucidar os fenômenos envolvidos na interfase metal-ligante de NPs para obter um equilíbrio entre o efeito de estabilização e da atividade/seletividade, é imprescindível para a evolução no campo da catálise.<sup>7</sup> Embora diferentes estratégias tenham sido relatadas na literatura com esse objetivo, como por exemplo, remoção do ligante da superfície metálica por meio de tratamento térmico, ou baseadas na síntese de NPs-M com diferentes proporções de ligantes, essas normalmente resultam em variações no tamanho e forma nas NPs. Ocorre que esse tipo de variação aumenta impreterivelmente as variáveis correlacionadas diretamente na catálise.<sup>8</sup>

Desse modo, o presente trabalho relata a síntese e desenvolvimento de uma metodologia de remoção progressiva do estabilizante PVP em nanopartículas cúbicas de Pd (NCs-Pd), em condições extremamente brandas, por intermédio da técnica de extração por solvente. Tal estratégia permitiu avaliar sistematicamente a influência de diferentes concentrações de PVP na atividade/seletividade catalítica em reações de hidrogenação de ligações C-C insaturadas.

Tais reações de hidrogenação além de possuírem alto valor industrial, são interessantes pela sensibilidade a fatores eletrônicos e geométricos.<sup>9</sup> Sendo assim, o uso estratégico de diferentes substratos ainda permitiu avaliar tais efeitos na atividade/seletividade catalítica nessa reação.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 NANOPÁTICULAS METÁLICAS

Os avanços na ciência química foram amplamente influenciados pelos recentes progressos da nanociência, que vão desde a produção de produtos químicos e combustíveis de alto valor, até o armazenamento de energia, remediação ambiental e aplicações biomédicas. Tais processos além de essenciais para uma sociedade sustentável,<sup>10</sup> já são realidade em nosso cotidiano, como no consumo de produtos em óptica, dispositivos eletrônicos, sensores e até mesmo em roupas.<sup>11</sup>

A redução de materiais a escala nanométrica leva à formação de novos materiais com propriedades físicas e químicas diferenciadas e muito relevantes. NPs-M, por exemplo, adquirem propriedades ópticas, magnéticas e catalíticas inéditas.<sup>12</sup> NPs-M são definidas como partículas que possuem tamanho entre 1 e 100 nm em pelo menos uma de suas dimensões ou poros, sendo consideradas um estado da matéria intermediário entre o atômico e estendido (*bulk*).<sup>13</sup>

Tamanho e forma são parâmetros importantes se tratando de M-NPs.<sup>14; 15</sup> O tamanho determina a área superficial específica, que é a razão entre átomos superficiais e átomos totais, e está fortemente relacionado à reatividade da superfície e economia atômica, uma vez que apenas os átomos de superfície participam efetivamente dos processos catalíticos.<sup>13</sup> No entanto, seria um erro generalizar que NPs menores são mais efetivas em todas as suas possíveis aplicações. Quando se trata de catálise, diversos parâmetros devem ser avaliados, além de tamanho, a forma geométrica controla as faces e a estrutura da superfície das NPs-M, bem como as frações de átomos em vértices e arestas, e podem oferecer maior versatilidade<sup>16; 17</sup>.

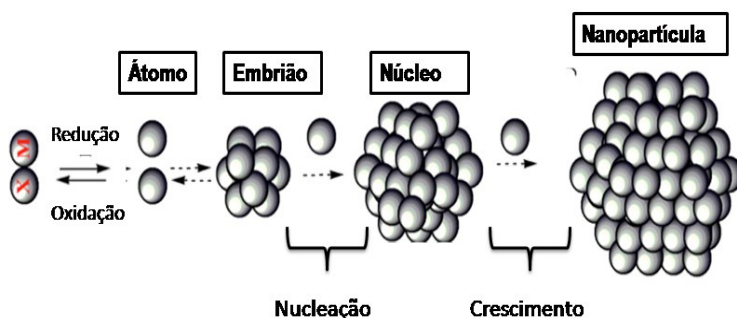
#### 2.1.1 Síntese de Nanopartículas Metálicas

NPs-M podem ser obtidas de duas formas básicas: através de métodos físicos/mecânicos ou métodos químicos. No método físico (*top-down*), a matéria pode ser cortada, moída ou fragmentada com o emprego de algum agente físico externo. Exemplos clássicos de sua utilização são os métodos de litografia por feixe de elétrons e o bombardeamento por íons.<sup>18</sup> Métodos químicos, também conhecidos como *bottom up*, são mais utilizados por proporcionar uma gama maior de possibilidades em termos de modificação de tamanho e forma, dependendo da natureza dos ligantes

utilizados, agente redutor, metal e temperatura de síntese. Ainda existem outros fatores que influenciam as NPs-M já formadas<sup>19</sup>.

A síntese envolve um estágio onde os precursores metálicos, que podem ser sais ou complexos organometálicos, são reduzidos a átomos zero valentes. Esses colidem uns aos outros para formar um núcleo estável mediante processo de nucleação de onde se inicia o processo de crescimento (**Figura 1**).

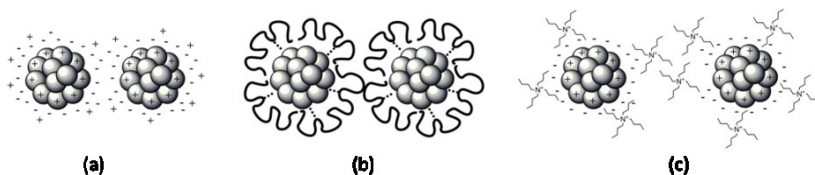
**Figura 1.** Ilustração esquemática para o processo de nucleação e crescimento de NPs-M.



Fonte: Adaptado da referência 20.

Pelo fato das NPs serem termodinamicamente instáveis em solução, faz-se necessária uma estabilização adequada para evitar o processo de agregação, o que é possível pelo uso de agentes estabilizantes. A escolha do estabilizante é de fundamental importância, pois no caso deste estar associado fracamente ao metal, a estabilização poderá ser ineficiente e poderá ocorrer agregação. A eficácia desta estabilização ocorre pela compensação das forças atrativas de *van der Waals*, por meio de forças opostas de repulsão eletrostática, estéricas e/ou eletrostáticas entre íons adsorvidos e contra íons associados, conforme representado pela **Figura 2**.<sup>21</sup>

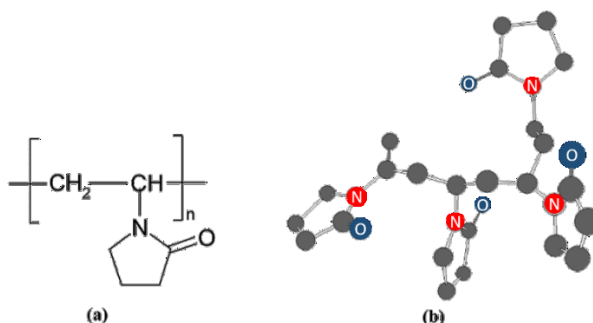
**Figura 2.** Estabilização (a) eletrostática, (b) estérica e (c) eletroestérica



## 2.2 POLIVINILPIRROLIDONA COMO AGENTE ESTABILIZANTE

A PVP (**Figura 3**) é um dos agentes estabilizantes mais utilizados na síntese coloidal de nanopartículas, devido a sua alta disponibilidade comercial, custo relativamente baixo, baixa toxicidade e solúvel em diversos solventes.<sup>6</sup> A adsorção de polímeros na superfície das NPs-M fornece uma camada protetora, proporcionando uma poderosa estabilização resultado de forças repulsivas devido às cadeias hidrofóbicas de carbono, que se estendem ao solvente e interagem entre si, impedindo a aglomeração, porém, sem se ligar fortemente à superfície do metal.<sup>22</sup>

**Figura 3.** (a) Fórmula molecular da PVP. (b) Ilustração tridimensional de quatro unidades repetidas de PVP.



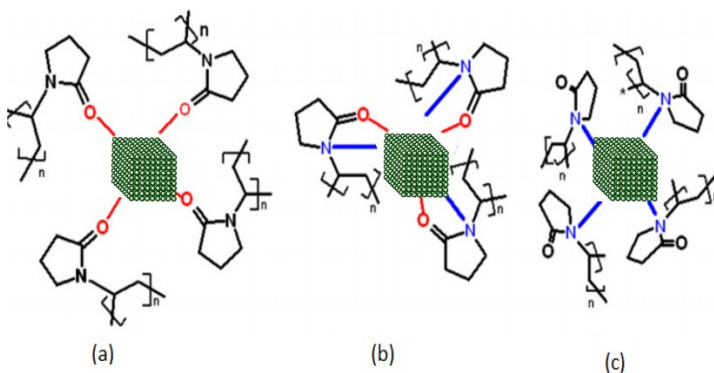
Fonte: Adaptado da referência 23.

As interações entre o PVP e o metal podem ocorrer por meio do grupo carbonila e do átomo de nitrogênio do anel pirrolidona (**Figura 4**). Essas informações são obtidas normalmente por técnicas de espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS), análise termogravimétrica (TGA), Raman de

transformada de *Fourier* (FT-Raman) e espectroscopia de infravermelho (FTIR).<sup>23 24</sup>

Além de agir como estabilizante de NPs, a PVP está intrinsecamente ligado a modificações estruturais dos nanomateriais, atuando como direcionador de crescimento,<sup>25</sup> o que permite alcançar diferentes tamanhos e formas durante o processo de síntese (**Figura 4**).<sup>26</sup> Estudos teóricos utilizando DFT para foram realizados por Al-Said e colaboradores com nanocristais de Ag. Os autores sugerem que a PVP interage preferencialmente com as facetas cristalinas de menor energia, e que essas interações não ocorrem somente por ligação direta, pois foi observado um aumento significativo nas energias de ligação, quando adicionado as atrações de *Van der Waals*.<sup>27</sup>

**Figura 4.** Três possíveis interações das moléculas de PVP adsorvidas nas NPs-M. Apenas por átomos de oxigênio (a), pelos átomos de oxigênio e nitrogênio (b) e apenas por átomos de nitrogênio (c).

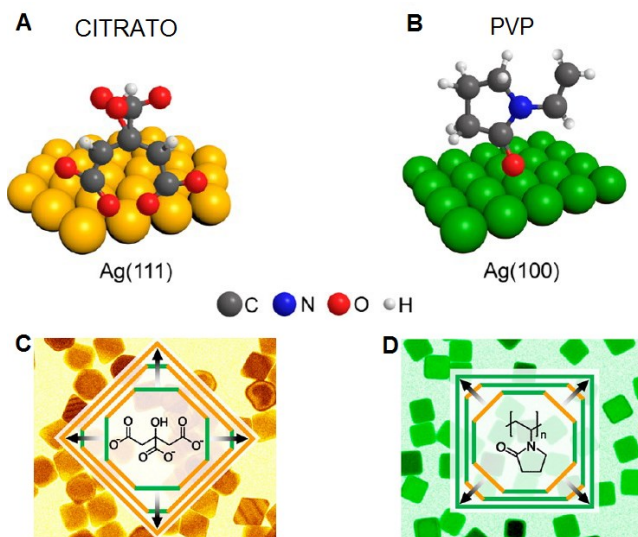


Fonte: Adaptado da referência 28.

Younan Xia e colaboradores<sup>29</sup> estudaram as funções desempenhadas pelo citrato sódio e PVP como agentes de proteção em sínteses de nanocristais com formas controladas, mediados por sementes de Ag. Foi demonstrado neste estudo que o citrato de sódio se liga seletivamente a face Ag (111) e o PVP a face (100), favorecendo a formação de nanocristais preferencialmente nessas faces. Ou seja, quando o PVP se liga seletivamente a Ag (100), isso faz com que sua energia superficial seja menor que da Ag (111), resultando na formação de nanocubos e nanobarras com faces do tipo (100). Em contraste, o citrato

demonstrou se ligar mais fortemente a face Ag (111) do que a Ag (100), favorecendo a formação de nanopartículas com as faces (111) dispostas na superfície<sup>29</sup> (**Figura 5**). Essa preferência morfológica no processo de síntese das nanopartículas é atribuída a adsorção preferencial destes agentes de proteção em um plano cristalográfico específico. Desta forma, atuam como um agente passivador para posterior crescimento, favorecendo a deposição dos átomos metálicos nas direções não passivadas.<sup>30; 31</sup>

**Figura 5.** Representação de (A), um grupo citrato ligado a superfície Ag (111), originando (C), nanopartículas octaédricas de faces (111) e (B), um monômero de PVP ligado à superfície Ag (100), originando (D), nanocubos de faces (100).






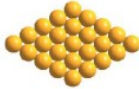
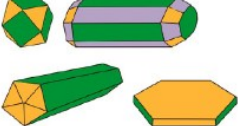
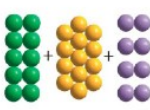
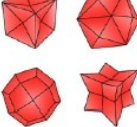
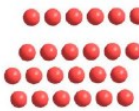


Fonte: Adaptado da referência 29.

Diferente das nanopartículas de Ag, a PVP parece não mostrar seletividade na ligação às facetas (100) e (111) das nanopartículas de Pd. Este metal se empacota na forma cúbica de face centrada (*fcc*), que pela termodinâmica, espera-se que os átomos cresçam sob a forma de cubo-octaedros. Essa forma quase esférica, expõe uma mistura de faces (111) e (100), que minimizam a energia total da superfície.<sup>32</sup> Entretanto, diversas formas de NPs desse metal já foram descritas na literatura.<sup>4; 32;</sup>

<sup>33</sup>; <sup>34</sup>; <sup>35</sup> A **Figura 6** mostra um resumo das formas possíveis de NPs-Pd, sintetizadas a partir de ajustes das condições de síntese, reagentes, solventes e outros parâmetros.

**Figura 6.** Diferentes formas de nanopartículas de paládio reportadas na literatura. Destaque para as faces e arranjos atômicos de cada grupo.

NPs com diferentes formas geométricas	FACES EXPOSTAS	Arranjos Atômicos
	{100}	
	{110}	
	{111}	
	FACES MISTAS	
	FACES INSTÁVEIS	

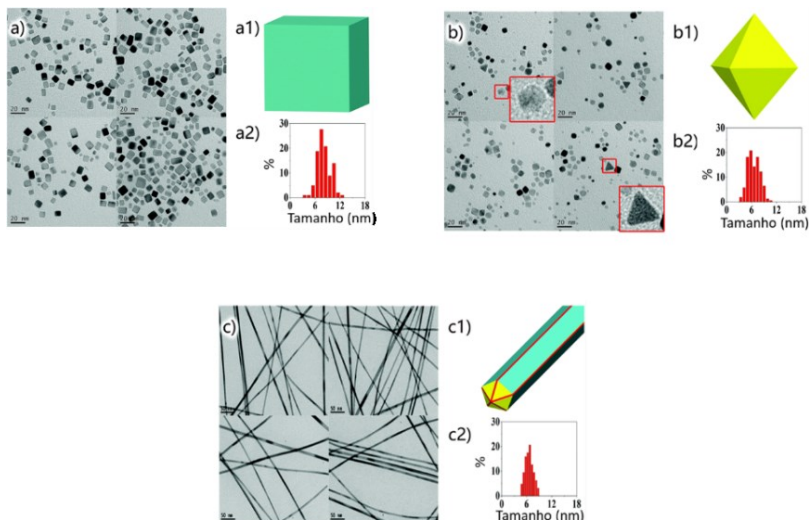
Fonte: Adaptado da referência 4.

Outro agente passivador muito reportado, que atua de maneira eficiente no controle de forma de NPs-M, é o ânion brometo ( $\text{Br}^-$ ). Xiong e colaboradores<sup>32</sup> utilizaram esse ânion no prepararam nanocubos com 8 nm de comprimento de aresta. Os estudos revelaram que a adição de  $\text{Br}^-$  leva à formação preferencial de faces (100), pela quimissorção desse na superfície da semente, que pode alterar a ordem das energias livres de diferentes faces e promover a formação de faces (100) e (110), gerando a formação de nanocubos de tamanhos pequenos.



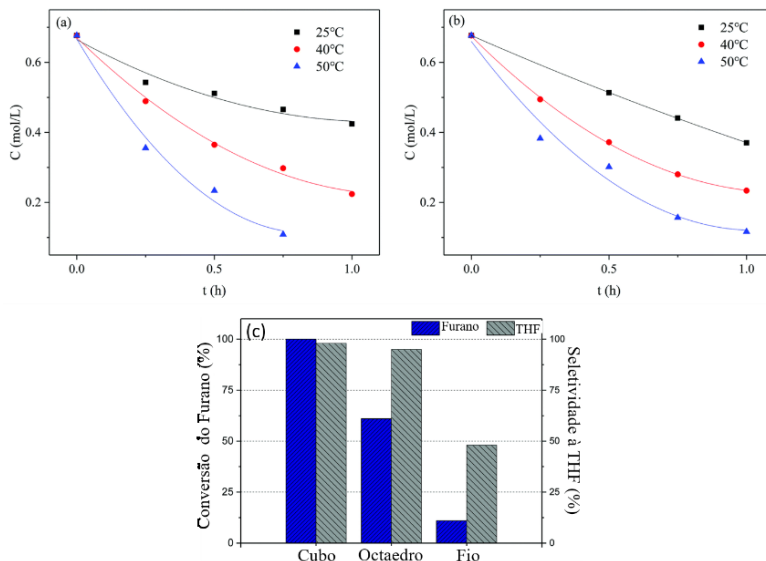
Recentemente Sun e coautores<sup>36</sup> publicaram um trabalho avaliando o efeito da forma e do ligante de nanocristais de paládio. A PVP foi utilizada como estabilizante e direcionador de crescimento na síntese de três nanocristais distintos (**Figura 7**). Os autores realizaram análises de fisissorção de  $N_2$ , quimissorção de CO para medir a área superficial por BET e obter maiores informações sobre a superfície das NPs. No entanto, os valores não foram coerentes aos alcançados por cálculos estáticos de TEM, apresentando medições muito menores. Esses valores foram correlacionados ao impacto de resíduos na superfície, que foram identificados por XPS como íons de halogenetos e PVP. Os íons foram responsáveis pelo envenenamento da superfície prejudicando a adsorção de CO, enquanto a adsorção de  $N_2$  foi dificultada pela presença da PVP acarretando em falsas medidas. Nos testes catalíticos realizados na reação de hidrogenação do furano (**Figura 8**), os nanocubos de Pd (NCs-Pd), delimitado pelas facetas (100), é mais ativo ao furano do que o octaedro, delimitado pelas facetas (111). Quando os dados cinéticos são correlacionados a quantidade residual de PVP na superfície, os nanocubos ainda se mantiveram mais ativos, mesmo possuindo uma maior quantidade de resíduos na superfície.

**Figura 7.** Imagens de TEM, modelos 3D e distribuições de NCs-Pd (a) octaedros (b) e fios (c).



Fonte: Adaptado da referência 36.

**Figura 8.** Concentração de Furano vs. tempo de reação, (a) do nanocubo de Pd (b) do octaedro. (c) Desempenho catalítico de diferentes nanocristais de Pd não suportados para a hidrogenação do furano.



Fonte: Adaptado da referência 36.

