

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**SÍNTESE DE NANOPARTICULAS METÁLICAS ESTABILIZADAS
POR COPOLÍMEROS EM BLOCO COM APLICAÇÃO EM
REAÇÃO DE REDUÇÃO E ACOPLAMENTO DE SUZUKI**

Tanize Bortolotto

SANTA MARIA, 2014

Tanize Bortolotto

**SÍNTESE DE NANOPARTICULAS METÁLICAS ESTABILIZADAS
POR COPOLÍMEROS EM BLOCO COM APLICAÇÃO EM
REAÇÃO REDUÇÃO E ACOPLAMENTO DE SUZUKI**

**Dissertação de mestrado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Química da
Universidade Federal de Santa Maria (RS), como
requisito para a obtenção do grau de MESTRE
EM QUÍMICA.**

Orientador: Prof. Dr. Cristiano Giacomelli

Co-Orientador: Profa. Dra. Vanessa Schmidt

SANTA MARIA

2014

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

A COMISSÃO EXAMINADORA, ABAIXO ASSINADA, APROVA A
DISSERTAÇÃO:

**SÍNTESE NANOPARTICULAS METÁLICAS ESTABILIZADAS
POR COPOLÍMEROS EM BLOCO COM APLICAÇÃO EM
REAÇÃO REDUÇÃO E ACOPLAMENTO DE SUZUKI**

ELABORADA POR

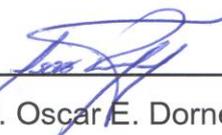
TANIZE BORTOLOTTO

COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE
MESTRE EM QUÍMICA

COMISSÃO EXAMINADORA



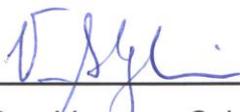
Prof. Dr. Cristiano Giacomelli - Orientador – UFSM



Prof. Dr. Oscar E. Dorneles Rodrigues – UFSM



Profa. Dra. Jacqueline Ferreira Leite Santos – UFRGS



Profa. Dra. Vanessa Schmidt – UFSM

Santa Maria, 07 de Março de 2014

Agradecimentos

Primeiramente, agradeço a Deus acima de tudo, pela dádiva da vida e pelas maravilhas concedidas.

Aos meus pais que sempre me apoiaram, mesmo com muita dificuldade, sempre incentivaram meus estudos, muito obrigada por acreditarem em mim, essa conquista com certeza é de vocês. Sem esquecer de mencionar minha nona amada Maria e meu irmão Roberto que também sempre me deram força.

Ao meu namorado Rafael, pelo companheirismo, paciência, compreensão e carinho neste importante passo da minha vida.

Ao prof^o. Cristiano Giacomelli e a prof^a Vanessa Schimdt Giacomelli pela orientação, paciência, amizade e pelo enorme compartilhamento de conhecimento.

Aos professores Oscar E. D. Rodrigues, Jacqueline F. L. Santos e Ernesto S. Lang, meu enorme agradecimento por dispor de seu tempo para participar da banca e pelas importantes colaborações para confecção deste trabalho.

Aos meus amigos do LPC por todos os momentos que passamos juntos; pelas conversas descontraídas, ajuda, apoio, troca de conhecimentos e coleguismo: Augusto, Paulo, Sara, Suelen, Patrícia e Robson.

Aos meus amigos do NiTriCo, Guilherme, Diesson, Vanessa, Aline e em especial a Priscilla por ser simplesmente minha irmãzona.

Aos meus colegas do LMI, pelos momentos de descontração.

Aos colegas do LabSelen-NanoBio, em especial o Josimar que desprendeu parte do seu tempo para ajudar.

As minhas amigas de infância “As terribles” Cintia, Priscilla, Roberta, Sabrina, Janaina e o Romano, pela grande amizade.

Aos meus amigos e colegas que me acompanham desde o início da graduação, por todo apoio, amizade e por me aturarem por todos estes anos: Márcia, João Inácio, Mauro, Simone, Felipe, em especial ao Mário André que sempre incentivou minha vida acadêmica, pela grande amizade, pelos momentos de descontração e pelas infinitas ajudas, as quais com certeza serão sempre muito bem vindas.

A professora Fátima Squizani pela amizade, apoio e companheirismo.

A Maria de Fátima e Rosângela que me acompanham desde o início da graduação, pela amizade, incentivo, e sem falar pelo maravilhoso cafezinho.

A Lenice e a Juliana por me apoiarem e proporcionar inúmeros momentos de descontração nesta difícil etapa.

A minha amiga Fernanda, pela amizade, apoio, pelas maravilhosas jantas e pela parceria da cervejinha.

E a todas as pessoas que, mesmo não mencionadas aqui, fizeram parte da minha caminhada.

E por fim, mas não menos importante, agradeço à UFSM, à CAPES e ao CNPq pelo suporte financeiro.

“Há um tempo em que é preciso abandonar as roupas usadas,
que já tem a forma do nosso corpo, e esquecer nossos caminhos,
que nos levam sempre aos mesmos lugares.
É o tempo da travessia e, se não ousarmos fazê-la,
teremos ficado, para sempre, à margem de nós mesmos.”

Fernando Pessoa

Resumo

Título: Síntese nanopartículas metálicas estabilizadas por copolímeros em bloco com aplicação em reação de redução e acoplamento de Suzuki

Autor: Tanize Bortolotto

Orientador: Cristiano Giacomelli

A atividade catalítica de estruturas hierárquicas híbridas formadas por nanopartículas metálicas, M-NPs (AuNPs e PdNPs), sintetizadas e estabilizadas por copolímeros em bloco é relatada neste trabalho. A atividade catalítica foi investigada em função da natureza química do copolímero em bloco que as revestem.

Uma série de 08 (oito) polímeros estruturalmente relacionados foi utilizada: poli(óxido de etileno)₁₁₃-*b*-poli(metacrilato de 2,3-diidroxipropila)₃₀-*b*-poli(metacrilato de 2-(diisopropilamino)etila)₅₀ (PEO₁₁₃-*b*-PG2MA₃₀-*b*-PDPA₅₀), Poli(óxido de etileno)₁₁₃-poli [metacrilato de 2-(dietilamino)etil]₅₀ (PEO₁₁₃-*b*-PDEA₅₀), poli(2-metacrilóiloxietil fosforilcolina)₃₀-*b*-poli[metacrilato de 2-(diisopropilamino)etil]₆₀ (PMPC₃₀-*b*-PDPA₆₀), poli(óxido de etileno)₁₀₀-*b*-poli(óxido de propileno)₆₅-*b*-poli(óxido de etileno)₁₀₀ (PEO₁₀₀-*b*-PPO₅₅-*b*-PEO₁₀₀ ou F127), α -tiol- ω -ácido carboxílico poli(*N*-isopropil acrilamida)₁₁₃ (HS-PNIPAM₁₁₃-COOH), poli(óxido de etileno)₁₃₇-*b*- poli(4-vinil piridina)₄₅ (PEO₁₃₇-*b*-P4VP₄₃) poli(*N*-vinil caprolactana)₉₄ (PNVCL₉₄) e poli(*N*-vinil caprolactana)₅₃ (PNVCL₅₃).

O tamanho das M-NPs foi determinado por espalhamento de luz (DLS) e sua morfologia comprovada através de análise de microscopia de transmissão (TEM). Sua eficiência foi posteriormente testada na catálise da redução do *p*-nitrofenol a *p*-aminofenol. Comprovou-se, mediante á ciclos reacionais, que ambos os sistemas (AuNPs e PdNPs) apresentaram capacidade de regeneração, sendo regenerado 6 vezes, provando ser um catalisador eficiente. As PdNPs foram testadas em reações de acoplamento de Suzuki.

Palavras-chave: Nanopartículas metálicas, Catálise, Recuperação, Acoplamento de Suzuki

Abstract

Title: Synthesis of metal nanoparticles stabilized by block copolymers with application in reduction reaction and Suzuki coupling

Author: Tanize Bortolotto

Academic Advisor: Cristiano Giacomelli

The catalytic activity of hierarchical hybrid structures, formed by metal nanoparticles, M-NPs (AuNPs and PdNPs), synthesized and stabilized by block copolymers, is reported in this present work. The catalytic activity was investigated by the study of nanoparticle size and chemical nature of the block copolymer overlaying the M-NP.

To evaluate the chemical structure effect of the polymer on catalytic properties of the hybrid systems, a series of eight distinct polymers was used: poly(ethylene oxide)₁₁₃-*b*-poly(glycerol monomethacrylate)₃₀-*b*-poly [2-(diisopropylamino)ethyl methacrylate]₅₀ (PEO₁₁₃-*b*-PG2MA₃₀-*b*-PDPA₅₀), poly(ethylene oxide)₁₁₃-*b*-poly[2-(diethylamino)ethyl methacrylate]₅₀ (PEO₁₁₃-*b*-PDEA₅₀), poly(2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine)₃₀-*b*-poly(2-(diisopropylamino)ethyl methacrylate)₆₀ (PMPC₃₀-*b*-PDPA₆₀), poly(ethylene oxide)₁₀₀-*b*-poly(propylene oxide)₆₅-*b*-poly(ethylene oxide)₁₀₀ (PEO₁₀₀-*b*-PPO₆₅-*b*-PEO₁₀₀ or F127), α -carboxylic ω -thiol poly(N-isopropyl acrylamide)₁₃₇ (HS-PNIPAM₁₃₇-COOH), poly(4-vinylpyridine)₁₃₇-*b*-(ethylene oxide)₄₅ (PEO₄₅-*b*-P4VP₁₃₇), poly(N-vinyl caprolactam)₉₄ (PNVCL₉₄) and poly(N-vinyl caprolactam)₅₃ (PNVCL₅₃).

The size of M-NPs was determined by dynamic light scattering (DLS) and their morphology was confirmed by transmission electron microscopy (TEM). Subsequently, was tested the catalyst efficiency, by the reduction of *p*-nitrophenol to *p*-aminophenol, the catalyst could be regenerated about 6 times, proving that system (AuNPs and PdNPs) as capacity for regeneration and can be an effective catalyst. The PdNPs were tested like catalyst in reactions of Suzuki coupling.

Keywords: Metal Nanoparticles, Catalysis, Recovery, Suzuki coupling

Sumário

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	xx
1.1. Introdução	2
1.2. Objetivos	3
2. REVISÃO DA LITERATURA	5
2.1. Nanotecnologia	6
2.2. Propriedades Gerais das NPs	8
2.3. Síntese e estabilização de M-NPs	10
2.3.1. Estabilização Eletrostática	13
2.3.2. Estabilização Estérica	13
2.3.3. Estabilização Eletroestérica	13
2.4. Estabilizações por Polímeros	14
2.5. Copolímeros em bloco	14
2.6. Auto-organização e nanoestruturas de copolímeros em bloco	15
2.6.1 Auto-organização induzida por estímulos	18
2.6.2 Dissolução Direta	20
2.7. Atividade Catalítica	21
2.7.1. Redução do p-Nitrofenol (pNF)	23
2.7.2. Tempo de Indução (t_0)	24
2.7.3. Constante de Velocidade (k)	25
2.7.4. Reação de acoplamento de Suzuki	26
CAPÍTULO 3. PARTE EXPERIMENTAL	29
3.1. Materiais	30
3.1.1. Reagentes e solventes	30
3.2. Métodos	31
3.2.1. Síntese e caracterização das nanopartículas metálicas (Au, Pd)	32
3.2.2. Testes catalíticos	34
3.2.3 Procedimento para as Reações de Acoplamento de Suzuki	34
CAPÍTULO 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
4.1. Caracterização dos sistemas híbridos polímero@M-NP	37
4.2. Testes preliminares do efeito da concentração do polímero 1 (PEO ₁₁₃ - <i>b</i> -PG2MA ₃₀ - <i>b</i> -PDPA ₅₀) e do uso redutor para síntese de AuNPs	37
4.3 Testes em diferentes pHs envolvendo ambos os metais	43
4.3.1. Nanopartículas de Ouro	43

4.3.2. Nanopartículas de Paládio	47
4.4. Atividade Catalítica	50
4.4.1. Reação de redução do pNF na ausência de NPs	52
4.5. Teste de recuperação do catalisador usando tribloco1@M-NPs	62
4.6 Teste das PdNPs na reação de acoplamento de Suzuki	64
CAPÍTULO 5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	70
5.1. Conclusões	71
5.2. Perspectivas.....	72
CAPÍTULO 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	73
CAPÍTULO 7. ANEXOS	82

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Nomenclatura dos polímeros utilizados.....	30
Tabela 2 - Sistemas de polímero@AuNPs.....	56
Tabela 3 - Sistemas de polímero@PdNPs.....	59
Tabela 4 - Reações de Acoplamento de Suzuki de aril halogenetos e aril ácido borônico ^a	65
Tabela 5 - Otimização da variação da porcentagem de catalisador na reação de acoplamento de Suzuki ^a	68
Tabela 6 - Otimização da variação do tempo da reação de acoplamento de Suzuki ^a	68
Tabela 7 - Otimização da variação do haleto utilizado na reação de acoplamento de Suzuki ^a	69

Lista de Figuras

Figura 1 - Análise bibliográfica com base na pesquisa de "nanopartículas" em Scifinder. A coloração azul representa publicações científicas (por exemplo, livros, artigos, resenhas) e a cor verde representa as patentes. ¹⁷	7
Figura 2 - Porcentagem de átomos na superfície com o aumento da partícula (adaptada das referências ^{19,20}).....	8
Figura 3 - Representação esquemática da alteração do raio de superfície/volume entre a microesfera de massa (à direita) e da microesfera composto por NPs (à esquerda).....	8
Figura 4 – Representação esquemática dos deslocamentos da nuvem de elétrons em NPs sob o efeito de uma onda eletromagnética. ²³	9
Figura 5 - SPR para NPs com diferentes geometrias. ¹¹	10
Figura 6 - Esquema de ilustração para formação de NPs (a) bottom-up e (B) top-down.....	11
Figura 7 - Redução do ouro usando o método de Brust. (adaptado da referencia ²).....	12
Figura 8 - Estabilização Eletrostática. ⁴⁰	13
Figura 9 - Estabilização Estérica. ⁴⁰	13
Figura 10 - Estabilização Eletroestérica. ⁴⁰	14
Figura 11 - Auto-organização das estruturas de copolímeros em bloco e surfactantes. ⁴⁸	16
Figura 12 - Micelização de um copolímero anfifílico dibloco levando a formação de micelas esféricas núcleo-casca. ⁴⁹	17
Figura 13 – Estrutura e comportamento de um copolímero anfifílico, neste caso o PEO _x -PGMA _y -PDPA _z (adaptado da referência ¹⁴)	19
Figura 14 - Esquema representando a mudança conformacional em função da temperatura (adaptado da referência ⁵²).	20
Figura 15 - Esquema representando a mudança conformacional em função do pH (adaptado da referência ⁵²).	20
Figura 16 - Esquema de dissolução direta.	21
Figura 17 - Dependência da velocidade da reação com o tamanho das NPs. ⁵⁷	22
Figura 18 - Modelo de Langmuir-Hinshelwood para a reação de redução do pNF para pAF (adapt.referência ⁷³). Neste modelo, as nanopartículas são representadas pelas esferas de cor cinza, as quais se encontram ancoradas num substrato de cor vermelha.	24
Figura 19 - Esquema geral para a reação de acoplamento de Suzuki.....	26
Figura 20 – Ilustração do processo de formação das AuNPs e PdNPs em presença de polímeros.	32
Figura 21 - Esquema da catálise.....	34
Figura 22 - Espectros de absorção no UV-Vis do tribloco1@AuNPs nas concentrações Cp = 0,5 mg/mL, Cp = 1,0 mg/mL em tampão PBS (pH=7,4). .	38

Figura 23 - Espectros de absorção no UV-Vis do tribloco1@AuNPs preparado com concentração tribloco $C_p = 1,0$ mg/mL em tampão PBS (pH=7,4) com e sem adição de NaBH_4 , conforme indicado.	39
Figura 24 - Dispersão coloidal de tribloco1@AuNPs ($C_p = 1,0$ mg/mL) com uso do NaBH_4 em pH = 7,4.....	40
Figura 25 - Espectros de absorção no UV-Vis dos sistemas tribloco1@AuNPs ($C_p = 7,4$) preparados com diversas concentrações de ouro em pH= 7,4.	41
Figura 26 – Gráficos de cinética (1) e DLS (2) para as diferentes CAu: 0,275 mM (A), 0,550 mM (B), 0,619 mM (C) e 0,688 mM (D) em pH = 7,4.....	42
Figura 27 - Espectro de absorção no UV-Vis do sistema tribloco1@AuNPs em solução pH = 9,2, $C_p = 1,0$ mg/mL e $C_{Au} = 0,275$ mM.....	44
Figura 28 – Análise de DLS do sistema tribloco1@AuNPs em solução pH = 9,2.	45
Figura 29- Micrografia de transmissão (TEM) do tribloco1@AuNPs em pH = 9,2 com $C_p = 1,0$ mg/mL.....	45
Figura 30 - Espectro de absorção no UV-Vis do sistema tribloco1@AuNPs em solução tampão em pH=7,4.	46
Figura 31 - Análise de DLS do tribloco1@AuNP em solução pH =7,4.	47
Figura 32 - Espectros de UV-Vis de acetato de paládio e do catalisador (tribloco1@PdNPs), com $C_p = 1,0$ mg/mL e $C_{Pd} = 1,0$ mg/mL.....	48
Figura 33 - Mudança da coloração do acetato de paládio Pd(II) para tribloco@PdNPs Pd(0).	48
Figura 34 - Análise de DLS do tribloco1@PdNP em solução pH =9,2.	49
Figura 35 – (a) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão das PdNPs, (b) imagem de difração de raios X confirmando a presença de nanopartículas de paládio.....	50
Figura 36 - Redução do pNF para pAF	51
Figura 37 - Gráfico de distribuição de espécies, onde pNF desprotonado está representado pela coloração vermelha e pNF protonado está representado pela coloração preta.....	51
Figura 38 - Espectro de absorção UV-Vis do reagente <i>p</i> -nitrofenol protonado em vermelho ($\cong 300$ nm) e deprotonado em preto (400 nm) (adaptada referência ⁸⁷).	52
Figura 39 - Cubeta da reação do <i>p</i> NF para demonstrar a coloração amarela intensa, referente ao íon <i>p</i> -nitrofenolato.....	52
Figura 40 - Medida da absorbância em função do tempo para o <i>p</i> NF deprotonado na presença dos componentes do sistema, exceto a nanopartículas metálica.	53
Figura 41 - Espectros UV-Vis obtidos durante a reação de redução do <i>p</i> NF ⁻ mostrando a diminuição da absorbância em 400 nm referente ao reagente e o aumento da absorbância em 300 nm referente a formação do <i>p</i> AF, no intervalo de tempo de 25 min.....	54

Figura 42 - Absorbância em 400 nm referente ao consumo do pNF^- em função do tempo de reação. No gráfico inserido, pode-se observar a linearidade da variação.....	54
Figura 43 - Gráfico da média das absorbâncias versus tempo no comprimento de onda específico de 400 nm e gráfico de $\ln (A_t/A_0)$ versus tempo no comprimento de onda específico de 400 nm.....	55
Figura 44 - Teste da eficiência do tribloco1@AuNPs, cada linha vertical significa uma adição de pNF e $NaBH_4$	63
Figura 45 - Teste da eficiência do tribloco1@PdNPs, cada linha vertical significa uma adição de pNF e $NaBH_4$	64
Figura 46 - Espectro de RMN 1H do produto da reação de acoplamento a 200 MHz em $CDCl_3$	66
Figura 47 - Espectro de massas (EI, 70 eV) do produto obtido na reação de acoplamento de Suzuki.....	67
Figura 48 – (a) Espectro de absorção no UV-Vis do sistema3@AuNPs em tampão PBS (b) espectro de absorção no UV-Vis do sistema4@AuNPs em tampão bórax.	83
Figura 49 - Espectro de absorção no UV-Vis do sistema4@AuNPs (a) tampão PBS (b) água.....	84
Figura 50 - Espectro de absorção no UV-Vis do sistema5@AuNPs (a) tampão Bórax (b) tampão PBS.	84
Figura 51 – (a) Espectro de absorção no UV-Vis do sistema5@AuNPs em água (b) espectro de absorção no UV-Vis do sistema6@AuNPs em bórax.....	84
Figura 52 - (a) Espectro de absorção no UV-Vis do sistema6@AuNPs em PBS(b) espectro de absorção no UV-Vis do sistema7@AuNPs em bórax.	85
Figura 53 - Espectro de absorção no UV-Vis do sistema7@AuNPs (a) tampão PBS (b) água.....	85
Figura 54 - Espectro de absorção no UV-Vis do sistema8@AuNPs (a) tampão bórax (b) tampão PBS.....	85
Figura 55 - Espectro de absorção no UV-Vis do sistema8@AuNPs em água.	86
Figura 56 – Análise do sistema $PEO_{113}-b-PG2MA_{30}-b-PDPA_{50}@AuNPs$ em bórax: (a) Gráfico da média das absorbâncias versus tempo (b) $\ln (A_t/A_0)$ versus tempo, no comprimento de onda de 400 nm (c) Gráfico de DLS.....	86
Figura 57 – Análise do sistema $PEO_{113}-b-PG2MA_{30}-b-PDPA_{50}@AuNPs$ em PBS: (a) Gráfico da média das absorbâncias versus tempo (b) $\ln (A_t/A_0)$ versus tempo, no comprimento de onda de 400 nm (c) Gráfico de DLS.	86
Figura 58 – Análise do sistema $PEO_{113}-b-PDEA_{50}@AuNPs$ em bórax: (a) Gráfico da média das absorbâncias versus tempo (b) $\ln (A_t/A_0)$ versus tempo, no comprimento de onda de 400 nm (c) Gráfico de DLS.	87
Figura 59 - Análise do sistema $PEO_{113}-b-PDEA_{50}@AuNPs$ em PBS: (a) Gráfico da média das absorbâncias versus tempo (b) $\ln (A_t/A_0)$ versus tempo, no comprimento de onda de 400 nm (c) Gráfico de DLS.	87

Figura 60 - Análise do sistema PMPC ₃₀ - <i>b</i> -PDPA ₆₀ @AuNPs em PBS: (a) Gráfico da média das absorvâncias versus tempo (b) ln (At/A0) versus tempo, no comprimento de onda de 400 nm (c) gráfico de DLS.	87
Figura 61 - Análise do sistema F-127@AuNPs em bórax: (a) Gráfico da média das absorvâncias versus tempo (b) ln (At/A0) versus tempo, no comprimento de onda de 400 nm (c) gráfico de DLS.	88
Figura 62 - Análise do sistema F-127@AuNPs em PBS: (a) Gráfico da média das absorvâncias versus tempo (b) ln (At/A0) versus tempo, no comprimento de onda de 400 nm (c) gráfico de DLS.	88
Figura 63 - Análise do sistema F-127@AuNPs em PBS: (a) Gráfico da média das absorvâncias versus tempo (b) ln (At/A0) versus tempo, no comprimento de onda de 400 nm (c) gráfico de DLS.	88
Figura 64 - Análise do sistema HS-PNIPAM ₁₁₃ -COOH @AuNPs em bórax: (a) Gráfico da média das absorvâncias versus tempo (b) ln (At/A0) versus tempo, no comprimento de onda de 400 nm (c) gráfico de DLS.	89
Figura 65 - Análise do sistema HS-PNIPAM ₁₁₃ -COOH @AuNPs em água: (a) Gráfico da média das absorvâncias versus tempo (b) ln (At/A0) versus tempo, no comprimento de onda de 400 nm (c) gráfico de DLS.	89
Figura 66 - Análise do sistema PEO ₁₃₇ - <i>b</i> -P4VP ₄₃ @AuNPs em bórax: (a) Gráfico da média das absorvâncias versus tempo (b) ln (At/A0) versus tempo, no comprimento de onda de 400 nm (c) gráfico de DLS.	89
Figura 67 - Análise do sistema PEO ₁₃₇ - <i>b</i> -P4VP ₄₃ @AuNPs em PBS: (a) Gráfico da média das absorvâncias versus tempo (b) ln (At/A0) versus tempo, no comprimento de onda de 400 nm (c) gráfico de DLS.	90
Figura 68 - Análise do sistema PNVCL ₉₄ @AuNPs em bórax: (a) Gráfico da média das absorvâncias versus tempo (b) ln (At/A0) versus tempo, no comprimento de onda de 400 nm (c) gráfico de DLS.	90
Figura 69 - Análise do sistema PNVCL ₉₄ @AuNPs em PBS: (a) Gráfico da média das absorvâncias versus tempo (b) ln (At/A0) versus tempo, no comprimento de onda de 400 nm (c) gráfico de DLS.	90
Figura 70 - Análise do sistema PNVCL ₉₄ @AuNPs em água: (a) Gráfico da média das absorvâncias versus tempo (b) ln (At/A0) versus tempo, no comprimento de onda de 400 nm (c) gráfico de DLS.	91
Figura 71 - Análise do sistema PNVCL ₅₃ @AuNPs em bórax: (a) Gráfico da média das absorvâncias versus tempo (b) ln (At/A0) versus tempo, no comprimento de onda de 400 nm (c) gráfico de DLS.	91
Figura 72 - Análise do sistema PNVCL ₅₃ @AuNPs em PBS: (a) Gráfico da média das absorvâncias versus tempo (b) ln (At/A0) versus tempo, no comprimento de onda de 400 nm (c) gráfico de DLS.	91
Figura 73 - Análise do sistema PNVCL ₅₃ @AuNPs em água: (a) Gráfico da média das absorvâncias versus tempo (b) ln (At/A0) versus tempo, no comprimento de onda de 400 nm (c) gráfico de DLS.	92

Figura 74 - Análise do sistema PEO ₁₁₃ -b-PG2MA ₃₀ -b-PDPA ₅₀ @PdNPs em bórax: (a) Gráfico da média das absorvâncias versus tempo (b) $\ln (A_t/A_0)$ versus tempo, no comprimento de onda de 400 nm (c) gráfico de DLS.....	92
Figura 75 - Análise do sistema PEO ₁₁₃ -b-PG2MA ₃₀ -b-PDPA ₅₀ @PdNPs em bórax: (a) Gráfico da média das absorvâncias versus tempo (b) $\ln (A_t/A_0)$ versus tempo, no comprimento de onda de 400 nm (c) gráfico de DLS.....	92
Figura 76 - Análise do sistema PEO ₁₁₃ -b-PDEA ₅₀ @PdNPs em bórax: (a) Gráfico da média das absorvâncias versus tempo (b) $\ln (A_t/A_0)$ versus tempo, no comprimento de onda de 400 nm (c) Gráfico de DLS.	93
Figura 77 - Análise do sistema PEO ₁₁₃ -b-PDEA ₅₀ @PdNPs em bórax: (a) gráfico da média das absorvâncias versus tempo (b) $\ln (A_t/A_0)$ versus tempo, no comprimento de onda de 400 nm (c) gráfico de DLS.	93
Figura 78 - Análise do sistema PMPC ₃₀ -b-PDPA ₆₀ @PdNPs em PBS: (a) gráfico da média das absorvâncias versus tempo (b) $\ln (A_t/A_0)$ versus tempo, no comprimento de onda de 400 nm (c) gráfico de DLS.	93
Figura 79 - Análise do sistema F-127@PdNPs em bórax: (a) gráfico da média das absorvâncias versus tempo (b) $\ln (A_t/A_0)$ versus tempo, no comprimento de onda de 400 nm (c) gráfico de DLS.....	94
Figura 80 - Análise do sistema F-127@PdNPs em PBS (a) gráfico da média das absorvâncias versus tempo (b) $\ln (A_t/A_0)$ versus tempo, no comprimento de onda de 400 nm (c) gráfico de DLS.....	94
Figura 81 - Análise do sistema F-127@PdNPs em PBS (a) gráfico da média das absorvâncias versus tempo (b) $\ln (A_t/A_0)$ versus tempo, no comprimento de onda de 400 nm (c) gráfico de DLS.....	94
Figura 82 - Análise do sistema HS-PNIPAM ₁₁₃ -COOH@PdNPs em bórax (a) gráfico da média das absorvâncias versus tempo (b) $\ln (A_t/A_0)$ versus tempo, no comprimento de onda de 400 nm (c) gráfico de DLS.	95
Figura 83 - Análise do sistema HS-PNIPAM ₁₁₃ -COOH@PdNPs em PBS (a) gráfico da média das absorvâncias versus tempo (b) $\ln (A_t/A_0)$ versus tempo, no comprimento de onda de 400 nm (c) gráfico de DLS.	95
Figura 84 - Análise do sistema HS-PNIPAM ₁₁₃ -COOH@PdNPs em água (a) gráfico da média das absorvâncias versus tempo (b) $\ln (A_t/A_0)$ versus tempo, no comprimento de onda de 400 nm (c) gráfico de DLS.	95
Figura 85 - Análise do sistema PEO ₁₃₇ -b-P4VP ₄₃ @PdNPs em bórax (a) gráfico da média das absorvâncias versus tempo (b) $\ln (A_t/A_0)$ versus tempo, no comprimento de onda de 400 nm (c) gráfico de DLS.	96
Figura 86 - Análise do sistema PEO ₁₃₇ -b-P4VP ₄₃ @PdNPs em PBS (a) gráfico da média das absorvâncias versus tempo (b) $\ln (A_t/A_0)$ versus tempo, no comprimento de onda de 400 nm (c) gráfico de DLS.	96
Figura 87 - Análise do sistema PNVCL ₉₄ @PdNPs em bórax (a) gráfico da média das absorvâncias versus tempo (b) $\ln (A_t/A_0)$ versus tempo, no comprimento de onda de 400 nm (c) gráfico de DLS.	96