Pela fraca intensidade de interação com a superfície metálica e consequentemente uma maior facilidade de remoção, a PVP vem sendo amplamente utilizado no estudo de superfícies metálicas “limpas”. Esse tipo de estudo é suma importância no âmbito da catálise, pois determina o equilíbrio entre a atividade catalítica, a seletividade e estabilidade do catalisador, que por muitas vezes, tais fatores são contrários entre si.<sup>37</sup>

## 2.3 NANOCATÁLISE

A catálise é uma área de grande interesse para indústria, pois está envolvida em diversos processos químicos, abrangendo áreas como petroquímica, farmacêutica, transporte e remediação ambiental.<sup>38: 39</sup> NPs-M surgiram como uma interessante alternativa aos catalisadores comuns, devido a suas diferentes propriedades, que são resultado de altas áreas superficiais que favorecem uma melhor interação entre os reagentes e a superfície dos catalisadores, que eleva a atividade catalítica mesmo sob condições moderadas. O uso alternativo de NPs-M está intrinsecamente associado as

vantagens de catalisadores homogêneos tradicionais. No entanto, como NPs-M não são solúveis no meio reacional, podemos dizer que elas preenchem a lacuna entre a catálise homogênea e a heterogênea, unificando as vantagens de ambas as abordagens. Sendo assim, combinam a exposição máxima de sítios ativos da catálise homogênea e a possibilidade de separação, purificação e reutilização de catalisadores heterogêneos.<sup>39; 40</sup>

Diversos estudos demonstrando que as propriedades catalíticas de NPs-M são fortemente dependentes de parâmetros físicos e químicos, e que, portanto, podem ser controladas e otimizadas, incluindo tamanho, forma, composição e estrutura. Assim, o campo da nanocatálise cresceu muito nas últimas décadas e importantes desenvolvimentos em termos de atividades, seletividade e durabilidade foram relatados.<sup>41; 42</sup>

Sistemas baseados em NPs-M podem apresentar menor estabilidade e maior tendência a sofrerem agregação, devido a sua maior área superficial que gera uma menor estabilidade termodinâmica. Este fato pode ser contornado pelo uso de agentes estabilizadores.<sup>43</sup> A intensidade de interação entre o agente estabilizador e a superfície metálica pode alterar a atividade catalítica de forma considerável, afinal, quanto melhor a estabilização da NPs-M, mais átomos da superfície do catalisador serão ocupados por uma adsorção irreversível, podendo afetar atividade catalítica.<sup>8; 44</sup> Por este motivo é importante que se atinja um equilíbrio entre essa intensidade de interação com a reatividade e estabilidade das NPs-M.

### **2.3.1 Influência dos agentes estabilizantes na catálise**

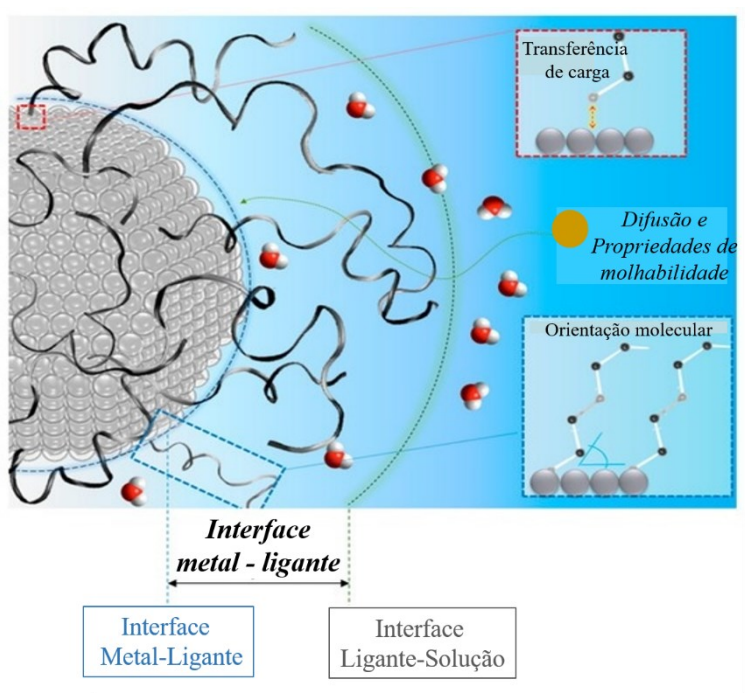
A utilização de moléculas estabilizadoras é inerente à síntese coloidal de nanopartículas metálicas e sua configuração assemelha-se a catalisadores organometálicos, em termos da estrutura de núcleo metálico ligado a moléculas orgânicas. Além da influência direta da natureza do ligante em diversas propriedades físicas e químicas das NPs, o fato de estar adsorvido na superfície do metal, certamente influencia nas interações substrato-metal durante as reações catalíticas. Desse modo, os agentes estabilizantes não podem ser simplesmente ignorados, pois a avaliação da influência desses ligantes na resposta catalítica pode ser bastante controversa,<sup>44</sup> e por isso, tornou-se objetivo de diversos estudos para o projeto e desenvolvimento de modernos catalisadores heterogêneos.<sup>8; 45</sup>

A presença da camada de proteção gerada por agentes de cobertura na superfície da NP traz duas interfaces distintas: a interface metal-ligante e a interface ligante-solução, essa região entre a superfície do catalisador e o meio reacional é responsável por diversos fenômenos que estão

envolvidos no ciclo catalítico. No entanto, as fronteiras entre essas interfaces não são bem definidas, são misturadas em uma zona de transição definida como a interfase metal-ligante (**Figura 9**). A morfologia e a energética desta última determinam a cinética geral do processo catalítico, alterando o ambiente local em torno dos locais ativos e mediando as interações com o ambiente circundante.<sup>43</sup>

Estudos indicam que essa interfase do ligante metálico pode afetar não só a atividade, mas também a seletividade de acordo com diferentes mecanismos: transferência de carga, bloqueio seletivo, modificação quiral, reconhecimento molecular, controle da geometria de adsorção e impedimento estérico.<sup>44</sup>

**Figura 9.** Esquema da estrutura interfase metal-ligante.



Fonte: Adaptado da referência 45.

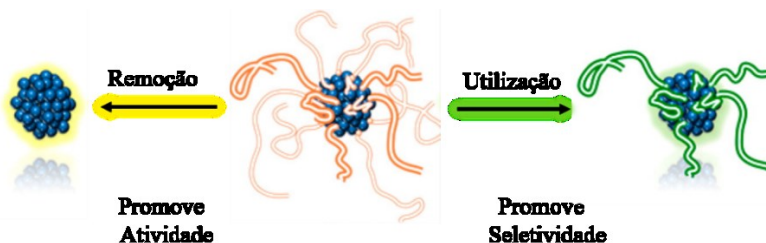
A parte mais importante da literatura concentra-se na síntese de nanopartículas metálicas com cobertura orgânica. No entanto, esforços limitados têm sido dedicados a entender, descrever e controlar a interfase

entre NPs-M e agentes orgânicos, e assim racionalizar o efeito final sobre os processos catalíticos.

A presença do estabilizante pode assegurar a homo-dispersidade das nanopartículas em solução, e colaborar também na seletividade,<sup>46</sup> em contrapartida a remoção total ou parcial dessas substâncias orgânicas podem promover um aumento significativo na atividade catalítica (**Figura 10**). De fato, muitos estudos têm mostrado isso, uma vez que grupos fortemente ligados a superfície do metal podem competir com o substrato pelo sítio ativo do catalisador, e dessa forma inibir ou diminuir a atividade catalítica. Além disso, dependendo do grupo utilizado, é possível que atue como uma barreira física, muitas vezes designados como “envenenamento seletivo”.

Yao e colaboradores descobriram que nanocubos de paládio estabilizados por PVP, após a limpeza da superfície, mostraram um aumento de 4 vezes na atividade da hidrogenação do acetileno.<sup>47</sup>

**Figura 10.** Nanopartículas com agentes estabilizantes e após o processo de remoção de limpeza da superfície.

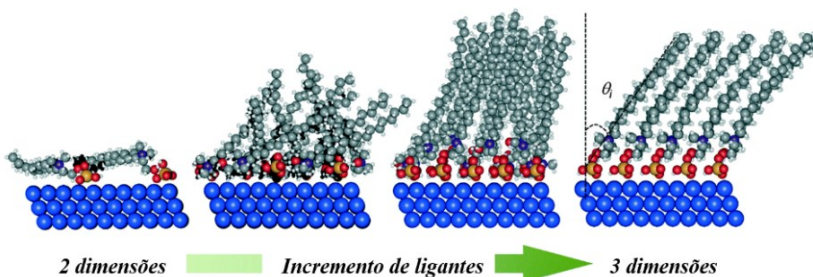


Fonte: Adaptado da referência 48.

Esses mesmos fatores não foram observados por Albani e colaboradores,<sup>49</sup> que avaliaram a concentração de ligantes na atividade catalítica para a semi-hidrogenação de alcinos. Nanopartículas de paládio suportadas em silicatos de titânio foram preparadas com diferentes proporções de ligante, hexadecil (2-hidroxietil) dimetilamônio dihidrogeno-fosfato (HHDMA) de 0,3-16,8% em peso. Para a hidrogenação de alcinos, nitrilas e carbonilas sob condições de fluxo contínuo houve um acréscimo na atividade catalítica com o aumento da concentração do ligante, em relação seletividade houve um pequeno decréscimo. Segundo os autores, isso pode estar relacionado à estrutura tridimensional da monocamada do ligante. Estudos teóricos da DFT indicam que o HHDMA altera sua configuração de absorção

dependendo da concentração na superfície. Em pequenas quantidades é formada uma superfície quase plana de HHDMA, bloqueando um grande número de sítios ativos do Pd, quando essa concentração é aumentada, ocorre uma organização das moléculas orgânicas, fazendo com que a cadeia alquílica adote uma configuração 3D (**Figura 11**) favorecendo o acesso aos sítios ativos, permitindo maior atividade catalítica.

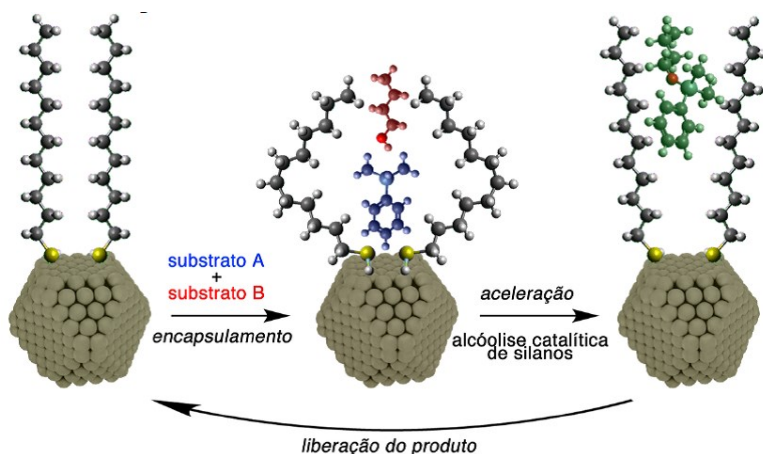
**Figura 11.** Representação esquemática das estruturas adotadas pelos ligantes na superfície dos catalisadores com a variação na concentração.



Fonte: Adaptado da referência 49.

Outro fenômeno interessante foi observado em NPs-Au estabilizadas com alcanotiol, que levam a um reconhecimento molecular atribuído ao estabilizante, por meio do efeito de encapsulamento dos reagentes, gerando um comportamento de metalo-enzima<sup>50</sup> (**Figura 12**), nas reações de butanólise de dimetilfenilsilano. As interações hidrofóbicas entre o alcanotiol e os substratos aumentam a concentração aparente de substratos na vizinhança da superfície de Au, levando a um aumento significativo na velocidade da reação. O reconhecimento molecular nesse sistema catalítico é construído pela colaboração entre interações hidrofóbicas e os tamanhos complementares das cadeias dos álcoois utilizados.

**Figura 12.** Ilustração esquemática da catálise promovida pelo estabilizante.



Fonte: Adaptado da literatura 50.

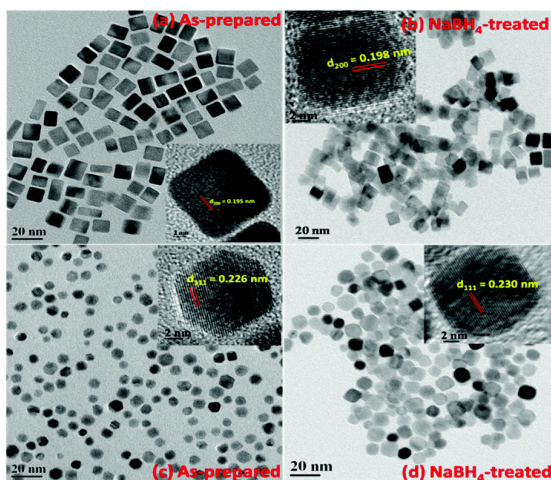
De um modo geral, as estratégias usadas com maior frequência para a remoção de ligantes incluem pré-tratamento térmico sob atmosfera inerte ou reativa,<sup>51</sup> extração com solvente,<sup>52; 53</sup> remoção de ligantes assistida por produtos químicos,<sup>54</sup> UV-ozônio,<sup>22; 47</sup> ou procedimentos de limpeza com plasma. No entanto, NPs de superfície “limpa” não são verdadeiramente livres de qualquer tipo de ligantes, mas sim, livres de compostos orgânicos de cadeia longa. Essas nanopartículas são estabilizadas por pequenas moléculas que são facilmente deslocadas por reagentes durante as reações catalíticas.<sup>48</sup>

Naresh e colaboradores por exemplo, desenvolveram dois eficientes métodos para remoção do estabilizante PVP. A *tert*-butilamina (TBA) foi usada para a remoção simultânea do agente protetor (Br) e o estabilizante (PVP) da superfície de NCs-Pd, sem afetar a forma, tamanho e dispersão das nanopartículas; a remoção de Br ocorre devido à sua capacidade para formar sais de amônio quaternário com TBA.<sup>54</sup>

Outro método desenvolvido foi a utilização de um agente redutor conhecido, o boroidreto de sódio (NaBH<sub>4</sub>), que se mostrou eficaz na remoção de impurezas de várias NPs-Pd com forma controlada (**Figura 13**). Os formatos estudados incluíam cubos, cubo-octaedros (formas mistas) e octaedros, sintetizadas utilizando como agentes de proteção, o brometo de potássio (KBr), cloreto de potássio (KCl), e ácido cítrico,

respectivamente, na presença de PVP como um estabilizante comum. Após o tratamento com  $\text{NaBH}_4$  observou-se que apenas 10%, em média, do estabilizante permaneceu nas amostras.<sup>55</sup>

**Figura 13.** Imagens de TEM das NPs-Pd: (a) como preparado NCS-Pd; (b) NCS-Pd após o tratamento com  $\text{NaBH}_4$ ; (c) como preparado NOTs-Pd; e (d) NOTs-Pd após o tratamento com  $\text{NaBH}_4$ .



Fonte: Adaptado da referência 55.

Su e coautores<sup>56</sup> verificaram os efeitos das modificações na superfície de nanocristais de Pd, por meio de métodos de remoção do agente de encapsulamento PVP, na hidrogenação enantiosseletiva da acetofenona. O tratamento com  $\text{KBH}_4$  e o refluxo com água quente, se mostraram técnicas eficientes para o procedimento de limpeza. Verificou-se que a PVP adsorvido na superfície dos nanocristais de Pd ajuda na seletividade ao grupo carbonila, enquanto prejudica a atividade e a enantiosseletividade. A reação foi realizada utilizando o modificador quiral *S*-prolina, a PVP pode interagir com a *S*-prolina através de seu grupo carbonila, prejudicando a interação necessária entre o modificador quiral e o reagente acetofenona co-adsorvido nas superfícies do Pd, e assim inibir o reconhecimento quiral. Como resultado, nenhuma enantiosseletividade foi observada sobre os nanocristais de tetraedro côncavo Pd estabilizado com PVP.



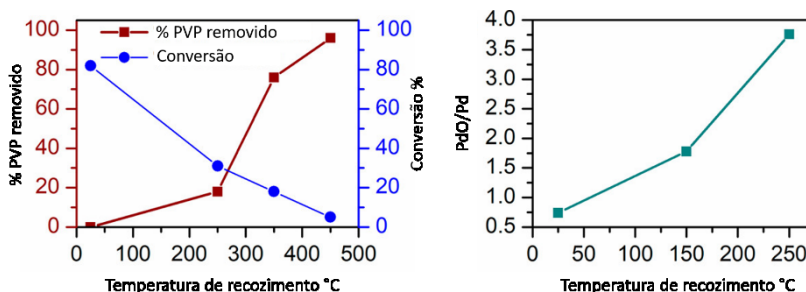
Lopez-Sanchez e coautores<sup>52</sup> demonstraram uma técnica simples e eficiente para remoção de acetato de polivinila (PVA) de NPs-Au suportados em TiO<sub>2</sub>, deixando o catalisador sob refluxo em água a 90 °C. O método foi comparado ao tratamento realizado por calcinação a 300 °C. O procedimento de extração de água remove uma fração substancial dos ligantes de cobertura de PVA, sem aumentar significativamente o tamanho da partícula. Em contraste, o processo de calcinação apresentou um crescimento de até 6,1 nm nas NPs, porém a remoção completa de todos os ligantes foi relatada. Os catalisadores foram avaliados na reação de oxidação de CO e foi constatado que o material lavado foi mais ativo do que o catalisador calcinado, mostrando que a lavagem a baixa temperatura pode ser benéfica em comparação com o tratamento térmico. O catalisador que não foi tratado por nenhum método de remoção do estabilizante se mostrou inativo para esta reação.

Um trabalho publicado recentemente por Collins e colaboradores<sup>57</sup> relata um interessante estudo no qual foi comparado diferentes métodos de remoção de camada orgânica da superfície de NPs-Pd sintetizadas com diferentes estabilizantes, oleilamina (OAM), dodecanotiol (DDT) e PVP. Todas as NPs foram submetidas ao processo de tratamento térmico oxidativo. As cobertas com OAM foram recozidas a 190 °C, enquanto as cobertas com DDT foram tratadas a 250 °C, ambas pelo período de 5 h, já os catalisadores protegidos com PVP foram recozidos a 250, 350 ou 450 °C durante 6 h. O tratamento químico foi outra alternativa utilizada para remoção dos ligantes, o método escolhido foi adaptado a cada tipo de composto. O OAM foi removido por refluxo em ácido acético puro (AcOH), já o DDT foi removido utilizando agitação em uma solução 0,5 mol L<sup>-1</sup> NaBH<sub>4</sub> durante 5 min, processo que foi repetido por três vezes, as NPs com capa de PVP foram agitadas em *tert*-butilamina pura durante 72 h. A remoção do estabilizante foi confirmada por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS).

O desempenho catalítico desses catalisadores coloidais foi comparado na reação de acoplamento cruzado de Suzuki entre o 4-metoxibromobenzeno e o ácido fenilborônico. Primeiramente foi comparado os catalisadores com os diferentes tipos de estabilizantes. As NPs estabilizadas com PVP e OAM são excelentes catalisadores sem período de indução, e os rendimentos determinados após 1 h de tempo de reação foram de 82% e 73% para NPs de PVP e OAM, respectivamente. As NPs estabilizadas por DDT exibiram um período de indução considerável de 45 min, dando apenas uma conversão de 10% após 1 h. O período de indução relativamente longo observado é atribuído ao grupo de cabeças tioladas de ligação forte. Adicionalmente, o

alcanotiol saturado de cadeia linear permite maior densidade de empacotamento. As aminas, em comparação, têm uma capacidade de coordenação mais fraca, e OAM contém uma ligação *cis* dupla no meio da cadeia de alquílica dando ao ligando uma pegada de superfície eficaz e grande. Quando comparado os métodos de remoção, os catalisadores tratados termicamente se apresentaram um decréscimo na atividade catalítica para todos os catalisadores sendo bastante acentuado para NPs DDT. As NPs com PVP, tratadas a diferentes temperaturas, apresentaram diferentes quantidades de PVP e também foram comparadas entre si (**Figura 14**). Essa diminuição na atividade catalítica pode estar relacionada a presença de espécies residuais na superfície e também de espécies de Pd oxidadas. Já o tratamento químico resultou em uma melhora na atividade dos catalisadores, a OAM fracamente ligada a superfície do Pd, pode ser efetivamente removida levando a um aumento na conversão de 73% para 84% em 1h de reação, o DDT fortemente ligado, levou à remoção parcial do ligante, porém mesmo assim foi observado um acréscimo de 10% para 44% de conversão na primeira 1h. A limpeza química da PVP usando *terc*-butilamina leva à remoção parcial do ligante que pode ser devido aos diferentes modos de ligação da PVP, mas a o benefício para atividade catalítica não foi muito pronunciado.

**Figura 14.** (a) Porcentagem de PVP removida e % de conversão obtida em função da temperatura de recozimento, (b) razão da área do pico de PdO/Pd, obtidos a partir do nível do núcleo 3d de Pd.



Fonte: Adaptado da referência 57.

Todos esses estudos revelam a complexibilidade do efeito dos ligantes na superfície dos diferentes metais durante a catálise, não se sabendo ao certo a real necessidade de se remover o agente estabilizador

das NPs. No entanto, este procedimento é uma excelente estratégia para compreender os desafios relacionados à interface de NPs-M.

## 2.4. REAÇÕES DE HIDROGENAÇÃO

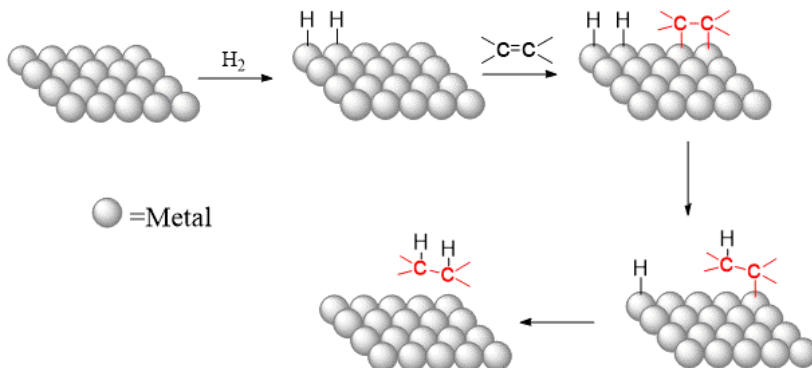
O processo de hidrogenação refere-se ao tratamento de moléculas orgânicas contendo grupos redutíveis com hidrogênio molecular ( $H_2$ ), adicionando pares de átomos de hidrogênio aos compostos. Este processo, geralmente requer o uso de catalisador para que a reação ocorra em condições normais de temperatura e pressão.<sup>58</sup>

Os catalisadores são responsáveis por ligar a molécula de  $H_2$  e facilitar a reação entre o hidrogênio e o substrato. Sabe-se que platina, paládio, ródio e rutênio são catalisadores ativos e que podem operar em baixas de temperatura e pressão.<sup>59</sup>

Catalisadores à base de outros metais também foram desenvolvidos, como o níquel Raney, mas ainda exigem condições reacionais drásticas. Sem dúvida catalisadores baseados em Pd ainda são os mais estudados e utilizados na indústria, devido ao seu alto poder de dissociação do  $H_2$ .<sup>60</sup> 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.<sup>61</sup>

Se tratando de sistemas heterogêneos e nanoparticulados, mecanismos que envolvem a participação da superfície são esperados.<sup>62</sup> O mecanismo de Horiuti-Polanyi explica como ocorre a hidrogenação. Em primeiro lugar, a ligação insaturada liga-se ao catalisador, seguida de  $H_2$  dissociações em hidrogênio atômico no catalisador. Então, um átomo de hidrogênio se liga ao substrato em um passo reversível, seguido pela adição de um segundo átomo, tornando o processo de hidrogenação irreversível (**Figura 15**).<sup>63</sup>

**Figura 15.** Mecanismo para hidrogenação de um alceno na superfície de um catalisador metálico.



Fonte: Adaptado da referência 64.

Uma característica interessante de reações de hidrogenação catalítica, é que são extremamente sensíveis a fatores eletrônicos e geométricos. As estruturas eletrônicas dos metais influenciam na sua reatividade, sendo que orbitais d parcialmente preenchidos facilitam a formação de ligações covalentes com os gases e os metais. 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.<sup>64</sup>

A hidrogenação de olefinas é um processo industrial muito importante, em processos petroquímicos por exemplo, onde a hidrogenação é usada para saturar alcenos e aromáticos, tornando-os menos tóxicos e reativos. A hidrogenação também muito usada no processamento de óleos vegetais, porque a maioria desses óleos é derivada de ácidos graxos polinsaturados.<sup>9</sup> Nesses processos a seletividade tem um impacto fundamental na redução de energia e recursos, principalmente em termos de separação e purificação de subprodutos de baixo valor.<sup>65</sup> Por esse motivo, o desenvolvimento de catalisadores mais ativos e seletivos para estas reações, vem sendo foco de pesquisas de diversos grupos nos últimos anos.

### 3. OBJETIVOS

#### 3.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem como objetivo a investigação da influência do estabilizante PVP em nanocubos de paládio, por meio de remoção progressiva do ligante, na catálise de reações de hidrogenação de ligações carbono-carbono insaturadas.

#### 3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ❖ Sintetizar nanocubos de paládio (NCs-Pd).
- ❖ Remover o estabilizante PVP, sistematicamente, utilizando a técnica de extração pelo solvente.
- ❖ Remover o estabilizante PVP por meio de tratamento químico.
- ❖ Caracterizar os catalisadores sintetizados por diversas técnicas, tais quais: microscopia eletrônica de transmissão (TEM); espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS), espectroscopia de absorção de raios X (SAX) e de absorção atômica por chama (FAAS).
- ❖ Comparar a eficiência dos diferentes métodos de limpeza da superfície das NPs.
- ❖ Avaliar a atividade dos catalisadores na reação de hidrogenação de alcenos e alcinos.
- ❖ Determinar o Segundo Número de Damköhler ( $DaII$ ) utilizando técnicas como Espalhamento de luz dinâmico (DLS) e Ressonância Magnética Nuclear (RMN).
- ❖ Avaliar o efeito da concentração de PVP na superfície das NPs em reações de hidrogenação.
- ❖ Correlacionar a natureza dos substratos aos efeitos de superfície observados.



## 4. PARTE EXPERIMENTAL

### 4.1 REAGENTES E SOLVENTES

Para obtenção dos catalisadores foi utilizado PVP (MW ~ 55.000 g mol<sup>-1</sup>), o L-ácido ascórbico, KBr, o tetracloropaladato (II) de potássio (K<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>) e NaBH<sub>4</sub>, todos obtidos da Sigma-Aldrich. Nas reações de hidrogenação utilizou-se: estireno (ES), fenilacetileno (FA), estilbeno (ESB) e difenilacetileno (DFA), todos obtidos da Sigma-Aldrich, e THF obtido da Neon. Todos os solventes e reagentes foram utilizados nesse trabalho sem purificação prévia. A água utilizada foi deionizada (condutividade 18,2 µS/cm) em um sistema da TKA, modelo Smart2Pure.

### 4.2 MATERIAIS, EQUIPAMENTOS E TÉCNICAS.

**TEM (Microscopia eletrônica de transmissão)** - As imagens de TEM foram realizadas em um microscópio JEOL JEM1011 a uma voltagem de aceleração de 100 kV e encontram-se disponíveis no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da UFSC. As amostras foram preparadas em um grid de cobre de 400 mesh com cobertura de carbono, onde foram gotejadas de 2 a 3 gotas da solução coloidal de NPs-Pd em etanol/H<sub>2</sub>O. A distribuição estatística de tamanho foi baseada pela contagem manual de no mínimo 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 e desvio padrão foram obtidos.

**XPS (Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X)** - Os dados XPS para as amostras foram obtidos no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS, Campinas) com um SPECSLAB II (Phoibos-Hsa 3500 150, 9 channeltrons) espectrômetro com uma fonte Al K $\alpha$  (E = 1486,6 eV). Os parâmetros de aquisição foram Epass de 40 eV, etapa de energia de 0,1 eV e tempo de aquisição de 1s por ponto. As amostras foram colocadas em suportes de amostras de aço inoxidável e transferidas para a câmara de análise XPS, onde a pressão residual interna estava em torno de 1x10<sup>-8</sup> Torr. Varreduras mais rápidas foram realizadas na região de Pd para evitar a radiação e danos no vácuo nas amostras. As energias de ligação (BE) de Pd 3d e C 1s foram referenciadas ao pico C 1s a 284,5 eV, fornecendo precisão dentro de  $\pm$  0,2 eV.

**FAAS (Espectroscopia de absorção atômica)** - A quantificação de paládio nas amostras foi realizada por Espectroscopia de Absorção Atômica em espectrofotômetro Hitachi Z-8230 disponível na Central de Análises no Departamento de Química da UFSC. Para isso, as NCs-Pd foram solubilizadas em uma mistura de HCl e HNO<sub>3</sub> (3:1, em volume), e diluídas com água deionizada.

**SAX (Espectroscopia de absorção de raios X)** - Experimentos SAXS foram realizados na linha de luz SAXS1 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS, Campinas). As soluções foram inseridas em uma célula composta por duas janelas de mica separadas por 1 mm, normal ao feixe, sob vácuo e temperatura controlada.<sup>66</sup> O feixe colimado ( $\lambda = 1,55 \text{ \AA}$ ) cruzou a amostra através de um tubo de vóo evacuado e foi espalhado para um detector 2D 300 Pilatus (Dectris). O feixe incidente foi detectado na amostra para distâncias do detector de 500 e 3000 mm (o behenato de prata foi usado para a amostra para a calibração da distância do detector). Em todos os casos, as imagens 2D foram consideradas isotrópicas e foram normalizadas usando o software FIT2D desenvolvido por Hammersley.<sup>67</sup> Além disso, as curvas resultantes de espalhamento  $I(q)$  vs  $q$  foram corrigidas pela subtração da curva de espalhamento da curva de solvente puro e depois colocado em escala absoluta usando água como padrão. O perfil de dispersão  $I(q)$  vs  $q$  dos NCs foi ajustado usando a forma de esferas homogêneas com um regime de lei de potência para ajustar o fundo. Os procedimentos de ajuste e outras análises foram realizados utilizando o software SASfit, que utiliza a abordagem de ajuste de mínimos quadrados para minimizar o parâmetro  $\chi^2$ . O pacote de software SASfit foi desenvolvido por Kohlbrecher e está disponível gratuitamente.<sup>68</sup>

**DLS (Espalhamento de luz dinâmico)** - As análises de DLS foram realizadas utilizando um instrumento Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments, UK). As amostras foram medidas a uma temperatura constante de  $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ .

**Reator de Hidrogênio** - As reações de hidrogenação foram realizadas em um reator do tipo Fisher-Porter, com monitoramento instantâneo para acompanhar a captação de H<sub>2</sub>, sob pressão constante de 4 bar, agitação magnética e 60 °C.



**CG-MS- (Cromatografia gasosa com detector espectrômetro de massas)** - Os produtos das reações de hidrogenação foram caracterizados por um Cromatografo 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  $\mu\text{m}$ ) 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  $\text{min}^{-1}$ ), e depois outra de 150° até 280 °C (20 °C  $\text{min}^{-1}$ ). As conversões foram determinadas por intermédio da comparação das áreas dos picos de produto e reagente.

**RMN-** A determinação dos coeficientes de difusão do estireno, fenilacetileno, estilbeno e difenilacetileno em THF-d8, foi realizada no Laboratório de Físico-Química Orgânica da UNICAMP, utilizando um equipamento Bruker Avance III 500 MHz equipado com uma sonda BBO de 5 mm e uma sonda de 10 mm MIC 500S2/AS, utilizando a técnica de DOSY, que consiste na combinação de pulsos de radiofrequência com gradiente de campo magnético que codificam informações espaciais.

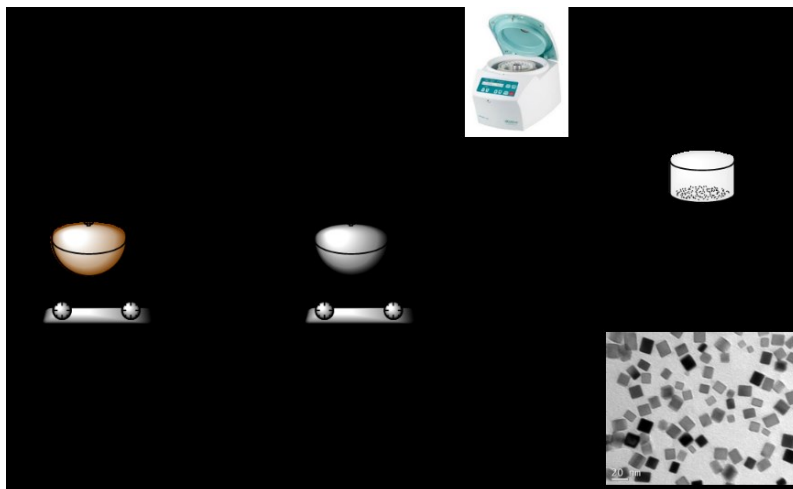
As vidrarias e barras magnéticas empregadas nas sínteses de NPs e nos testes catalíticos, foram lavadas com água régia (HCl/HNO<sub>3</sub> 3:1) recém preparada, durante 30 minutos, sendo posteriormente enxaguadas com água deionizada e neutralizadas com solução de bicarbonato de sódio.

## 4.3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

### 4.3.1 Síntese das Nanopartículas Cúbicas de Paládio

A síntese das NPs-Pd foi realizada por redução química do sal metálico de paládio na presença do agente estabilizante (PVP) em água previamente deionizada. As sínteses das NCS-Pd seguem metodologias já descritas na literatura,<sup>17</sup> como mostra a **Figura 16**.

**Figura 16.** Esquema sintéticos dos nanopartículas cúbicas de paládio.



O agente estabilizante (PVP,  $MM = 55.000 \text{ g mol}^{-1}$ ), o agente redutor (L-ácido ascórbico) e KBr foram solubilizados em água deionizada a temperatura ambiente. A solução foi então colocada em um balão de duas bocas (equipado com um condensador) e aquecido em banho de óleo a  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  por 5 min. Enquanto isso, a solução estoque de Pd foi preparada pela solubilização do tetracloropaladato (II) de potássio ( $\text{K}_2\text{PdCl}_4$ ) em 3 mL de água deionizada a temperatura ambiente, que foi injetada ao meio reacional com auxílio de uma seringa, mantendo a reação sob agitação magnética a  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  por 4 h, nas condições descritas na **Tabela 1**, em um volume total de 11 mL. Com o objetivo de remover o excesso de PVP e outras moléculas, o volume total da reação é transferido para um tubo falcon onde foi adicionado 30 mL de acetona e os NCs-Pd foram precipitados por centrifugação a 800 rpm por 20 min. O sólido resultante foi então seco sob pressão reduzida, com auxílio de um rota evaporador. Para o cálculo do tamanho médio final das nanopartículas, foi realizado o ajuste gaussiano dos histogramas das medidas das arestas dos nanocubos através das micrografias obtidas por TEM.

**Tabela 1.** Concentrações iniciais dos reagentes na reação de síntese das nanopartículas cúbicas de paládio.

Reagentes	Massa (g)	Concentração (mol L <sup>-1</sup> )
PVP	0,105	0,086
<i>L</i> -ácido ascórbico	0,060	0,031
KBr	0,300	0,23
K <sub>2</sub> PdCl <sub>4</sub>	0,065	0,018

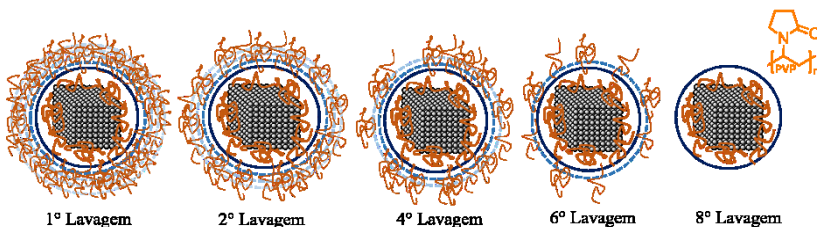
#### 4.3.2 Remoção progressiva de PVP por lavagem com solvente

Os catalisadores com diferentes concentrações de PVP (**Figura 17**) foram obtidos a partir do procedimento de síntese descrito anteriormente, variando o número de lavagens em que os NCs-Pd são submetidos. O primeiro processo de lavagem é realizado como relatado na sessão **4.3**. Para os procedimentos seguintes foi adicionado ao precipitado 50 µL de etanol, com o objetivo de redispersar os NCs-Pd, e em seguida foi adicionado 35 mL de acetona, sendo novamente centrifugado a 800 rpm por 20 min. Sínteses de NCs-Pd distintas foram submetidas a este procedimento de duas a oito vezes (**Tabela 2**) a fim de extrair de forma gradual o PVP da superfície. As concentrações de PVP foram determinadas por FAAS, 1 mg da amostra foi diluída em 10 mL de uma solução de água regia 3%, sendo então analisada.

**Tabela 2.** Catalisadores obtidos pelo processo de lavagens por solvente.

Catalisadores	Nº de Lavagens
NC-Pd85	1
NC-Pd70	2
NC-Pd55	4
NC-Pd35	6
NC-Pd20	8

**Figura 17.** Variação da concentração de PVP com o procedimento de extração por solvente.



### 4.3.3 Remoção do PVP por meio de tratamento químico

A remoção dos agentes estabilizantes por tratamento químico foi realizada de acordo com uma metodologia já publicada na literatura.<sup>55</sup> As NPs-Pd preparadas como descrito anteriormente (sessão 4.3), foram solubilizadas em 10 ml de água deionizada, e colocada em um balão de fundo redondo. Posteriormente foi adicionado 10 mL de uma solução 0,15 mol L<sup>-1</sup> de NaBH<sub>4</sub>. O balão foi fechado com um septo de borracha, para evitar a fuga de hidrogênio proveniente da decomposição do NaBH<sub>4</sub>, e posteriormente sonificado durante 30 min. Em seguida, o sistema foi aquecido a 85 °C sob refluxo e agitação magnética durante 8 h. Após esse período, a solução foi centrifugada a 800 rpm durante 20 minutos, o sobrenadante foi rejeitado e o precipitado lavado com água deionizada e centrifugado novamente. O procedimento de lavagem foi repetido três vezes para assegurar a remoção completa das impurezas. Após a lavagem os NCs-Pd foram secos num forno a 70 °C durante 8 h.

### 4.3.4 Avaliação Catalítica

#### 4.3.4.1 Reação de hidrogenação

Foram utilizados como substratos para avaliar a influência do PVP na superfície dos NCs-Pd, o estireno, o fenilacetileno, o estilbeno e o difenilacetileno. Para tornar a comparação efetiva foram utilizados os mesmos parâmetros reacionais para todos os substratos.

Os experimentos foram realizados em um reator Fisher-Porter a pressão constante de 4 bar, sob agitação e temperatura de 60 °C, utilizando como solvente o tetrahidrofurano (THF), assim garantindo que todos os catalisadores não sejam solúveis. Para as amostras NCs-Pd85,

NCs-Pd70, NCs-Pd55, foi adicionado 1 mmol de substrato em 2 mL de THF, e 0,5 mol % de catalisador. Para os catalisadores NCs-Pd35 e NCs-Pd20 foi utilizado 1,5 mmol de substrato em 3 mL de THF, e 0,5 mol % de catalisador, essa variação ocorre devido à alta concentração de Pd nessas amostras, facilitando assim a pesagem. 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. Após o término da reação, esperou-se o reator atingir a temperatura ambiente, a pressão de H<sub>2</sub> foi removida e um alíquota foi retirada e dissolvida em clorofórmio, sendo então, analisados para determinação da conversão.

A caracterização dos produtos das reações de hidrogenação foi realizada utilizando-se CG-MS. 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<sup>-1</sup>), e depois outra de 150° até 280°C (20 °C min<sup>-1</sup>). As conversões foram determinadas por intermédio da comparação das áreas dos picos de produto e reagente.

#### 4.3.5 Determinação do Número de Damköhler (*DaII*)

Para estimar se a reação é controlada por difusão ou pela reação química na superfície, uma alternativa é determinar o chamado segundo número de Damköhler (*DaII*), por meio da Eq. (1).

$$DaII = \frac{kc^{n-1}}{\beta a} \quad (1)$$

Onde *k* é a constante de velocidade da reação, *c* é a concentração, *n* é a ordem de reação, que é *n* = 1 por uma reação de primeira ordem, *β* é o coeficiente de transporte de massa e *a* área total da interface. O coeficiente de transporte de massa *β* é dado por *β* = *Dδ*, sendo o coeficiente de difusão (*D*) e a escala de comprimento característica (*δ*) sobre a qual ocorre o transporte de massa.