Figura 88 - Análise do sistema PNVCL ₉₄ @PdNPs em PBS (a) gráfico da média das absorvâncias versus tempo (b) $\ln (A_t/A_0)$ versus tempo, no comprimento de onda de 400 nm (c) gráfico de DLS.....	97
Figura 89 - Análise do sistema PNVCL ₉₄ @PdNPs em água (a) gráfico da média das absorvâncias versus tempo (b) $\ln (A_t/A_0)$ versus tempo, no comprimento de onda de 400 nm (c) gráfico de DLS.....	97
Figura 90 - Análise do sistema PNVCL ₅₃ @PdNPs em bórax (a) gráfico da média das absorvâncias versus tempo (b) $\ln (A_t/A_0)$ versus tempo, no comprimento de onda de 400 nm (c) gráfico de DLS.	97
Figura 91 - Análise do sistema PNVCL ₅₃ @PdNPs em PBS (a) gráfico da média das absorvâncias versus tempo (b) $\ln (A_t/A_0)$ versus tempo, no comprimento de onda de 400 nm (c) gráfico de DLS.....	98
Figura 92 - Análise do sistema PNVCL ₅₃ @PdNPs em água (a) gráfico da média das absorvâncias versus tempo (b) $\ln (A_t/A_0)$ versus tempo, no comprimento de onda de 400 nm (c) gráfico de DLS.....	98
Figura 93 - Espectro de RMN ¹ H do produto da reação de acoplamento de Suzuki com o sistema PEO ₁₁₃ - <i>b</i> -PG2MA ₃₀ - <i>b</i> -PDPA ₅₀ @PdNPs a 200 MHz em CDCl ₃	99
Figura 94 - Espectro de RMN ¹ H do produto da reação de acoplamento de Suzuki com o sistema PEO ₁₁₃ - <i>b</i> -PDEA ₅₀ @PdNPs a 200 MHz em CDCl ₃	99
Figura 95 - Espectro de RMN ¹ H do produto da reação de acoplamento de Suzuki com o sistema PMPC ₃₀ - <i>b</i> -PDPA ₆₀ @PdNPs a 200 MHz em CDCl ₃	100
Figura 96 - Espectro de RMN ¹ H do produto da reação de acoplamento de Suzuki com o sistema PEO ₁₀₀ - <i>b</i> -PPO ₅₅ - <i>b</i> -PEO ₁₀₀ @PdNPs a 200 MHz em CDCl ₃	100
Figura 97 - Espectro de RMN ¹ H do produto da reação de acoplamento de Suzuki com o sistema HS-PNIPAM ₁₃₇ -COOH@PdNPs a 200 MHz em CDCl ₃	101
Figura 98 -- Espectro de RMN ¹ H da reação de acoplamento de Suzuki com o sistema PEO ₁₃₇ - <i>b</i> -P4VP ₄₃ @PdNPs a 200 MHz em CDCl ₃	101
Figura 99 - Espectro de RMN ¹ H do produto da reação de acoplamento de Suzuki com o sistema PNVCL ₉₄ @PdNPs a 200 MHz em CDCl ₃	102

Lista de Abreviaturas

- DLS - Espalhamento de luz dinâmico
- TEM - Microscopia eletrônica de transmissão
- UV-Vis - Ultravioleta e visível
- NPs - Nanopartículas
- M-NPs - Nanopartículas metálicas
- AuNPs - Nanopartículas de ouro
- PdNPs – Nanopartículas de Ouro
- C_f - Concentração Final
- ATRP - “Atom transfer radical polymerization” Polimerização radicalar por transferência de átomos
- SPR – “Surface plasmon resonance” Ressonância plasmônica de superfície
- Abs - Absorbância
- f - Volume da fração de blocos constituintes de copolímero χ - Parâmetro de interação Flory-Huggins
- ϕ - Fração de volume
- K - Constante de velocidade
- K1 - Constante de velocidade normalizada
- S - Área da superfície das nanopartículas normalizada
- p NF - p -nitrofenol
- p AF - p -aminofenol
- t - Tempo
- R_H - Raio hidrodinâmico
- D_H - Raio Hidrodinâmico
- LCST – “lower critical solution temperature”, temperatura crítica inferior de solução
- t_0 - Tempo de indução
- A_t - Absorbância no tempo t
- A_0 - Absorbância no tempo igual a zero
- PNVCL – Poli(*N*-vinil caprolactana)
- PEO-*b*-PG2MA-*b*-PDPA – Poli(óxido de etileno)-*b*-poli(monometacrilato de glicerol)-*b*-poli[metacrilato de 2-(diisopropilamino)etil]
- HS-PNIPAM-COOH - α -tiol- ω -ácido carboxílico poli(*N*-isopropil acrilamida)
- PEO-*b*-PPO-*b*-PEO - Poli(oxietileno)-*b*-poli (oxipropileno)-*b*-poli(oxietileno)

PMPC-*b*-PDPA - Poli(2- Metacriloiloxietil fosforilcolina)-*b*-poli[metacrilato de 2(diisopropilamino)etil]

PEO-*b*-PDEA - Poli(oxietileno)-*b*.poli(*N,N* dietilacrilamida)

PEO-*b*-P4VP - Poli(4-vinil piridina)₄₅-*b*-poli(óxido de etileno)

PAMAM - Poli(amidoamina)

PPI - Poli(propilenoimina)

PBS - Tampão fosfato-salino

PMPTAC - Poli((2-metilpropenoiloxietil)cloreto de trimetilamônio)

PB - Pico base

M⁺ - Íon molecular

1.INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1. Introdução

As nanopartículas metálicas são consideradas um avanço da química moderna. Contudo existem inúmeros relatos sobre as primeiras civilizações onde sua aplicação é citada em casos envolvendo alguns alimentos, dispersões de argilas e a fabricação de artefatos de cerâmica e tintas para decoração das paredes de cavernas.¹

Historicamente, o ouro é conhecido por ser quimicamente inerte, e as descobertas de Haruta e col.^{2,3} relacionadas à alta atividade catalítica de nanopartículas de ouro (AuNPs) suportadas em sólidos iônicos, em reações de oxidação de CO e H₂ e redução de NO, foram, conseqüentemente, consideradas uma surpresa.⁴ Tais descobertas impulsionaram o interesse da comunidade científica neste tema de estudo. Atualmente, uma variedade de reações de oxidação e redução catalisadas por AuNPs são conhecidas e estão sendo estudadas para melhor esclarecer alguns aspectos ainda pouco conhecidos.⁵

A química do paládio ao contrário da química do ouro, teve seu uso mais recentemente, explorado. Seus compostos têm papel de destaque na química orgânica, onde são largamente utilizados como catalisadores de várias reações de síntese, como por exemplo acoplamentos de Heck, Suzuki e Sonagashira,⁶ Sua atividade catalítica pode ser potencializada com o uso do paládio na forma de nanopartículas, visto que a reação ocorre na superfície das NPs e esta apresenta alta razão superfície-volume, além dos átomos na superfícies que estão insaturados do ponto de vista da química de coordenação.⁷

O uso de nanopartículas metálicas (M-NPs) como catalisadores é explorado na pesquisa acadêmica e na indústria, pois além da ampla área superficial por unidade de volume ou massa do metal, as M-NPs apresentam propriedades ópticas e magnéticas excepcionais, alta atividade catalítica à temperatura ambiente ou até mesmo a temperaturas mais baixa⁴ e possibilidade de reciclagem,⁸ potencializando a aplicação em reações.^{4,9} Porém, o desempenho destes materiais mostrou-se fortemente dependente do tamanho, forma, estrutura, suporte, e características da interface, entre o suporte e o meio reacional.¹⁰ Tal interface, além de influenciar a reação a ser catalisada, também determina a estabilidade das partículas e deve ser, portanto, modulada para evitar a floculação, seguida por aglomeração e

coagulação,¹¹ que ocorrem devido à pequena distância entre as partículas, ocorrendo a agregação de NPs, por forças de van der Waals. Desta forma o uso de estabilizantes é indispensável.² Os polímeros são uma alternativa interessante para obtenção de matrizes estabilizantes de NPs, pois muitos deles são facilmente processáveis, transparentes, permeáveis, condutores e/ou biodegradáveis.¹²

Além da estabilidade conferida às NPs, o uso de polímeros como agentes estabilizantes confere ainda nestes sistemas propriedades físicas e químicas moduláveis às NPs, possibilitando seu uso como catalisadores em diferentes meios reacionais.¹³ As interfaces das NPs estabilizadas por polímeros são “ativas”. A manipulação da interface mediante escolha do estabilizante permite alterar a atividade catalítica do colóide.¹⁴ Especificamente, a sensibilidade ao pH do meio de algum bloco presente nas macromoléculas, por exemplo, o poli[metacrilato de 2-(diisopropilamino)etil] (PDPA) que contém grupos amino terciários, pode ser utilizada para controlar o acesso dos reagentes à partícula metálica via seletividade determinada pelo parâmetros de solubilidade de Flory-Huggins e pelo coeficiente de difusão.

Dentro deste contexto, o presente trabalho busca avaliar a atividade catalítica de nanopartículas metálicas revestidas por diferentes copolímeros em bloco (polímero@M-NP, onde se lê: “polímero sobre a partícula metálica M-NP”) que atuam como agentes estabilizantes, frente à natureza química e estrutural da macromolécula orgânica.

1.2. Objetivos

O objetivo principal deste trabalho é avaliar a atividade catalítica de estruturas hierárquicas híbridas formadas a partir de polímeros (componentes orgânicos) e nanopartículas metálicas de Au ou Pd (componentes inorgânicos), em reações i) na redução do *p*-nitrofenol para *p*-aminofenol e ii) de acoplamento de Suzuki. A atividade catalítica das nanopartículas hierárquicas sintetizadas e estabilizadas por polímeros será investigada em função do tamanho das nanopartículas, da natureza química do copolímero em bloco que às revestem e da permeabilidade da barreira imposta por este último.

As metas específicas desta investigação compreendem, portanto:

1. Preparar estruturas auto-organizadas em meio aquoso e orgânico, a partir de amostras dos polímeros, produzindo agregados que possam interagir com nanopartículas metálicas formando os sistemas híbridos de nanopartículas metálicas (Au ou Pd) revestidas com copolímeros em bloco.
2. Avaliar a eficiência catalítica dos sistemas na reação modelo de redução do *p*-nitrofenol em função das características da entidade metálica e da entidade orgânica.
3. Determinar o efeito do tamanho da nanopartícula metálica na atividade catalítica.
4. Avaliar a atividade catalítica frente à natureza química e estrutural do polímero que reveste as M-NPs.
5. Aplicar o sistema de PdNPs em reações de acoplamento de Suzuki.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Nanotecnologia

Nanociência e nanotecnologia são amplamente afamadas por serem a ciência e a tecnologia para o século XXI. A definição mais usada é "a capacidade de fazer as coisas: ver, prever, medir, e deixá-la na escala de átomos e moléculas e explorar as novas propriedades encontradas nessa escala". Esta escala geralmente é definida como sendo entre 0,1 e 100 nm, e as principais inovações provém das novas propriedades oriundas da redução de tamanho.¹⁵

Historiadores científicos apontam para o início da nanociência e nanotecnologia após 1959, ano em que Richard Feynman, físico quântico e um dos maiores cientistas do século XX, fez um discurso para a Sociedade Americana de Física. Em seu discurso intitulado "*There's Plenty of Room at the Bottom*", Feynman previa ousadamente naquela época, que um único bit de informação poderia ser armazenado em um nano espaço (especificamente um aglomerado de 125 átomos). Nessa escala de miniaturização, ele estimou que todos os livros da história do mundo poderiam ser armazenados em um cubo de 8 μm .^{3,16}

Um aspecto importante inerente à nanociência e nanotecnologia que merece ser destacado, é o aumento crescente do número de publicações relacionados ao tema, conforme ilustrado na Figura 1. Observa-se que o número de publicações relacionadas à nanopartículas aumentou exponencialmente nos últimos anos devido à larga aplicação destes materiais nas mais diversas áreas, como medicina, química e física.¹⁷

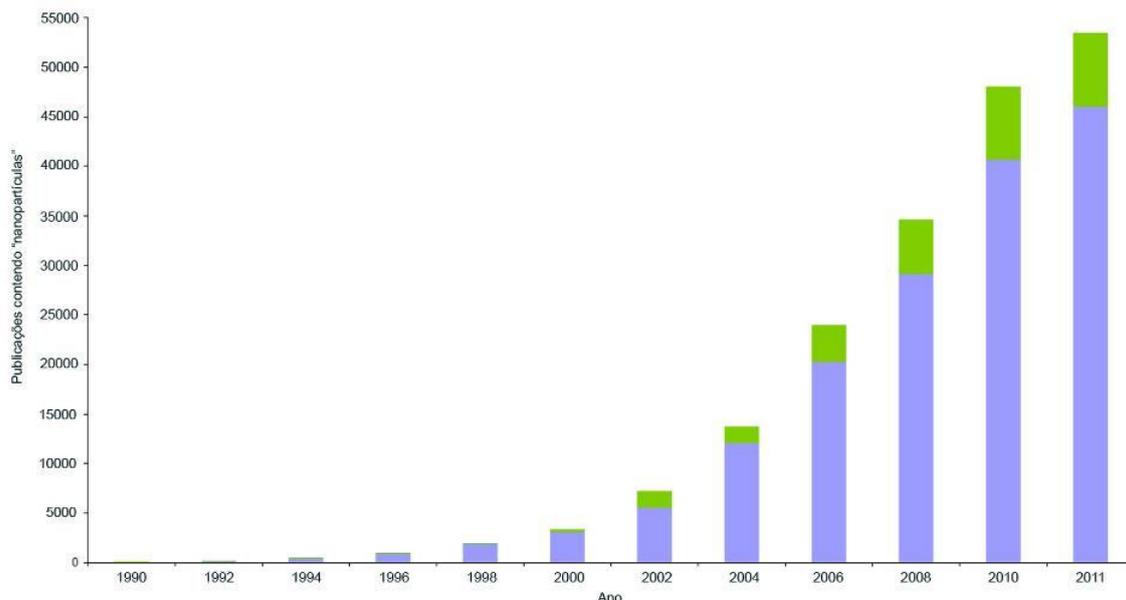


Figura 1 - Análise bibliográfica com base na pesquisa de "nanopartículas" em Scifinder. A coloração azul representa publicações científicas (por exemplo, livros, artigos, resenhas) e a cor verde representa as patentes.¹⁷

Com o intuito de correlacionar os campos da física, química e ciência de nanomateriais, a meta dos cientistas é controlar a morfologia (NPs, nanotubos, etc.), estrutura, composição e tamanho dos materiais, pois estas características são responsáveis pelas propriedades físicas dos mesmos.¹⁸

Dentre estes materiais, as nanopartículas metálicas (M-NPs) têm atraído um interesse crescente de cientistas e tecnólogos, devido a suas propriedades elétricas, ópticas, magnéticas e químicas.¹⁷ As M-NPs apresentam um grande potencial para serem usadas como catalisadores ativos e seletivos, pois uma grande percentagem dos átomos encontra-se na superfície, diferente do que acontece com o metal puro, do inglês "*bulk*".¹³ A Figura 2 ilustra a diferença que existe entre os materiais macroscópicos e os materiais nanoparticulados com relação ao número de átomos presente na superfície.



Número de camadas	1	2	3	4	5
Número de átomos na NP	M ₁₃	M ₅₅	M ₁₄₇	M ₃₀₉	M ₅₆₁
Número de átomos na superfície	92%	76%	63%	52%	45%

Figura 2 - Porcentagem de átomos na superfície com o aumento da partícula (adaptada das referências^{19,20})

2.2. Propriedades Gerais das NPs

Os efeitos de dimensionalidade observados nas propriedades ópticas e eletrônicas dos materiais nanométricos são resultantes de diversos fatores, sendo os principais:¹⁹

- i) Aumento do raio da superfície-volume, o que acarreta um acréscimo da área de superfície total e na área das espécies formadoras (por exemplo, átomos) da superfície do material, conforme mostrado na Figura 3;
- ii) Alterações na estrutura eletrônica das espécies que constituem as nanopartículas;
- iii) Mudanças nas distâncias interatômicas das espécies que formam as nanopartículas;

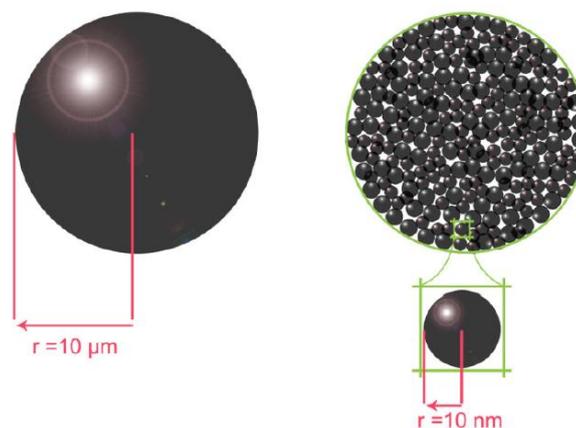


Figura 3 - Representação esquemática da alteração do raio de superfície/volume entre a microsfera de massa (à direita) e da microsfera composto por NPs (à esquerda).

Dentre os métodos de caracterização de NPs, a espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) é um dos mais simples e acessíveis, pois o espectro eletrônico de metais nanoparticulados, como Au e Pt, exibe uma acentuada absorção na região do visível devida à ressonância plasmônica de superfície (SPR, do inglês “*surface plasmon resonance*”).²¹ Esta banda de absorção não é observada em amostras macroscópicas, pois sua origem está diretamente relacionada com o movimento coletivo ressonante dos elétrons da superfície das nanopartículas, o qual se manifesta à medida que a uma onda eletromagnética interage com a nanopartícula causando um deslocamento da nuvem eletrônica,²² conforme representado na Figura 4.

O estreitamento espectral da SPR da NPs e a relação entre a sua absorção e coeficiente de espalhamento são controladas através da escolha do metal e da variação do tamanho, forma e estrutura das NPs.²²

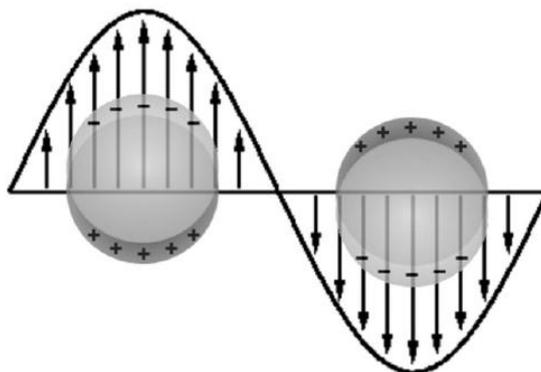


Figura 4 – Representação esquemática dos deslocamentos da nuvem de elétrons em NPs sob o efeito de uma onda eletromagnética.²³

As partículas esféricas são consideradas completamente simétricas, exibindo apenas uma ressonância plasmônica dipolar, ou em outras palavras, todos os possíveis modos dipolares são degenerados. Partículas mais complexas (não esféricas) possuem muitos modos não degenerados e, portanto, suas absorções ópticas se tornam mais complexas. À medida que as partículas se tornam menos simétricas, a nuvem eletrônica induzida nessas NPs é distribuída de forma menos homogênea na superfície. Na Figura 5 pode-se observar as bandas de absorção resultantes do efeito SPR para NPs com diferentes geometrias.¹²

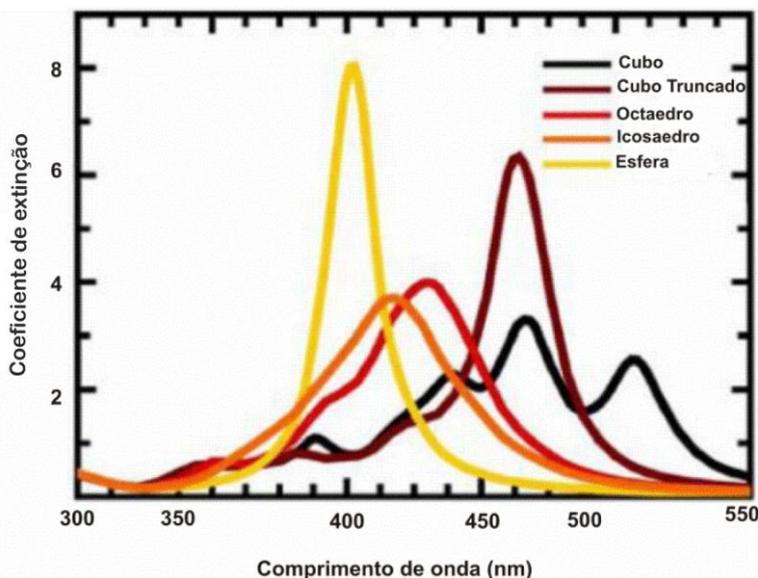


Figura 5 - SPR para NPs com diferentes geometrias.¹¹

Em alguns metais nanoparticulados, como prata e ouro, observa-se diferentes colorações das dispersões coloidais e absorções UV-Vis dependendo da morfologia e tamanho das NPs formadas.¹¹ Esta variação está relacionada à diferenças na densidade dos estados eletrônicos e no tamanho das NPs formadas.²⁴

As dispersões coloidais que possuem coloração vermelha intensa apresentam NPs menores que as soluções que tendem a cor azul escura. Dispersões com coloração escura apresentam formação de pequenos aglomerados e, desta forma, uma segunda banda ou um alargamento da banda referente ao efeito da SPR, pode ser observada em comprimentos de onda maiores, ou seja, a energia de transição entre as bandas é menor apresentando um aumento na densidade dos estados eletrônicos.²⁴⁻²⁶

2.3. Síntese e estabilização de M-NPs

Os métodos utilizados na síntese de M-NPs podem ser classificados de duas maneiras: método *bottom-up* ou *top-down*, mostrados na Figura 6.

No método de síntese *bottom-up*, o precursor metálico é decomposto em átomos metálicos (por exemplo, átomos de ouro) que serão nucleados e posteriormente crescidos gerando colóides monodispersos. Já na síntese *top-down* um material macroscópico, sofre rupturas deixando-o em fragmentos

menores com tamanhos desejados, os quais são controlados por forças de cisalhamento através de um mecanismo semelhante ao de emulsificação.²⁷

O método mais comum para a preparação de NPs é a síntese "bottom-up", particularmente a redução química de sais de metais.²

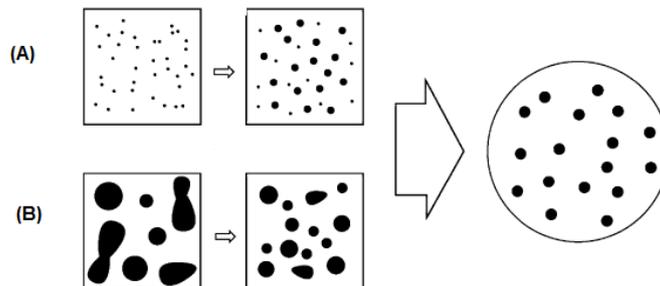
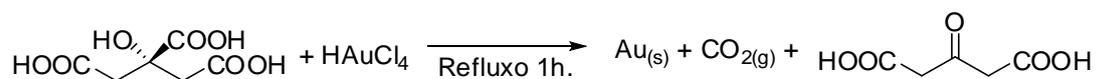


Figura 6 - Esquema de ilustração para formação de NPs (a) bottom-up e (B) top-down.

Conforme mencionado na seção anterior, as propriedades das NPs são extremamente dependentes da geometria e do tamanho das mesmas. Assim sendo, o controle das condições de reação torna-se fundamental.²⁸ As NPs metálicas podem ser preparadas por métodos físicos e químicos, sendo a redução dos íons metálicos (AuCl_4^- , por exemplo) por moléculas de citrato à alta temperatura o método químico mais conhecido. Neste exemplo, ao mesmo tempo em que o citrato reduz o metal ele também atua como agente estabilizante, pois se adsorve na superfície das NPs impedindo a aglomeração das mesmas, conforme demonstrado por Turkevitch e col.^{29,30} A redução do AuCl_4^- pelo citrato está demonstrado no Esquema 1

Esquema 1



Brust-Schiffrin e col.³¹ desenvolveram um método que é usado até hoje para a obtenção de partículas com tamanhos reduzidos (1- 3 nm), onde ocorre a transferência do AuCl_4^- para o tolueno usando o brometo de tetraoctilamônio como agente de transferência de fase, boro hidreto de sódio (NaBH_4) é usado como agente redutor e derivados de tióis, (como alcanotióis de cadeia longa) como agentes passivantes. A fase orgânica muda da cor laranja para marrom escuro, após a adição do NaBH_4 . (Figura 7)

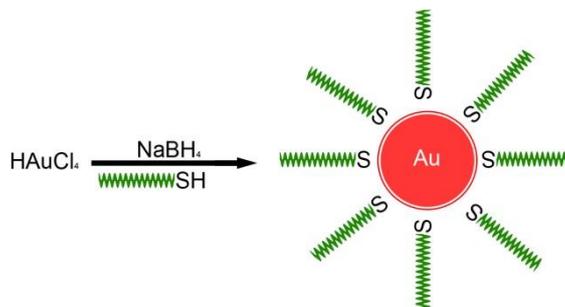


Figura 7 - Redução do ouro usando o método de Brust. (adaptado da referencia²).

Atualmente, além do uso de citrato e do método de Brust-Schiffrin, muitas outras abordagens com base na utilização de espécies que não contenham enxofre, como fosfinas, aminas, ligantes carboxilato⁵ e polímeros com grupos funcionais cianos,³² são amplamente explorados.