As constantes de velocidade foram determinadas por meio das cinéticas obtidas nas reações de hidrogenação (Apêndice B, **Figura B 1**), os valores de *a* foram calculados por aproximações feitas pelo método descrito por Elias C.W.<sup>69</sup> O coeficiente de difusão foi obtido por RMN, com técnica de DOSY e *δ* foi estipulado por DLS.

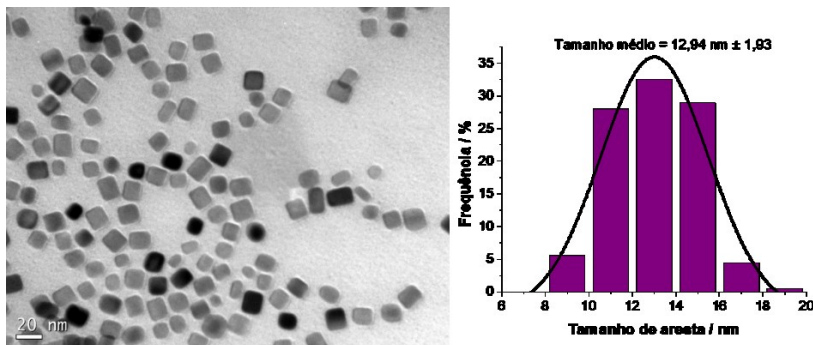
## 5 . RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS CÚBICAS DE PALÁDIO

As NPs-Pd foram obtidas utilizando como sal precursor  $K_2PdCl_4$ , o ácido ascórbico como agente redutor, o PVP como estabilizante e o KBr como agente passivador de superfície. O anion Br pode atuar favorecendo a formação de cubos, pela quimissorção seletiva da face (100), modificando a taxa de crescimento dos planos cristalográfico.<sup>17; 70</sup>

Pouco tempo após o início da reação pode-se observar uma alteração na coloração do meio reacional, que passou de um tom avermelhado para um cinza escuro, proveniente do processo de redução do Pd. Ao final da reação as NPs-Pd foram lavadas com acetona e centrifugadas a uma baixa rotação (800 rpm), afim de evitar sua deformação. A confirmação da formação dos NCs-Pd e avaliação morfológica foi realizada por meio de análises de TEM. Foi observado a obtenção de nanopartículas cúbicas com alto rendimento morfológico (**Figura 18**), apresentando um tamanho médio de 12,94 nm e desvio padrão de  $\pm 1,93$  nm, comprovando que o processo que centrifugação não altera a forma.

**Figura 18.** Imagem por TEM (esquerda) e histograma com ajuste gaussiano (direita) das Pd-NPs cúbicas, após isoladas do meio reacional e redispersas em etanol.



## 5.2. REMOÇÃO PROGRESSIVA DE PVP POR LAVAGEM COM SOLVENTE

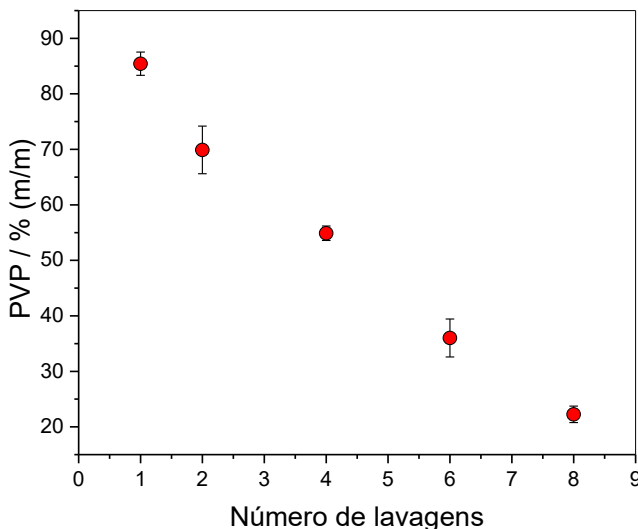
Para avaliar o efeito do agente estabilizante (PVP) remanescente da síntese coloidal, utilizamos NCs-Pd, isso porque qualquer modificação na forma das partículas induzidas pelo procedimento, pode ser prontamente avaliada por ferramentas analíticas padrão, como análise TEM. O protocolo de lavagem aplicado é amplamente divulgado na literatura, porém aqui ele é realizado de forma sistemática. Os NCs-Pd são simplesmente dispersos em etanol e sua precipitação é induzida pela adição de acetona, por meio do controle da polaridade/solubilidade. Variando o número de repetições pelo qual a NP é submetida conseguiu-se variar proporcionalmente a concentração de PVP na superfície (**Tabela 3**).

A quantidade de PVP na superfície dos NCs foi estabelecida pela diferença entre a massa total analisada e a massa de metal determinada, onde 1 mg da amostra foi diluída em 10 mL de uma solução de HCl e HNO<sub>3</sub> (3:1, em volume) para então ser analisada por FAAS. O método se mostrou eficaz, variando de 85% a 20% (m/m) a quantidade de PVP de forma proporcional e com alto grau de reprodutibilidade (**Figura 19**). A amostra NC-Pd85 foi obtida a partir da precipitação direta da síntese, não passando pelo procedimento de lavagem.

**Tabela 3.** Catalisadores obtidos pelo método de lavagem progressivo.

Catalisador	Nº Lavagens	% PVP (m/m)
NC-Pd85	1	85
NC-Pd70	2	70
NC-Pd55	4	55
NC-Pd35	6	35
NC-Pd20	8	20

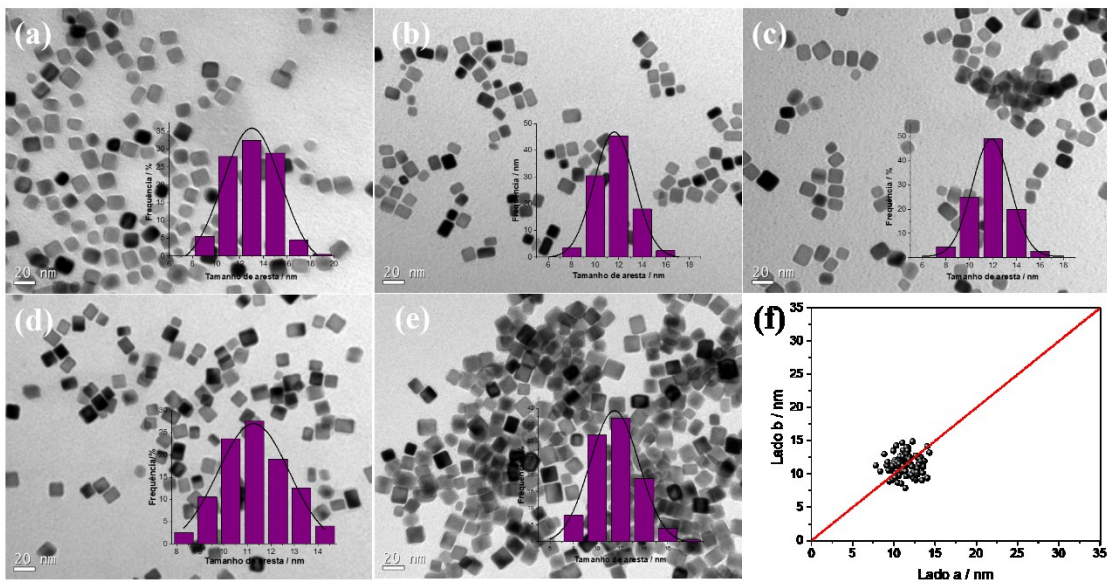
**Figura 19.** Quantidade de PVP (% m/m) remanescente na superfície dos NCs-Pd em função das repetições de lavagem, determinadas por FAAS.



Todos os catalisadores foram cuidadosamente analisados usando diferentes ferramentas analíticas. O TEM foi usado para determinar o comprimento das arestas, a forma e a distribuição de tamanho dos NCs-Pd (**Figura 20**). Duas bordas perpendiculares de cada cubo foram medidas e plotadas uma contra a outra para confirmar a morfologia cúbica (**Figura 20 (f)**). Os histogramas de tamanho médio mostraram uma distribuição gaussiana e confirmaram que o procedimento de lavagem não afetou o diâmetro médio dos NCs ( $12,9 \pm 1,9$ ,  $11,8 \pm 1,6$ ,  $11,8 \pm 1,6$ ,  $11,3 \pm 1,4$  e  $11,5 \pm 1,9$  nm para NC-Pd85, NC-Pd70, NC-Pd55, NC-Pd35 e NC-Pd20, respectivamente). No entanto, observou-se um maior grau de proximidade entre as partículas medidas conforme o aumento do número de ciclos de lavagem. Isto é provavelmente devido a uma menor repulsão estérica com a redução na concentração de PVP nas camadas externas dos NCs-Pd.



**Figura 20.** Micrografias de TEM dos NCs-Pd com diferentes quantidades de PVP (% , m/m) remanescentes após cada procedimento de repetição de lavagem: (a) 85% ( $d_m = 12,9$  (1,9) nm), (b) 70% ( $d_m = 11,8$  (1,6) nm); (c) 55% ( $d_m = 11,8$  (1,6) nm); (d) 35% ( $d_m = 11,3$  (1,4) nm); (e) 20% ( $d_m = 11,5$  (1,9) nm); e (f) tamanho de arestas do lado a vs lado b.

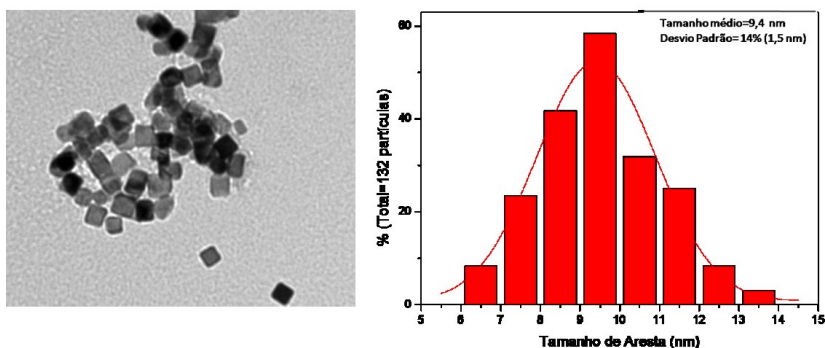


### 5.3 REMOÇÃO DO PVP POR TRATAMENTO QUÍMICO

Outro método para remoção do estabilizante foi utilizado na tentativa de avaliar outras variáveis da superfície que podem influenciar na catálise. O  $\text{NaBH}_4$  foi utilizado como reagente para remoção dos agentes estabilizantes. Segundo Nalajala,<sup>55</sup> esta metodologia é eficiente tanto para retirada do PVP quanto de outras impurezas adsorvidas na superfície, independente da natureza química, como os agentes direcionadores e crescimento  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  (inorgânico) e ácido cítrico (ácido). Isso ocorre devido à alta capacidade do Pd de interagir com ions  $\text{H}^-$ , enfraquecendo a ligação Pd-estabilizante, auxiliando na limpeza da superfície sem apresentar comprometimento da forma, tamanho e dispersidade das nanopartículas.<sup>55</sup>

Entretanto, como pode ser observado na análise de TEM (**Figura 21**), as nanopartículas apresentaram um pequeno desgaste nas arestas, causando redução de aproximadamente 2 nm no tamanho dos NCs-Pd. A concentração de metal determinado por FAAS foi de 85%, e pela relação direta, a quantidade de PVP na amostra foi de 15% (m/m).

**Figura 21.** Imagem por TEM (esquerda) e histograma com ajuste gaussiano (direita) das Pd-NPs cúbicas tratadas com  $\text{NaBH}_4$ , após isolamento e tratamento térmico redispersas em acetato de etila.



## 5.4 ANÁLISE DE SAX

O espalhamento de raios X a baixos ângulos (SAXS) é utilizado para determinar o tamanho, a forma e a estrutura das NPs. No entanto, seu uso está limitado a alguns centros de pesquisa e o tratamento dos dados não é trivial, embora os resultados sejam estatisticamente poderosos.

Medidas de SAXS baseadas em luz síncrotron foram realizadas para confirmar o tamanho e a dispersibilidade ( $\sigma$ ) dos NCs. A

**Figura 22 (a)** mostra o perfil SAXS para NC-Pd85, que foi refinado de acordo com um fator de forma esférico.<sup>71; 72</sup> Os dados para os outros catalisadores são mostrados na **Figura 23**. O raio de giro ( $R_G$ ), pode ser obtido no limite inferior de  $Q$  de acordo com as aproximações de Guinier. Os valores de  $R_G$  para uma esfera densa e um cubo perfeito são dados por Eqs. 2 e 3, respectivamente:

$$R_G^2 = \frac{3}{5} R_S^2 \quad (2)$$

$$R_G^2 = \frac{1}{4} e_c^2 \quad (3)$$

Onde  $R_S$  é o raio da esfera e  $e_c$  é o comprimento da borda do cubo. Assim, o comprimento da aresta do cubo pode ser calculado pelo raio da esfera, usando a Eq. 4:

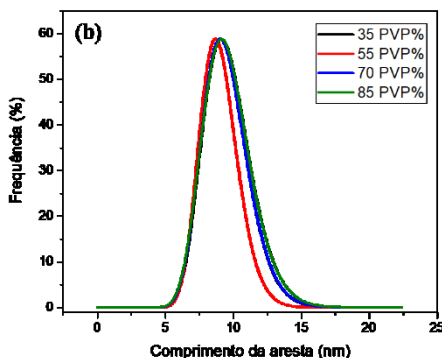
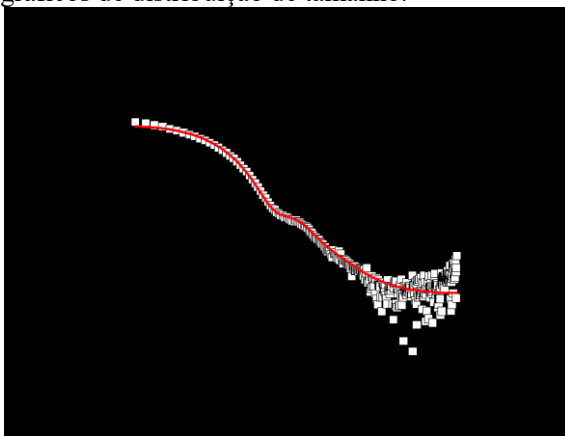
$$e_c = \sqrt{\frac{12}{5}} R_S \quad (4)$$

Os valores  $R_G$ ,  $R_S$ ,  $e_c$  e  $\sigma$  calculados são dados na **Tabela 4** para todos os NCs-Pd. Esses dados estão de acordo com os resultados obtidos por TEM, mostrando que o tamanho médio dos NCs e a dispersidade não foi afetado pelo procedimento de purificação (**Figura 22 (b)**). Assim, esse parâmetro não precisa ser considerado na comparação das atividades catalíticas.

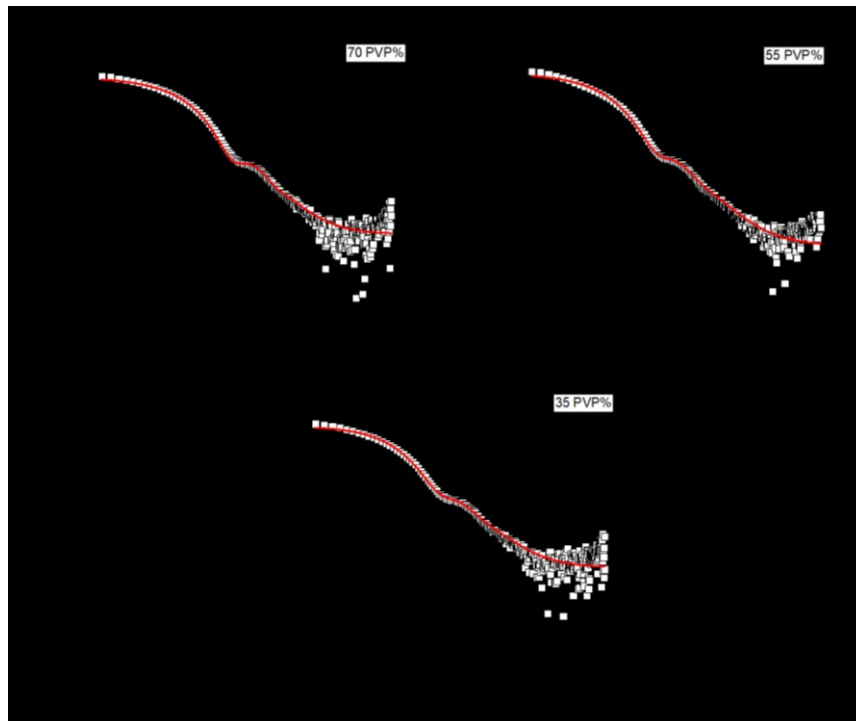
**Tabela 4.**  $R_G$  e  $e_c$  calculados a partir dos valores  $R_S$  e  $\sigma$  obtidos das curvas de espalhamento ajustadas por SAXS.

Amostras	$R_s$ (nm)	$R_g$ (nm)	$e_c$ (nm)	$\sigma$
NC-Pd85	6,027	4,668	9,337	0,180
NC-Pd70	5,738	4,444	8,889	0,153
NC-Pd55	6,018	4,661	9,323	0,178
NC-Pd35	6,097	4,717	9,445	0,147

**Figura 22.** (a) Dados SAXS e ajuste de curva correspondente amostra Pd-NC85, (b) gráficos de distribuição de tamanho.



**Figura 23.** Dados de SAXS e correspondente ajuste de curva para os catalisadores NC-Pd70, NC-Pd55 e NC-Pd35.



## 5.5 ANÁLISE DE XPS

XPS é uma técnica sensível a superfície dos materiais estudados. Com isso, a análise de XPS foi realizada nas amostras para identificar as espécies presentes na superfície dos nanocubos com diferentes teores de PVP. A Figura 24 mostra a região Pd 3d para cada amostra. O procedimento de ajuste foi realizado utilizando formas de linha assimétricas para Pd metálico ( $\text{Pd}^0$ ) e simétrico para espécies oxidadas ( $\text{Pd}^{\delta+}$ ). Nas amostras de Pd-NC85 e Pd-NC70, encontramos apenas espécies oxidadas, de acordo com as energias de ligação (BE) dos níveis centrais do Pd 3d<sub>5/2</sub> (Tabela 5)<sup>73</sup>, isso demonstra que o Pd oxidado é encontrado na superfície das nanopartículas. O  $\text{Pd}^0$  é identificado somente após poucas lavagens, sendo observado nas amostras de Pd-NC55, Pd-NC39 e Pd-NC20 e está relacionado à maior concentração de PVP nas amostras de Pd-NC85 e Pd-NC70 que bloqueiam os elétrons  $\text{Pd}^0$  mais internos a serem detectados. A melhor qualidade sinal-ruído do espectro das amostras mais lavadas também corrobora com a idéia de que conforme as diversas camadas de PVP são removidas da superfície dos NCs, mais o Pd vai sendo exposto. A razão  $\text{Pd}^0/\text{Pd}^{\delta+}$  calculada a partir dos espectros XPS (Tabela 5) sugere que a exposição do Pd simplesmente aumenta; não foi observada uma mudança notável no estado ou espécie de oxidação quando o PVP é removido.<sup>74</sup>

A tabela 5 também mostra as regiões N, C e O 1s para cada amostra. Para a amostra de Pd-NC85, o pico de N1s é detectado em 402,2 eV. N1s do PVP livre são observados a ~ 400 eV atribuídos ao grupo pirrolidona.<sup>22; 75</sup> Em energias mais altas, os N1s podem ser atribuídos à diminuição da densidade de elétrons do grupo N, quando o PVP é quimicamente absorvido na superfície do metal através do átomo de N e O. Aumentando o número de lavagens, a posição de pico do N1s se aproxima lentamente da PVP livre (399,9 eV).<sup>75</sup> Comparando as áreas relativas, fica claro que a relação N / Pd mudou progressivamente com o tratamento, o que concorda com a remoção da PVP. A qualidade sinal-ruído do pico de N1s diminui progressivamente com o número de lavagens, ao contrário da região Pd dos espectros. Aqui, as mudanças nas energias de ligação não revelam nenhuma evolução no PVP nas amostras devido ao procedimento de lavagem. O sinal XPS para C 1s consistiu em dois componentes com BE em 287,6 e 291,1 eV para a amostra Pd-NC20, que pode ser atribuída a  $\text{C}_\alpha$  alifática (menor BE) e a  $\text{C}^{\delta+}$  ligada aos átomos de N e O em PVP (maior BE).<sup>17</sup> Embora pequenas alterações na relação  $\text{C}_\alpha / \text{C}^{\delta+}$  (de 3,5 para Pd-NC85 até 6,7 para Pd-NC20) possam ser atribuídas ao procedimento de lavagem, não foram observadas alterações

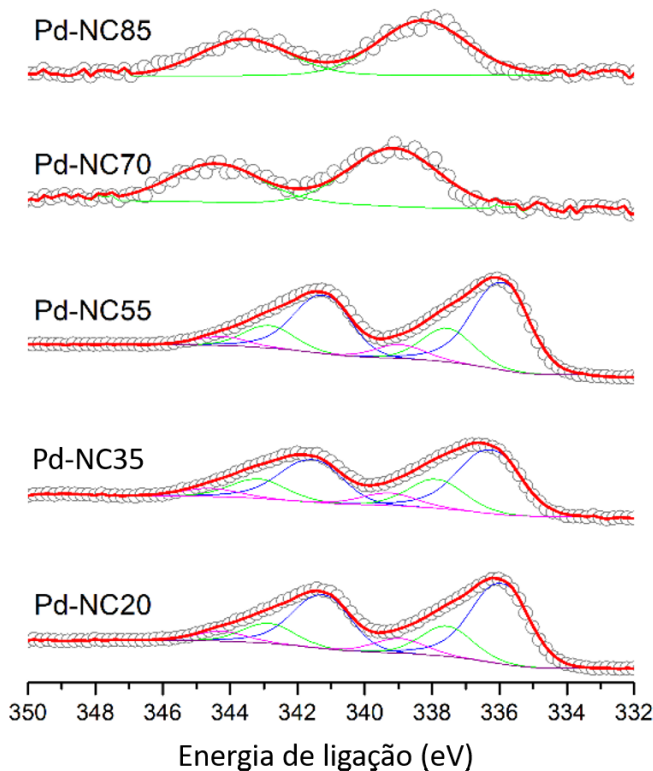
significativas entre as amostras nos valores de BE. Os espectros de O 1s são sobrepostos ao pico de Pd 3p 3/2 a ~ 534 eV, de modo que limita a interpretação adicional dos sinais de O.