O uso de microemulsões, micelas reversas,³³ micelas de copolímero³⁴ e surfactantes, é um campo de investigação estratégico para a síntese de AuNPs³⁵ estabilizadas tanto por ligantes tióis, quanto outros estabilizantes.³⁶ A síntese envolve um sistema de duas fases com um surfactante, que provoca a formação da microemulsão, ou micela responsável por manter um microambiente favorável, em conjunto com a extração de íons metálicos da fase aquosa para a fase orgânica. O surfactante interage com o grupo tiol e a superfície da NPs controlando assim o crescimento e estabilização das AuNPs.^{2,4}

As NPs são apenas estáveis cineticamente, visto que o produto mais estável termodinamicamente são os aglomerados, logo o uso de estabilizantes é imprescindível para não ocorrer a agregação de partículas maiores.¹⁰ A estabilização ocorre de três maneiras distintas: estabilização eletrostática (adsorção de ânions na superfície do metal), estabilização estérica (adsorção de grupos volumosos, como os polímeros) e estabilização eletroestérica (combinação das duas acima com o uso de um surfactante). Além disto, o estabilizante é também responsável pelo controle do crescimento de M-NPs.¹³

Do mesmo modo, a escolha do redutor também necessita ser cautelosa, pois a capacidade de redução do mesmo irá determinar a cinética de formação das nanopartículas metálicas.³⁷ O redutor mais usado atualmente é o boro hidreto de sódio, devido a rapidez que forma as NPs.^{38,39}

2.3.1. Estabilização Eletrostática

A estabilização eletrostática ocorre com a adsorção de, por exemplo, halogenetos ou carboxilatos, juntamente com os seus contra íons na superfície metálica, gerando uma dupla camada elétrica ao redor da superfície metálica. No momento em que o potencial elétrico, associado à dupla camada, for suficientemente alto ocorrerá uma repulsão coulombiana entre as partículas impedindo a agregação das mesmas (Figura 8).⁴⁰

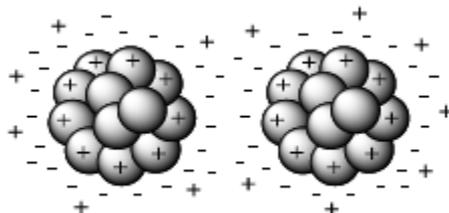


Figura 8 - Estabilização Eletrostática.⁴⁰

2.3.2. Estabilização Estérica

A estabilização estérica é alcançada fazendo-se uso de moléculas volumosas, como polímeros e surfactantes, que envolvem o centro metálico.^{40,41} O polímero se adsorve na superfície da partícula criando uma camada protetora., este fenômeno pode ser visualizado na Figura 9, onde ocorre a aproximação de duas partículas metálicas. Nota-se que na distância interpartículas, o agente estabilizante restringe a aproximação das mesmas, reduzindo assim a entropia, resultando na redução da energia livre envolvida neste processo.^{40,42}

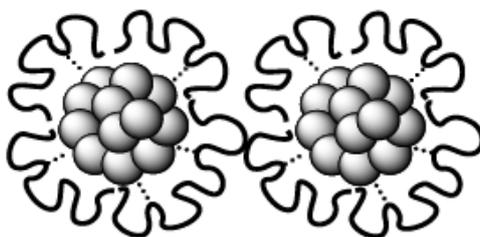


Figura 9 - Estabilização Estérica.⁴⁰

2.3.3. Estabilização Eletroestérica

As NPs podem ser estabilizadas também pela combinação das duas interações citadas acima. Esta interação acontece geralmente por surfactantes iônicos,⁴³ como os polioxoânions,²⁷ (Figura 10).

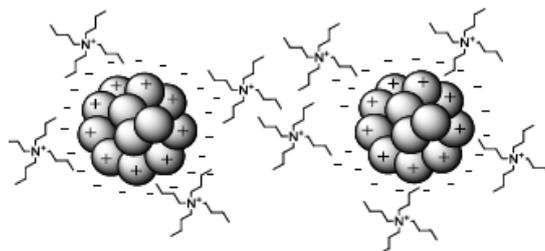


Figura 10 - Estabilização Eletrostática.⁴⁰

2.4. Estabilizações por Polímeros

Ainda que exista uma vasta diversidade de estabilizantes, o uso dos polímeros para revestimentos de M-NPs apresentam inúmeras vantagens:

1. Obtenção de dispersões coloidais homogêneas;
2. Proteção da superfície da nanopartícula contra desativação pelos envenenadores ou ar;
3. O polímero pode interagir atrativamente ou repulsivamente com sistemas moleculares específicos, por exemplo, com um substrato de estrutura específica em aplicações catalíticas, o que resulta em maior seletividade e/ou, em alguns casos, alta atividade;
4. As dispersões coloidais de M-NPs transmitem luz mais facilmente do que amostras sólidas (aplicação nas investigações fotoquímicas).⁸

Uma vez que os catalisadores industriais, normalmente, trabalham com a superfície de metais, as M-NPs possuem área de superfície muito maior por unidade de volume ou massa do que o metal bruto, sendo consideradas promissoras na atividade catalítica.²⁴

2.5. Copolímeros em bloco

Dentre os copolímeros em bloco, é importante salientar os polímeros anfifílicos: macromoléculas que apresentam, simultaneamente, segmentos hidrofóbicos e hidrofílicos. As unidades monoméricas são ligadas por ligações covalentes e o produto híbrido formado apresenta propriedades combinadas dos monômeros constituintes, assim seu uso apresenta uma vasta gama de opções.⁴⁴

Os copolímeros em bloco são classificados de acordo com o número de blocos que apresentam e como os mesmos estão organizados, por exemplo,

copolímeros com dois blocos são chamados de diblocos, com três, triblocos e assim sucessivamente.⁴⁴

2.6. Auto-organização e nanoestruturas de copolímeros em bloco

Copolímeros em bloco têm recebido grande atenção nos últimos anos, pois têm sido extensivamente demonstrado sua utilização para aplicações nanotecnológicas.

A incompatibilidade termodinâmica existente entre os blocos constituintes do polímero, devido a estes apresentarem características químicas diferentes, fazem com que os blocos tenham a tendência de ficarem separados, contudo este fenômeno é limitado pela ligação covalente entre as cadeias.^{44,45} Os polímeros que apresentam características distintas, tendem a se ordenar para minimizar as forças de segregação através da auto-organização periódica gerando micro e nanoestruturas. O tipo de nanoestrutura formada depende tanto do volume quanto da arquitetura e tamanho das cadeias copoliméricas.⁴⁶ As estruturas produzidas desta forma consistem em esferas, cilindros e lamelas, as quais podem formar arranjos 3D cúbicos, hexagonais e em camadas, respectivamente. Na Figura 11 estão representadas esquematicamente, as estruturas mais comuns formadas por copolímeros dibloco. Conforme apresentado por Förster e Platenberg⁴⁷ são elas: micelas esféricas e cilíndricas, vesículas, esferas cheias (FCC, BCC), cilindros cheios hexagonais (HEX), várias superfícies mínimas (giróide, superfície F, superfície P), lamelas simples (LAM), lamelas moduladas e perfuradas (MLAM, PLAM).

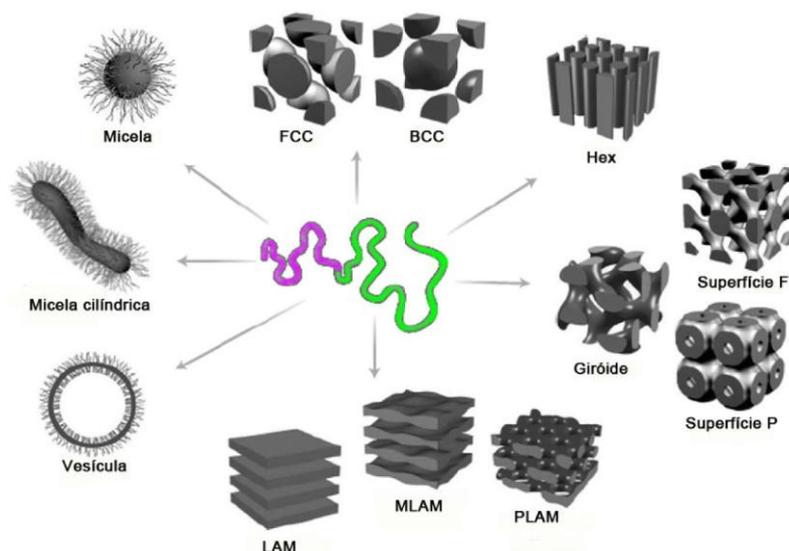


Figura 11 - Auto-organização das estruturas de copolímeros em bloco e surfactantes.⁴⁷

A auto-organização dos copolímeros em bloco não ocorre apenas em materiais sólidos puros, mas também em solução diluída principalmente quando o solvente é bom para apenas um dos blocos. Esta propriedade permite a criação de objetos discretos como as esferas ocas e cilindros.⁴⁸

Copolímeros dibloco são mais simples, quando comparados com o tribloco, sendo constituídos por apenas dois tipos diferentes de monômeros, a sequência de N_A monômeros são ligados covalentemente a uma sequência de N_B monômeros, com uma composição global $f = N_A/N$, onde $N = N_A + N_B$. Devido a uma entropia de mistura caracteristicamente pequena ($\approx 1/N$) e uma entalpia de mistura positiva (AB, o parâmetro de interação Flory-Huggins) a maioria dos pares de polímeros AB são imiscíveis e assim termodinamicamente instáveis.⁴⁹

O processo de micelização leva a formação de estruturas ordenadas em que o contato entre o bloco insolúvel e o solvente é minimizado. O bloco solúvel é então orientado para a fase contínua do solvente e torna-se a coroa da micela formada, enquanto que a parte insolúvel será protegida do solvente no núcleo da estrutura e, portanto, protegida do ambiente externo. Na Figura 12 pode ser visualizada a micelização de um copolímero anfifílico dibloco, levando a formação de uma micela com coroa hidrofílica e núcleo hidrofóbico.^{49,50}

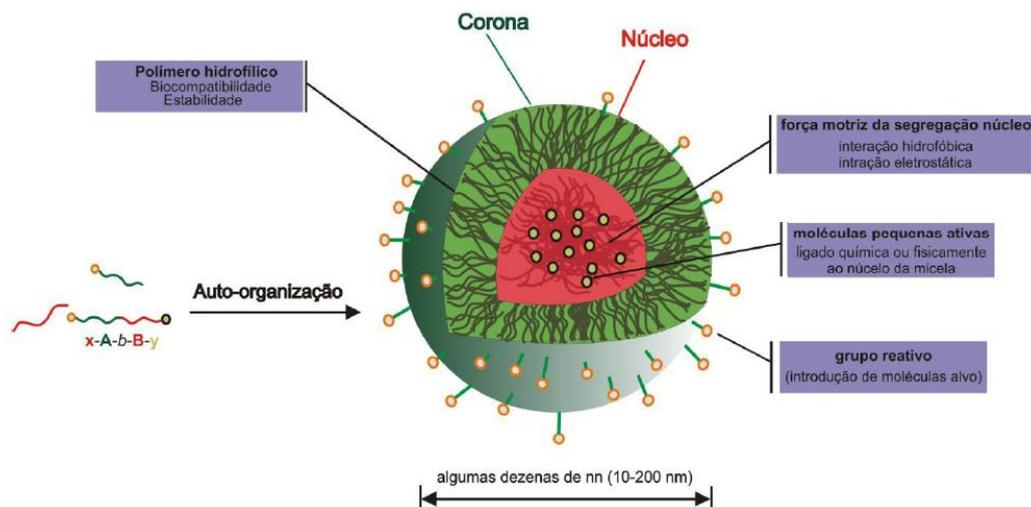


Figura 12 - Micelização de um copolímero anfifílico dibloco levando a formação de micelas esféricas núcleo-casca.⁴⁹

Dois forças opostas são as principais responsáveis por essa separação das cadeias de polímero. A primeira força é uma atração entre os blocos insolúveis, que induz a agregação. A segunda força é uma repulsão entre os blocos solúveis, levando a uma limitação no tamanho dos agregados.⁵⁰ O balanço entre essas duas forças é geralmente definido pelo alongamento das cadeias do polímero no núcleo, a tensão superficial na interface núcleo-corona, as interações entre as cadeias que formam a corona micelar, a força de interação entre os blocos (representado pelo parâmetro de interação Flory-Huggins (χ) e a fração de volume (ϕ) de cada segmento constituinte.⁴⁹

Estes parâmetros físico-químicos podem ser finamente ajustados através de engenharia macromolecular e estratégias de manipulação inteligentes. Dependendo do equilíbrio entre as forças supracitadas durante e depois do processo de micelização de copolímeros em bloco, micelas com tamanhos variados, morfologia e organização estrutural podem ser obtidas.

Não existe uma estratégia universal para preparar materiais nanoestruturados à base de polímeros em soluções. A escolha do método para preparação de sistemas poliméricos é um parâmetro chave no controle cinético e termodinâmico do mecanismo do processo de automontagem de copolímeros em bloco, pois define a coordenada de interação polímero-solvente.^{49,50} Os métodos usados neste trabalho para os estudos de copolímeros em bloco anfifílicos em solução foram a dissolução direta e a auto-organização induzida

por estímulos (variação de pH, temperatura, etc.), mas existem outros métodos como: dissolução indireta (método de diálise ou evaporação do solvente), reidratação de filmes finos e emulsão.⁴⁹

2.6.1 Auto-organização induzida por estímulos

Algumas macromoléculas usadas neste trabalho respondem a estímulos, pois são conhecidas por sua capacidade para responder a alterações abruptas nas propriedades do meio, tanto físicas (temperatura, força iônica, luz, solvente, etc) e / ou químicas (pH, reagentes, reconhecimento molecular).^{49,50}

Um exemplo de polímero que responde ao pH é o PEO₁₁₃-*b*-PG2MA₃₀-*b*-PDPA₅₀. A versatilidade deste copolímero, em parte, pode ser atribuída à presença do segmento PDPA o qual é sensível a variações de pH. Isto pode ser atribuído a possibilidade de protonação do grupo amina terciário (pKa ~ 6,0). A presença dos grupos hidroxilas do segmento PG2MA também oferece oportunidades interessantes para modificações pós-polimerização, caso se deseje. Assim, cinco diferentes tipos de estruturas auto-organizadas podem ser obtidas através deste copolímero anfifílico, em meio aquoso ou orgânico. São elas: **(1)** micelas reversas esféricas, contendo núcleo de PG2MA e cadeias de PEO e PDPA entrelaçadas formando a corona, com grupos amina que podem ser modificados **(2)** micelas reversas, contendo núcleo reticulado, não dissociável em meio orgânico, derivadas de **(1)**, **(3)** micelas esféricas em multicamadas em meio aquoso, constituídas de núcleo com base PDPA sensível a variações de pH, camada intermediária de PG2MA e uma corona biocompatível e quimicamente inerte de PEO; **(4)** micelas não dissociáveis em meio aquoso, com camada intermediária PG2MA reticulada, derivada de **(3)**; e **(5)** micelas cilíndricas uniformes em meio aquoso,¹⁴ Figura 13.

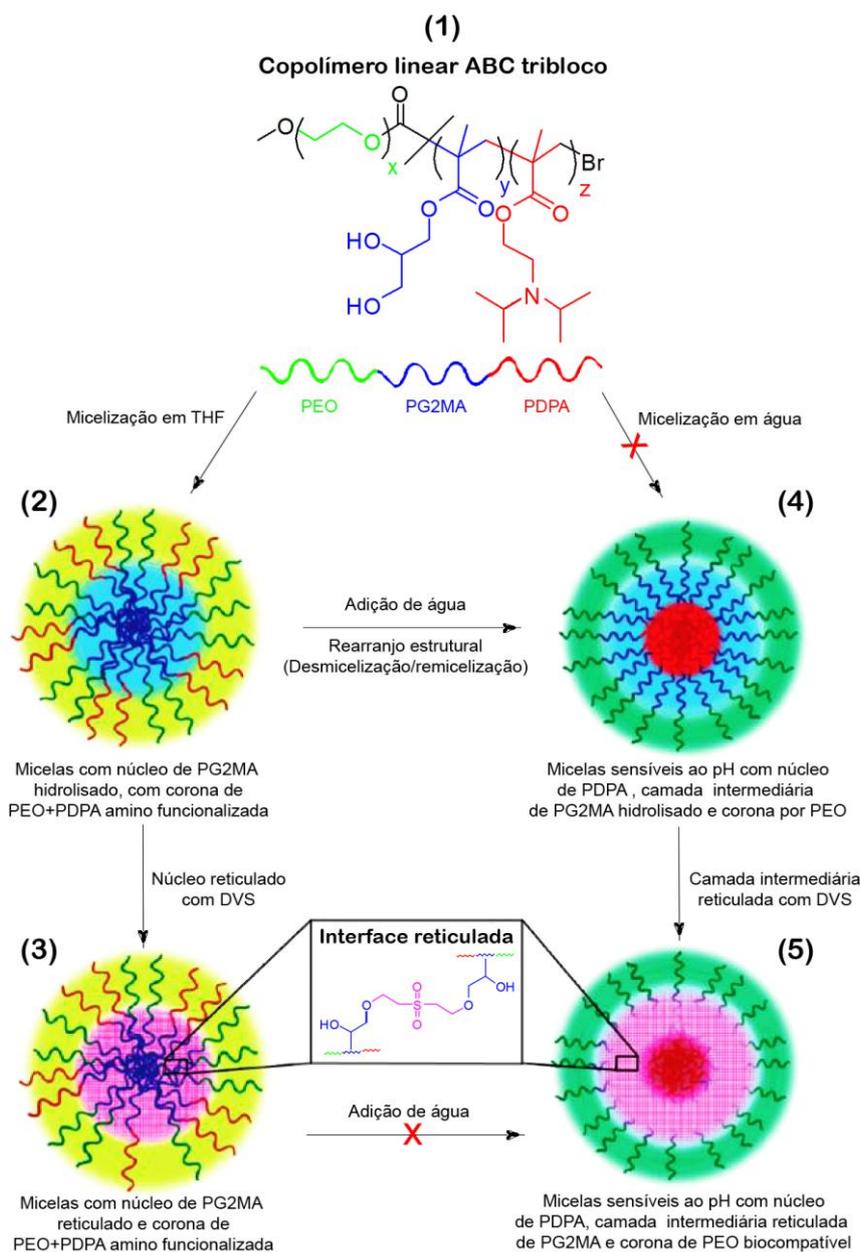


Figura 13 – Estrutura e comportamento de um copolímero anfifílico, neste caso o $\text{PEO}_x\text{-PGMA}_y\text{-PDPA}_z$ (adaptado da referência ¹⁴)

Existe também polímeros que apresentam ambas as características como, termossensibilidade e sensível ao pH, um exemplo mencionado na literatura é o $\text{HS-PNIPAM}_{113}\text{-COOH}$.^{51,52} Sabe-se que além da temperatura existem outros fatores que influenciam na conformação da cadeia polimérica, tais como: hidrofobicidade/hidrofilicidade, grau de reticulação, composição e concentração do monômero e/ou co-monômero. O NIPAM (poli(*N*-isopropilacrilamida), por exemplo, de natureza hidrofílica, se dispersa e expande (incha) facilmente em meio aquoso em temperaturas abaixo de 32°C, enquanto

que acima da mesma ocorre um colapso das cadeias e, conseqüentemente, a separação de fases, Figura 14.⁵²

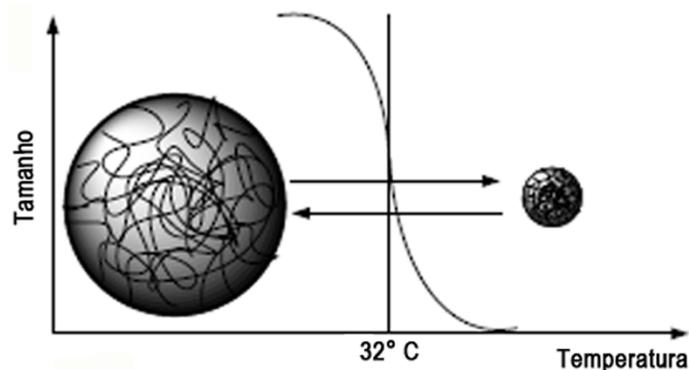


Figura 14 - Esquema representando a mudança conformacional em função da temperatura (adaptado da referência⁵²).

Além do NIPAM ser termossensível, ele também é responsivo ao pH. O pH para que ocorra uma transição conformacional depende estritamente do pK_a do grupo funcional (ácido ou base). No caso ácido acrílico ($pK_a = 4,25$), por exemplo, abaixo do pH 4,25 ocorre um colapso das partículas, em contrapartida, quando este apresenta-se maior que pK_a ocorre uma repulsão eletrostática entre as frações ionizadas do ácido acrílico e a matriz do polímero, fazendo com que uma configuração mais expandida seja favorecida (Figura 15).⁵²

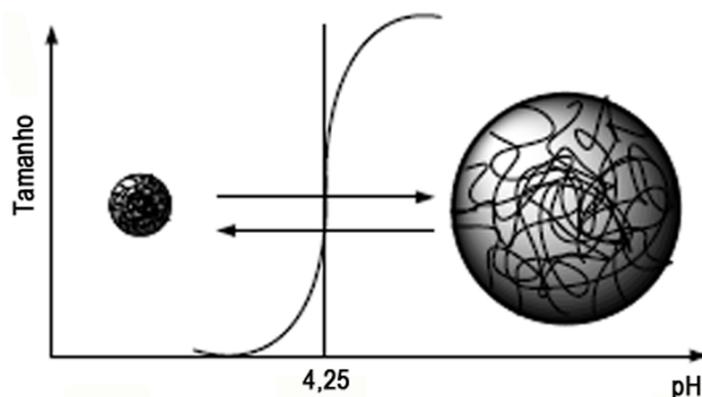


Figura 15 - Esquema representando a mudança conformacional em função do pH (adaptado da referência⁵²).

2.6.2 Dissolução Direta

Muitas vezes, estruturas auto-organizadas podem ser obtidas através da dissolução direta, à qual consiste simplesmente em dissolver uma determinada

quantidade de copolímero em bloco anfifílico em um solvente em que pelo menos um dos segmentos seja parcialmente solúvel, Figura 16.⁵³

Em geral, a automontagem ocorre progressivamente com agitação até que o equilíbrio termodinâmico seja atingido, dentro de um período de tempo que varia de minutos a semanas. A cinética de auto-organização não depende apenas de parâmetros experimentais, como temperatura, solvente e presença de aditivos, mas também de propriedades macromoleculares intrínsecas, como o peso molecular, relação da fração de volume entre os segmentos solvofílicos e solvofóbicos e da temperatura de transição vítrea (T_g).⁵³

A manipulação de copolímeros em bloco anfifílicos em meio aquoso aparenta ser uma dissolução um pouco difícil, mas tem sido considerada adequada para preparação de micelas na forma de estrelas ($R_{\text{corona}} \gg R_{\text{núcleo}}$) a partir de copolímeros contendo blocos formadores da corona maiores que os blocos formadores do núcleo. Ou seja, sistemas com baixa fração de volume do bloco hidrofóbico.⁴⁹

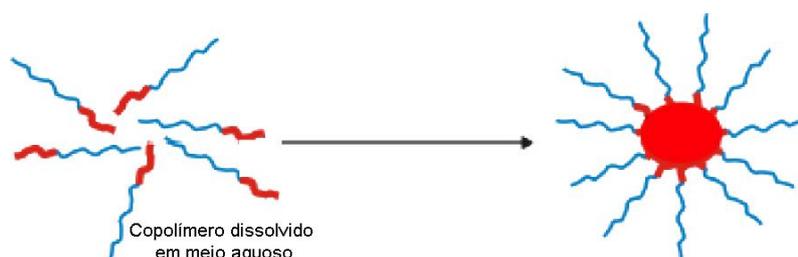


Figura 16 - Esquema de dissolução direta.

2.7. Atividade Catalítica

Um catalisador acelera a reação química, fornecendo uma *via* alternativa dos reagentes até os produtos sem ser consumido na reação. Catalisadores a base de metais de transição, como por exemplo, AuNPs e PdNPs são muito conhecidos devido a sua grande atividade e seletividade. A recuperação e reciclagem do catalisador são também questões importantes, principalmente para processos químicos industriais, onde o custo do metal envolvido torna-se um fator econômico, e também a distribuição do catalisador no produto pode afetar as propriedades do produto desejado. Tais características conferem ao catalisador os pré-requisitos para uma catálise verde.⁵⁴

As nanopartículas metálicas tem atraído um interesse notável na aplicação como catalisador, pois sua eficiência se sobressai aos demais catalisadores utilizados, devido a grande porcentagem de átomos na superfície.^{55,56} Estudos comprovam que a área superficial por unidade de partícula metálica aumenta proporcionalmente ao quadrado do diâmetro das partículas, portanto, a razão superfície/volume aumenta com a diminuição do tamanho NPs (Figura 17).

Como a atividade catalítica ocorre na superfície, partículas pequenas permitem que um maior número de átomos componham a mesma, resultando em uma alta atividade catalítica por unidade de metal.^{8,57}

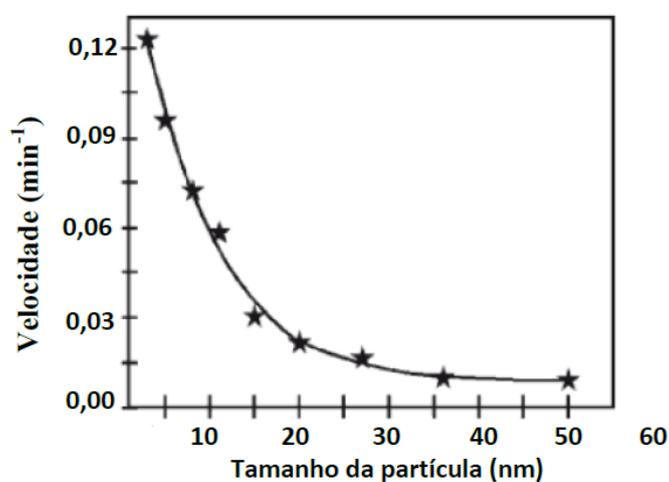


Figura 17 - Dependência da velocidade da reação com o tamanho das NPs.⁵⁷

A determinação da natureza do catalisador de uma reação não é trivial em catálise por nanomateriais em solução, pois a região interfacial da superfície da nanopartícula não é bem entendida.⁵⁸ Alguns autores têm denominado a catálise por NPs de semi-heterogênea,⁵⁹ *quasi-homogênea*⁵⁸ ou ainda micro-heterogênea.⁴¹

Os nanocatalisadores coloidais combinam as vantagens da catálise heterogênea e homogênea, contornando muitos das suas desvantagens individuais^{58,60} Uma das desvantagens dos catalisadores homogêneos incluem pobre reciclagem e contaminação dos produtos pelo catalisador, o que é contornado pelos catalisadores heterogêneos. Todavia, a frequência de rotação (TOF, do inglês “turnover frequency”), popularmente chamada também de eficiência do catalisador, neste caso é muito inferior se comparada aos seus

homólogos homogêneos devido ao baixo número de sítios ativos, já que apenas os átomos da superfície participam diretamente na catálise.⁵⁸

Dentre as inúmeras aplicações de nanopartículas metálicas estabilizadas por polímeros funcionais estão: hidrogenação de ligações C–C dupla e tripla (hidrogenação de benzeno a ciclohexano⁶¹), redução catalítica de compostos orgânicos⁵⁸ (nitro-arilas como *p*NF,⁶² e álcoois, como o álcool *p*-hidroxibenzílico⁶³). Essas reações são de grande importância pois, compostos nitrados são reduzidos a nitratos ou amino, considerados menos tóxicos.

Outras aplicações também são bastante citadas como processos de oxidação, por exemplo, acoplamento de Heck, Negishi, Suzuki⁶⁴⁻⁶⁹ e reações de cicloadição.⁷⁰

2.7.1. Redução do *p*-Nitrofenol (*p*NF)

A redução do *p*-nitrofenol (*p*NF) para *p*-aminofenol (*p*AF), tem sido usada como reação modelo para demonstrar a atividade catalítica de M-NPs.⁷¹

O *p*-aminofenol é um importante intermediário na fabricação de produtos farmacêuticos, tais como o paracetamol (*N*-(4-hidroxifenil)etanamida), acetanilida (*N*-fenilacetamida), fenacetina (*N*-(4-etoxifenil)etanamida), todos com ação analgésica. Existem também outras aplicações como em revelador de fotografia, anti-corrosivo, agente lubrificante e agente de tingimento. Devido à importância do *p*AF, existe uma grande procura de hidrogenação catalítica direta do *p*NF.⁶³

Mei e col.⁷² demonstraram que a redução do *p*NF a *p*AF não ocorre sem o uso de NPs. O uso de agente redutor (NaBH_4) concomitante ao catalisador, é uma via alternativa para os processos de redução convencionais.⁶³ Wunder e col.⁷³ demonstraram que esta reação é totalmente dependente da superfície das NPs e pode ser interpretada em termos do mecanismo de Langmuir-Hinshelwood, onde o *p*NF e o NaBH_4 , necessitam estar adsorvidos na superfície do catalisador, como pode ser observado na Figura 18. A redução ocorre exclusivamente na superfície das NPs, onde as mesmas reagem com o NaBH_4 para formar o hidreto (BH_4^-), simultaneamente o *p*NF adsorve-se na superfície do metal. Neste processo tem-se um tempo de indução (t_0) (discussão abaixo) em que não ocorre redução, em seguida, a reação torna-se estacionária e segue uma lei de velocidade de primeira ordem. A difusão dos

reagentes bem como os equilíbrios de adsorção/dessorção de ambos os reagentes na superfície das NPs ocorre rapidamente. A redução do pNF adsorvido e a formação do pAF é o passo determinante da velocidade da reação. Em seguida ocorre a dessorção do pAF deixando a superfície da NPs livre, desta forma o ciclo catalítico pode recomeçar novamente.

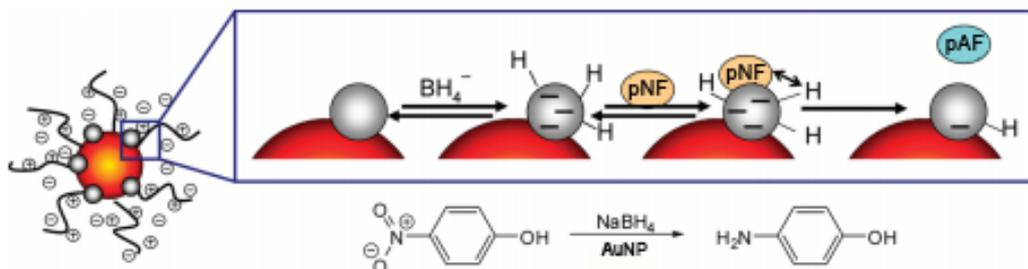


Figura 18 - Modelo de Langmuir-Hinshelwood para a reação de redução do pNF para pAF (adaptado da referência⁷³). Neste modelo, as nanopartículas são representadas pelas esferas de cor cinza, as quais se encontram ancoradas num substrato de cor vermelha.

É importante salientar que o tempo de indução e a constante de velocidade, são características que variam de acordo com o sistema polímero@M-NPs utilizado.

2.7.2. Tempo de Indução (t_0)

O tempo de indução para a redução do pNF catalisada por M-NPs coloidais vem sendo referido a muitos fatores como: (i) difusão controlada de adsorção de substratos na superfície das M-NPs⁷⁴; (ii) pela presença de oxigênio dissolvido na água reagindo com taxa de velocidade mais rápida com o $NaBH_4$ do que com pNF ⁷⁵ (iii) pelo revestimento de uma camada de óxido de metal sobre a superfície por meio da adição de BH_4^- , causando o envenenamento da superfície do catalisador⁷⁶ (iv) pela reestruturação lenta da superfície das nanopartículas.^{13,76-78}

Segundo estudos realizados por Signori e col.¹³, o t_0 é dependente das concentrações do $NaBH_4$ e do catalisador, o que é uma forte evidência de que o passo inicial em relação ao t_0 pode envolver uma reação com boro hidreto, tal como a transferência de uma espécie de hidrogênio à superfície das M-NPs ou ainda está associada com o processo de difusão controlada do substrato de adsorção sobre a superfície da M-NP. Logo, quanto maior a área de superfície do catalisador, mais rápido o reagente será ativado e menor será o tempo de indução.

2.7.3. Constante de Velocidade (k)

Sob condições de micro heterogeneidade, a constante de velocidade é proporcional a área superficial total das nanopartículas metálicas, juntamente com o fato que a reação do NaBH_4 é de ordem zero, isto é, a partir de uma determinada concentração do BH_4^- , o k torna-se estável, provando que reação torna-se independente do mesmo.^{8,13} Neste trabalho a concentração de NaBH_4 é elevada, assim, mantém-se essencialmente constante durante a reação.

Essa constante de velocidade pode ser determinada a partir do ajuste linear da constante de velocidade aparente (k) versus S , ou seja, k é proporcional à área superficial total de todas as nanopartículas.

Assim a taxa de redução do pNF^- pode ser descrita pela Equação (2):

$$-\frac{d[\text{pNF}]}{dt} = k_1 S [\text{pNF}] = k [\text{pNF}] \quad (2)$$

A reação em questão corresponde a uma reação de primeira ordem,⁷⁹ cuja lei de velocidade é expressa pela Equação (3):

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A] \quad (3)$$

A lei integrada de velocidade é, portanto, definida pela Equação (3):

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = -k \int_0^t dt \quad (4)$$

Deste modo a constante de velocidade, k , é determinada pelo coeficiente angular das curvas $\ln(A_t/A_0) = k(t)$, onde A_t e A_0 são absorvâncias que correspondem a concentrações no instante t e inicial. Onde k_1 é a constante de velocidade catalítica normalizada em S , este é a área da superfície das nanopartículas normalizada para a unidade de volume do sistema de reação, k é a constante de velocidade. Conforme mencionado acima o k é proporcional à área superficial total das nanopartículas metálicas, reforçando a afirmação que a catálise ocorre na superfície das mesmas.^{13,72,80,81}

2.7.4. Reação de acoplamento de Suzuki

Ao longo das quatro últimas décadas, os catalisadores de paládio tem apresentado um papel importante na síntese orgânica, devido à inúmeras transformações que são capazes de catalisar, sendo uma das principais a formação de ligações carbono-carbono através de reações de acoplamento.⁸² Tal importância foi salientada no ano de 2010, quando Richard F. Heck, Ei-ichi, Negishi e Akira Suzuki ganharam o premio Nobel de Química pela descoberta e estudo das reações mencionadas anteriormente, as quais levam seus nomes, respectivamente.⁸³⁻⁸⁵

As reações de acoplamento catalisadas por paládio para a formação de ligações carbono-carbono, tendo como precursores haletos de arila ou vinila, tem um grande potencial na síntese orgânica, com principal foco no campo farmacológico. Os haletos citados reagem com ácidos aril ou vinil borônicos e somados ao catalisador de paládio e uma base formam os componentes da reação de acoplamento de Suzuki.⁸².

Dell'Anna e col.⁶⁸ realizaram um estudo afim de selecionar bases que permitam a ocorrência da reação, dentre as testados estão NaOH, K₃PO₄, K₂CO₃ e CH₃COOK. Todas as bases citadas apresentaram rendimentos próximos, entre 97-98%, contudo a mais utilizada é K₂CO₃, pois apresenta vantagens econômicas e ambientais. Na Figura 19 está representado um esquema geral para a reação de acoplamento de Suzuki.

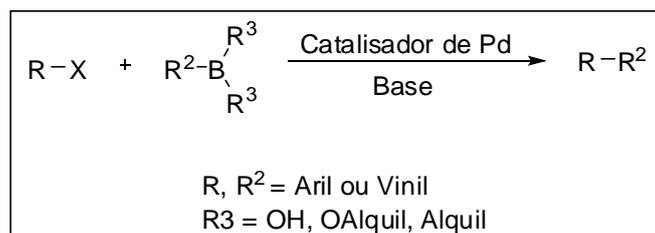


Figura 19 - Esquema geral para a reação de acoplamento de Suzuki.

A química moderna coloca-nos em uma situação necessária, de desenvolver metodologias reacionais com condições experimentais que respeitem o meio ambiente, por exemplo, o uso da água como solvente, temperaturas moderadas e a presença de pequenas quantidades de

catalisador, este com um eficiente ciclo de reutilização, sem que ocorra perda excessiva da atividade catalítica. Tais requisitos podem ser alcançados utilizando catalisadores metálicos não substituídos, como as M-NPs.⁸³

As nanopartículas de paládio (PdNPs) são amplamente utilizadas em aplicações de catálise, pois são consideradas uma classe única de catalisadores heterogêneos. São eficazes para uma variedade de reações orgânicas, principalmente as que envolvem ligações C-C, como por exemplo em reações de acoplamento de Heck, Negishi e Suzuki^{6,7,86}

Contudo, a energia de superfície elevada das PdNPs requer o uso de estabilizadores de modo a impedir a agregação das mesmas, pois isso acarretaria em uma diminuição da atividade catalítica e a seletividade, logo a tarefa de escolha do agente estabilizante precisa ser cautelosa.⁶

Vários suportes orgânicos e inorgânicos têm sido desenvolvidos para estabilizar as PdNPs, incluindo suporte de sílica mesoporosa,^{6,87} carvão ativado⁸⁸, sais de tetraalquilamônio,⁸⁶ surfactantes,^{6,64} dendrímeros,^{6,89} líquidos iônicos⁹⁰ e copolímero em bloco.^{91,92}

O uso de copolímeros em bloco como agente estabilizante têm recebido uma maior atenção,⁹² pois apresentam maneiras diferentes de ligar o metal à matriz de polímero, que pode ser através de ligação covalente ou não covalente.⁹³ Além disso, os catalisadores estabilizados com copolímeros podem apresentar algumas vantagens importantes sobre catalisadores tradicionais, tais como:

- Maiores áreas superficiais das partículas metálicas;
- Estabilização das NPs pela supressão da agregação, principalmente quando aquecimento se faz necessário;
- Possível controle da forma das NPs, porosidade ou área de superfície através da variação do polímero, do seu peso molecular e do grau de ramificação;
- A camada polimérica reduz a sensibilidade das NPs frente à altas concentrações de sais;
- Polímeros inteligentes podem favorecer a reutilização e reciclagem do catalisador;

- Melhoria da seletividade catalítica, a partir das camadas de polímero usadas sobre as M-NPs.

Porém, os polímeros escolhidos para modificação de NPs devem atender alguns requisitos, como, por exemplo, ser solúveis em solventes apropriados, sendo destacado os polímeros solúveis em água, estáveis nas temperaturas necessárias para a síntese.^{92,94}

CAPÍTULO 3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Materiais

3.1.1. Reagentes e solventes

Os polímeros utilizados para síntese das M-NPs são comerciais ou foram sintetizados pelo método de ATRP (do inglês *atom transfer radical polymerization*), como descrito na literatura.^{14,95}

Os polímeros adquiridos comercialmente são: Pluronic[®] F-127 ou PEO₁₀₀-*b*-PPO₅₅-*b*-PEO₁₀₀ (Sigma Aldrich) e HS-PNIPAM₁₁₃-COOH, PEO₁₃₇-P4VP₄₃ (Polymer Source[™]) e foram utilizados tal como recebidos, sem prévia purificação. Já os sintetizados em laboratório são: PEO₁₁₃-*b*-PG2MA₃₀-*b*-PDPA₅₀, PEO₁₁₃-*b*-PDEA₅₀, PMPC₃₀-*b*-PDPA₆₀, PNVCL₉₄ e PNVCL₅₃. Os subscritos referem-se ao grau médio de polimerização de cada segmento.

Na Tabela 1 estão representadas as estruturas dos polímeros utilizados com suas respectivas nomenclaturas.

Tabela 1 - Nomenclatura dos polímeros utilizados.

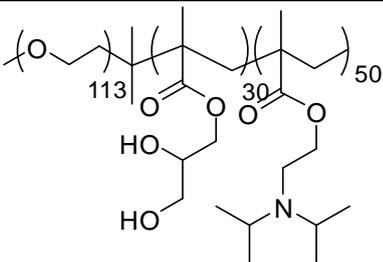
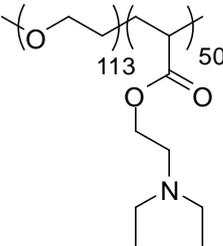
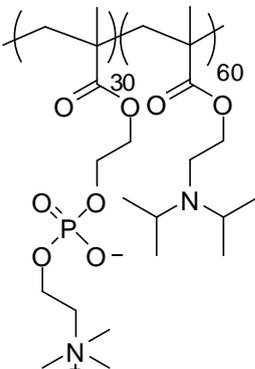
No	Nomenclatura	Estrutura
1	Poli(óxido de etileno) ₁₁₃ - <i>b</i> - poli(monometacrilato de glicerol) ₃₀ - <i>b</i> - poli[metacrilato de 2-(diisopropilamino)etil] ₅₀ (PEO ₁₁₃ - <i>b</i> -PG2MA ₃₀ - <i>b</i> -PDPA ₅₀)	
2	Poli(óxido de etileno) ₁₁₃ -poli[metacrilato de 2-(dietilamino)etil] ₅₀ (PEO ₁₁₃ - <i>b</i> -PDEA ₅₀)	
3	Poli(2-metacrilóioxietil fosforilcolina) ₃₀ - <i>b</i> - poli[metacrilato de 2- (diisopropilamino)etila] ₆₀ (PMPC ₃₀ - <i>b</i> -PDPA ₆₀)	

Tabela 1 - Nomenclatura dos polímeros utilizados (Continuação):

4	Poli(óxido de etileno) ₁₀₀ - <i>b</i> -poli(óxido de propileno) ₅₅ - <i>b</i> -poli(óxido de etileno) ₁₀₀ (PEO ₁₀₀ - <i>b</i> -PPO ₅₅ - <i>b</i> -PEO ₁₀₀)	
5	α -tiol- ω -ácido carboxílico poli(<i>N</i> -isopropilacrilamida) (HS-PNIPAM ₁₁₃ -COOH)	
6	Poli(óxido de etileno) ₁₃₇ - <i>b</i> -poli(4-vinilpiridina) ₄₃ (PEO ₁₃₇ - <i>b</i> -P4VP ₄₃)	
7	Poli(<i>N</i> -vinilcaprolactana) ₉₄ (PNVCL ₉₄)	
8	Poli(<i>N</i> -vinilcaprolactana) ₅₃ (PNVCL ₅₃)	

Os demais reagentes utilizados neste estudo foram adquiridos da Vetec[®] (NaBH₄, HCl, NaOH, *p*NF, K₂HPO₄, KH₂PO₄ e K₂CO₃) e Sigma-Aldrich Co. (Na₂B₄O₇ e H₂SO₄, Pd(O₂CCH₃)₂, 4-Iodoanisol e sílica gel Davisil[®]), utilizados tal como recebidos. Utilizou-se também ácido borônico,⁹⁶ o qual foi sintetizado no laboratório LabSelen NanoBio. Como solvente utilizou-se água tipo I (ultra pura), água Milli-Q[®], para síntese das NPs, e etanol para as reações de acoplamento de Suzuki.

3.2. Métodos

Os métodos utilizados neste trabalho englobam a síntese das M-NPs (M = Au e Pd) com diferentes polímeros, caracterização dos sistemas híbridos, por espectroscopia UV-Vis, DLS e TEM, testes catalíticos utilizando os sistemas de nanopartículas revestidas por macromoléculas, representadas por

polímero@MNPs, e aplicação das PdNPs em reações de acoplamento de Suzuki.

3.2.1. Síntese e caracterização das nanopartículas metálicas (Au, Pd)

As sínteses das nanopartículas metálicas, na presença de polímeros sensíveis ao pH, foram realizadas de acordo com o exemplo a seguir. Primeiramente o polímero tribloco **1** (5 mg, $1,219 \times 10^{-2}$ mmol de N) foi dissolvido em água (2,48 mL) na presença de HCl (0,5 M, 20 μ L), regulando o pH do meio na faixa entre 3 e 4. A mistura foi agitada constantemente durante 15 h a temperatura ambiente. O papel do ácido nesta etapa é a protonação dos grupamentos nitrogenados de maneira a tornar o polímero solúvel no meio.¹⁴

Após o polímero estar totalmente solubilizado, adicionou-se HAuCl_4 ou $\text{Pd}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$ (25 mM, 55 μ L, $C_f = 1,38 \times 10^{-3}$ mmol) e solução tampão Bórax (pH = 9,2) ou PBS (pH = 7,4), para ocorrer o processo de micelização através da deprotonação dos grupamentos nitrogenados. Em seguida acrescentou-se NaBH_4 (0,1 M, 41 μ L, $C_f = 4,10 \times 10^{-3}$ mmol), responsável pela redução do Au (III) para Au(0) e do Pd(II) para Pd(0). A Figura 20 ilustra o processo de síntese adotado.

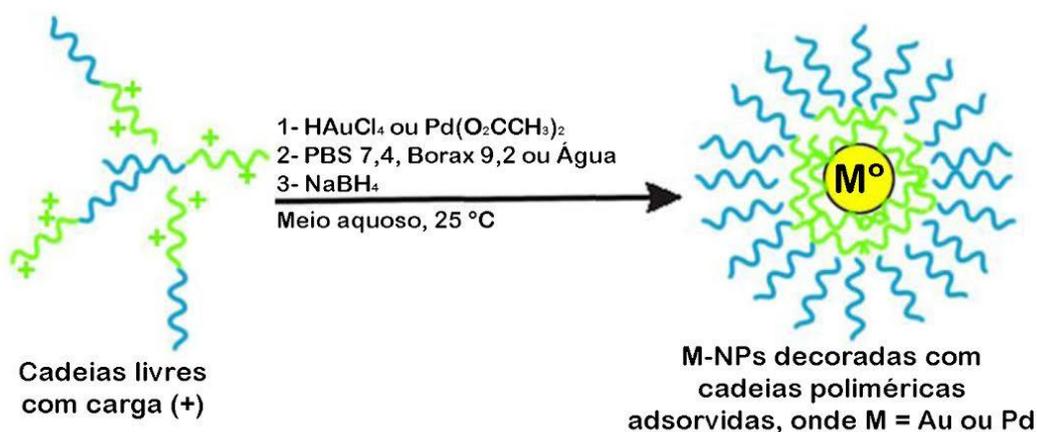


Figura 20 – Ilustração do processo de formação das AuNPs e PdNPs em presença de polímeros.

3.2.1.1. Espectroscopia no Ultravioleta e Visível (UV-Vis)

Os espectros foram registrados usando um espectrofotômetro Shimadzu UV-2600. Para as medições, 3,0 mL de solução foram colocados em uma célula de quartzo, com caminho ótico de 10 milímetros, com controle de temperatura em 25°C, sob agitação. Todos os espectros foram registrados no

intervalo de comprimento de onda de 200-800 nm, a uma taxa de varredura de 600 nm / min (0,1 s integração por 1,0 nm).

3.2.1.2. Espalhamento de Luz Dinâmico (DLS)

Medidas de DLS foram feitas utilizando um laser de Brookhaven, sistema de espalhamento de luz constituída por um 75 mW He-Ne de operação linear polarizada, fonte de laser no comprimento de onda (λ) de 632,8 nm, um goniômetro de laser BI-200SM e BI-APD detector de fotodiodo de avalanche.

As funções de autocorrelação foram obtidas utilizando um correlator BI-9000AT digital, e gravados utilizando o software de controle Correlator. BI-DLSW As amostras foram colocadas em células de vidro 10 milímetros de diâmetro e mantidas a uma temperatura constante de $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$.

O ângulo de espalhamento foi de 90° . A medida das funções intensidade de correlação $g_2(t)$, foram determinados utilizando o algoritmo REPES (incorporado no programa GENDIST). O raio hidrodinâmico (R_H) (ou o diâmetro, $D = 2R_H$) foi calculado a partir da relação de Stokes-Einstein (Equação 5) e a polidispersidade foi estimada a partir da análise cumulantes.

$$D = \frac{K_B T}{6\pi\eta R_H} \quad (5)$$

Onde D é o coeficiente de difusão das partículas, K_B constante de Boltzman, T temperatura da amostra, η viscosidade do meio, R_H raio hidrodinâmico.

3.2.1.3. Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

As nanopartículas metálicas formadas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de transmissão (TEM).

As análises morfológicas das M-NPs foram realizadas utilizando um microscópio eletrônico de transmissão FEI, modelo Morgagni 268d a uma voltagem de aceleração de 80 kV. Detalhes cristalográficos destas NPs foram observados utilizando microscopia HRTEM FEI Tecnai modelo de 20, operado a tensão de aceleração de 200 kV. O tamanho das partículas foi medido para cada amostra usando UTHSCSA software ImageTool.

As nanopartículas foram depositadas em grades de cobre revestidas com carbono.

3.2.2. Testes catalíticos

Nesta etapa a atividade catalítica das M-NPs foi avaliada usando a reação modelo de redução do *p*-nitrofenol (*p*NF) para *p*-aminofenol (*p*AF).

Em uma cubeta de quartzo, foram adicionados água (2,555 mL ou 2,516 mL), *p*NF (0,005 M, 60 μ L, $C_{pNF} = 3 \times 10^{-4}$ mmol), NaOH (0,5 M, 6 μ L, $C_{NaOH} = 3 \times 10^{-3}$ mmol) e NaBH₄ (0,1M, 150 μ L, $C_{NaBH_4} = 1,5 \times 10^{-2}$ mmol). Imediatamente após, as polímero@AuNPs (228 μ L, $6,27 \times 10^{-5}$ mmol de Au) ou polímero@PdNPs (268 μ L, $7,37 \times 10^{-5}$ mmol de Pd) foram adicionados e a reação foi monitorada por espectroscopia UV-Vis, Figura 21.

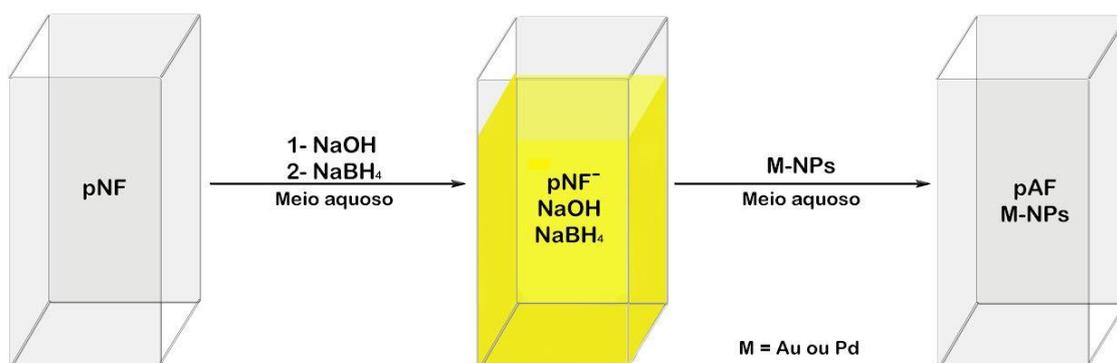


Figura 21 - Esquema da catálise.

3.2.3 Procedimento para as Reações de Acoplamento de Suzuki

Em um tubo selado foi adicionado solvente, água/etanol (0,8 mL/0,8 mL), em seguida adicionou-se K₂CO₃ (0,5 mmol, 69 mg) e ácido borônico⁹⁶ (0,375 mmol, 45,7 mg), juntamente com as PdNPs (10 mol%, 0,025 mmol). Logo após, acrescentou-se o 4-iodoanisol (0,25 mmol, 58,5 mg) sob agitação constante a 50 °C por 4 horas.

Em seguida, a mistura foi filtrada à vácuo em filtros de teflon, com membrana circular TE36 0,45 μ m, 47 mm, e lavada duas vezes com diclorometano e mais duas vezes com etanol. O solvente foi removido em rotaevaporador obtendo-se o produto, o qual foi purificado por coluna cromatográfica, utilizando como fase estacionária sílica gel (Davisil[®], 60A, 100-200 Mesh) e como fase móvel uma solução 5% acetato de etila/hexano.

Foram realizadas análises de RMN ^1H e espectrometria de massas por impacto de elétrons para identificação do produto final.

3.2.3.1 Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN ^1H)

Os espectros de ^1H foram registrados em um espectrômetro BRUKER DPX-200, SF 200,13 MHz. Os deslocamentos químicos (δ) foram relacionados em partes por milhão (ppm) em relação ao Tetrametilsilano (TMS, utilizado como padrão interno), e clorofórmio utilizando como solvente deuterado (CDCl_3).

3.2.3.2 Espectrometria de massas

As análises por cromatografia gasosa foram efetuadas em um cromatógrafo gasoso HP 6890, acoplado a um espectrômetro de massas HP 63 5973 (GC-MS), com injetor automático HP6890, com coluna HP-5Ms (Crosslinked 5% de Siloxane) temperatura máxima de 325 °C (30 m x 0,3 mm x 0,25 μm) sendo o fluxo de gás Hélio de 2 mL/min, pressão de 5,0 psi.

Temperatura do injetor 250 °C, seringa de 10 μL com injeção de 1 μL . Temperatura inicial do forno 70 °C/min, e após aquecimento de 12 °C/min até 280 °C. Para a fragmentação dos compostos foi utilizado 70 eV no espectrômetro de massas.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização dos sistemas híbridos polímero@M-NP

Diversas macromoléculas foram selecionadas para verificar a influência das mesmas na formação e estabilização de nanopartículas de ouro e paládio, dentre elas: copolímero dibloco (PMPC₃₀-*b*-PDPA₆₀), copolímero tribloco (PEO₁₁₃-*b*-PG2MA₃₀-*b*-PDPA₅₀), copolímero dibloco (PEO₁₁₃-*b*-PDEA₅₀), copolímero tribloco Pluronic[®] conhecido comercialmente como F-127 (PEO₁₀₀-*b*-PPO₅₅-*b*-PEO₁₀₀), homopolímero (HS-PNIPAM₁₁₃-COOH), copolímero dibloco (PEO₁₃₇-*b*-P4VP₄₃) homopolímero (PNVCL₉₄) e o homopolímero (PNVCL₅₃). Os sistemas híbridos foram preparados usando tampão fosfato (PBS) com pH = 7,4, tampão bórax com pH = 9,2 ou água conforme indicado anteriormente.

O copolímero tribloco PEO₁₁₃-*b*-PG2MA₃₀-*b*-PDPA₅₀ foi selecionado para ilustrar inicialmente os resultados obtidos para a preparação de M-NPs revestidas. A formação e as propriedades das nanopartículas de ouro e paládio, e dos respectivos sistemas híbridos, foram avaliadas por técnicas de imagem direta (TEM), espalhamento de luz (DLS) e espectroscopia (UV-Vis).

4.2. Testes preliminares do efeito da concentração do polímero 1 (PEO₁₁₃-*b*-PG2MA₃₀-*b*-PDPA₅₀) e do uso redutor para síntese de AuNPs

Devido a primeira parte deste estudo ter sido investigada tendo o ouro como precursor, os testes preliminares como, o efeito da concentração do polímero, uso de agente redutor e o efeito da concentração do metal para a formação das NPs, foram realizadas apenas utilizando as AuNPs.

Usou-se a espectroscopia de absorção no UV-Vis para caracterizar os sistemas através da identificação da banda de ressonância de plásmon de superfície, típico de alguns sistemas nanoparticulados, no caso do ouro com diâmetro aproximado de 10 nm visualiza-se uma banda em torno de 520 nm.⁹⁷

Inicialmente foram realizadas as análises de UV-Vis de soluções contendo o copolímero tribloco (1) nas concentrações de 1,0 mg/mL e 0,5 mg/mL, mantendo-se constante a concentração da solução de H₂AuCl₄ (0,275 mM) e 3 equivalentes de NaBH₄, em pH 7,4, no qual é favorecida a ocorrência de estruturas auto-organizadas (micelas).⁷³

A Figura 22 mostra os espectros na região do UV-Vis obtidos para os sistemas híbridos preparados em tampão PBS com diferentes concentrações

do polímero (1) ($C_p = 1\text{ mg/mL}$ e $C_p = 0,5\text{ mg/mL}$), $0,275\text{ mM}$ de HAuCl_4 ($0,275\text{ mM}$) e 3 equivalentes de NaBH_4 . Para as nanopartículas preparadas com $C_p = 1,0\text{ mg/mL}$ a solução coloidal apresenta uma banda SPR em 522 nm , com absorvância máxima de $1,062$ (u.a) é observado, enquanto que para $C_p = 0,5\text{ mg/mL}$ o SPR é deslocado para 530 nm e a absorvância máxima é de $0,590$ u.a. O deslocamento da banda SPR para a região do vermelho sugere um possível aumento do tamanho das AuNPs.⁹⁷

Sabe-se que o valor de $\text{abs.}_{\text{máx}}$ está diretamente ligado ao número de partículas formadas,⁹⁸ enquanto que $\lambda_{\text{máx}}$ está relacionado com o tamanho de partículas formadas, assim para as concentrações mais altas de polímero houve uma diminuição dos comprimentos de ondas referente ao SPR,³⁹ pois provavelmente as AuNPs formadas são menores que as sintetizadas com concentrações menores de polímero. Os resultados mais promissores (formação de nanopartículas sem agregação) foram observados para os sistemas preparados usando $C_p = 1,0\text{ mg/mL}$, o qual foi utilizado nos testes descritos a seguir.