Quando a análise é realizada na amostra tratada com NaBH<sub>4</sub>, apenas a espécie Pd<sup>0</sup> é encontrada, isso pode ser justificado pela presença do hidrogênio remanescente do processo de tratamento com NaBH<sub>4</sub>, pois sendo altamente reativo forma facilmente hidreto com Pd,<sup>76</sup> mantendo-o em seu estado metálico.<sup>74</sup>

**Tabela 5.** Razão dos metais na superfície dos catalisadores (% m/m) determinada por XPS e suas respectivas energias de ligação (BE).

Amostra	Pd 3d 5/2 (eV)	N 1s (eV)	C 1s (eV)	O 1s (eV)	N/Pd razão	Pd <sup>0</sup> /Pd <sup>δ+</sup> razão
Pd-NC85	338,3 (Pd <sup>δ+</sup> )	402,2	287,3 289,8	534,2	19,8	-
Pd-NC70	339,1 (Pd <sup>δ+</sup> )	402,8	287,4 290,3	534,7	9,0	-
Pd-NC55	335,8 (Pd <sup>0</sup> ) 337,5 (Pd <sup>δ+</sup> ) 338,9 (Pd <sup>δ+</sup> )	401,7	287,3 289,7	534,4	4,7	2,1
Pd-NC39	336,2 (Pd <sup>0</sup> ) 337,9 (Pd <sup>δ+</sup> ) 339,3 (Pd <sup>δ+</sup> )	400,7	287,6 291,1	535,0 532,4	2,5	1,8
Pd-NC20	335,9 (Pd <sup>0</sup> ) 337,6 (Pd <sup>δ+</sup> ) 339,0 (Pd <sup>δ+</sup> )	400,9	287,6 291,1	535,2 532,7	1,1	2,1
NC-Pd15q	335,8 (Pd <sup>0</sup> )	-	-	-	-	-

**Figura 24.** Espectros de XPS deconvoluídos do nível de núcleo Pd 3d para os NCs-Pd com diferentes quantidades de PVP (% , m/m) na superfície.



## 5.6 AVALIAÇÃO CATALÍTICA DOS NCs-Pd EM REAÇÕES DE HIDROGENAÇÃO

Para avaliar a influência da camada de PVP na superfície dos NCs-Pd na atividade e seletividade catalítica, foi selecionado a reação de hidrogenação de ligações C-C insaturadas, por esta ser bem estabelecida como uma reação de superfície, sendo ideal para avaliar esse tipo de fenômeno. Os substratos selecionados foram os alcenos estireno e

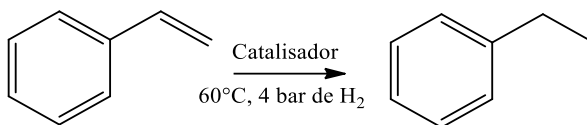


estilbeno e os alcinos fenilacetileno e difenilacetileno, com o intuito de observar os fenômenos eletrônicos e estéricos envolvidos no sistema.

Devido a remoção progressiva do PVP, a solubilidade dos NCs-Pd é variável frente a diversos solventes. O solvente selecionado então para todas as reações foi o THF, sendo esse um dos poucos onde todos os catalisadores tinham o mesmo comportamento, insolúvel, e mantendo todos os sistemas em meio heterogêneo.

As reações de hidrogenação do estireno (ES) (**Figura 25**) foram realizadas como já descritas anteriormente e a avaliação da atividade foi expressa pelo Número de *Turnover* (TON) (Eq. 5) e Frequência de *Turnover* (TOF) (Eq. 6). De forma geral, o TON é definido como o número de mol de produto obtido por mol de catalisador, para uma determinada reação. O TOF, também denominado eficiência catalítica, corresponde ao TON por unidade de tempo, e quantifica a atividade específica do centro catalítico para uma dada reação.<sup>77</sup>

**Figura 25.** Esquema da reação da hidrogenação do estireno.



Dos valores obtidos do monitoramento instantâneo do consumo de  $\text{H}_2$ , foi gerado o gráfico apresentado na **Figura 26 (a)**. A partir desses dados, foi calculada a concentração de produto ao longo do tempo (**Figura 26 (c)**), utilizando-se a Eq.(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.

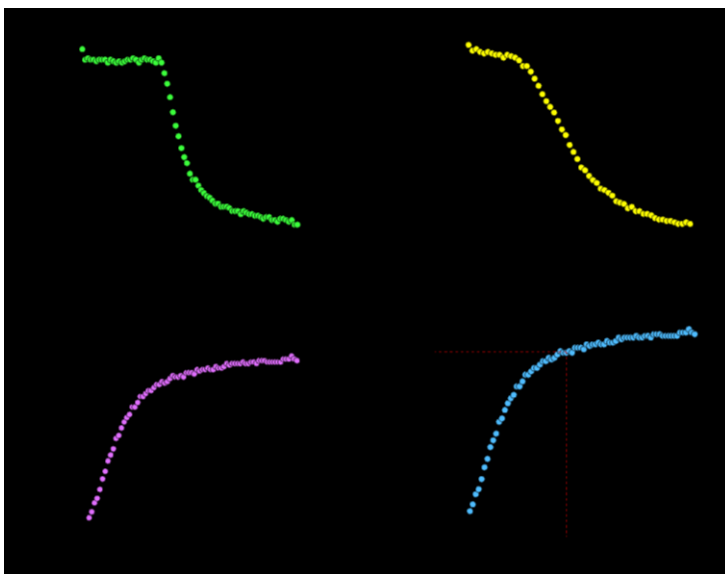
$$\text{TON} = \frac{[\text{Produto}]}{[\text{Catalisador}]} \quad (5)$$

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

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

Atualmente, para sistemas metálicos nanoparticulados, é recomendado a obtenção do TOF a partir da inclinação na reta de TON versus o tempo nos primeiros 10% de reação, sendo considerado o TOF inicial. Porém como pode ser observado na **Figura 26 (a) e (b)**, o período inicial é fortemente influenciado pelo período de ativação do catalisador, também conhecido como período de indução. Sendo assim, para comparação ser mais efetiva a obtenção do TOF ficou estabelecida pela divisão do TON em 90% da reação pelo tempo necessário para essa conversão, como demonstrado na **Figura 26 (d)**. Esse método utilizado para o tratamento de dados cinéticos para a reação de hidrogenação do estireno foi estendido para todos os substratos avaliados neste trabalho.

**Figura 26.** (a) e (b) Gráfico da variação de pressão pelo tempo. (c) Variação da concentração do produto pelo tempo (d) Gráfico de TON por tempo (min) demonstrando obtenção do TOF 90%.



Os valores de conversões determinados por CG-MS e de TOF 90% obtidos a partir dos dados cinéticos (**Apêndice A - Figura A 1**) para reação de hidrogenação do ES, são fornecidos na **Tabela 6**. Todos os catalisadores apresentaram conversão acima de 99%, exceto o NC-Pd85 onde não foi observado consumo de  $H_2$  e consequentemente não houve formação de produto.

A velocidade da reação se mostrou sensível a quantidade de PVP na superfície, como pode ser mais bem observado na **Figura 27**. A quantidade de PVP entre 35% e 55% se mostrou ideal para essa reação, apresentando os maiores valores de TOF entre os catalisadores que passaram apenas pelo processo de lavagem. Alguns efeitos relacionados à interface metal-ligante podem ser responsáveis por esses resultados, já foi relatado na literatura que aminas de cadeia longa prejudicam a adsorção de alcenos na superfície de NPs-M. Comparando a energia de adsorção do ligante e do alceno, podemos assumir uma interação mais forte entre o metal e o ligante, do que entre o metal e o alceno.<sup>78</sup> Isto pode estar relacionado ao fato da reação não ocorrer com o catalisador NC-Pd85 (**item 1 – Tabela 6**), quando a concentração de PVP é diminuída, esse efeito também pode ser reduzido favorecendo a reação.

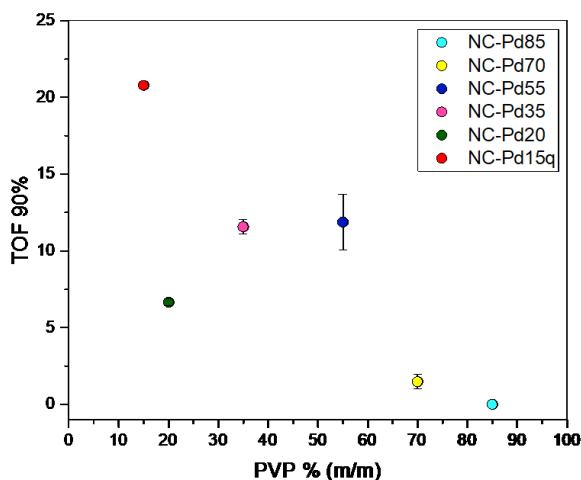
Quando o catalisador NC-Pd15q (**item 6-Tabela 6**) é testado, há um incremento na velocidade de aproximadamente três vezes se comparado ao catalisador NC-Pd20 (**item 5-Tabela 6**), que possui uma quantidade de PVP aproximada. Comparado o NC-Pd15q aos catalisadores que apresentaram o melhor desempenho catalítico, entre os que passaram apenas pelo procedimento de lavagem (**itens 3 e 4- Tabela 6**), o aumento no TOF é de duas vezes. Isto significa que não só a quantidade de PVP influencia na atividade catalítica como outras espécies, por exemplo o H<sup>-</sup>, que passa a estar presente após o tratamento com NaBH<sub>4</sub>. Outro fator que pode estar correlacionado é o fato de o estado de oxidação do metal ser Pd<sup>0</sup>, como determinado XPS para NC-Pd15q, diferente dos outros catalisadores, onde é observado a presença de espécies oxidadas.

**Tabela 6.** Valores de TOF e conversão para reação de hidrogenação do estireno.

Item	Catalisador	TOF 90% (min <sup>-1</sup> )	Conversão (%)
1	NC-Pd85	--	--
2	NC-Pd70	1,47	> 99
3	NC-Pd55	11,88	> 99
4	NC-Pd35	11,57	> 99

5	NC-Pd20	6,65	> 99
6	NC-Pd15q	20,79	> 99

**Figura 27.** Gráfico de TOF 90% versus a % PVP (m/m) para as reações de hidrogenação do estireno.

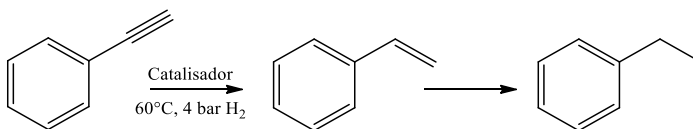


Para reação de hidrogenação do fenilacetileno (FA), dois produtos podem ser formados (**Figura 28**), o estireno e o etilbenzeno. Porém na análise por CG-MS foi observado a presença apenas do etilbenzeno e, como pode ser verificado na **Tabela 7**, a conversão à produto foi superior a 99% para todos os catalisadores.

A reação também se mostrou sensível a quantidade de PVP na superfície dos NCs-Pd. Na **Figura 29** pode se perceber que a velocidade da reação vai aumentando com a redução da porcentagem de PVP, até que esse atinge o valor de 35%, onde se tem o TOF máximo de  $8,24 \text{ min}^{-1}$  para os catalisadores tratados pela lavagem com solvente. Quando o NC-Pd20 é testado ocorre um pequeno decréscimo no valor de TOF, isto também foi observado para reação de hidrogenação do ES e pode estar relacionado a capacidade de encapsulamento do estabilizantes que é consideravelmente reduzida com a remoção.

O catalisador NC-Pd15q foi o mais eficiente, apresentando um TOF de  $13,55 \text{ min}^{-1}$ . Os dados cinéticos utilizados para obtenção dos valores de TOF encontram-se no **Apêndice A (Figura A 2)**.

**Figura 28.** Esquema reacional da hidrogenação do fenilacetileno.



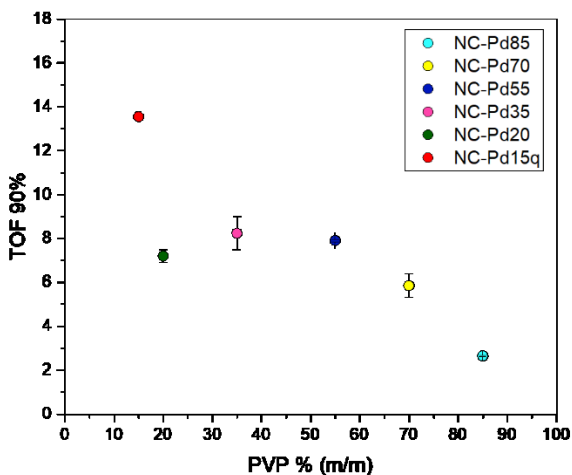
**Tabela 7.** Valores de TOF e conversão para reação de hidrogenação do fenilacetileno.

Item	Catalisador	TOF 90% ( $\text{min}^{-1}$ )	Conversão à Etibenzeno (%)
1	NC-Pd85	2,65	> 99
2	NC-Pd70	5,85	> 99
3	NC-Pd55	7,9	> 99
4	NC-Pd35	8,24	> 99
5	NC-Pd20	7,2	> 99
6	NC-Pd15q	13,55	> 99

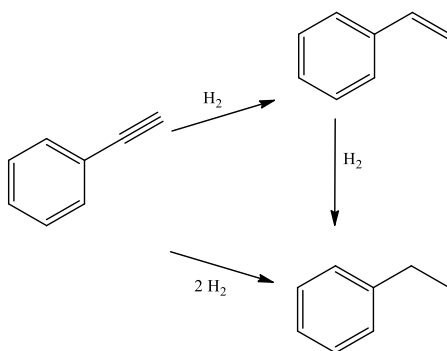
A hidrogenação do FA pode ocorrer por duas rotas sintéticas distintas para a formação do etilbenzeno, como ilustrado na **Figura 30**. A primeira rota sugerida é hidrogenação direta do FA à etilbenzeno, enquanto que o outro caminho é uma reação sucessiva, onde primeiro ocorre a formação do estireno como um intermediário.<sup>79</sup> Com base nos resultados cinéticos supomos que a reação ocorre por via direta a

etilbenzeno. Era esperado, pelos resultados obtidos para hidrogenação do ES com o catalisador NC-Pd85, onde não foi observado a formação de produto, que houvesse a seletividade para estireno, quando o mesmo catalisador é testado na reação do FA. No entanto, como pode ser visto no **item 1 da Tabela 7**, a conversão à etilbenzeno foi superior a 99%.

**Figura 29.** Gráfico de TOF 90% versus a % PVP (m/m) para as reações de hidrogenação do fenilacetileno.



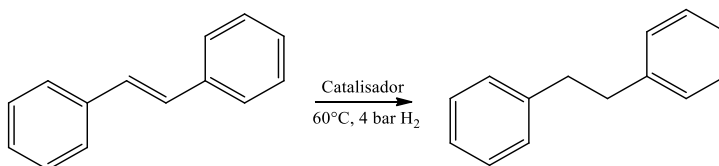
**Figura 30.** Possíveis rotas sintéticas para reação de hidrogenação do fenilacetileno.



Utilizando substratos mais volumosos é possível verificar mais efetivamente o efeito estérico da camada de PVP. Na hidrogenação do estilbeno (ESB) (**Figura 31**), o catalisador NC-Pd85 (**item 1-Tabela 8**) apresentou um comportamento idêntico ao observado na hidrogenação do estireno, onde não foi observado a formação de produto, provavelmente por fatores de adsorção já citados anteriormente. Para o catalisador NC-Pd70 (**item 2-Tabela 8**), a conversão à produto também não foi completa, chegando a 73%, todos os outros catalisadores apresentaram conversão acima de 97%.

Na atividade catalítica foi instigante verificar que os valores de TOF aumentaram linearmente com a redução da quantidade de PVP na superfície, como pode ser visto na **Figura 32**, indicando que os efeitos estéricos exercem uma forte influência na velocidade da reação.

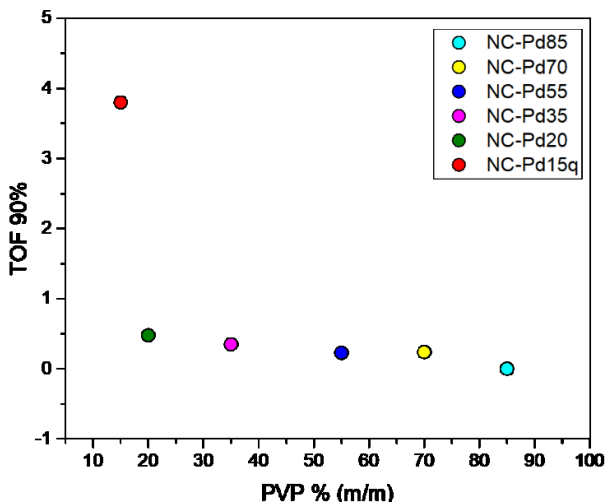
**Figura 31.** Esquema reacional para reação de hidrogenação do estilbeno.



**Tabela 8.** Valores de TOF e conversão para reação de hidrogenação do estilbeno.

Item	Catalisador	TOF 90% (min <sup>-1</sup> )	Conversão a 1,2 difeniletano (%)
1	NC-Pd85	--	--
2	NC-Pd70	0,24	78
3	NC-Pd55	0,23	98
4	NC-Pd35	0,35	97
5	NC-Pd20	0,48	98
6	NC-Pd15q	3,8	98

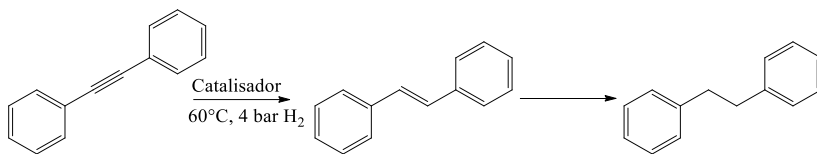
**Figura 32.** Gráfico de TOF 90% versus % PVP (m/m) para as reações de hidrogenação do estilbeno.