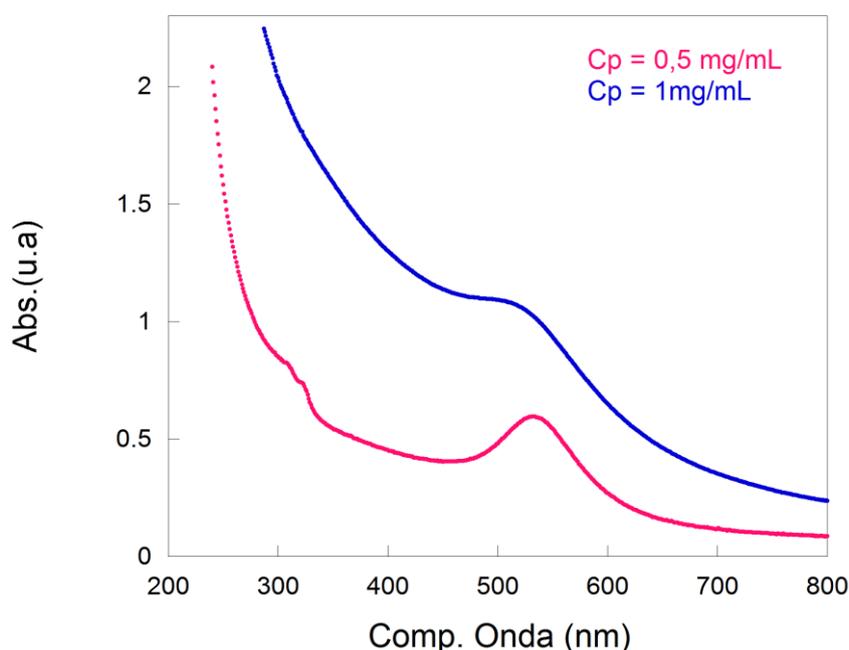


Figura 22 - Espectros de absorção no UV-Vis do tribloco1@AuNPs nas concentrações $C_p = 0,5\text{ mg/mL}$, $C_p = 1,0\text{ mg/mL}$ em tampão PBS ($\text{pH}=7,4$).

O polímero **1** também foi utilizado para avaliar a síntese de AuNPs sem o uso do agente redutor (NaBH_4), desta forma, o polímero desempenha o papel de agente redutor. A concentração de ouro e de polímero foi mantida constante

($C_{Au} = 0,275 \text{ mM}$ e $C_p = 1 \text{ mg/mL}$). Os espectros estão representados na Figura 23. Observa-se uma diminuição da absorbância das nanopartículas preparadas sem NaBH_4 quando comparado as nanopartículas preparadas na presença do mesmo, provavelmente, devido à formação de um número menor de partículas metálicas. O NaBH_4 é considerado um agente redutor moderado,⁹⁹ e na presença de água, ocorre liberação de H_2 proveniente da sua hidrólise⁶² (Esquema 2). Após a adição do NaBH_4 ocorreu rapidamente redução do precursor metálico formando as AuNPs. Isto é observado pelo aparecimento imediato de uma cor rosada na suspensão.¹⁰⁰ (Figura 24). Enquanto que sem a adição do redutor a mudança de cor demorou algumas horas para acontecer.

Esquema 2:

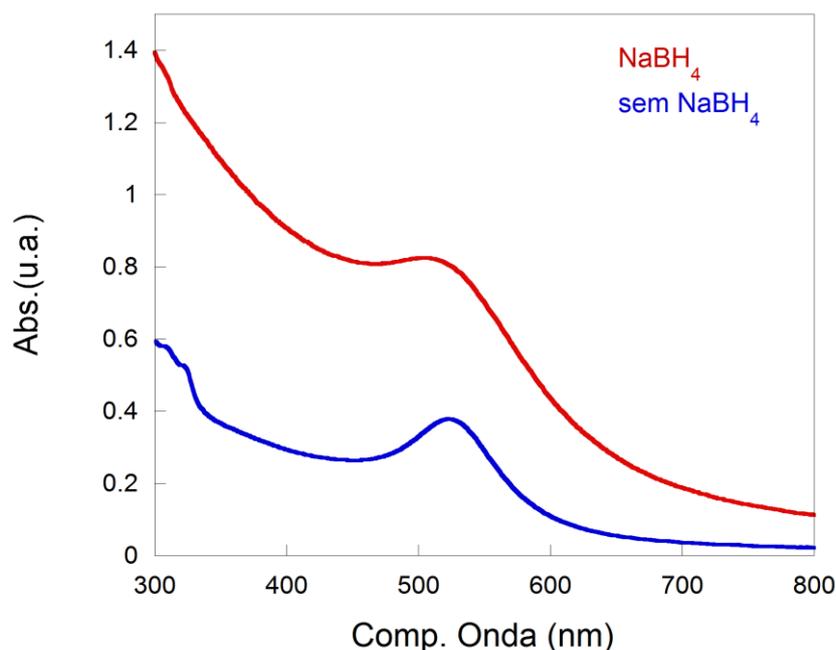


Figura 23 - Espectros de absorção no UV-Vis do tribloco1@AuNPs preparado com concentração tribloco $C_p = 1,0 \text{ mg/mL}$ em tampão PBS ($\text{pH}=7,4$) com e sem adição de NaBH_4 , conforme indicado.



Figura 24 - Dispersão coloidal de triblock1@AuNPs ($C_p = 1,0$ mg/mL) com uso do NaBH_4 em $\text{pH} = 7,4$

O efeito da concentração áurica também foi avaliado na formação de nanopartículas metálicas, utilizando-se as seguintes concentrações: $C_{\text{Au}} = 0,138$ mM; $C_{\text{Au}} = 0,275$ mM; $C_{\text{Au}} = 0,55$ mM; $C_{\text{Au}} = 0,619$ mM; $C_{\text{Au}} = 0,688$ mM. As partículas obtidas foram caracterizadas por espectroscopia UV-Vis e os resultados são apresentados na Figura 25. Com o decréscimo de concentrações áuricas a $C_{\text{Au}} = 0,275$ mM, observa-se um deslocamento do $\lambda_{\text{máx}}$ de 534 nm para 530 nm devido a formação de nanopartículas menores. Este efeito pode ser causado por um aumento na densidade eletrônica na superfície das NPs, devido aos elétrons não ligantes do átomo de nitrogênio, presente no polímero.³⁷

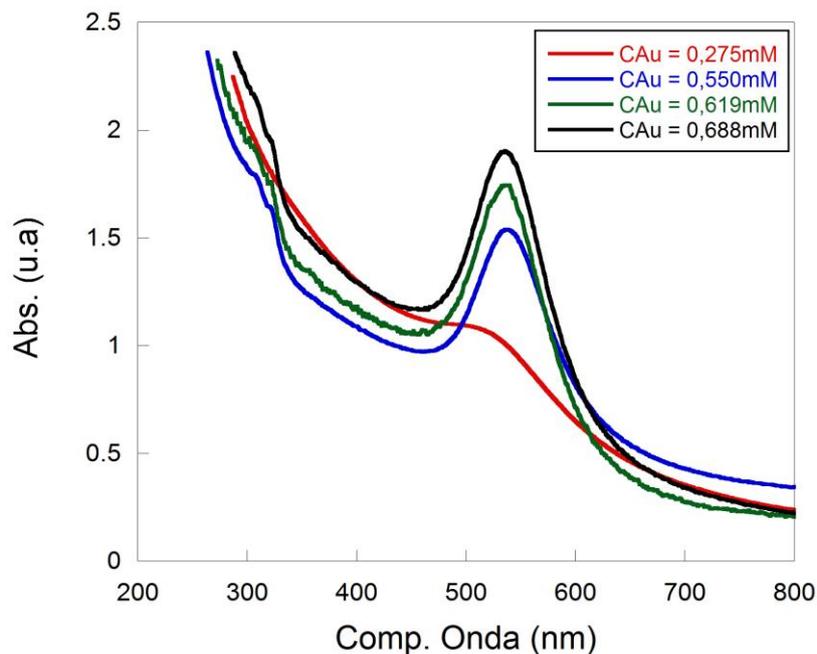


Figura 25 - Espectros de absorção no UV-Vis dos sistemas tribloco1@AuNPs ($C_p = 7,4$) preparados com diversas concentrações de ouro em $pH = 7,4$.

As diferentes concentrações de ouro foram testadas na catálise e analisadas por DLS, conforme a Figura 26. Observa-se no gráfico da cinética com $CAu = 0,275 \text{ mM}$ (**A1**) a maior constante de velocidade, quando comparadas as outras concentrações de ouro utilizadas. Esse resultado vai ao encontro da análise do gráfico de DLS com $CAu = 0,275 \text{ mM}$ (**A2**), o qual apresenta as três menores populações de AuNPs: $R_H = 4 \text{ nm}$, $R_H = 20 \text{ nm}$, e $R_H = 100 \text{ nm}$. É conhecido que quanto menor o tamanho da partícula, maior a atividade catalítica, levando em consideração que o valor da constante de velocidade (k) é proporcional à área superficial total das nanopartículas metálicas.^{8,13,60,72}

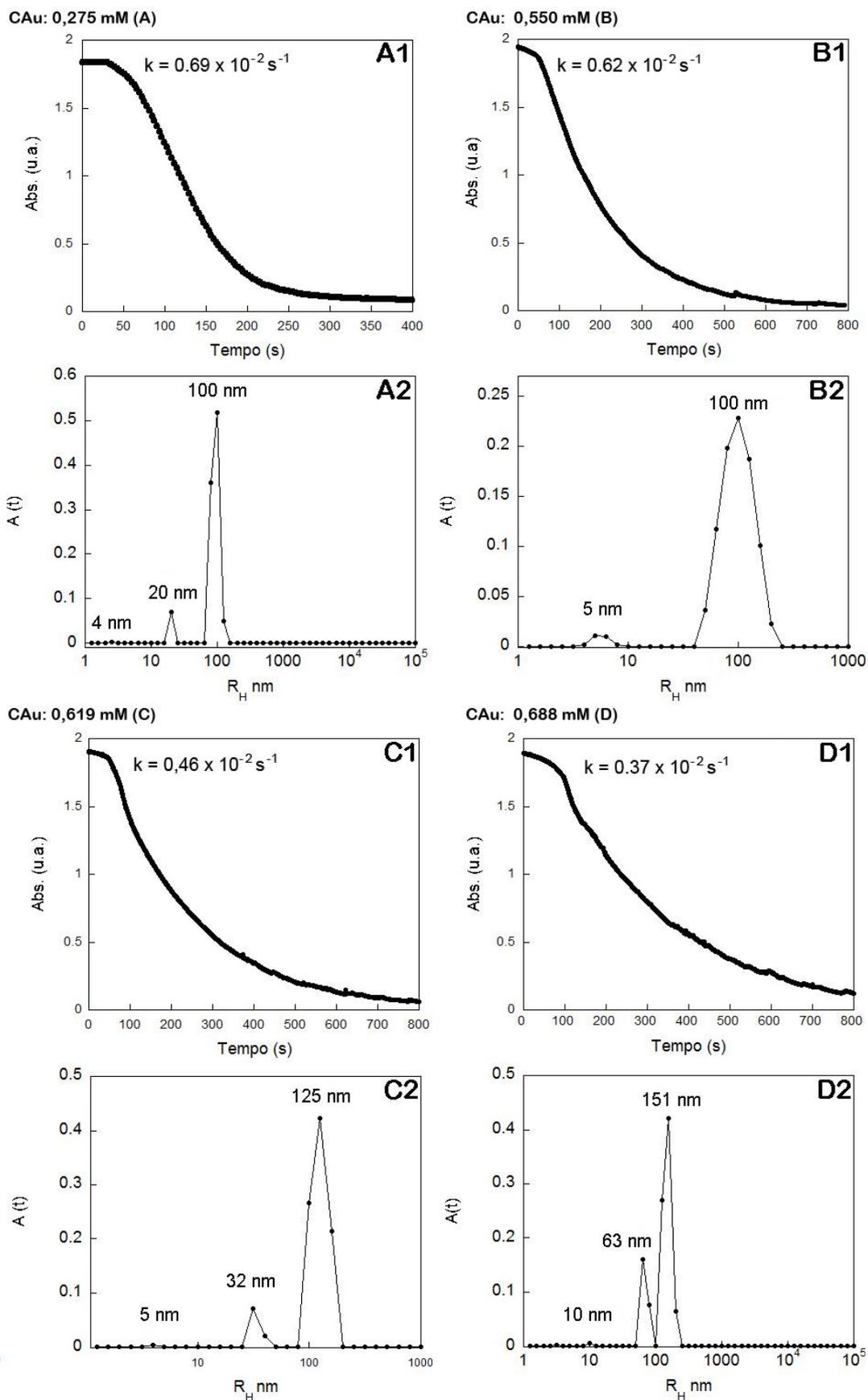


Figura 26 – Gráficos de cinética (1) e DLS (2) para as diferentes CAu: 0,275 mM (A), 0,550 mM (B), 0,619 mM (C) e 0,688 mM (D) em pH = 7,4.

Tendo como base os resultados obtidos nos estudos realizados, as concentrações do polímero em solução e do precursor metálico, necessárias para a execução do restante do trabalho, foram fixadas em 1,0 mg/mL e 0,275 mM, respectivamente, as quais mostraram-se eficientes tanto na redução do Au(III) para Au(0), quanto na estabilização das nanopartículas formadas.

4.3 Testes em diferentes pHs envolvendo ambos os metais

4.3.1. Nanopartículas de Ouro

O pH é considerado um fator crucial para a síntese de nanopartículas metálicas utilizando polímeros, pois a morfologia pode ser controlada através deste parâmetro, em particular quando a conformação do polímero depende do mesmo.^{101,102}

O tribloco **1** em presença de água formará micelas esféricas em multicamadas, onde os fragmentos sensíveis a mudança no meio, neste caso o PDPA (hidrofóbico), está localizado no núcleo, o bloco formado por PG2MA na camada intermediária e o bloco hidrofílico (PEO) está localizado na corona.^{14,101} As medidas de UV-Vis foram realizadas para soluções contendo o copolímero tribloco com $C_p = 1,0$ mg/mL, $C_{Au} = 0,275$ mM, em diferentes valores de pH (7,4 e 9,2), ambos favorecendo a ocorrência de estruturas auto-organizadas. Inicialmente utilizou-se o tampão bórax com pH = 9,2 no processo de micelização, seguida de uma redução do ouro pela adição do NaBH₄. O espectro do mesmo está representado na Figura 27.

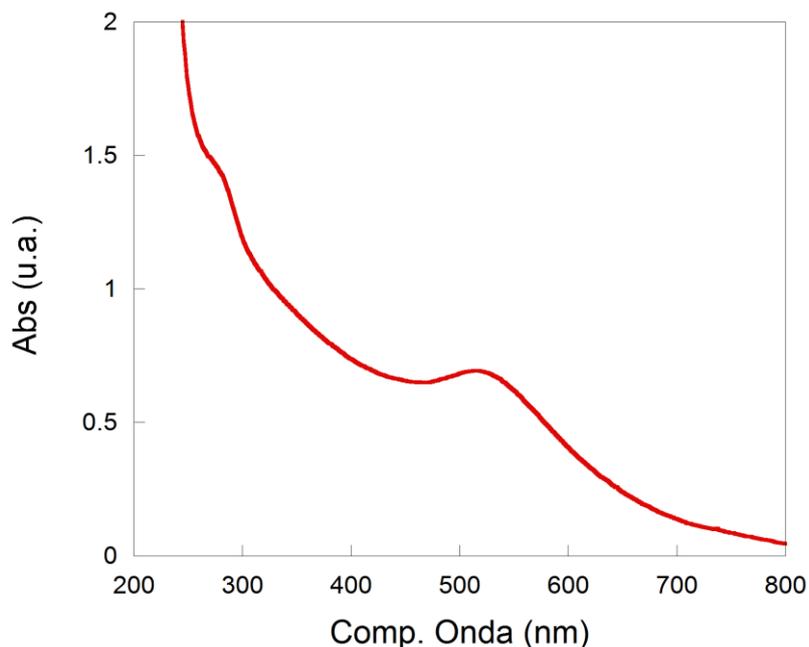


Figura 27 - Espectro de absorção no UV-Vis do sistema tribloco1@AuNPs em solução pH = 9,2, $C_p = 1,0$ mg/mL e $C_{Au} = 0,275$ mM

Pode-se observar que a absorbância máxima foi de 0,701 u.a. com uma banda de SPR em aproximadamente 523 nm. A posição da banda SPR é conhecida por depender de vários parâmetros das soluções, tais como a dimensão das partículas, forma das partículas, bem como a propriedade dielétrica do meio circundante.⁹ A coloração final da solução apresentou - se rosa alaranjada.

Analisando o gráfico de DLS do sistema tribloco1@AuNPs (Figura 28) observa-se uma população predominante de nanopartículas com diâmetro hidrodinâmico médio (D_H) de 60 nm, além de uma pequena proporção de agregados com $D_H = 481$ nm.

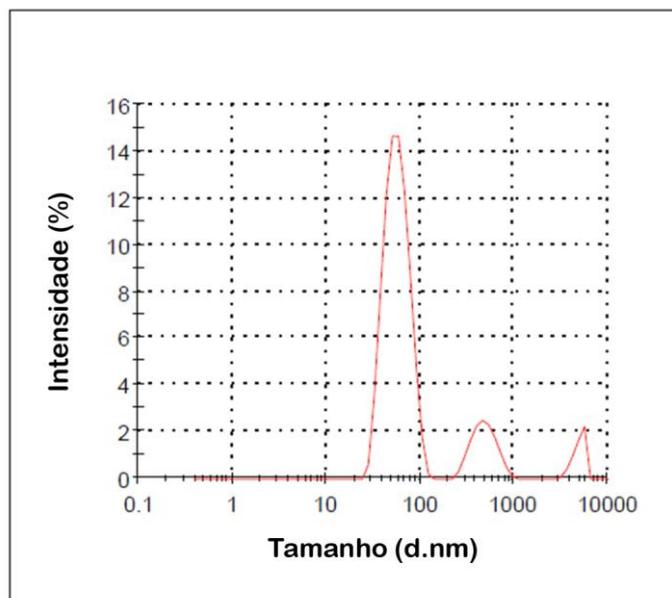


Figura 28 – Análise de DLS do sistema tribloco1@AuNPs em solução pH = 9,2.

A análise de microscopia eletrônica de transmissão (TEM), foi realizada para se observar o tamanho e principalmente a morfologia das AuNPs, comprovando assim sua geometria esférica, a qual pode ser visualizada na Figura 29.

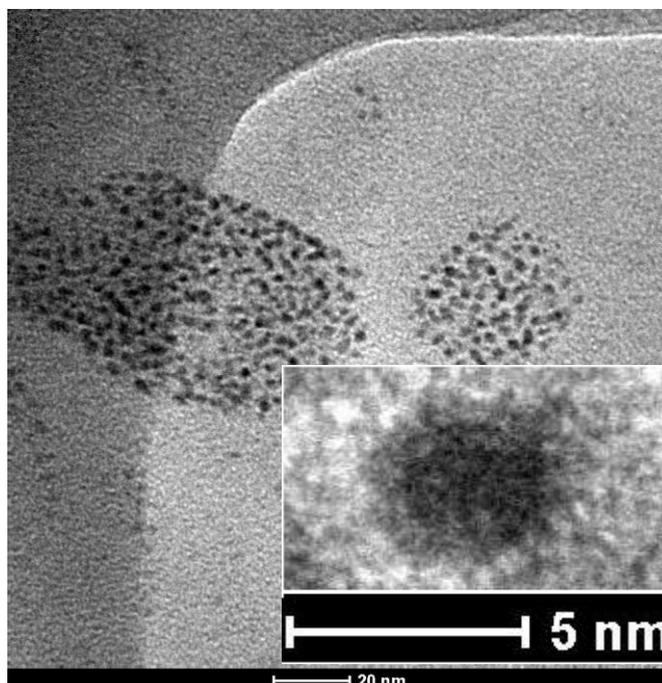


Figura 29- Micrografia de transmissão (TEM) do tribloco1@AuNPs em pH = 9,2 com $C_p = 1,0$ mg/mL.

A preparação dos sistemas tribloco1@AuNPs também foi realizada em tampão PBS com pH = 7,4. O resultado da análise por espectroscopia UV-Vis está representado na Figura 30. Observa-se que a absorbância máxima foi de 0,82 u.a. com SPR em 520 nm, comprovando um deslocamento de 3 nm na banda referente ao SPR com a mudança do pH do meio reacional.

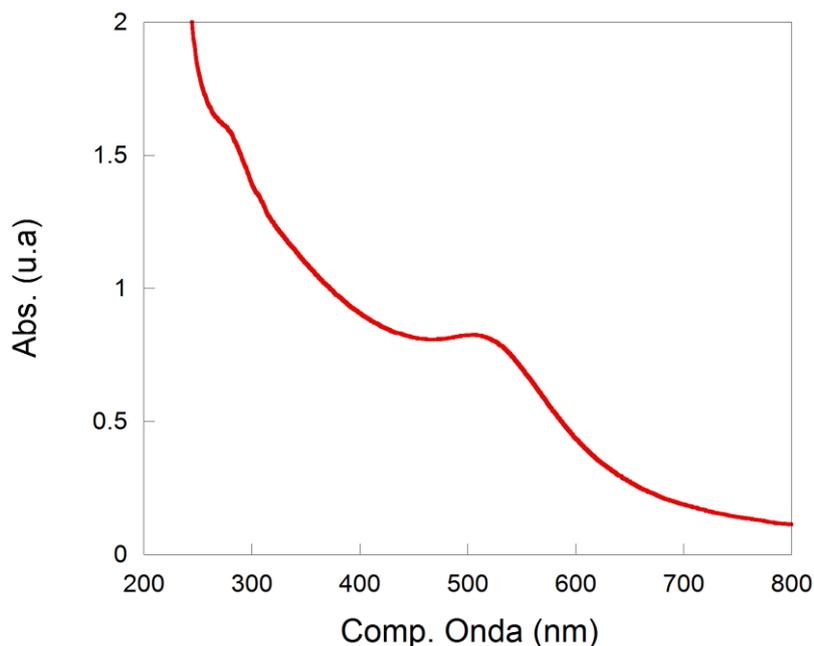


Figura 30 - Espectro de absorção no UV-Vis do sistema tribloco1@AuNPs em solução tampão em pH = 7,4.

Analisando-se o gráfico de DLS (Figura 31) obtido para o sistema em solução tampão com pH = 7,4, verifica-se a presença de uma população de partículas com $D_H = 43,58$ nm e outro conjunto com $D_H = 360$ nm.

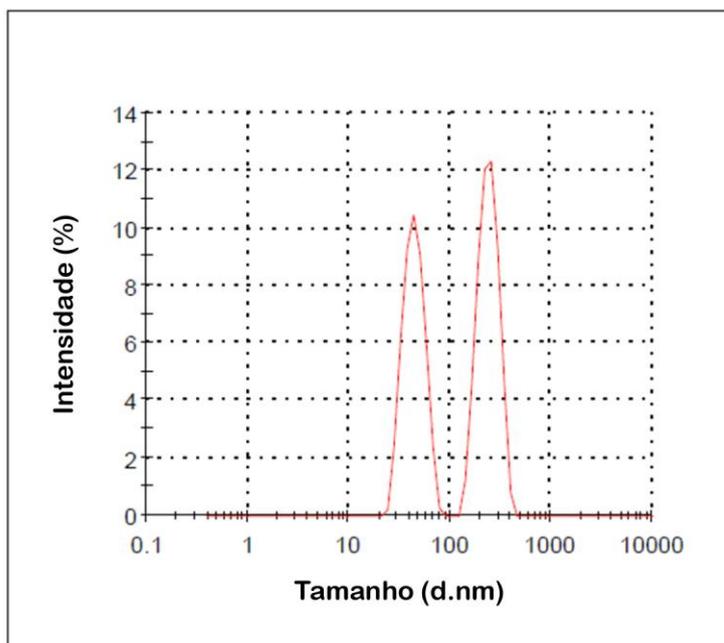


Figura 31 - Análise de DLS do tribloco1@AuNP em solução pH =7,4.

4.3.2. Nanopartículas de Paládio

Para certificar-se que houve uma redução completa dos íons de Pd(II), a mistura reacional, antes e depois da redução com HS-PNIPAM₁₁₃-COOH, foi submetida a análise de UV-Vis, os espectros registrados estão apresentados na Figura 32. Nota-se que o espectro de UV-Vis de acetato Pd(II) mostra absorção máxima próximo de 300 nm, característico do mesmo.^{6,67,103} Após formação de PdNPs, o pico observado do acetato de paládio desapareceu, indicando a conversão completa de Pd(II) a Pd(0).

O desaparecimento da banda referente ao Pd(II) pode ocorrer devido a formação de uma interação entre os grupamentos OH presentes no polímero e o Pd.¹⁰⁴

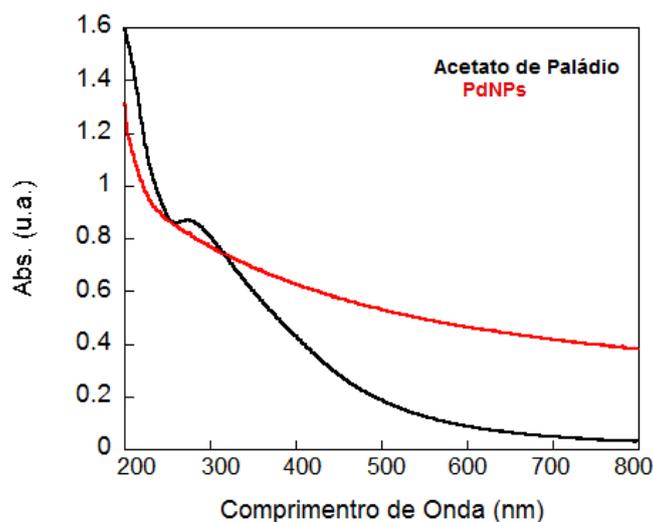


Figura 32 - Espectros de UV-Vis de acetato de paládio e do catalisador (tribloco1@PdNPs), com $C_p = 1,0 \text{ mg/mL}$ e $C_{Pd} = 1,0 \text{ mg/mL}$.

Outro modo utilizado para comprovar a ocorrência da reação foi através da visualização da mudança de cor do meio reacional, visto que o acetato de paládio, precursor, em solução apresenta uma coloração marrom e após reduzido, a Pd(0), exibe uma coloração em tom de cinza escuro,¹⁰⁴ conforme a Figura 33.