Um alcino interno também foi testado na reação de hidrogenação do difenilacetileno (**Figura 33**). Nesse caso, também não foi observada nenhuma seletividade para a formação do alceno, sendo o 1,2-difeniletano o único produto formado. Como pode ser visto na **Tabela 9**, todos os catalisadores apresentaram conversão superior a 99%. Os valores de TOF apresentaram um perfil semelhante a hidrogenação do estilbeno. Observando o gráfico da **Figura 34** é percebido que a presença de PVP também prejudica a atividade catalítica, o catalisador NC-Pd20 (**item 5- Tabela 9**) foi aproximadamente oito vezes mais eficiente que o NC-Pd85 (**item 1 – Tabela 9**) e quatro vezes quando comparado ao NC-Pd35 (**item 4 – Tabela 9**). Mais uma vez o catalisador tratado quimicamente se mostrou o mais eficiente.



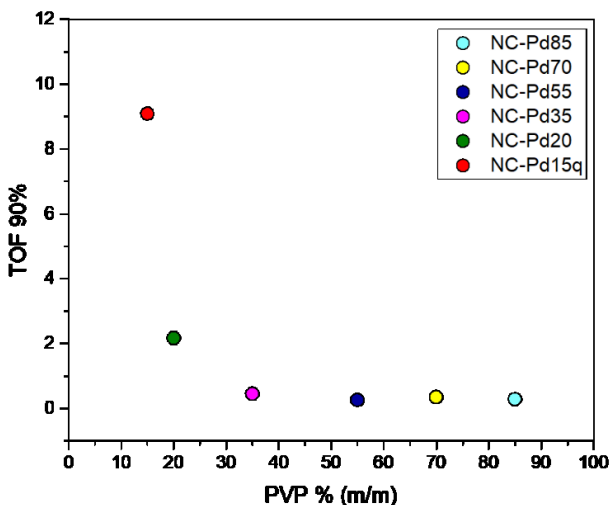
**Figura 33.** Esquema reacional para reação de hidrogenação do difenilacetileno.



**Tabela 9.** Valores de TOF e conversão para reação de hidrogenação do difenilacetileno.

Item	Catalisador	TOF 90% (min <sup>-1</sup> )	Conversão a 1,2 difeniletano (%)
1	NC-Pd85	0,29	>99
2	NC-Pd70	0,35	> 99
3	NC-Pd55	0,26	> 99
4	NC-Pd35	0,45	> 99
5	NC-Pd20	2,17	> 99
6	NC-Pd15q	9,09	> 99

**Figura 34.** Gráfico de TOF 90% versus a % PVP (m/m) para as reações de hidrogenação do difenilacetileno.



Estes resultados mostram que a atividade das NCs pode ser modulada pela quantidade de PVP presente. Na catálise heterogênea, os reagentes têm que se difundir da solução para a superfície da nanopartícula metálica, para finalmente serem adsorvidos e reagirem. Consequentemente, a velocidade total da reação é assumida como a soma da velocidade da reação superficial e a velocidade de difusão. Para entender o papel do PVP na reação, a possibilidade de um processo controlado por difusão na reação precisa ser determinada.

Assim, o número de Damkohler ( $DaII$ ) foi determinado para todos os catalisadores. O valor  $DaII$  é uma razão útil para determinar se a reação é controlada por difusão, ou se é controlada pela reação química na superfície. Pelo  $DaII$  é possível relacionar a conversão química e o transporte por difusão. Valores acima de 1 ( $DaII \gg 1$ ) designam uma reação controlada por difusão, porque a constante de velocidade da reação é mais rápida que a difusão dos substratos. Os números da  $DaII$  abaixo de 1 ( $DaII \ll 1$ ), apontam para um sistema controlado pela velocidade da reação, onde a difusão é muito mais rápida.

Os parâmetros utilizados para determinar o  $DaII$  estão no **Apêndice B**, os valores do coeficiente de difusão (D) foram determinados

por RMN, utilizando THF-d8 e a técnica de DOSY para todos os substratos, o  $\delta$  foi obtido diminuindo o tamanho do NC medido pelo TEM, do valor do diâmetro hidrodinâmico determinado pelo DLS, dividido por dois.

No nosso caso, como pode ser observado na **Tabela 10**, a magnitude de  $D_{eff}$  foi na ordem de  $10^{-3}$  a  $10^{-6}$ , indicando que a velocidade da reação é dominante sobre a velocidade de difusão. Sendo assim, a reação é dependente da quantidade de agente de estabilizante na camada externa cobrindo os NC-Pd.

**Tabela 10.** Valores de DaII calculados para todos os substratos com relação a cada catalisador.

<b>Catalisador</b>	<b><i>DaII</i></b>			
	<b>Estireno</b>	<b>Fenilacetileno</b>	<b>Estilbeno</b>	<b>Difenilacetileno</b>
<b>NC-Pd85</b>	0	$5,91 \times 10^{-6}$	0	0,003806
<b>NC-Pd70</b>	$1,18 \times 10^{-5}$	$1,32 \times 10^{-5}$	0,007539	0,007092
<b>NC-Pd55</b>	$4,72 \times 10^{-5}$	$1,39 \times 10^{-5}$	0,007291	0,006858
<b>NC-Pd35</b>	$2,38 \times 10^{-5}$	$2,74 \times 10^{-5}$	0,004093	0,00385
<b>NC-Pd20</b>	$1,61 \times 10^{-5}$	$1,60 \times 10^{-5}$	0,005282	0,000497

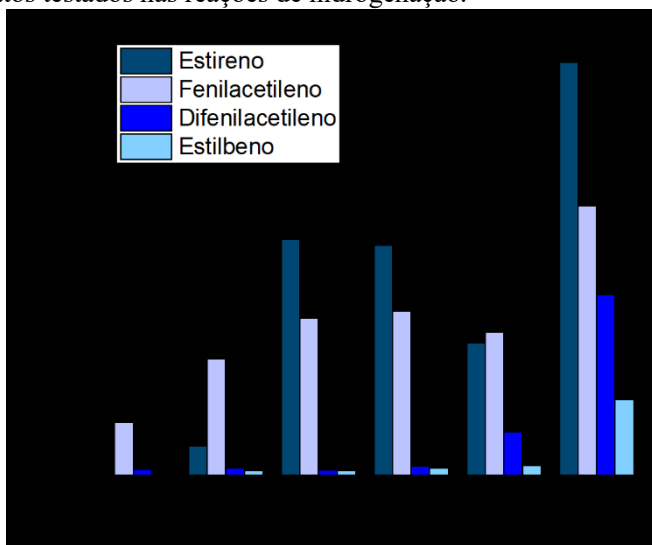
Correlacionando a atividade catalítica dos NCs-Pd nos alcenos e alcinos testados (**Figura 35**), é interessante notar que a variação nos valores de TOF é dependente da quantidade de PVP para todos os substratos. Este fenômeno é atribuído principalmente a efeitos estéricos, eletrônicos e efeitos de aglomeração na superfície, que incluem todos os fenômenos superficiais diretamente relacionados com a densidade de empacotamento, a morfologia, o grau de ordem e a espessura do invólucro do ligante. Dois mecanismos principais podem ser identificados, o controle do modo de adsorção do reagente e o isolamento do sítio ativo. O primeiro é essencialmente determinado por interações intermoleculares entre o estabilizante e os reagentes, enquanto o segundo é influenciado por fatores geométricos.<sup>45</sup>

Na maioria dos casos, o efeito estérico é uma combinação dos dois mecanismos, a viabilização de aumentar concentração de reagentes nos sítios ativos e restrições espaciais e geométricas, que podem direcionar a seletividade e a atividade.<sup>80</sup> Isso é confirmado quando obtemos uma concentração ideal de PVP, os catalisadores que apresentaram a maior atividade para as reações do ES e do FA encontram-se na faixa de 55 a 35% de PVP.

Como já era esperado, o difenilacetileno e o estilbeno sofrem uma maior influência em relação ao impedimento estérico, apresentando valores de TOF bastante inferiores se comparados aos TOFs das reações do ES e FA. O comportamento dos alcenos para o catalisador NC-Pd85 foi o mesmo, confirmando o fato da energia de adsorção entre PVP e o Pd, promovido por uma transferência de carga do estabilizante/metal<sup>6</sup>, ser superior a energia de adsorção do alceno, o que dificulta o deslocamento do polímero para o acesso a superfície metálica. No caso dos alcinos, esse efeito é inverso permitindo que a reação ocorra. Os alcenos parecem ainda sofrer influência da geometria da molécula na adsorção, pois quando grande parte do PVP é removido, a atividade catalítica para os alcinos é superior. Tais fenômenos fazem com que o ESB apresentasse o pior desempenho neste sistema catalítico para todos os catalisadores.

O NC-Pd15q foi o catalisador mais eficiente dentre todos os avaliados, apresentando TOFs significativamente maiores para todos os substratos avaliados. Além do H<sup>+</sup> presente na superfície ser uma espécie infinitamente menor que o PVP, outras espécies residuais oriundas da síntese dos NCs, que podem estar bloqueando os sítios ativos, também são removidas por esse método. E como pode ser percebido ao longo deste trabalho, e de diversos trabalhos publicados na literatura, qualquer espécie adsorvida na superfície metálica pode alterar amplamente suas propriedades.<sup>81</sup>

**Figura 35.** Gráfico de TOF 90% versus catalisador para todos os substratos testados nas reações de hidrogenação.



## 6. CONCLUSÃO

A metodologia desenvolvida neste trabalho para remoção progressiva de PVP por solvente se mostrou eficiente e reprodutível, permitindo a obtenção de catalisadores com diferentes quantidades de PVP. As análises de TEM, SAXs, XPS e FAAS, confirmaram que as propriedades dos NCs são preservadas após cada ciclo de lavagem, não alterando sua estrutura nem outras características que não sejam intrinsicamente ligadas a concentração do PVP. Sendo assim, uma excelente alternativa para avaliar a influência do estabilizante.

Os catalisadores sintetizados tiveram sua atividade e seletividade avaliadas em reações de hidrogenação de alcenos e alcinos. Nenhuma seletividade foi observada para os alcenos correspondentes na hidrogenação do FA e do DFA, concluindo que a concentração de PVP não exerce influência alguma na seletividade destas reações. Em contrapartida na atividade constatou-se uma sensibilidade considerável a presença do PVP.

A utilização de substratos mais volumosos como o DFA e o ESB em contraste com o FA e ES, permitiu avaliar os efeitos estéricos presentes. Os TOFs para DFA e ESB foram inferiores para todos os catalisadores em comparação aos determinados para o FA e ES. Foi observado que os alcenos são mais sensíveis a presença do PVP, pois não observamos a formação de produto quando temos um excesso de estabilizante. Para as reações de hidrogenação do FA e do ES foi observado uma concentração ótima de PVP, que varia de 55 a 35% (m/m), provavelmente devido ao equilíbrio entre os fenômenos de superfície presentes.

O parâmetro  $DaII$  foi calculado e para todas as reações o valor obtido foi  $\lll 1$ , sendo assim a difusão não é influência na velocidade da reação.

O catalisador tratado quimicamente apresentou a melhor atividade catalítica para todos os substratos, mostrando que a presença de qualquer espécie química pode afetar as propriedades catalíticas das NPs.

A determinação experimental direta da orientação molecular e das interações entre o estabilizante e a superfície das nanopartículas metálicas não é trivial e consome tempo, uma vez que muitas vezes requer a combinação de várias medidas estruturais usando diferentes técnicas de caracterização, o que dificulta determinar efetivamente a influência dessas moléculas orgânicas.





## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 CUSHING, B. L.; KOLESNICHENKO, V. L.; O'CONNOR, C. J. Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles. **Chemical Reviews**, v. 104, n. 9, p. 3893-3946, 2004/09/01 2004.
- 2 TORBORG, C.; BELLER, M. Recent Applications of Palladium-Catalyzed Coupling Reactions in the Pharmaceutical, Agrochemical, and Fine Chemical Industries. **Advanced Synthesis & Catalysis**, v. 351, n. 18, p. 3027-3043, 2009.
- 3 DONOEVA, B.; DE JONGH, P. E. Colloidal Au Catalyst Preparation: Selective Removal of Polyvinylpyrrolidone from Active Au Sites. **ChemCatChem**, v. 10, n. 5, p. 989-997, 2018.
- 4 ZHANG, H. et al. Shape-Controlled Synthesis of Pd Nanocrystals and Their Catalytic Applications. **Accounts of Chemical Research**, v. 46, n. 8, p. 1783-1794, 2013/08/20 2013.
- 5 ZHANG, J. Z.; NOGUEZ, C. Plasmonic Optical Properties and Applications of Metal Nanostructures. **Plasmonics**, v. 3, n. 4, p. 127-150, December 01 2008.
- 6 KOCZKUR, K. M. et al. Polyvinylpyrrolidone (PVP) in nanoparticle synthesis. **Dalton Transactions**, v. 44, n. 41, p. 17883-17905, 2015.
- 7 SHEN, J.; ZIAEI-AZAD, H.; SEMAGINA, N. Is it always necessary to remove a metal nanoparticle stabilizer before catalysis? **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 391, p. 36-40, 2014/09/01/ 2014.
- 8 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.
- 9 HAGEN, J. **Industrial Catalysis: A Practical Approach**. Wiley, 2015.
- 10 POLSHETTIWAR, V.; VARMA, R. S. Green chemistry by nanocatalysis. **Green Chemistry**, v. 12, n. 5, p. 743-754, 2010.

- 11 VARMA, R. S. Journey on greener pathways: from the use of alternate energy inputs and benign reaction media to sustainable applications of nano-catalysts in synthesis and environmental remediation. **Green Chemistry**, v. 16, n. 4, p. 2027-2041, 2014.
- 12 ARIGA, K. et al. Nanoarchitectonics: a new materials horizon for nanotechnology. **Materials Horizons**, v. 2, n. 4, p. 406-413, 2015.
- 13 SANT, S. B. Nanoparticles: From Theory to Applications. **Materials and Manufacturing Processes**, v. 27, n. 12, p. 1462-1463, 2012/12/01 2012.
- 14 WILEY, B.; SUN, Y.; XIA, Y. Synthesis of Silver Nanostructures with Controlled Shapes and Properties. **Accounts of Chemical Research**, v. 40, n. 10, p. 1067-1076, 2007/10/01 2007.
- 15 LIM, B. et al. Shape-Controlled Synthesis of Pd Nanocrystals in Aqueous Solutions. **Advanced Functional Materials**, v. 19, n. 2, p. 189-200, 2009.
- 16 JIN, M. et al. Palladium Concave Nanocubes with High-Index Facets and Their Enhanced Catalytic Properties. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 50, n. 34, p. 7850-7854, 2011.
- 17 LONG, R. et al. Surface Facet of Palladium Nanocrystals: A Key Parameter to the Activation of Molecular Oxygen for Organic Catalysis and Cancer Treatment. **Journal of the American Chemical Society**, v. 135, n. 8, p. 3200-3207, 2013/02/27 2013.
- 18 OZIN, G. A. NANO-CHEMISTRY - SYNTHESIS IN DIMINISHING DIMENSIONS. **Advanced Materials**, v. 4, n. 10, p. 612-649, Oct 1992.
- 19 ALVES, O. L. **Cartilha Sobre Nanotecnologia**: ABDI 2011.
- 20 YONEZAWA, T.; YAMANOI, Y.; NISHIHARA, H. CHAPTER 33 - Wet Preparation of Metal Nanoparticles and their Immobilization on Silicon Substrates A2 - CORAIN, B. In: SCHMID, G. e TOSHIMA, N. (Ed.). **Metal Nanoclusters in Catalysis and Materials Science**. Amsterdam: Elsevier, 2008. p.453-458.

- 21 NARAYANAN, R.; EL-SAYED, M. A. Changing catalytic activity during colloidal platinum nanocatalysis due to shape changes: Electron-transfer reaction. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, n. 23, p. 7194-7195, Jun 2004.
- 22 ZHONG, R.-Y. et al. Impacts of Organic Stabilizers on Catalysis of Au Nanoparticles from Colloidal Preparation. **ACS Catalysis**, v. 4, n. 11, p. 3982-3993, 2014/11/07 2014.
- 23 GAO, Y. et al. Evidence for the Monolayer Assembly of Poly(vinylpyrrolidone) on the Surfaces of Silver Nanowires. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 34, p. 12877-12881, 2004/08/01 2004.
- 24 YIN, B. et al. Electrochemical Synthesis of Silver Nanoparticles under Protection of Poly(N-vinylpyrrolidone). **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 34, p. 8898-8904, 2003/08/01 2003.
- 25 JIN, M. et al. Palladium nanocrystals enclosed by {100} and {111} facets in controlled proportions and their catalytic activities for formic acid oxidation. **Energy & Environmental Science**, v. 5, n. 4, p. 6352-6357, 2012.
- 26 XIA, Y. et al. Shape-Controlled Synthesis of Metal Nanocrystals: Simple Chemistry Meets Complex Physics? **Angewandte Chemie International Edition**, v. 48, n. 1, p. 60-103, 2009.
- 27 AL-SAIDI, W. A.; FENG, H.; FICHTHORN, K. A. Adsorption of Polyvinylpyrrolidone on Ag Surfaces: Insight into a Structure-Directing Agent. **Nano Letters**, v. 12, n. 2, p. 997-1001, 2012/02/08 2012.
- 28 MDLULI, P. S. et al. Selective adsorption of PVP on the surface of silver nanoparticles: A molecular dynamics study. **Journal of Molecular Structure**, v. 1004, n. 1-3, p. 131-137, 2011.
- 29 XIA, X. H. et al. Recent Developments in Shape-Controlled Synthesis of Silver Nanocrystals. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 41, p. 21647-21656, Oct 2012.

- 30 XIE, S. et al. Catalysis on faceted noble-metal nanocrystals: both shape and size matter. **Current Opinion in Chemical Engineering**, v. 2, n. 2, p. 142-150, 2013.
- 31 XIA, X. et al. Recent Developments in Shape-Controlled Synthesis of Silver Nanocrystals. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 41, p. 21647-21656, 2012.
- 32 XIONG, Y. J. et al. Synthesis and mechanistic study of palladium nanobars and nanorods. **Journal of the American Chemical Society**, v. 129, n. 12, p. 3665-3675, Mar 2007.
- 33 XIA, Y. N. et al. Shape-Controlled Synthesis of Metal Nanocrystals: Simple Chemistry Meets Complex Physics? **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 48, n. 1, p. 60-103, 2009.
- 34 CHEONG, S. S.; WATT, J. D.; TILLEY, R. D. Shape control of platinum and palladium nanoparticles for catalysis. **Nanoscale**, v. 2, n. 10, p. 2045-2053, 2010.
- 35 XIONG, Y. J. et al. Poly(vinyl pyrrolidone): A dual functional reductant and stabilizer for the facile synthesis of noble metal nanoplates in aqueous solutions. **Langmuir**, v. 22, n. 20, p. 8563-8570, Sep 2006.
- 36 SUN, C. et al. Shape and ligand effect of palladium nanocrystals on furan hydrogenation. **New Journal of Chemistry**, v. 43, n. 6, p. 2567-2574, 2019.
- 37 YAN, N.; YUAN, Y.; DYSON, P. J. Rhodium nanoparticle catalysts stabilized with a polymer that enhances stability without compromising activity. **Chemical Communications**, v. 47, n. 9, p. 2529-2531, 2011.
- 38 COPÉRET, C. et al. Homogeneous and Heterogeneous Catalysis: Bridging the Gap through Surface Organometallic Chemistry. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 42, n. 2, p. 156-181, 2003.
- 39 CORMA, A. Heterogeneous Catalysis: Understanding for Designing, and Designing for Applications. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 55, n. 21, p. 6112-6113, 2016.