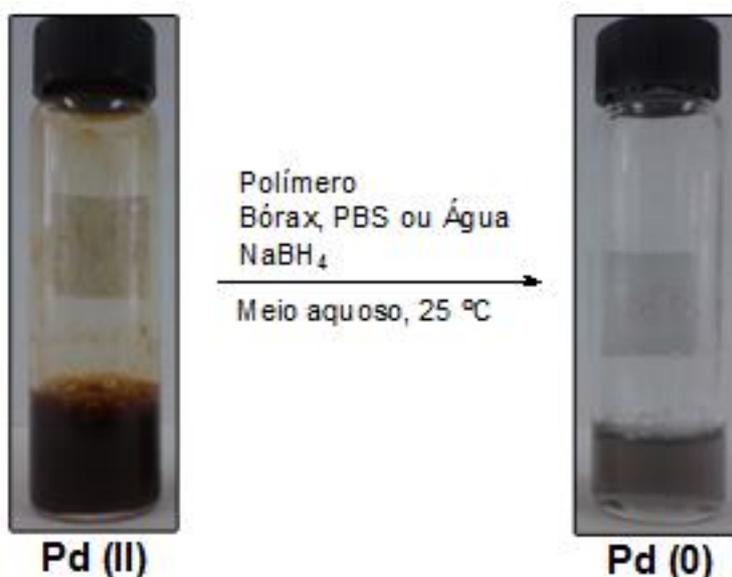


Figura 33 - Mudança da coloração do acetato de paládio Pd(II) para tribloco@PdNPs Pd(0).

Conforme visto no gráfico acima, as PdNPs não possuem uma banda SPR aparente como ocorre em outros metais como Au, Cu e Ag no espectro de UV-Vis.^{24,105} Geralmente as dispersões coloidais destes elementos apresentam

um plásmon de ressonância de superfície na região característica do UV-Vis, entretanto para as PdNPs, isto não é averiguado, pois o mesmo está presente acima desta região. As soluções tampão utilizadas para induzir a micelização não apresentaram nenhum efeito sobre as propriedades de absorção das nanopartículas, pois os espectros registrados em PBS e bórax são idênticos na região do UV-Vis.

O tamanho do núcleo metálico das nanopartículas de paládio utilizadas neste estudo situa-se entre 5-8 nm (verificados por imagem de TEM), e a largura da casca externa depende exclusivamente das características das cadeias poliméricas adsorvidas. O tamanho total foi determinado através de análises de DLS.

Analisando o gráfico de DLS do sistema tribloco1@PdNPs (Figura 34), observa-se a presença de duas distribuições predominantes associadas à PdNPs com raio hidrodinâmico (R_H) de 17 e 61 nm. Estas distribuições são acompanhadas por um processo relativo a partículas maiores com $R_H = 158$ nm, que provavelmente indica a formação de agregados dinâmicos. Há que se ressaltar, contudo, que a distribuição de partículas com $R_H = 17$ nm é aquela que representa o maior número de partículas em solução.

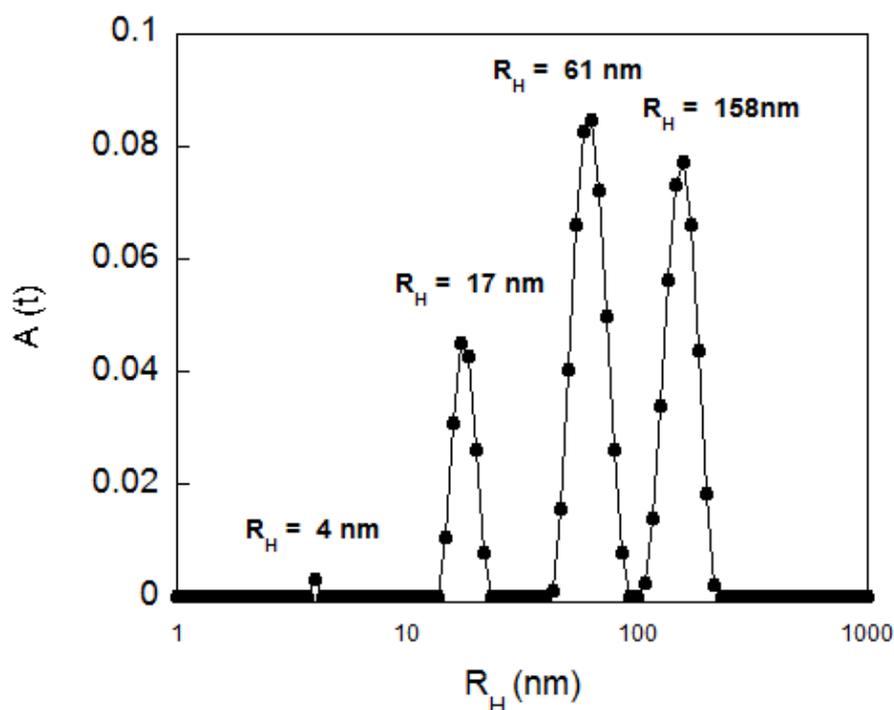


Figura 34 - Análise de DLS do tribloco1@PdNP em solução pH =9,2.

A análise de microscopia de transmissão eletrônica possibilita a visualização direta da morfologia das PdNPs, conforme visualizado na Figura 35a, apesar da imagem ter sido capturada em uma região aglomerada, é possível visualizar que as PdNPs apresentam uma geometria esférica. Através da imagem de difração, Figura 35 b, é possível reforçar a existência das nanopartículas de paládio.

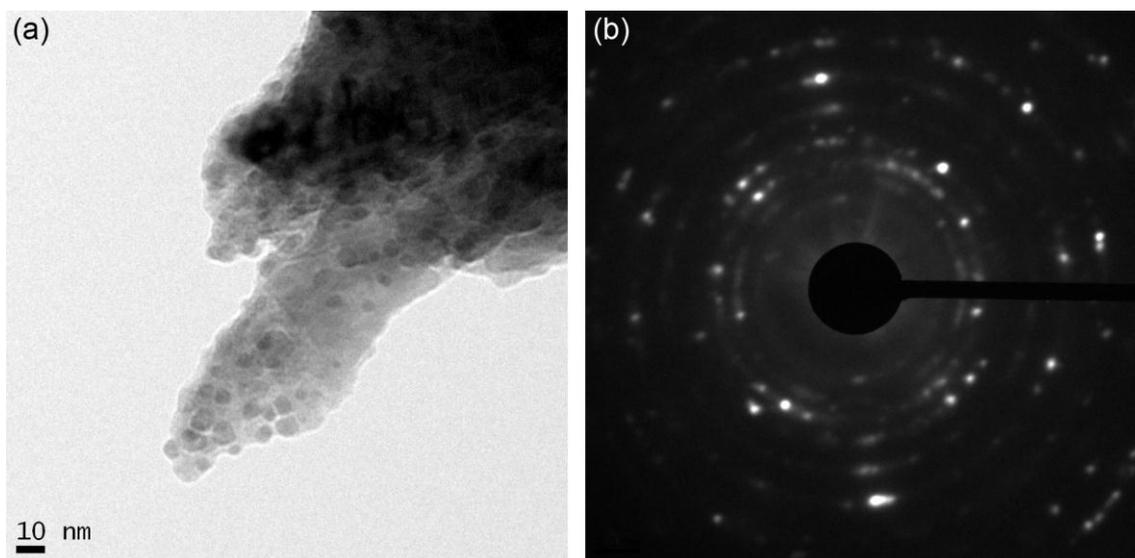


Figura 35 – (a) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão das PdNPs, (b) imagem de difração de raios X confirmando a presença de nanopartículas de paládio.

4.4. Atividade Catalítica

A redução do *p*-nitrofenol (*p*NF) para o *p*-aminofenol (*p*AF) têm sido usada como modelo de reação para demonstrar a atividade catalítica de NPs, conforme mostrado na Figura 36.^{37,58}

Esta reação tem sido muito relatada na literatura, utilizando NaBH₄ e um metal como catalisador, os quais observaram que na ausência do catalisador o NaBH₄ não é um agente eficaz de redução.¹⁰⁶ Mesmo sendo uma reação termodinamicamente favorável onde o NaBH₄ tem um potencial de redução (E^0 H₃BO₃/BH₄⁻ = - 1,33 V) e o *p*NF (E^0 *p*NF/*p*AF = - 0,76 V), este processo é restrito (não ocorre antes de 2 dias). Quando um catalisador é adicionado a reação ocorre uma redução da barreira energética, fazendo com que a reação ocorra de maneira mais rápida.^{77,106-108}

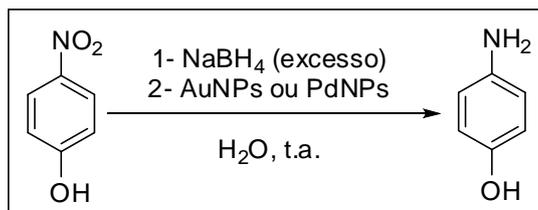


Figura 36 - Redução do pNF para pAF

O produto da reação de redução, *p*-aminofenol absorve na mesma região que o *p*NF, em aproximadamente 300 nm. No entanto, para evitar que ocorra uma sobreposição das bandas em 300 nm, eliminou-se o pico do *p*NF, para isso foi adicionado uma solução de NaOH com concentração 0,5 M, levando a formação da espécie *p*NF⁻ (*p*-nitrofenolato). Na Figura 37 pode-se visualizar o gráfico de distribuição de espécies (*p*NF, *p*NF⁻) em função do pH.

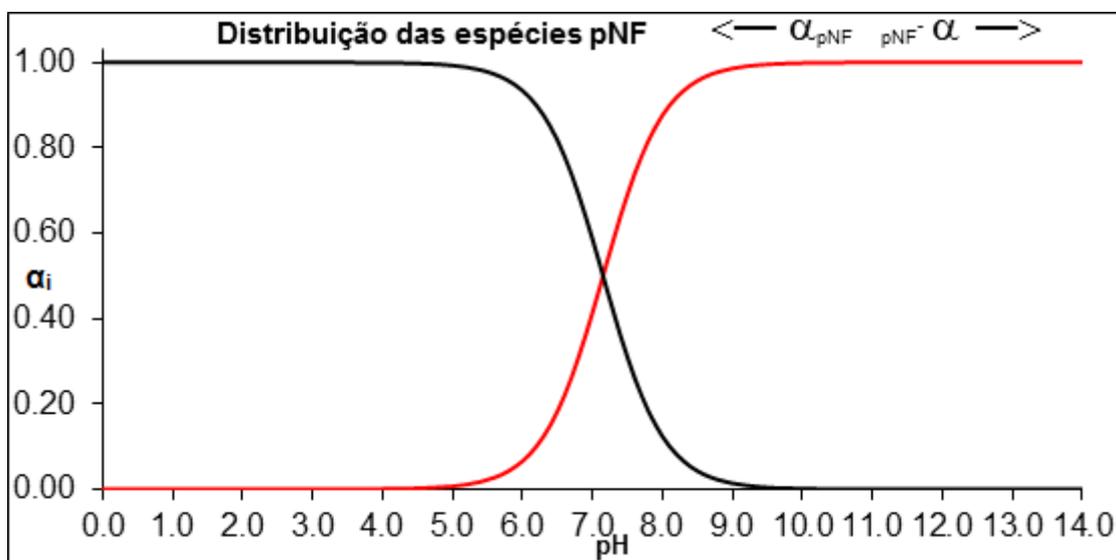


Figura 37 - Gráfico de distribuição de espécies, onde pNF desprotonado está representado pela coloração vermelha e pNF protonado está representado pela coloração preta.

A absorção do *p*-nitrofenol ($pK_a = 7,15$) ocorre em torno de 313 nm, entretanto, após a adição do NaBH_4 e NaOH a banda de absorção sofre um deslocamento para 400 nm (Figura 38).^{109,110} Esta mudança pode ser observada visualmente pela mudança de coloração de amarelo claro para amarelo intenso, correspondente a geração de íon *p*-nitrofenolato,^{8,106} como demonstrado na Figura 39. A quantidade de M-NPs adicionada ao sistema é muito pequena, assim a absorção do *p*NF é dificilmente afetadas pela presença das nanopartículas.¹³

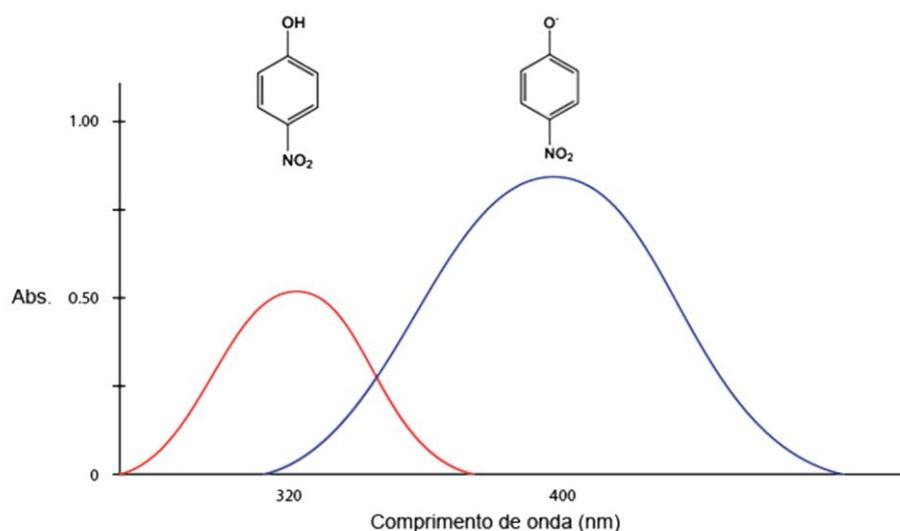


Figura 38 - Espectro de absorção UV-Vis do reagente *p*-nitrofenol protonado em vermelho ($\cong 300$ nm) e deprotonado em preto (400 nm) (adaptada referência⁸⁷).

O NaBH_4 é utilizado em excesso, assim o mesmo aumenta o pH do sistema reacional retardando a degradação dos íons de boro hidreto, logo verifica-se a redução do *p*-nitrofenol. Além disso, como a concentração de boro hidreto de sódio é muito elevada em relação aos demais reagentes, pode-se considerar que a mesma mantém-se constante durante a reação.¹¹¹



Figura 39 - Cubeta da reação do *p*NF para demonstrar a coloração amarela intensa, referente ao íon *p*-nitrofenolato.

4.4.1. Reação de redução do *p*NF na ausência de NPs

Para verificar o papel do tribloco **1** na redução do *p*NF, o processo de redução foi realizado usando o agente moderado, NaBH_4 , na presença do polímero, porém sem nanopartículas metálicas.

Na Figura 40, está representada a absorbância do *p*-nitrofenolato em 400 nm em função do tempo para uma solução contendo $C_{\text{pNF}} = 3 \times 10^{-4}$ mmol,

$C_{\text{NaBH}_4} = 1,5 \times 10^{-2}$ mmol, $C_{\text{NaOH}} = 3 \times 10^{-2}$ mmol e $C_p = 1,0$ mg/mL. Observa-se que os valores de absorvâncias mantêm-se praticamente constantes em torno de 2,019 u.a., indicando que mesmo usando um agente redutor moderado, como o boro hidreto de sódio, a reação ocorre lentamente, logo necessita-se da presença de um catalisador, M-NPs, para acelerar este processo. Além disso, fica evidente que o tribloco **1** (polímero presente na solução) não modifica a cinética da reação.

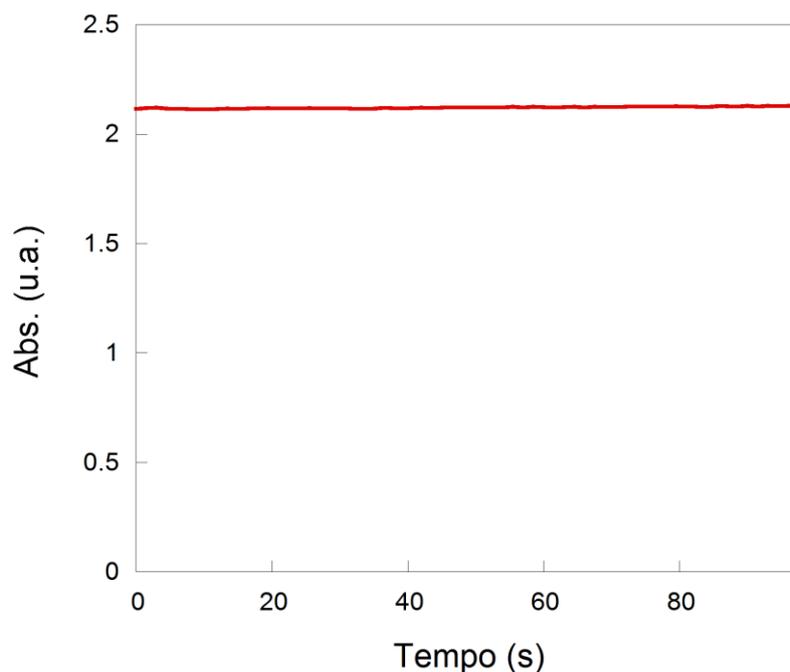


Figura 40 - Medida da absorvância em função do tempo para o pNF deprotonado na presença dos componentes do sistema, exceto a nanopartículas metálica.

4.4.2. Reação de redução do pNF na presença de polímero@AuNPs

Os estudos catalíticos neste trabalho foram realizados monitorando-se por espectroscopia UV-Vis o decaimento da absorção referente ao pNF⁻ e conseqüentemente, o aumento da absorção do produto formado (pAF), conforme mostrado na Figura 41.

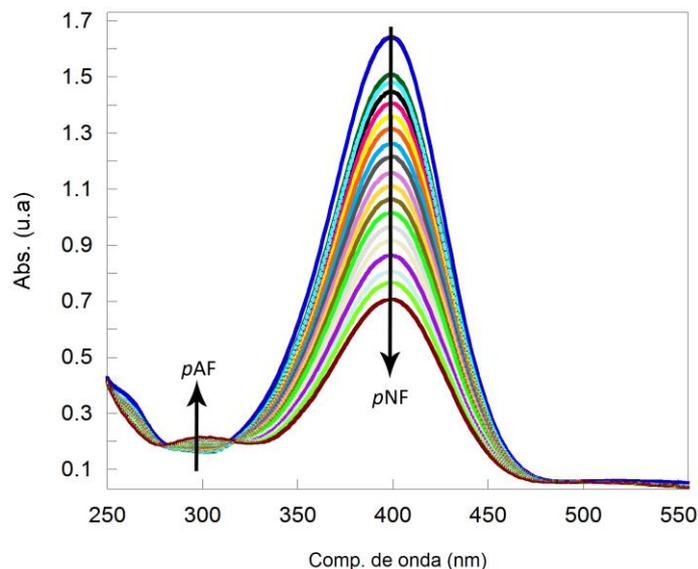


Figura 41 - Espectros UV-Vis obtidos durante a reação de redução do pNF^- mostrando a diminuição da absorvância em 400 nm referente ao reagente e o aumento da absorvância em 300 nm referente a formação do pAF , no intervalo de tempo de 25 min.

A partir dos dados obtidos da Figura 41, é possível determinar a velocidade da reação, fazendo-se um gráfico da variação da absorção do pNF^- em função do tempo, (Figura 42) o qual mostrou-se linear, após um curto período de tempo, chamado tempo de indução ou t_0 (veja discussão abaixo).

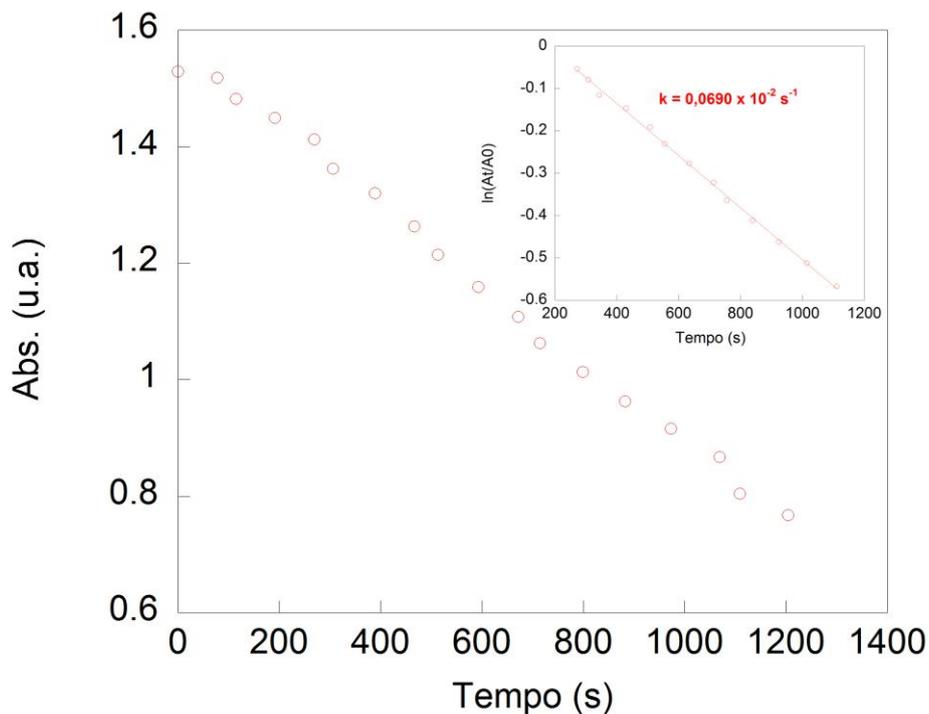


Figura 42 - Absorvância em 400 nm referente ao consumo do pNF^- em função do tempo de reação. No gráfico inserido, pode-se observar a linearidade da variação.

Desta forma, os experimentos de cinética da reação de redução do pNF^- em presença de nanopartículas metálicas revestidas com polímeros, foram realizados medindo a absorção em 400 nm em função do tempo de reação. Os experimentos foram realizados em triplicatas e os valores médios foram utilizados para a determinação da constante de velocidade, conforme ilustrado na Figura 43. Para todos os sistemas catalíticos, os valores de $\ln(A_t/A_0)$ variam linearmente com o tempo, indicando tratar-se de cinética de primeira ordem.

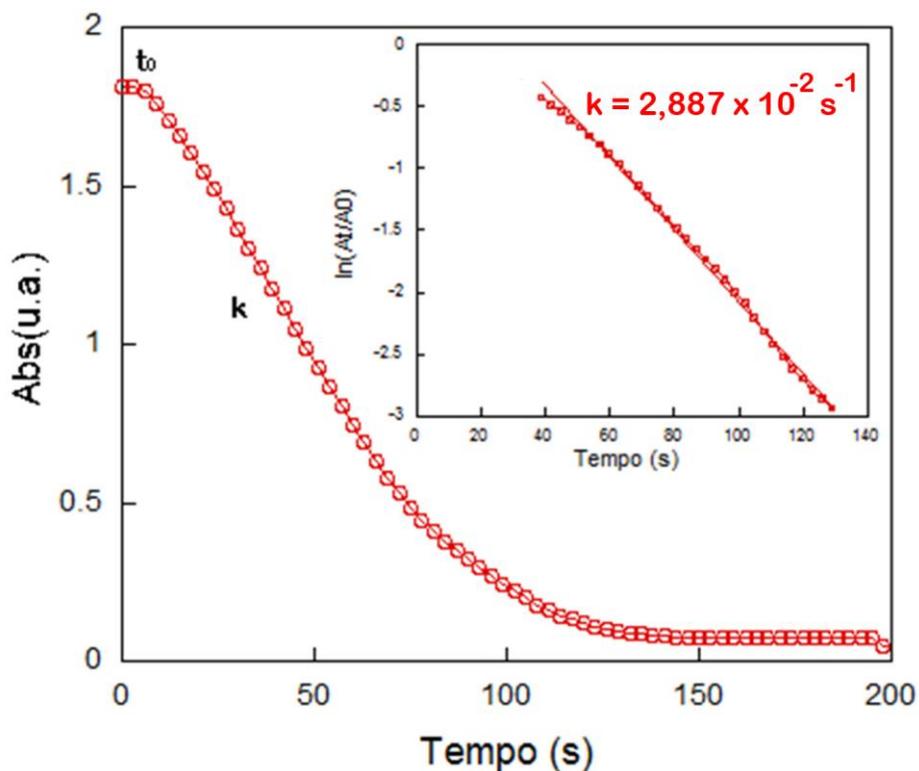


Figura 43 - Gráfico da média das absorbâncias versus tempo no comprimento de onda específico de 400 nm e gráfico de $\ln(A_t/A_0)$ versus tempo no comprimento de onda específico de 400 nm.

A Tabela 2 apresenta os dados obtidos em diferentes meios reacionais para os sistemas contendo AuNPs, composta de polímeros responsivos (**1**, **2**, **3** e **6**) e não-responsivos (os demais) ao pH do meio.

Tabela 2 - Sistemas de polímero@AuNPs.

Sistemas de AuNPs	Meio	D_H (nm)	SPR	Constante de Velocidade ($k \times 10^{-2}$) (s^{-1})	t_0 (s)	Tempo de catálise (s)
1	Bórax	60 e 481	523	2,884	5	150
1	PBS	43 e 225	520	15,900	ND ^a	15
2	Bórax	30 e 220	490	0,308	337	1500
2	PBS	12 e 103	521	1,856	ND	50
3	PBS	28 e 170	521	14,390	ND	30
4	Bórax	80 e 337	526	1,331	35	300
4	PBS	5 e 53	526	0,234	70	1500
4	Água	10 e 78	525	0,050	162	6000
5	Bórax	7, 80, e 568	526	1,250	473	800
5	PBS	61 e 263	522	ND	ND	ND
5	Água	8, 52 e 455	515	0,046	3066	10000
6	Bórax	195	521	0,894	61	350
6	PBS	202	512	0,455	129	400
7	Bórax	22 e 179	521	1,254	25	300
7	PBS	7 e 245	524	0,262	46	1200
7	Água	7 e 33	242	0,037	500	7000
8	Bórax	18 e 100	524	1,452	64	300
8	PBS	6 e 257	521	0,301	50	1000
8	Água	33 e 175	510	0,012	1022	15000

^aND – Não detectado

Nota-se que os sistemas **1**, **2** e **3** apresentam os menores tempos de indução, enquanto outros não apresentam. Isto pode ser explicado pelo fato destes últimos apresentarem D_H considerados pequenos, os quais foram comprovados também através de análises de transmissão. Esta observação está de acordo com os resultados publicados por Zeng e col.,¹¹² os quais atribuem uma grande área superficial aos menores tempos de indução.

Para tentar explicar os tempos de indução é necessário também considerar o revestimento das NPs, ou seja, nanopartículas revestidas por copolímeros que apresentam um número maior de unidades repetitivas tendem a apresentar tempos de indução maior, pois maior será a distância que o reagente tem que percorrer até chegar à superfície da nanopartícula, para que ocorra a redução catalítica. Por exemplo, nas AuNPs quando comparado o sistema **1**, constituído de 193 unidades, com o sistema **4**, que possui em sua estrutura 265 unidades repetitivas, percebe-se que o sistema **4** apresenta um tempo de indução maior que o sistema **1**. Observando-se os resultados obtidos neste trabalho, evidencia-se que nem todos os sistemas seguem essa lei. Isto prova que existem diversos fatores a serem levados em consideração na

análise do tempo de indução. Outro ponto a ser considerado é o modo que a cadeia do polímero está organizada em torno das nanopartículas metálicas, se o mesmo estiver colapsado, o tempo necessário para o pNF alcançar a superfície das mesmas é maior, do que se ele estivesse esticado.¹¹³

Com o uso do sistema **5** em tampão PBS, não se observou a formação de produtos provindos da reação de catálise, isso pode vir a ser explicado pela teoria de ácido e base de Pearson,^{79,114} onde o Au é considerado um ácido mole e o enxofre constituinte do polímero uma base mole. Assim, estas espécies interagem fortemente entre si, não ocorrendo a liberação do sítio catalítico.¹¹⁵ Segundo Eising e col.,⁸ e Yang e col.,^{113,115} polímeros que apresentam átomos de enxofre e nitrogênio na sua cadeia principal apresentam uma forte interação com M-NPs, assim o tamanho das nanopartículas diminui, enquanto que sua atividade catalítica diminui.

Com base nesses dados podemos supor que o Pd, quando comparado ao ouro, é considerado um ácido Pearson mais duro, devido sua razão raio atômico/carga. Portanto a interação entre Pd-S não é tão eficiente quanto Au-S, deixando o sítio catalítico mais livre, evidenciando a diferença entre as velocidades da catálise dos dois metais, como será discutido nos resultados referentes ao paládio a seguir.