- 40 MOHAMED, R. M.; MCKINNEY, D. L.; SIGMUND, W. M. Enhanced nanocatalysts. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 73, n. 1, p. 1-13, 2012/01/22/ 2012.
- 41 MAHMOUD, M. A.; NARAYANAN, R.; EL-SAYED, M. A. Enhancing Colloidal Metallic Nanocatalysis: Sharp Edges and Corners for Solid Nanoparticles and Cage Effect for Hollow Ones. **Accounts of Chemical Research**, v. 46, n. 8, p. 1795-1805, 2013/08/20 2013.
- 42 ROLDAN CUENYA, B. Metal Nanoparticle Catalysts Beginning to Shape-up. **Accounts of Chemical Research**, v. 46, n. 8, p. 1682-1691, 2013/08/20 2013.
- 43 GRUBBS, R. B. Roles of Polymer Ligands in Nanoparticle Stabilization. **Polymer Reviews**, v. 47, n. 2, p. 197-215, 2007/04/01 2007.
- 44 NIU, Z.; LI, Y. Removal and Utilization of Capping Agents in Nanocatalysis. **Chemistry of Materials**, v. 26, n. 1, p. 72-83, 2014/01/14 2014.
- 45 CAMPISI, S. et al. Untangling the Role of the Capping Agent in Nanocatalysis: Recent Advances and Perspectives. **Catalysts**, v. 6, n. 12, p. 185, 2016.
- 46 LEBLOND, C. et al. Highly Enantioselective Heterogeneously Catalyzed Hydrogenation of  $\alpha$ -Ketoesters under Mild Conditions. **Journal of the American Chemical Society**, v. 121, n. 20, p. 4920-4921, 1999/05/01 1999.
- 47 CRESPO-QUESADA, M. et al. UV–Ozone Cleaning of Supported Poly(vinylpyrrolidone)-Stabilized Palladium Nanocubes: Effect of Stabilizer Removal on Morphology and Catalytic Behavior. **Langmuir**, v. 27, n. 12, p. 7909-7916, 2011/06/21 2011.
- 48 NIU, Z. Q.; LI, Y. D. Removal and Utilization of Capping Agents in Nanocatalysis. **Chemistry of Materials**, v. 26, n. 1, p. 72-83, Jan 2014.

- 49 ALBANI, D. et al. Ligand ordering determines the catalytic response of hybrid palladium nanoparticles in hydrogenation. **Catalysis Science & Technology**, v. 6, n. 6, p. 1621-1631, 2016.
- 50 TAGUCHI, T.; ISOZAKI, K.; MIKI, K. Enhanced Catalytic Activity of Self-Assembled-Monolayer-Capped Gold Nanoparticles. **Advanced Materials**, v. 24, n. 48, p. 6462-6467, 2012.
- 51 GRASS, M. E. et al. Colloidally Synthesized Monodisperse Rh Nanoparticles Supported on SBA-15 for Size- and Pretreatment-Dependent Studies of CO Oxidation. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 20, p. 8616-8623, 2009/05/21 2009.
- 52 LOPEZ-SANCHEZ, J. A. et al. Facile removal of stabilizer-ligands from supported gold nanoparticles. **Nature Chemistry**, v. 3, p. 551, 06/05/online 2011.
- 53 NALAJALA, N. et al. Sodium borohydride treatment: a simple and effective process for the removal of stabilizer and capping agents from shape-controlled palladium nanoparticles. **Chemical Communications**, v. 50, n. 66, p. 9365-9368, 2014.
- 54 NARESH, N. et al. Removal of surfactant and capping agent from Pd nanocubes (Pd-NCs) using tert-butylamine: its effect on electrochemical characteristics. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, n. 30, p. 8553-8559, 2013.
- 55 NALAJALA, N. et al. Sodium borohydride treatment: a simple and effective process for the removal of stabilizer and capping agents from shape-controlled palladium nanoparticles. **Chemical Communications**, v. 50, n. 66, p. 9365-9368, Aug 2014.
- 56 SU, N. et al. The enantioselective hydrogenation of acetophenone over Pd concave tetrahedron nanocrystals affected by the residual adsorbed capping agent polyvinylpyrrolidone (PVP). **Journal of Catalysis**, v. 367, p. 244-251, Nov 2018.
- 57 COLLINS, G. et al. Comparing Thermal and Chemical Removal of Nanoparticle Stabilizing Ligands: Effect on Catalytic Activity and Stability. **Acs Applied Nano Materials**, v. 1, n. 12, p. 7129-7138, Dec 2018.

- 58 YATES, F. *Fine Chemicals Through Heterogeneous Catalysis* Edited by Roger Arthur Sheldon and Hermann van Bekkum. Wiley-VCH: Weinheim, New York. 2001. 611 pp. DM 298. ISBN 3-527-29951-3. **Organic Process Research & Development**, v. 5, n. 4, p. 456-457, 2001/07/01 2001.
- 59 WEBB, G. Chapter 1 Catalytic Hydrogenation. In: BAMFORD, C. H. e TIPPER, C. F. H. (Ed.). **Comprehensive Chemical Kinetics**: Elsevier, v.20, 1978. p.1-121.
- 60 HU, J. et al. Selective hydrogenation of phenylacetylene over a nano-Pd/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 381, p. 61-69, 2014/01/01/ 2014.
- 61 NOWICKA, 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, January 01 2018.
- 62 DELIY, I. V.; SIMAKOVA, I. L. Catalytic activity of the VIII Group metals in the hydrogenation and isomerization of  $\alpha$ - and  $\beta$ -pinenes. **Russian Chemical Bulletin**, v. 57, n. 10, p. 2056, October 07 2009.
- 63 HORIUTI, I.; POLANYI, M. Exchange reactions of hydrogen on metallic catalysts. **Transactions of the Faraday Society**, v. 30, n. 0, p. 1164-1172, 1934.
- 64 HAGEN, J. **Industrial Catalysis, a practical approach**. Third Edition. 2016.
- 65 JAMES, B. R. Hydrogenation Reactions Catalyzed by Transition Metal Complexes. In: STONE, F. G. A. e WEST, R. (Ed.). **Advances in Organometallic Chemistry**: Academic Press, v.17, 1979. p.319-405.
- 66 CAVALCANTI, L. P. et al. Two new sealed sample cells for small angle x-ray scattering from macromolecules in solution and complex fluids using synchrotron radiation. **Review of Scientific Instruments**, v. 75, n. 11, p. 4541-4546, 2004.
- 67 HAMMERSLEY, A. P. *Scientific software FIT2D*. <http://www.esrf.eu/computing/scientific/FIT2D>, 2009.

- 68 KOHLBRECHER, J. *Software package SASfit for fitting small-angle scattering curves.*  
<http://kur.web.psi.ch/sans1/SANSSoft/sasfit.html>,
- 69 ELIAS, W. C. **Estudos Metodológicos de Nanopartículas Catalíticas de Ag-PVP a partir da Análise Multivariada, Aplicadas à Catálise de Redução de Compostos Nitroaromáticos.** 2012. 137 Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina
- 70 XIA, X. et al. On the role of surface diffusion in determining the shape or morphology of noble-metal nanocrystals. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 110, n. 17, p. 6669-6673, 2013.
- 71 DISCH, S. et al. Quantitative spatial magnetization distribution in iron oxide nanocubes and nanospheres by polarized small-angle neutron scattering. **New Journal of Physics**, v. 14, n. 1, p. 013025, 2012/01/16 2012.
- 72 DISCH, S. et al. Structural diversity in iron oxide nanoparticle assemblies as directed by particle morphology and orientation. **Nanoscale**, v. 5, n. 9, p. 3969-3975, 2013.
- 73 SUN, G. et al. Green catalytic synthesis of 5-methylfurfural by selective hydrogenolysis of 5-hydroxymethylfurfural over size-controlled Pd nanoparticle catalysts. **Catalysis Science & Technology**, v. 9, n. 5, p. 1238-1244, 2019.
- 74 ZHAO, Z. et al. Synthesis of surface controlled nickel/palladium hydride nanodendrites with high performance in benzyl alcohol oxidation. **Nano Research**, v. 12, n. 6, p. 1467-1472, June 01 2019.
- 75 AN, J.; SUN, G.; XIA, H. Aerobic Oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural to High-Yield 5-Hydroxymethyl-2-furancarboxylic Acid by Poly(vinylpyrrolidone)-Capped Ag Nanoparticle Catalysts. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 7, n. 7, p. 6696-6706, 2019/04/01 2019.
- 76 SAHA, J.; DANDAPAT, A.; DE, G. Transformation of Pd → PdH<sub>0.7</sub> nanoparticles inside mesoporous Zr-modified SiO<sub>2</sub> films in

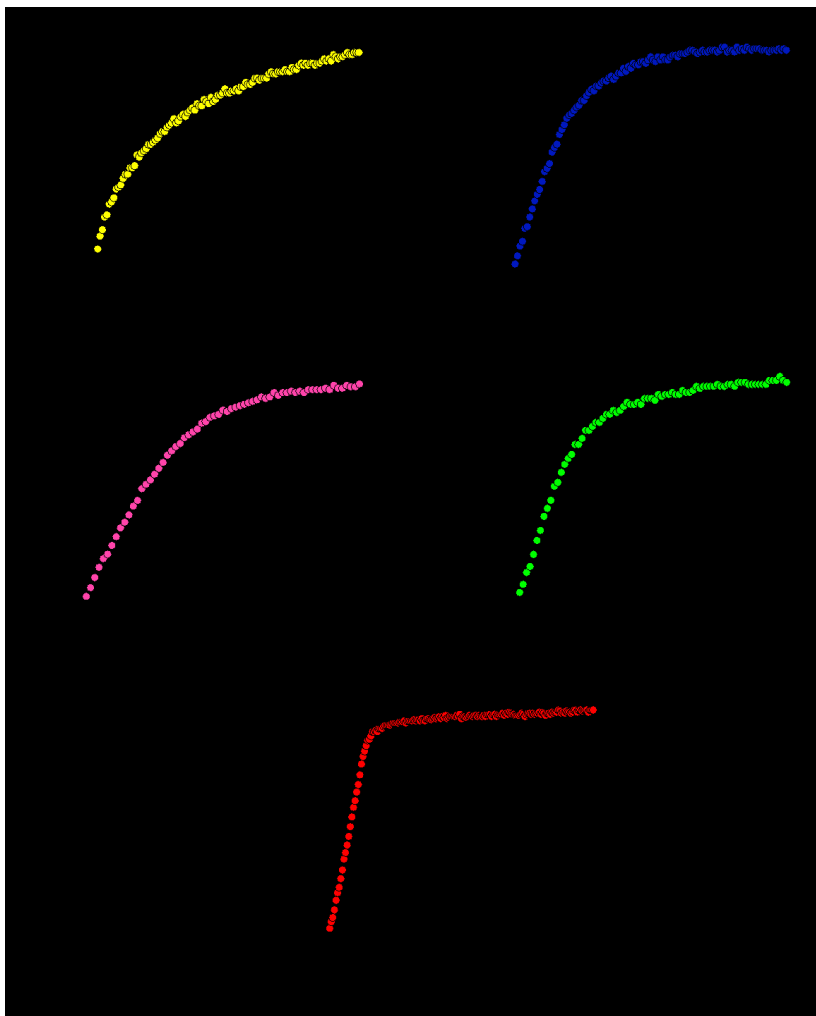


- ambient conditions. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 31, p. 11482-11485, 2011.
- 77 BOUDART, M. Turnover Rates in Heterogeneous Catalysis. **Chemical Reviews**, v. 95, n. 3, p. 661-666, 1995/05/01 1995.
- 78 KWON, S. G. et al. Capping Ligands as Selectivity Switchers in Hydrogenation Reactions. **Nano Letters**, v. 12, n. 10, p. 5382-5388, 2012/10/10 2012.
- 79 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.
- 80 CASTILLEJOS, E. et al. Synthesis of Platinum–Ruthenium Nanoparticles under Supercritical CO<sub>2</sub> and their Confinement in Carbon Nanotubes: Hydrogenation Applications. **ChemCatChem**, v. 4, n. 1, p. 118-122, 2012.
- 81 BASTÚS, N. G. et al. Synthesis of Highly Monodisperse Citrate-Stabilized Silver Nanoparticles of up to 200 nm: Kinetic Control and Catalytic Properties. **Chemistry of Materials**, v. 26, n. 9, p. 2836-2846, 2014/05/13 2014.

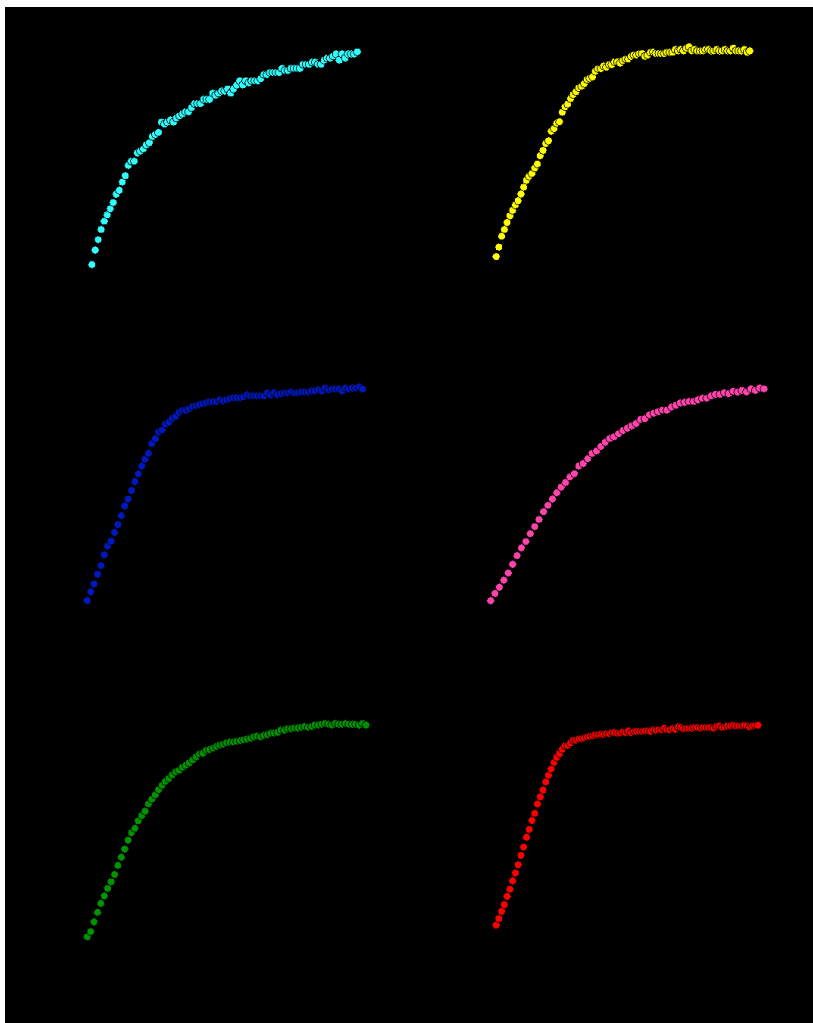


## Apêndice A

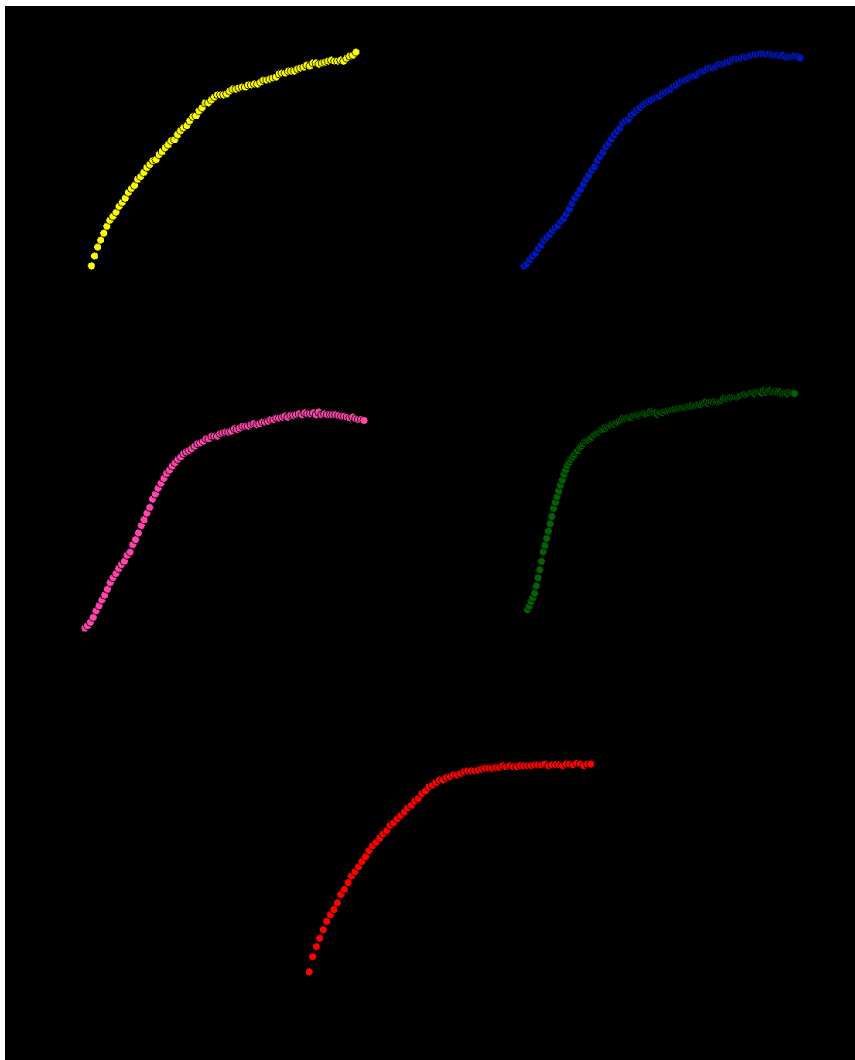
**Figura A 1.** Gráfico de TON versus tempo (min) para reação de hidrogenação do estireno com os catalisadores. (a) NC-Pd70. (b) NC-Pd55. (c) NC-Pd35. (d) NC-Pd20. (e) NC-Pd15q.



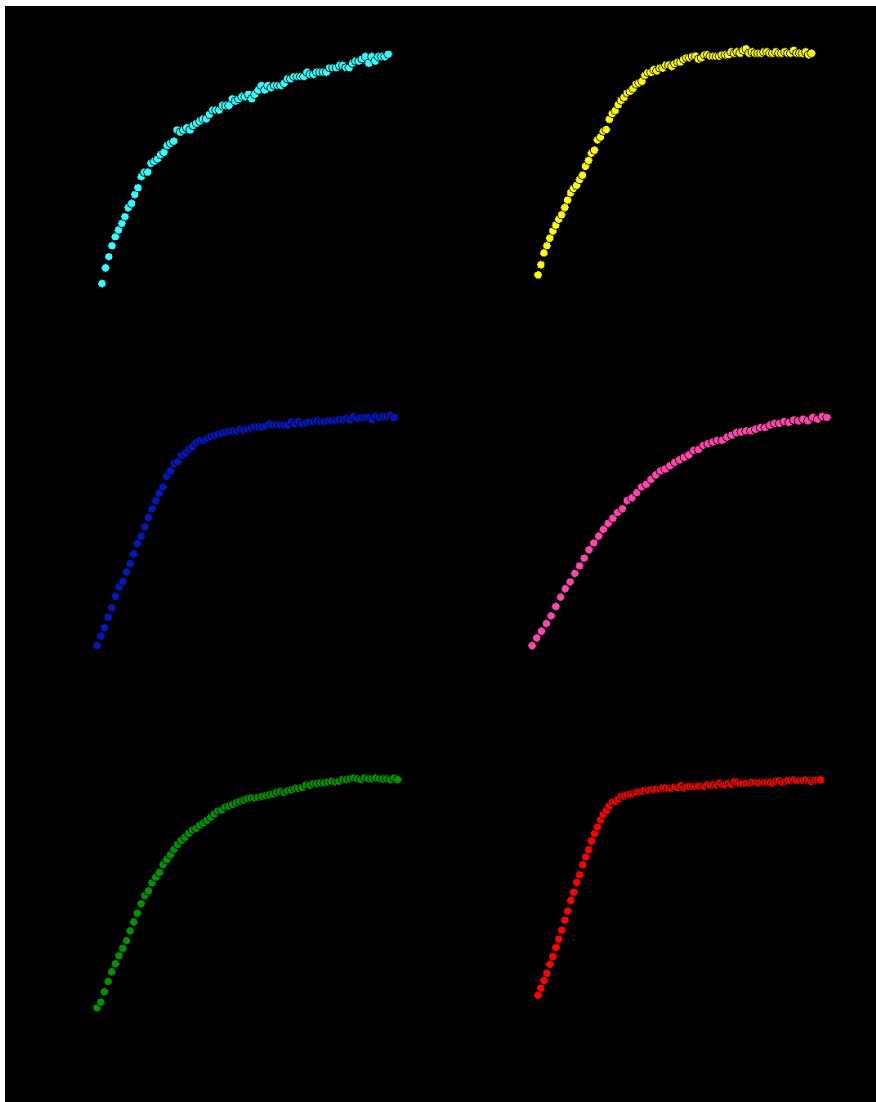
**Figura A 2.** Gráfico de TON versus o tempo (min) para reação de hidrogenação do fenilacetileno com os catalisadores. (a) NC-PdNC85 (b) NC-Pd70. (c) NC-Pd55. (d) NC-Pd35. (e) NC-Pd20. (f) NC-Pd15q.