Conforme já discutido neste trabalho a natureza e a quantidade do revestimento das nanopartículas também influenciará na atividade catalítica, ou seja, modificará a constante de velocidade. Além disso, o tamanho das AuNPs também deve ser levado em consideração, quanto menor for a área das AuNPs, maior será a constante de velocidade, pois mais rápido acontecerá a ativação da superfície das mesmas e conseqüentemente mais rápido acontecerá a reação de redução. Porém, neste sentido é necessário atentar ao fato que o revestimento das M-NPs irão mudar e assim outras variáveis passaram a ser importantes, como a natureza dos polímeros.

Se considerarmos os dois sistemas apresentados do tribloco1@AuNPs, com pH diferentes, o sistema em meio PBS não chega a apresentar tempo de indução e sua constante de velocidade é de $15,899 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, enquanto que o mesmo em meio bórax temos, respectivamente, 5s e $2,8846 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$. Assim, o primeiro apresenta-se mais eficiente, pois reagiu quase que instantaneamente,

apresentando uma constante de velocidade maior. Pode-se levar em consideração o tamanho, no qual o primeiro sistema apresenta populações de tamanho menor em relação ao segundo sistema, cerca de 43 nm e 225 nm e 60nm e 482 de diâmetro, respectivamente, os resultados vão de acordo com os relatos de Lu e col.⁸¹ e Mei e col.⁷² os quais afirmam que elevada atividade catalítica é devido ao menor tamanho de partícula.

Comparando-se os dois sistemas **1** e **4**, os quais apresentam dois blocos hidrofílicos PEO e PG2MA ,e ambos um bloco hidrofóbico PDPA e PPO, respectivamente em tampão bórax, o PEO₁₁₃-*b*-PG2MA₃₀-*b*-PDPA₅₀ apresenta um tempo de indução menor e conseqüentemente uma constante de velocidade maior em relação ao segundo sistema, os quais são representados respectivamente, 5 s, $2,8846 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ e 35 s, $1,331 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$. Isto pode ser explicado pela hidrofobicidade dos blocos, onde o PPO é considerado mais hidrofóbico que o bloco PDPA, por apresentar na sua estrutura apenas um átomo de oxigênio, enquanto que o PDPA apresenta dois átomos de oxigênio e um átomo de nitrogênio, tornando este mais hidrofílico.

Seguindo os conceitos de hidrofobicidade, pode-se explicar a diferença que existe entre o sistema **7** e o **8**, onde a diferença que existe entre os dois é o tamanho da cadeia. Ao analisarmos os dois sistemas e meio bórax e PBS, verificamos que PNVCL₉₄ apresenta constantes de velocidade menores, pois maior será o caminho que o reagente terá que enfrentar até chegar à superfície da nanopartícula para que ocorra a redução catalítica. Segundo Esumi e col.¹¹¹ as constantes de velocidade podem depender do revestimento da superfície das partículas do metal, com partículas de mesmo tamanho. Este ainda supõe que polímeros com tamanho maiores prejudicam a difusão do *p*-nitrofenol na superfície das NPs, enquanto que para polímeros menores a difusão seria muito mais rápida.

Na Tabela 3 estão expostos os resultados atingidos para o sistema PdNPs, composta de polímeros responsivos (**1**, **2**, **3** e **6**) e não-responsivos (os demais) ao pH do meio.

Tabela 3 - Sistemas de polímero@PdNPs.

Sistemas de PdNPs	Meio	R_H (nm)	Constante de Velocidade ($k \times 10^{-2}$) (s^{-1})	t_0 (s)	Tempo de catálise (s)
1	Bórax	4, 17, 60 e 160	0,849	ND	350
1	PBS	15 e 98	2,279	ND	180
2	Bórax	12, 22 e 111	1,319	ND	250
2	PBS	5, 42 e 121	2,980	ND	100
3	PBS	21 e 42	3,078	ND	120
4	Bórax	6, 58 e 158	0,690	80	600
4	PBS	5, 30 e 192	0,664	ND	500
4	Água	6, 43 e 108	1,763	ND	600
5	Bórax	3, 7, 40 e 94	0,590	ND	500
5	PBS	4, 27 e 100	1,521	ND	265
5	Água	4, 8, 21 e 100	2,43	ND	300
6	Bórax	34 e 125	0,052	ND	5000
6	PBS	43 e 125	0,049	ND	5000
7	Bórax	3, 21 e 86	0,695	ND	400
7	PBS	3, 5 e 92	0,670	ND	480
7	Água	4, 16 e 79	3,120	ND	150
8	Bórax	4, 22 e 94	0,683	ND	480
8	PBS	4, 14 e 96	0,674	ND	480
8	Água	5, 23 e 80	0,264	ND	500

Um fator a ser considerado na síntese das NPs é o efeito do pH. A presença de grupamentos fracamente básicos, com valores diferentes de pKa ao longo da cadeia polimérica confere essa sensibilidade, indicando que a deprotonação depende do pH do meio, assim como a interação entre o metal e as cadeias do polímero, como no caso da interação entre o paládio e as macromoléculas que contêm nitrogênio, cuja interação é forte.

Esse fenômeno está provavelmente relacionado com o fato que elevados valores de pH durante a redução do Pd(II) a Pd(0) gera camadas de proteção mais compactas, devido a um maior grau de deprotonação, o que torna o bloco que contém nitrogênio em sua estrutura mais hidrofóbico e compacto. Com isso a camada protetora age como uma barreira física mais forte, restringindo o livre acesso dos reagentes as nanopartículas. Segundo Niu e col.¹¹⁶ a explicação que conformações diferentes influenciam o acesso dos reagentes ao catalisador ainda é duvidosa, mas a camada mais externa é certamente nociva para este processo.

O pH da síntese das NPs foi alterado usando duas soluções diferentes de tampão (PBS - pH 7,4, e bórax - pH 9,1), que foram adicionados a uma

mistura de acetato de paládio e molecularmente dissolvido pelas cadeias carregadas positivamente do polímero, antes da adição do agente redutor.

Os copolímeros em bloco que apresentam grupamentos fracamente básicos estão quase totalmente deprotonados a um pH de 9,1, enquanto que o equilíbrio é ligeiramente deslocado para a espécie protonada a pH 7,4. Por exemplo, no sistema **2** sintetizado em PBS apresenta um maior raio hidrodinâmico (42 nm), devido as repulsões entre as cadeias causadas por grupos carregados positivamente, favorecendo uma conformação mais alongada a cadeia polimérica, quando comparado a um polímero neutro.¹¹⁷ Quando o pH da solução é elevado para 9,1, com a adição de uma base forte, o raio hidrodinâmico diminui para 12 nm.

Quando estas nanopartículas são usadas como catalisador na reação de redução do *p*NF a *p*AF, elas são transferidas para um meio de reação altamente básico, superando a capacidade do tampão quando os sistemas polímero@PdNPs são preparados em PBS ou bórax. Em todos os casos, o pH final após a adição de catalisador variou entre 9,8 e 10,8. Isto significa que, durante a reação todos os agentes de proteção que contém grupamentos fracamente básicos estão deprotonados, independentemente do método de síntese das nanopartículas.

Um fato que devemos nos atentar é a utilização de polímeros que contenham grupamentos piridínicos, os quais devem ser evitados no caso na confecção de catalisadores paládio. Analisando a Tabela 3, nota-se que o sistema **6**, mesmo sendo ativo,¹¹⁸ não é considerado um sistema de catalisador eficiente, uma vez que os valores de *k* foram notavelmente mais baixo do que os sistemas **1**, **2** e **3**. Essa desvantagem referente ao sistema **6** é devido aos grupos piridínicos terem uma forte afinidade pelo Pd(II) e Pd(0),¹¹⁸ acarretando uma diminuição da adsorção e dessorção do substrato na superfície do catalisador, ocorrendo uma perda significativa na atividade catalítica. Além do mais, o grupamento P4VP, em um pH $\geq 9,8$, é consideravelmente hidrofóbico e menos compatível com o substrato, contribuindo para a redução da atividade catalítica.

Na mesma tabela pode ser observado que os sistemas **4**, **5** e **7**, sintetizados em água, apresentam constantes de velocidades superiores aos demais sintetizados em tampão, devido a forte interação iônica destes

sistemas. Essa característica é similar ao efeito “salting out”, causado pela adição de sais carregados ao meio reacional, modificando a solubilidade do polímero e a conformação do mesmo no meio aquoso, pela interrupção da hidratação das cadeias poliméricas.¹¹⁹ Fato o qual acarreta diminuição da atividade catalítica do sistema.

Como pode ser observado nas tabelas acima, o tempo de indução das PdNPs em relação as AuNPs é praticamente inexistentes. Baseado neste trabalho nota-se que os sistemas contendo Pd são ligeiramente mais ativos que sistemas contendo outros metais, como Au, Pt e Ag, porém a razão para esta diferença entre as reatividade dos metais não está bem elucidada na literatura, necessitando de mais estudos.¹²⁰

As PdNPs por exibirem resultados mais expressivos e sua química não estar bem descrita, apresentam uma série de publicações, através das quais pode-se criar um comparativo entre os sistemas estudados, tendo estes a mesmos passos reacionais para a redução do *p*NF, com exceção do agente estabilizante.

Mei e col.¹²⁰ usaram polímeros na forma de escovas esféricas polieletrólíticas, o qual é composto por um núcleo denso de poliestireno (PS) com longas cadeias de poli((2-metilpropenoiloxietil)cloreto de trimetilamônio) (PMPTAC) acopladas usadas para imobilizar as PdNPs e também microgéis termossensíveis, que consistem em um núcleo sólido de PS revestida com cadeia reticulada de poli(*N*-isopropilacrilamida) (PNIPA). Estes obtiveram nanopartículas de paládio com $k = 1,5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ e $k = 4,41 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ respectivamente. A partir desta comparação pode-se afirmar que os sistemas sintetizados neste trabalho são mais eficientes, pois apresentam constante de velocidade mais rápidas, independente do polímero usado para estabilizar a NP.

Da mesma maneira Esumi e col.¹¹¹ estabilizaram o Pd, Pt e Ag com poli(amidoamina) (PAMAM) e poli(propilenoimina) (PPI), variando a quantidade dos grupos amino na superfície, estes constatam que as constantes de velocidade de redução do *p*NF das PdNPs foram superiores aos demais metais. Comparando as velocidades dos sistemas de paládio revestidos com PAMAM, que vão de $12,00 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ a $35,9 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ com as deste trabalho, constata-se que as apresentadas vão de $0,264 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ a $3,120 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$.

Em relação ao tempo de indução das PdNPs, nota-se que apenas um sistema apresentou esta característica, enquanto nos demais estão ausentes (ou curto demais para ser detectado através deste procedimento experimental) ou significativamente menor do que a registrada para outras nanopartículas metálicas como ouro,⁷³ prata^{8,13} e platina.¹²⁰ Além disso, houve uma ligeira diminuição na absorvância durante o período de indução para PdNPs o que já era o esperado, diferente dos outros sistemas em que não ocorrem estas alterações. O tempo de indução, o qual geralmente depende da estrutura do agente de cobertura, é provavelmente atribuído a reestruturação da superfície das nanopartículas induzida pela ligação do pNF.⁷⁸

Esta é uma das vantagens em relação aos trabalhos presentes na literatura. Segundo Mei e col.¹²⁰, os quais estudaram nanopartículas de paládio ancoradas em escovas polieletrólíticas esféricas e em microgéis termossensíveis, devido a presença de oxigênio dissolvido na água, seus sistemas de estudo apresentam tempo de indução. Oxigênio presente na água reage com o NaBH₄ muito rápido, enquanto o pNF não reage. Somente quando todo oxigênio for consumido o pNF será reduzido. Para extinguir esse tempo, os autores eliminaram o oxigênio dissolvido na água purgando um fluxo de nitrogênio, durante 30 min.

4.5. Teste de recuperação do catalisador usando tribloco1@M-NPs

Como já mencionado, o papel do catalisador é acelerar uma reação química promovendo um caminho menos energético dos reagentes até os produtos, sem que seja destruído durante o processo, possibilitando que no final da reação seja recuperado,¹¹⁴ tornando-o atraente no ponto de vista econômico e ambiental.

Para comprovar sua eficiência, foi feita uma cinética, utilizando as seguintes condições: $C_{\text{pNF}} = 3 \times 10^{-4}$ mmol, $C_{\text{AuNPs}} = 6,29 \times 10^{-5}$ mmol de Au ou $C_{\text{PdNPs}} = 7,37 \times 10^{-5}$ mmol de Pd, ambos em tampão PBS, $C_{\text{NaBH}_4} = 1,5 \times 10^{-2}$ mmol; $C_{\text{NaOH}} = 3,0 \times 10^{-3}$ mmol. Após a absorvância chegar a praticamente zero, foi novamente adicionado pNF e NaBH₄, assim pode-se visualizar que o catalisador pode ser regenerado por várias vezes (pelo menos oito vezes neste caso específico), indicando que o mesmo permanece ativo em todo processo. No gráfico da Figura 44 pode-se visualizar o processo mencionado acima, onde

cada linha vermelha significa uma adição de pNF e NaBH₄. É possível também observar que a partir da segunda adição de pNF e NaBH₄, é praticamente impossível observar o tempo de indução, isto porque a superfície da nanopartícula já deve estar ativada. Estudos mostram que tempo de indução é muito reduzido quando o catalisador já foi utilizado na reação.⁷²

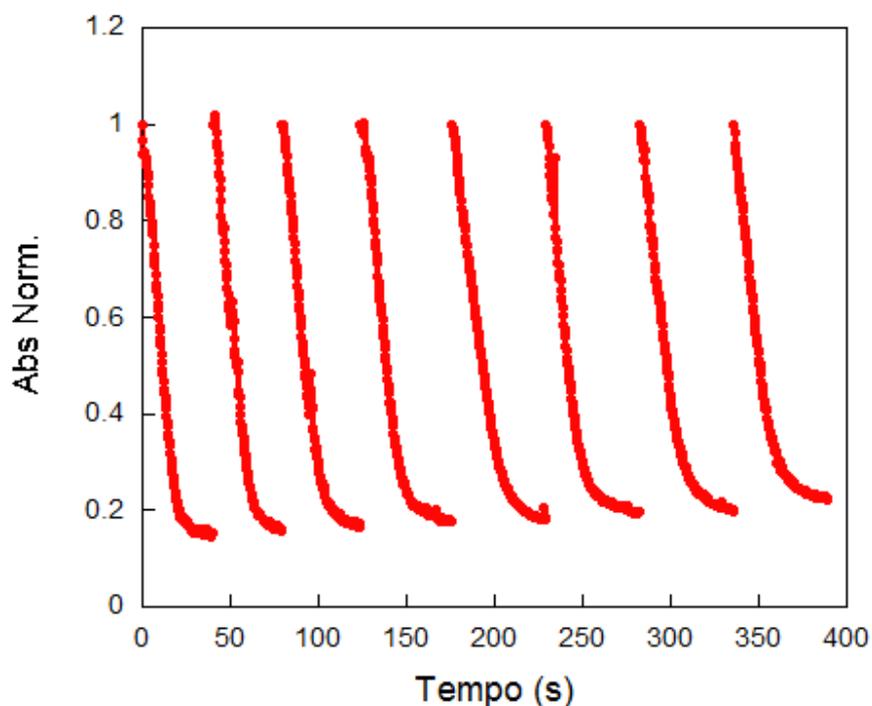


Figura 44 - Teste da eficiência do tribloco1@AuNPs, cada linha vertical significa uma adição de pNF e NaBH₄

O mesmo teste foi realizado para as PdNPs, onde notou-se a ausência do tempo de indução, um resultado esperado, pois as catálises realizadas com tribloco1@PdNPs não apresentaram tempo de indução. Na Figura 45, observa-se que o catalisador pode ser regenerado por várias vezes (no mínimo seis), sem haver perda de atividade, estes resultados conferem com os resultados obtidos por Quian e col.¹²⁴ Devido a limitação do volume da cubeta do equipamento de UV-Vis, não pode-se fazer mais repetições, mas acredita-se que o mesmo poderia ser regenerado mais vezes.

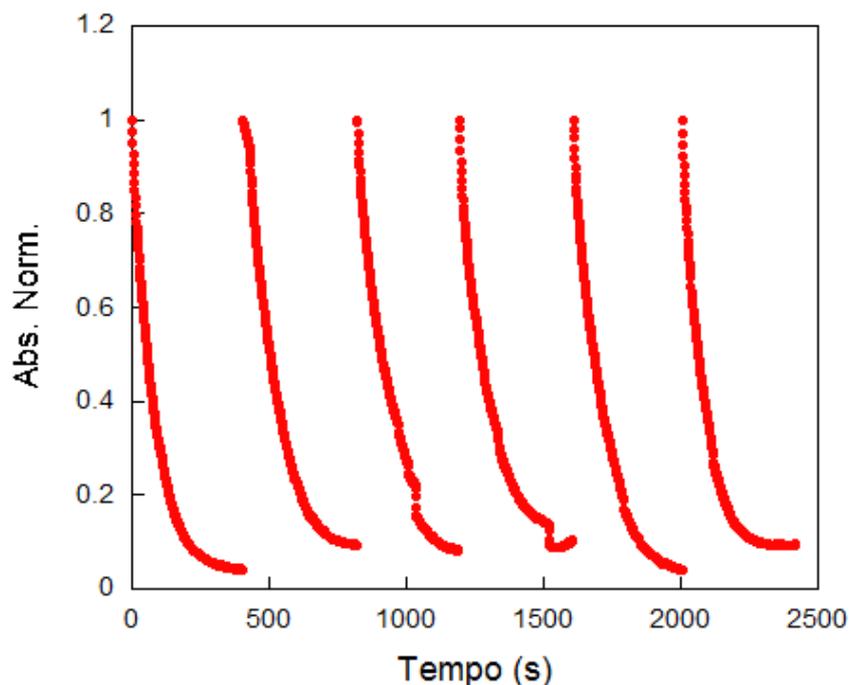


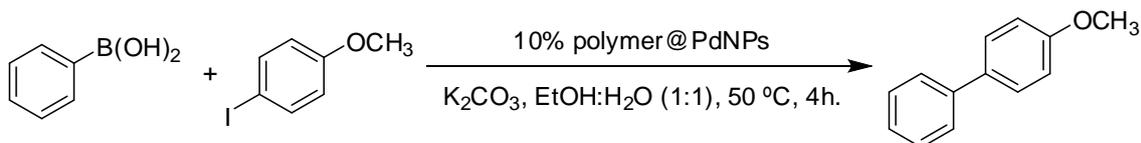
Figura 45 - Teste da eficiência do tribloco1@PdNPs, cada linha vertical significa uma adição de pNF e NaBH₄

Também é possível separar os catalisadores do meio reacional, utilizados neste trabalho, por centrifugação a 12.000 rpm por 15 minutos. Após a centrifugação o catalisador fica depositado no fundo do tubo eppendorf, com a retirada do sobrenadante, é redispersado em água sobre agitação rigorosa por 4 horas. Em alguns casos é necessário usar cerca de 10 minutos de ultrassom.

4.6 Teste das PdNPs na reação de acoplamento de Suzuki

As reações foram executadas com êxito, conforme metodologia reacional descrita na Tabela 4, a qual foi estudada também pelo grupo de pesquisa LabSelen NanoBio.

Tabela 4 - Reações de Acoplamento de Suzuki de aril halogenetos e aril ácido borônico^a.



Entrada	Polimero@PdNPs	Rendimento (%) ^b
1	PEO ₁₁₃ - <i>b</i> -PG2MA ₃₀ - <i>b</i> -PDPA ₅₀	96
2	PEO ₁₁₃ - <i>b</i> -PDEA ₅₀	96
3	PMPC ₃₀ - <i>b</i> -PDPA ₆₀	98
4	PEO ₁₀₀ - <i>b</i> -PPO ₅₅ - <i>b</i> -PEO ₁₀₀	96
5	HS-PNIPAM ₁₁₃ -COOH	92
6	PEO ₁₃₇ - <i>b</i> -P4VP ₄₃	- ^c
7	PNVCL ₉₄	95

^aCondições Reacionais: B(OH)₂ (0,375 mmol), K₂CO₃ (0,5 mmol), EtOH:H₂O (0,8 mL), IC₆H₄OCH₃ (0,25 mmol).

^bRendimentos Isolados.

^cNão ocorreu a reação.

Em geral os polímeros utilizados demonstraram ser bons estabilizantes para as PdNPs atuarem como catalisadores em reações de redução e em acoplamentos de Suzuki. Os rendimentos foram satisfatórios em um curto período reacional, utilizando condições brandas citadas acima. É necessário salientar que quando utiliza-se coluna cromatográfica para purificar os produtos não tem como obter 100% de rendimento, pois durante esse processo ocorre uma pequena perda de material. Apenas o sistema **6** não atuou como catalisador para a reação de acoplamento, isto devido a forte interação dos grupos piridínicos com o paládio, discutido na seção 4.4.

O HS-PNIPAM₁₁₃-COOH@PdNPs apresentou um rendimento menos expressivo, 92%, em relação aos outros sistemas para reação de Suzuki, contudo para redução do pNF foi ativo, apresentando constantes de velocidade similares aos outros sistemas. Este comportamento está relacionado com a temperatura das reações, redução do pNF 25 °C e a reação de acoplamento de Suzuki 50 °C, o aumento da temperatura pode afetar a conformação da cadeia, pois como já mencionado o HS-PNIPAM-COOH é um polímero termo responsivo.¹²¹ Abaixo de 32 °C, temperatura crítica inferior de solução do PNIPAM (LCST- do inglês “lower critical solution temperature”), o polímero assume um caráter hidrofílico, com suas cadeias solvatadas, adotando uma conformação estendida. Quando a temperatura for superior a LCST, o PNIPAM

separa-se em fases, originando domínios hidrofóbicos e hidrofílicos que dificultam o transporte de massa através da camada de estabilização.¹²² Estas diferenças na conformação do PNIPAM explicam porque ocorreu o decréscimo na constante de velocidade quando a redução do *p*NF foi realizada a 50°C. A constante de velocidade a 25°C é de $2,43 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, enquanto que a 50°C foi de $0,38 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$.

Para verificar a ocorrência da reação, experimentos de RMN ^1H foram realizados, conforme visualizado na Figura 46. O espectro foi registrado a uma frequência de 200 MHz em CDCl_3 , onde observou-se os sinais característicos para o composto sintetizado, em deslocamento químico entre 7,49-7,11 ppm aparece um multipletto referente aos hidrogênios **3**, **4**, **5**, e **6**, sendo difícil distingui-los, em 6,90 observa-se um dubleto referente ao hidrogênio **2** com constante de acoplamento de 8,68 Hz e o hidrogênio **1**, referente a OCH_3 , aparece como um singlete em 3.77 ppm.

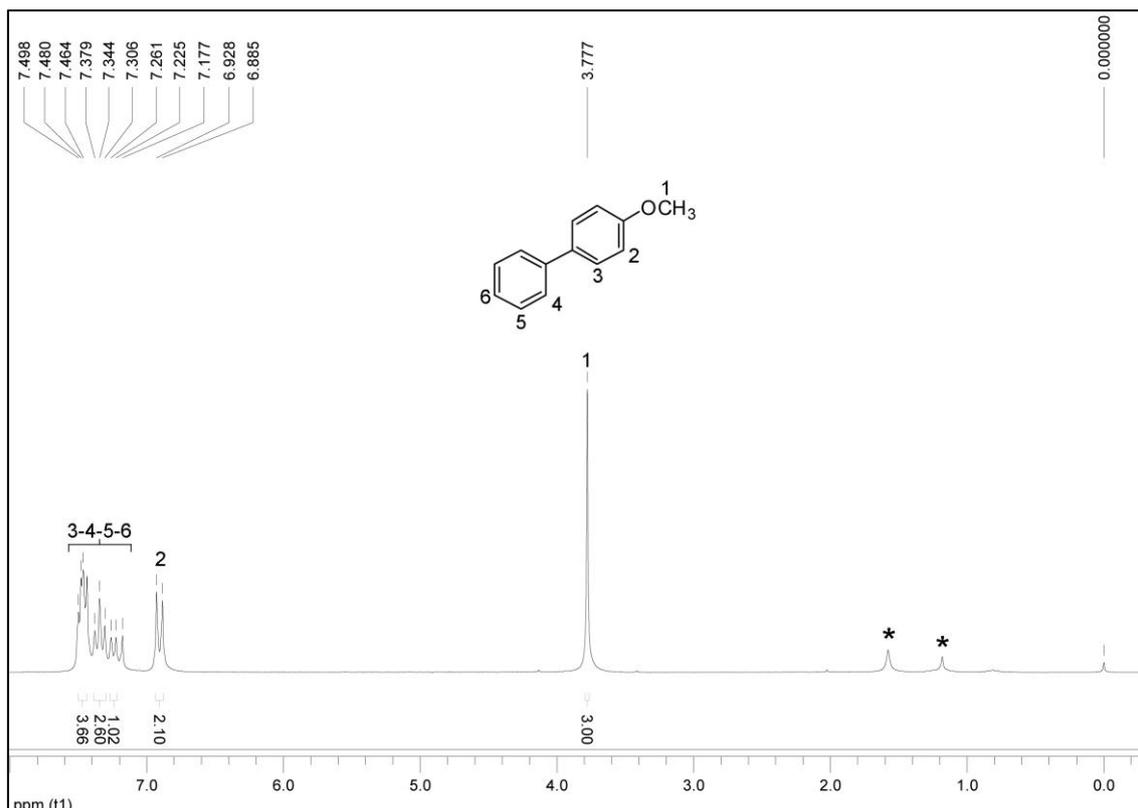


Figura 46 - Espectro de RMN ^1H do produto da reação de acoplamento a 200 MHz em CDCl_3 .

A obtenção e a pureza do produto catalisado também foi constatada pelo uso da técnica de espectrometria de massa (Figura 47). Fez uso do método de impactos de elétrons, onde foi possível identificar claramente o pico do íon molecular (M^+) e pico base (PB) com m/z 184, relativo a ionização do oxigênio

ligado ao anel, o pico m/z 169 pertencente ao perda da metila ligada ao oxigênio, com m/z 152 aparece o sinal referente a perda da metoxila e o fragmento de m/z 76, característicos de compostos arílicos.¹²³

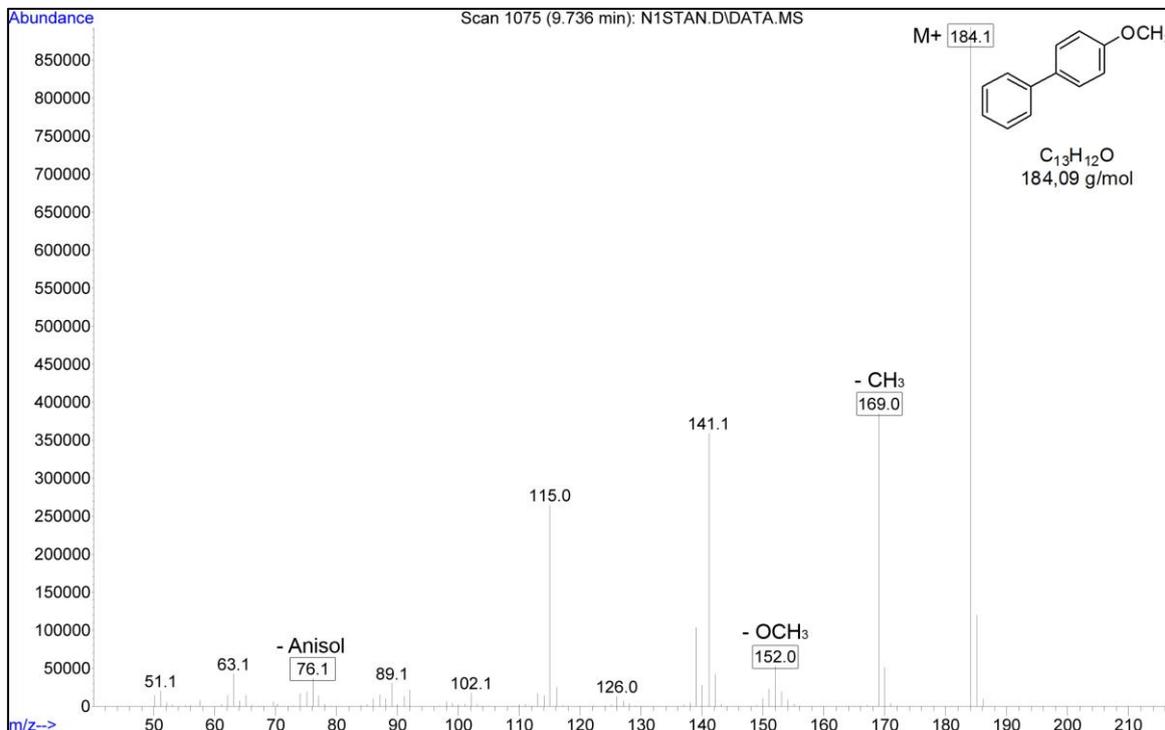


Figura 47 - Espectro de massas (EI, 70 eV) do produto obtido na reação de acoplamento de Suzuki.