**Figura A 3.** Gráfico de TON versus o tempo (min) para reação de hidrogenação do estilbeno com os catalisadores. (a) NC-Pd70. (b) NC-Pd55. (c) NC-Pd35. (d) NC-Pd20. (e) NC-Pd15q.

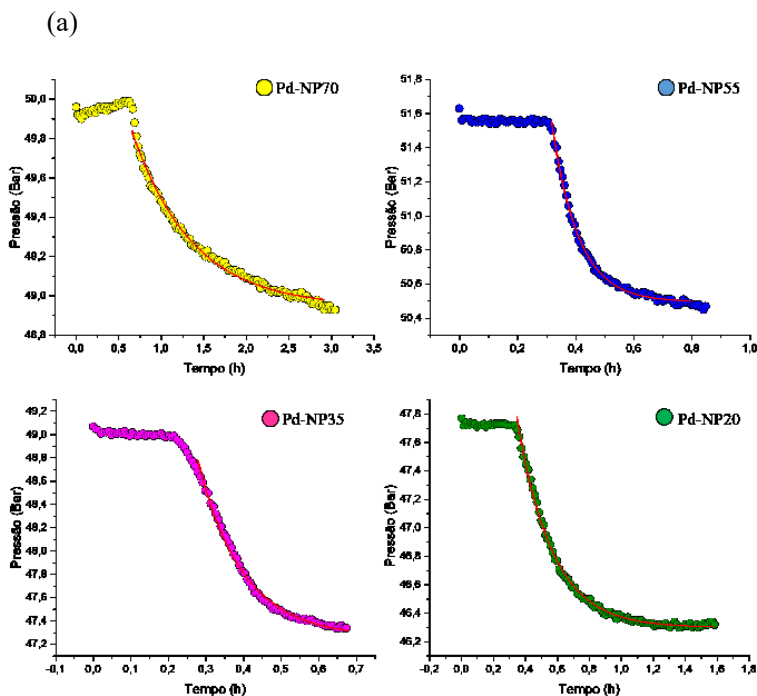


**Figura A 4.** Gráfico de TON vesus o tempo (min) para reação de hidrogenação do difenilacetileno com os catalisadores. (a) NC-PdNC85 (b) NC-Pd70. (c) NC-Pd55. (d) NC-Pd35. (e) NC-Pd20. (f) NC-Pd15q.



## Apêndice B

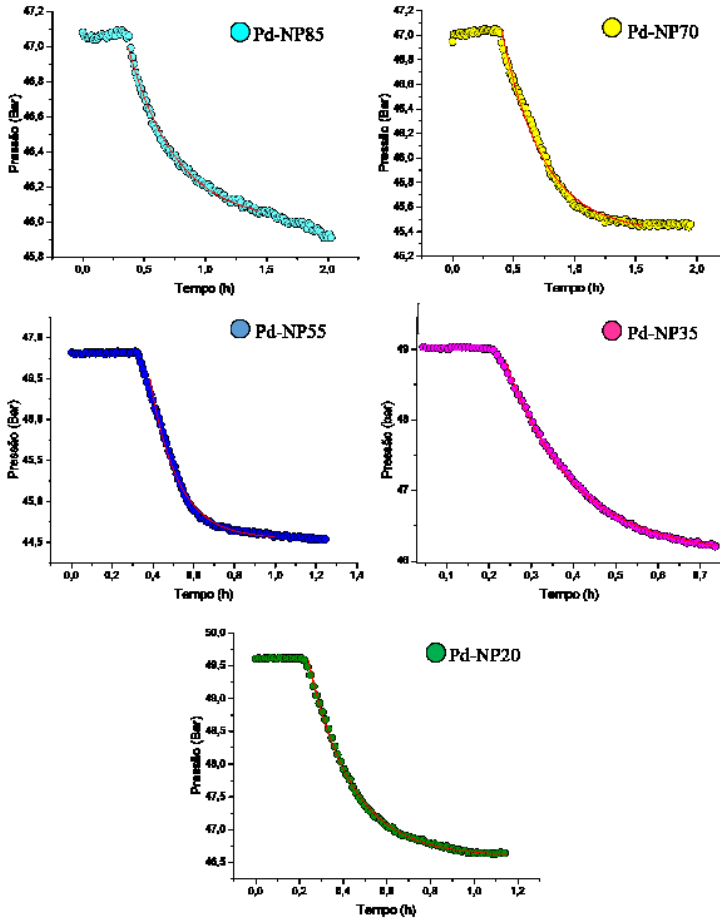
**Figura B 1.** Perfis cinéticos e ajustes de primeira ordem para; (a) a hidrogenação do ES. (b) a hidrogenação do FA. (c) a hidrogenação do ESB. (d) a hidrogenação do DFA por captação de H<sub>2</sub> com todos os catadores de NC-Pd (NC-Pd85 não apresentou atividade para as reações com ET e ESB).



*Continua...*

Continuação da **Figura B 2**.

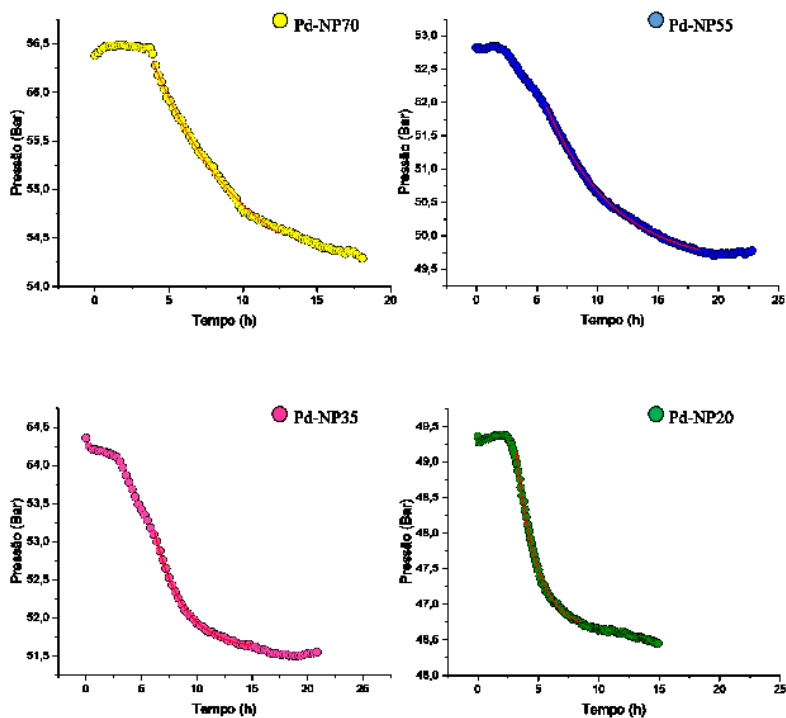
(b)

*Continua...*



Continuação da **Figura B 3**.

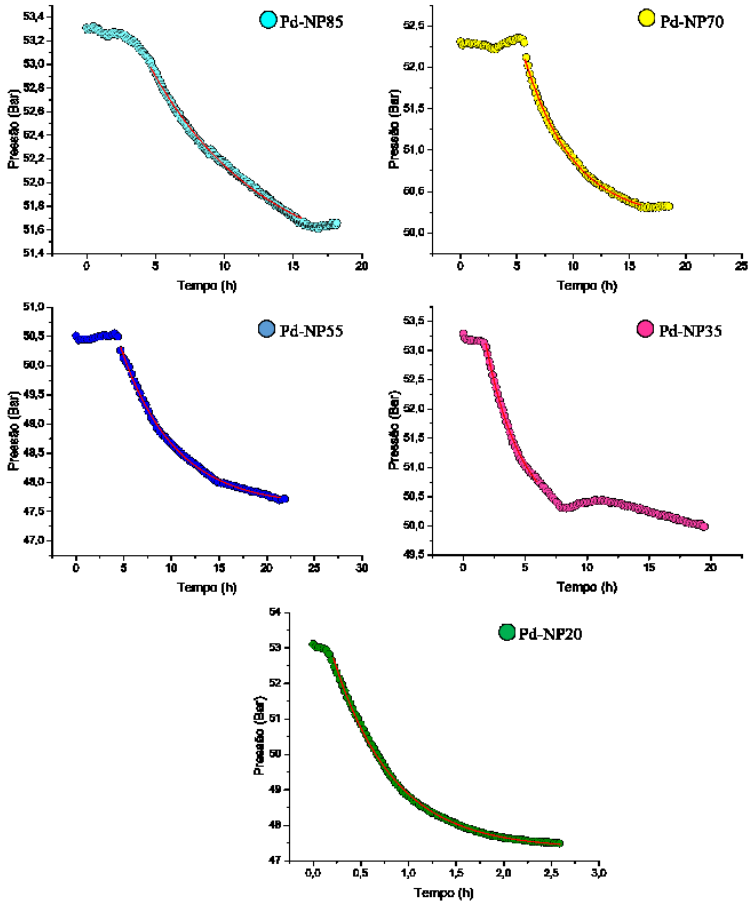
(c)



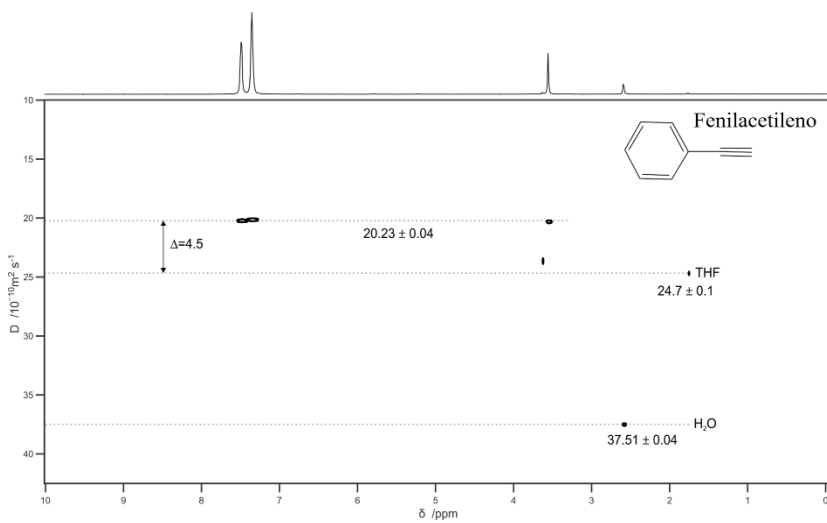
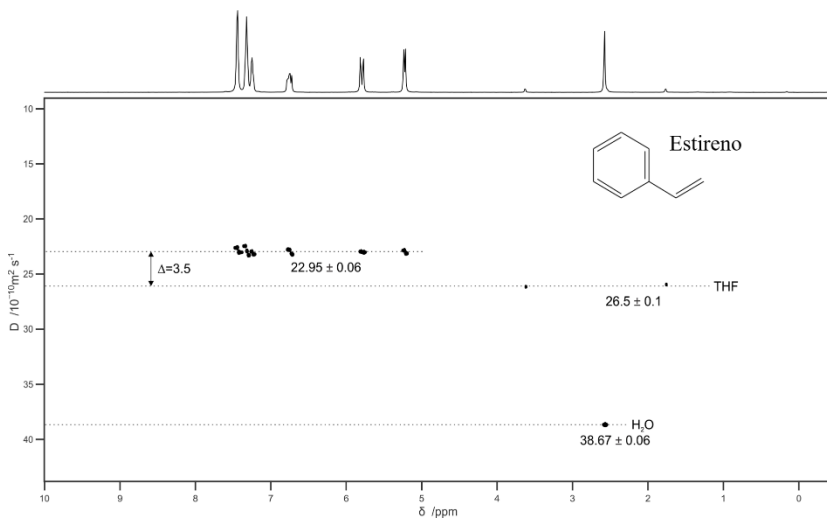
*Continua...*

Continuação da **Figura B 4**.

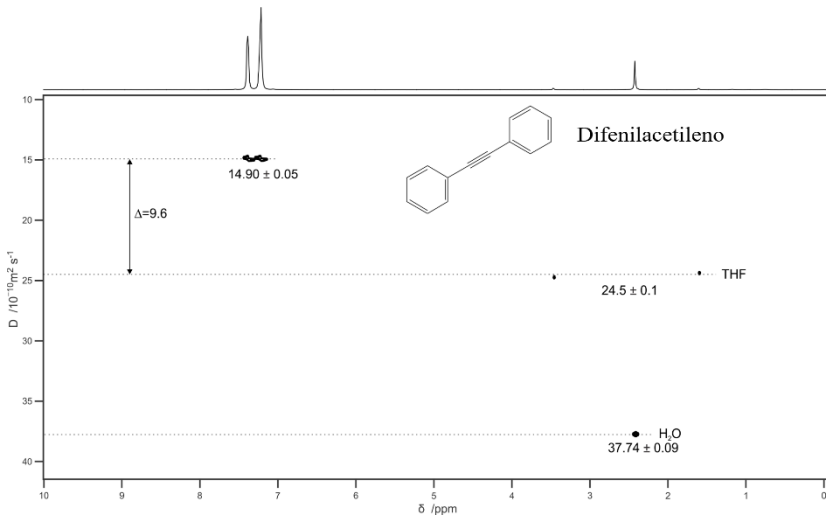
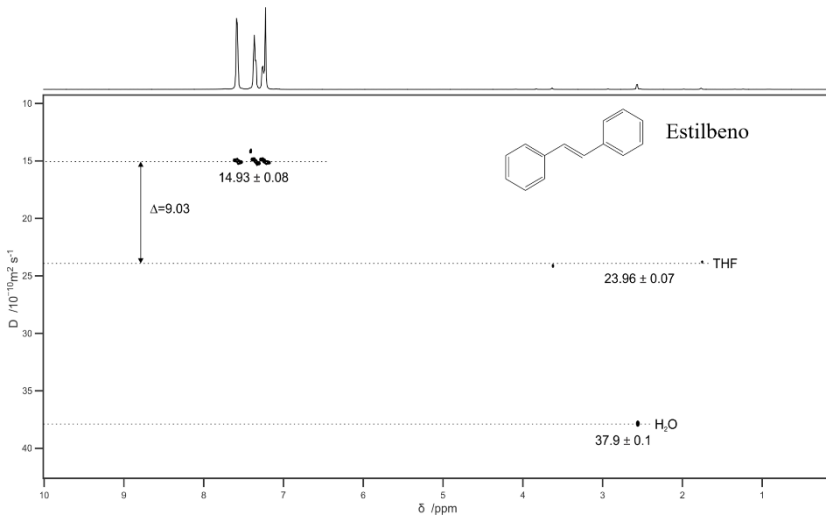
(d)



**Figura B 5.** Análise de RMN  $H^1$  pela técnica de DOSY realizada com os substratos para determinação dos coeficientes de difusão (D)



*Continua...*

Continuação da **Figura B 6**.



**Tabela B 1.** Parâmetros usados para o cálculo *DaII* nas reações de hidrogenação do ES e FA.

<b>Reação</b>	<b><i>k</i> (s<sup>-1</sup>)</b>	<b><i>c</i><sub>substrate</sub> (mol L<sup>-1</sup>)</b>	<b><i>n-1</i></b>	<b><i>β</i></b>	<b><i>D</i> (m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>)</b>	<b><i>δ</i> (m)</b>	<b><i>a</i> (m<sup>-1</sup>)</b>	<b><i>DaII</i></b>
<b>ES20</b>	0,00118	0,5	0	0,008206	3,50E-10	4,27E-08	11439,4	1,26E-05
<b>ES 35</b>	0,00225	0,5	0	0,004752	3,50E-10	7,37E-08	11715,5	4,04E-05
<b>ES 55</b>	0,00251	0,5	0	0,004608	3,50E-10	7,60E-08	11148,6	4,89E-05
<b>ES 70</b>	6,07E-04	0,5	0	0,00813	3,50E-10	4,31E-08	11148,6	6,70E-06
<b>ES 85</b>	0	0,5	0	0,006404	3,50E-10	5,47E-08	11439,4	0,00E+00
<b>FA20</b>	1,25E-03	0,5	0	0,010551	4,50E-10	4,27E-08	11439,4	1,04E-05
<b>FA35</b>	0,00169	0,5	0	0,00611	4,50E-10	7,37E-08	11715,5	2,36E-05
<b>FA55</b>	0,00187	0,5	0	0,005925	4,50E-10	7,60E-08	11148,6	2,83E-05
<b>FA70</b>	1,06E-03	0,5	0	0,010453	4,50E-10	4,31E-08	11148,6	9,10E-06
<b>FA85</b>	7,28E-04	0,5	0	0,008234	4,50E-10	5,47E-08	11439,4	7,73E-06

**Tabela B 2.** Parâmetros usados para o cálculo *DaII* nas reações de hidrogenação do ESB e DFA.

<b>Reação</b>	<b><math>k</math> (s<sup>-1</sup>)</b>	<b><math>c_{\text{substrate}}</math> (mol L<sup>-1</sup>)</b>	<b><math>n-1</math></b>	<b><math>\beta</math></b>	<b><math>D</math> (m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>)</b>	<b><math>\delta</math> (m)</b>	<b><math>a</math> (m<sup>-1</sup>)</b>	<b><i>DaII</i></b>
<b>DFA20</b>	4,39E-04	0,5	0	0,022509	9,60E-10	4,27E-08	11439,4	3,88E-03
<b>DFA35</b>	9,39E-05	0,5	0	0,013035	9,60E-10	7,37E-08	11715,5	0,006548
<b>DFA55</b>	4,86E-05	0,5	0	0,01264	9,60E-10	7,60E-08	11148,6	0,007096
<b>DFA70</b>	6,39E-05	0,5	0	0,0223	9,60E-10	4,31E-08	11148,6	0,004022
<b>DFA85</b>	3,33E-05	0,5	0	0,017566	9,60E-10	5,47E-08	11439,4	0,004976
<b>ESB20</b>	1,61E-04	0,5	0	0,016551	9,03E-10	5,46E-08	11439,4	0,005282
<b>ESB35</b>	1,03E-04	0,5	0	0,020855	9,03E-10	4,33E-08	11715,5	0,004093
<b>ESB55</b>	4,72E-05	0,5	0	0,012302	9,03E-10	7,34E-08	11148,6	0,007291
<b>ESB70</b>	4,17E-05	0,5	0	0,011897	9,03E-10	7,59E-08	11148,6	0,007539
<b>ESB85</b>	0	0,5	0	0,021603	9,03E-10	4,18E-08	11439,4	0