4.5.1 Otimização da metodologia para a reação de Acoplamento de Suzuki

Após a análise dados obtidos através da metodologia predeterminada, a mesma foi otimizada através do estudo completo dos parâmetros que envolvem esta reação, como tempo reacional, concentração do catalisador e o haleto utilizado, com o intuito de obter as melhores condições reacionais.

Iniciou-se variando a porcentagem de catalisador utilizado na reação, mantendo os demais parâmetros constantes (tempo reacional de 4h, 50 °C, 4 iodoanisol). O sistema escolhido para ambos os testes foi o PMPC₄₀- *b*-PDPA₇₀ @PdNPs.

Na Tabela 5 é observado que em concentrações inferiores a 1 mol% a atividade catalítica não apresentou valores satisfatórios, enquanto que em concentrações iguais ou maiores a 1 mol% houve uma constância entre os valores obtidos, estabelecendo a concentração de 1 mol% como padrão.

Tabela 5 - Otimização da variação da porcentagem de catalisador na reação de acoplamento de Suzuki^a.

Entrada	Quantidade de catalisador utilizado (mol%)	Rendimento (%) ^b
1	10	98
2	5	96
3	1	98
4	0,5	88
5	0,1	8

^aCondições Reacionais: B(OH)₂ (0,375 mmol), K₂CO₃ (0,5 mmol), EtOH:H₂O (0,8 mL), IC₆H₄OCH₃ (0,25 mmol).

^bRendimentos Isolados.

Posteriormente, foi avaliado o tempo reacional ideal para a reação (Tabela 6), foram realizados testes envolvendo o intervalo de tempo de 2 a 4 horas, utilizando 1mol% de catalisador. O tempo da reação foi monitorado através de cromatografia de camada delgada, onde observou-se que a partir de 2h houve a formação do produto, porém o rendimento não foi expressivo (77%), enquanto que com os demais tempos o rendimentos foram considerados bons.

Tabela 6 - Otimização da variação do tempo da reação de acoplamento de Suzuki^a.

Entrada	Quantidade de catalisador utilizado (mol%)	Tempo (h)	Rendimento (%) ^b
1	1	2:00	77
2	1	2:35	90
3	1	4:00	98

^aCondições Reacionais: B(OH)₂ (0,375 mmol), K₂CO₃ (0,5 mmol), EtOH:H₂O (0,8 mL), IC₆H₄OCH₃ (0,25 mmol).

^bRendimentos Isolados.

Após a determinação do tempo reacional, foi avaliada a influência na formação do produto do substituinte halogênio na molécula de anisol (Tabela 7), foram realizados testes usando o 4-iodoanisol, 4-bromoanisol e o 2,4-dicloroanisol. Houve a necessidade de variar a quantidade de catalisador no sistema, visto que utilizando 1 mol% a reação utilizando o 4-bromoanisol como precursor não ocorreu.

Tabela 7 - Otimização da variação do haleto utilizado na reação de acoplamento de Suzuki^a.

Entrada	Quantidade de catalisador utilizado (mol%)	Haleto	Rendimento (%) ^b
1	1	Iodo	98
2	1	Bromo	^c
3	10	Iodo	98
4	10	Bromo	80
5	10	dicloro	^c

^aCondições Reacionais: B(OH)₂ (0,375 mmol), K₂CO₃ (0,5 mmol), EtOH:H₂O (0,8 mL), IC₆H₄OCH₃ (0,25 mmol).

^bRendimentos Isolados.

^cNão houve formação do produto

Dentre os resultados obtidos o 4-iodoanisol apresentou rendimentos superiores quando comparado aos demais haletos utilizados, indo ao encontro dos resultados descritos na literatura.^{121,122}

CAPÍTULO 5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

5.1. Conclusões

Tendo-se como base os objetivos traçados para a realização deste trabalho e a análise da discussão dos resultados obtidos, conclui-se que:

- A metodologia utilizada para preparação de sistemas híbridos de nanopartículas metálicas revestidas por polímeros (copolímero e homopolímero) mostrou-se eficaz, pois todos os sistemas sintetizados apresentaram-se na escala nanométrica.
- Os sistemas sintetizados apresentaram-se eficientes para a redução do p NF, apenas com as AuNPs o homopolímero HS-PNIPAM₁₁₃-COOH em pH = 7,4 mostrou-se ineficiente para os testes de catálise.
- Pode-se comprovar a eficiência dos sistemas nanoparticulados como catalisadores na reação de redução do p NF, mediante há ciclos reacionais, onde ambos os sistemas apresentaram capacidade de regeneração.
- A hidrofobicidade de alguns blocos constituintes é um fator que influencia a constante de velocidade, pois em alguns sistemas estudados obteve-se uma relação em que a constante de velocidade é inversamente proporcional à hidrofobicidade do copolímero.
- As PdNPs não apresentam, em geral, tempo de indução na redução do p NF, tendo apenas um sistema demonstrado esta característica, sendo esta uma das vantagens em relação aos trabalhos presentes na literatura.
- As PdNPs sintetizadas, com exceção do sistema **6**, demonstraram-se bons catalisadores para reações de acoplamento de Suzuki, obtendo-se rendimentos satisfatórios para reação, variando de 92 a 98%.
- Observando-se os resultados obtidos neste trabalho, evidencia-se que nem todos os sistemas seguem o mesmo padrão, indicando que diversos parâmetros precisam ser elucidados e controlados, como, por exemplo, diferentes revestimento, diferentes pH, natureza química do copolímero utilizado, tamanho das partículas, interação entre o metal e a NPs, entre outros.

5.2. Perspectivas

- Aplicar os sistemas de AuNPs, em estudo, na catálise de reações de oxidação do glicerol;
- Avaliar a recuperação do catalisador na reação de acoplamento de Suzuki.

CAPÍTULO 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Günter Reiss, A. H. (2010) *Magnetic Nanoparticles*, CRC Press
2. Daniel, M.-C., and Astruc, D. (2003) *Chemical Reviews* **104**, 293-346
3. Ma, Z., and Dai, S. (2011) *Nano Research* **4**, 3-32
4. Rothenberg, G. (2008) Introduction. in *Catalysis*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. pp 1-38
5. Thompson, D. T. (2007) *Nano Today* **2**, 40-43
6. Harraz, F. A., El-Hout, S. E., Killa, H. M., and Ibrahim, I. A. (2012) *Journal of Catalysis* **286**, 184-192
7. Le Bars, J., Specht, U., Bradley, J. S., and Blackmond, D. G. (1999) *Langmuir* **15**, 7621-7625
8. Eising, R., Signori, A. M., Fort, S. b., and Domingos, J. B. (2011) *Langmuir* **27**, 11860-11866
9. Somorjai, G. A., Frei, H., and Park, J. Y. (2009) *Journal of the American Chemical Society* **131**, 16589-16605
10. Dupont, J., and Scholten, J. D. (2010) *Chemical Society Reviews* **39**, 1780-1804
11. Zhang, J., and Noguez, C. (2008) *Plasmonics* **3**, 127-150
12. Aiken, J. D., and Finke, R. G. (1999) *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **145**, 1-44
13. Signori, A. M., Santos, K. d. O., Eising, R., Albuquerque, B. L., Giacomelli, F. C., and Domingos, J. B. (2010) *Langmuir* **26**, 17772-17779
14. Schmidt, V., Borsali, R., and Giacomelli, C. (2009) *Langmuir* **25**, 13361-13367
15. Hochella Jr, M. F. (2002) *Earth and Planetary Science Letters* **203**, 593-605
16. Hochella Jr, M. F. (2002) *Geochimica et Cosmochimica Acta* **66**, 735-743
17. Domènech, B., Bastos-Arrieta, J., Alonso, A., Muñoz, M., Muraviev, D. N., and Macanás, J. (2012) *Bifunctional Polymer-Metal Nanocomposite Ion Exchange Materials*,
18. Uskoković, V. (2007) *Technology in Society* **29**, 43-61
19. Rao, C. N. R., Kulkarni, G. U., and Thomas, P. J. (2005) Physical and Chemical Properties of Nano-Sized Metal Particles. in *Metal-Polymer Nanocomposites*, John Wiley & Sons, Inc. pp 1-35

20. Xia, Y., Xiong, Y., Lim, B., and Skrabalak, S. E. (2009) *Angewandte Chemie International Edition* **48**, 60-103
21. Nath, S., Jana, S., Pradhan, M., and Pal, T. (2010) *Journal of Colloid and Interface Science* **341**, 333-352
22. Khlebtsov, N. G. (2008) *Quantum Electronics* **38**, 504 ÷ 529
23. Moores, A., and Goettmann, F. (2006) *New Journal of Chemistry* **30**, 1121-1132
24. Liz-Marzán, L. M. (2004) *Materials Today* **7**, 26-31
25. Toma, H. E., Bonifácio, L. d. S., and Anaissi, F. J. (2005) *Química Nova* **28**, 897-900
26. Yguerabide, J., and Yguerabide, E. E. (1998) *Analytical Biochemistry* **262**, 137-156
27. Wang, Y., and Xia, Y. (2004) *Nano Letters* **4**, 2047-2050
28. Palasantzas, G., Koch, S. A., Vystavel, T., and De Hosson, J. T. M. (2008) *Journal of Alloys and Compounds* **449**, 237-241
29. Turkevich, J., Garton, G., and Stevenson, P. C. (1954) *Journal of Colloid Science* **9, Supplement 1**, 26-35
30. Turkevich, J., Stevenson, P. C., and Hillier, J. (1951) *Discussions of the Faraday Society* **11**, 55-75
31. Brust, M., Walker, M., Bethell, D., Schiffrin, D. J., and Whyman, R. (1994) *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 801-802
32. Teranishi, T., Kiyokawa, I., and Miyake, M. (1998) *Advanced Materials* **10**, 596-599
33. Chen, F., Xu, G.-Q., and Hor, T. S. A. (2003) *Materials Letters* **57**, 3282-3286
34. Sohn, B. H., Choi, J. M., Yoo, S. I., Yun, S. H., Zin, W. C., Jung, J. C., Kanehara, M., Hirata, T., and Teranishi, T. (2003) *Journal of the American Chemical Society* **125**, 6368-6369
35. Belloni, J. (1996) *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **1**, 184-196
36. Eklund, S. E., and Cliffler, D. E. (2004) *Langmuir* **20**, 6012-6018
37. Li, G., Luo, Y., and Tan, H. (2005) *Journal of Solid State Chemistry* **178**, 1038-1043

38. Murphy, C. J., and Jana, N. R. (2002) *Advanced Materials* **14**, 80-82
39. Wilcoxon, J. P., Williamson, R. L., and Baughman, R. (1993) *The Journal of Chemical Physics* **98**, 9933-9950
40. Aiken Iii, J. D., Lin, Y., and Finke, R. G. (1996) *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **114**, 29-51
41. Bönemann, H., Braun, G., Brijoux, W., Brinkmann, R., Tilling, A. S., Seevogel, K., and Siepen, K. (1996) *Journal of Organometallic Chemistry* **520**, 143-162
42. Pan, C., Pelzer, K., Philippot, K., Chaudret, B., Dassenoy, F., Lecante, P., and Casanove, M.-J. (2001) *Journal of the American Chemical Society* **123**, 7584-7593
43. Lin, Y., and Finke, R. G. (1994) *Journal of the American Chemical Society* **116**, 8335-8353
44. Richard G. Gomes, J. K., Robert Stepto, Edward S. Wilks, W. Val Metanomsk, Michael Hess, Tatsuki Kitayama. (2008) *Compendium of Polymer Terminology and Nomenclature, IUPAC Recommendations 2008*,
45. Kim, J. K., Yang, S. Y., Lee, Y., and Kim, Y. (2010) *Progress in Polymer Science* **35**, 1325-1349
46. Park, C., Yoon, J., and Thomas, E. L. (2003) *Polymer* **44**, 6725-6760
47. Förster, S., and Plantenberg, T. (2002) *Angewandte Chemie International Edition* **41**, 688-714
48. Bucknall, D. G., and Anderson, H. L. (2003) *Science* **302**, 1904-1905
49. Giacomelli, C. (2007) Nouveaux Développements dans l'Encapsulation de Molécules Hydrophobes via l'Auto-Assemblage de Copolymères à Blocs Amphiphiles. L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1
50. Hamley, I. (2005) *Block Copolymers in Solution: Fundamentals and Applications*,
51. Madhusudana Rao, K., Mallikarjuna, B., Krishna Rao, K. S. V., Siraj, S., Chowdoji Rao, K., and Subha, M. C. S. (2013) *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **102**, 891-897
52. Mohsen, R., Vine, G. J., Majcen, N., Alexander, B. D., and Snowden, M. J. (2013) *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **428**, 53-59

53. Giacomelli, C., and Borsali, R. (2008) Disordered Phase and Self-Organization of Block Copolymer Systems. in *Soft Matter Characterization* (Borsali, R., and Pecora, R. eds.), Springer Netherlands. pp 133-189
54. Kakkar, A. K. (2002) *Chemical Reviews* **102**, 3579-3588
55. Saha, D., Chattopadhyay, K., and Ranu, B. C. (2009) *Tetrahedron Letters* **50**, 1003-1006
56. SIGNORI, A. M. (2010) Desenvolvimento de uma Nova Metodologia para Preparação de Nanopartículas de Prata Estabilizadas pela Polietilenoimina Funcionalizada e Aplicação em Catálise. in *DEPARTAMENTO DE QUÍMICA, UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA*
57. Tabor, C. N., R.; El-Sayed, M.A. (2009) *Catalysis with Transition Metal Nanoparticles in Colloidal Solution: Heterogeneous or Homogeneous?* In: Rioux, R. (Ed.). *Model Systems in Catalysis*, Springer
58. Patakfalvi, R., Papp, S., and Dékány, I. (2007) *Journal of Nanoparticle Research* **9**, 353-364
59. Helmut Bonnemann, K. S. N. (2008) *Metal Nanoclusters: Synthesis and Strategies for their size control*, first edition ed., Oxford
60. Panigrahi, S., Basu, S., Praharaj, S., Pande, S., Jana, S., Pal, A., Ghosh, S. K., and Pal, T. (2007) *The Journal of Physical Chemistry C* **111**, 4596-4605
61. Králik, M., and Biffis, A. (2001) *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **177**, 113-138
62. Swathi, T., and Buvaneswari, G. (2008) *Materials Letters* **62**, 3900-3902
63. Tsunoyama, H., Sakurai, H., and Tsukuda, T. (2006) *Chemical Physics Letters* **429**, 528-532
64. Reetz, M. T., Breinbauer, R., and Wanninger, K. (1996) *Tetrahedron Letters* **37**, 4499-4502
65. Ohtaka, A., Tamaki, Y., Igawa, Y., Egami, K., Shimomura, O., and Nomura, R. (2010) *Tetrahedron* **66**, 5642-5646
66. Borkowski, T., Trzeciak, A. M., Bukowski, W., Bukowska, A., Tylus, W., and Kępiński, L. (2010) *Applied Catalysis A: General* **378**, 83-89

67. Cotugno, P., Monopoli, A., Ciminale, F., Cioffi, N., and Nacci, A. (2012) *Organic & Biomolecular Chemistry* **10**, 808-813
68. Dell'Anna, M. M., Mali, M., Mastroilli, P., Rizzuti, A., Ponzoni, C., and Leonelli, C. (2013) *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **366**, 186-194
69. Li, Y., Hong, X. M., Collard, D. M., and El-Sayed, M. A. (2000) *Organic Letters* **2**, 2385-2388
70. Reetz, M. T., Breinbauer, R., Wedemann, P., and Binger, P. (1998) *Tetrahedron* **54**, 1233-1240
71. Harish, S., Mathiyarasu, J., Phani, K. L. N., and Yegnaraman, V. (2009) *Catalysis Letters* **128**, 197-202
72. Mei, Y., Sharma, G., Lu, Y., Ballauff, M., Drechsler, M., Irrgang, T., and Kempe, R. (2005) *Langmuir* **21**, 12229-12234
73. Wunder, S., Polzer, F., Lu, Y., Mei, Y., and Ballauff, M. (2010) *The Journal of Physical Chemistry C* **114**, 8814-8820
74. Kuroda, K., Ishida, T., and Haruta, M. (2009) *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **298**, 7-11
75. Sharma, G., and Ballauff, M. (2004) *Macromolecular Rapid Communications* **25**, 547-552
76. Pal, T., Sau, T. K., and Jana, N. R. (1997) *Langmuir* **13**, 1481-1485
77. Pradhan, N., Pal, A., and Pal, T. (2002) *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **196**, 247-257
78. Wunder, S., Lu, Y., Albrecht, M., and Ballauff, M. (2011) *ACS Catalysis* **1**, 908-916
79. Peter Atkins, J. d. P. (2002) *Fisico – Química*, LTC editora S.A- Rio de Janeiro
80. Schrinner, M., Ballauff, M., Talmon, Y., Kauffmann, Y., Thun, J., Möller, M., and Brey, J. (2009) *Science* **323**, 617-620
81. Lu, Y., Mei, Y., Schrinner, M., Ballauff, M., Möller, M. W., and Brey, J. (2007) *The Journal of Physical Chemistry C* **111**, 7676-7681
82. Li, Y., and El-Sayed, M. A. (2001) *The Journal of Physical Chemistry B* **105**, 8938-8943
83. Coccia, F., Tonucci, L., d'Alessandro, N., D'Ambrosio, P., and Bressan, M. (2013) *Inorganica Chimica Acta* **399**, 12-18

84. Balanta, A., Godard, C., and Claver, C. (2011) *Chemical Society Reviews* **40**, 4973-4985
85. Bester, K., Bukowska, A., and Bukowski, W. (2013) *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **378**, 124-134
86. Redón, R., García-Peña, N. G., Ugalde-Saldivar, V. M., and García, J. J. (2009) *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **300**, 132-141
87. Mehnert, C. P., Weaver, D. W., and Ying, J. Y. (1998) *Journal of the American Chemical Society* **120**, 12289-12296
88. Zhao, F., Bhanage, B. M., Shirai, M., and Arai, M. (2000) *Chemistry – A European Journal* **6**, 843-848
89. Yeung, L. K., and Crooks, R. M. (2000) *Nano Letters* **1**, 14-17
90. Swatloski, R. P., Visser, A. E., Reichert, W. M., Broker, G. A., Farina, L. M., Holbrey, J. D., and Rogers, R. D. (2002) *Green Chemistry* **4**, 81-87
91. Klingelhöfer, S., Heitz, W., Greiner, A., Oestreich, S., Förster, S., and Antonietti, M. (1997) *Journal of the American Chemical Society* **119**, 10116-10120
92. Vu, Y., and Mark, J. (2004) *Colloid and Polymer Science* **282**, 613-619
93. Karami, K., Ghasemi, M., and Haghghat Naeini, N. (2013) *Catalysis Communications* **38**, 10-15
94. Yu, W., Liu, M., Liu, H., An, X., Liu, Z., and Ma, X. (1999) *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **142**, 201-211
95. Giacomelli, C., Schmidt, V., and Borsali, R. (2007) *Langmuir* **23**, 6947-6955
96. Sullivan, J. M. B., Hamlin, H. (1999) *Synthesis of Aryl Boronic Acids*. C07F 5/02 Ed., US
97. Jain, P. K., Huang, X., El-Sayed, I. H., and El-Sayed, M. A. (2008) *Accounts of Chemical Research* **41**, 1578-1586
98. Link, S., and El-Sayed, M. A. (1999) *The Journal of Physical Chemistry B* **103**, 4212-4217
99. Luty-Błocho, M., Fitzner, K., Hessel, V., Löb, P., Maskos, M., Metzke, D., Paclawski, K., and Wojnicki, M. (2011) *Chemical Engineering Journal* **171**, 279-290
100. Chen, X., Zhao, D., An, Y., Zhang, Y., Cheng, J., Wang, B., and Shi, L. (2008) *Journal of Colloid and Interface Science* **322**, 414-420

101. Scaravelli, R. C. B., Dazzi, R. L., Giacomelli, F. C., Machado, G., Giacomelli, C., and Schmidt, V. (2013) *Journal of Colloid and Interface Science* **397**, 114-121
102. Shou, Q., Guo, C., Yang, L., Jia, L., Liu, C., and Liu, H. (2011) *Journal of Colloid and Interface Science* **363**, 481-489
103. Luo, C., Zhang, Y., and Wang, Y. (2005) *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **229**, 7-12
104. Chen, Y., Frey, H., Thomann, R., and Stiriba, S.-E. (2006) *Inorganica Chimica Acta* **359**, 1837-1844
105. Chhatre, A., Solasa, P., Sakle, S., Thakkar, R., and Mehra, A. (2012) *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **404**, 83-92
106. Jana, S., Ghosh, S. K., Nath, S., Pande, S., Praharaj, S., Panigrahi, S., Basu, S., Endo, T., and Pal, T. (2006) *Applied Catalysis A: General* **313**, 41-48
107. Ghosh, S. K., Mandal, M., Kundu, S., Nath, S., and Pal, T. (2004) *Applied Catalysis A: General* **268**, 61-66
108. Saha, S., Pal, A., Kundu, S., Basu, S., and Pal, T. (2009) *Langmuir* **26**, 2885-2893
109. Shin, K., Kim, J., Kim, I., and Kim, K. (2012) *Journal of Nanoparticle Research* **14**, 1-10
110. Chang, Y.-C., and Chen, D.-H. (2009) *Journal of Hazardous Materials* **165**, 664-669
111. Esumi, K., Isono, R., and Yoshimura, T. (2003) *Langmuir* **20**, 237-243
112. Zeng, J., Zhang, Q., Chen, J., and Xia, Y. (2009) *Nano Letters* **10**, 30-35
113. Liu, W., Yang, X., and Huang, W. (2006) *Journal of Colloid and Interface Science* **304**, 160-165
114. Peter Atkins, T. O., Jonathan Rourke, Mark Weller, Fraser Armstrong. (2009) *Shriver and Atkins' Inorganic Chemistry*, Fifth Edition ed.,
115. Liu, W., Yang, X., and Xie, L. (2007) *Journal of Colloid and Interface Science* **313**, 494-502
116. Niu, Z., and Li, Y. (2013) *Chemistry of Materials* **26**, 72-83
117. Borsali, R. (2002) *Handbook of Polyelectrolytes and Their Applications.*, American Scientific, Los Angeles

118. Koenig, M., Simon, F., Formanek, P., Müller, M., Gupta, S., Stamm, M., and Uhlmann, P. (2013) *Macromolecular Chemistry and Physics* **214**, 2301-2311
119. Gao, X., Kučerka, N., Nieh, M.-P., Katsaras, J., Zhu, S., Brash, J. L., and Sheardown, H. (2009) *Langmuir* **25**, 10271-10278
120. Mei, Y., Lu, Y., Polzer, F., Ballauff, M., and Drechsler, M. (2007) *Chemistry of Materials* **19**, 1062-1069
121. Pelton, R. (2010) *Journal of Colloid and Interface Science* **348**, 673-674
122. Chen, C.-W., and Akashi, M. (1997) *Langmuir* **13**, 6465-6472
123. Silverstein, R. M. W., F. X. (2000) *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*, 6ª ed., Rio de Janeiro/RJ
124. Qian, H., He, Q., Zheng, J., Li, S., and Zhang, S. *Polymer*

CAPÍTULO 7. ANEXOS

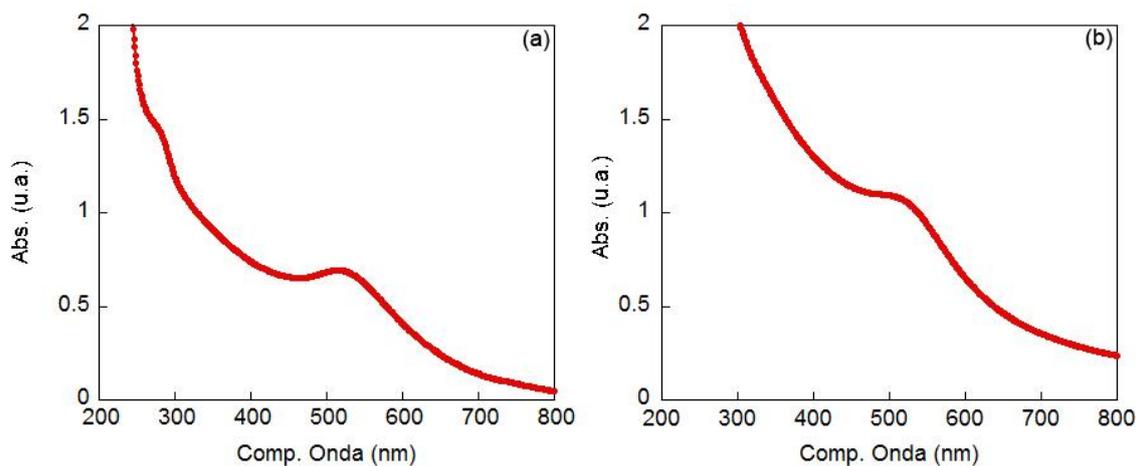


Figura 48 - Espectro de absorção no UV-Vis do sistema1@AuNPs (a) tampão Bórax (b) tampão PBS.

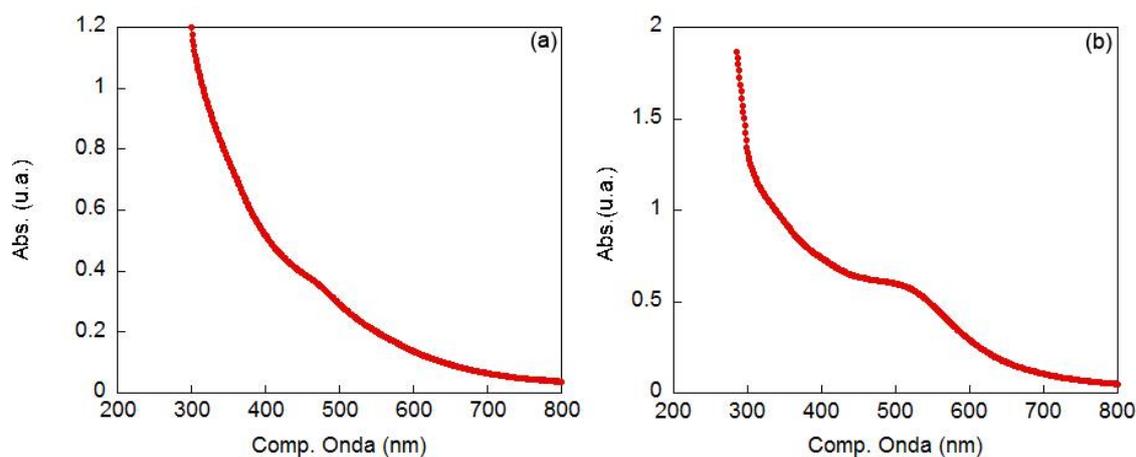


Figura 48 - Espectro de absorção no UV-Vis do sistema2@AuNPs (a) tampão Bórax (b) tampão PBS.

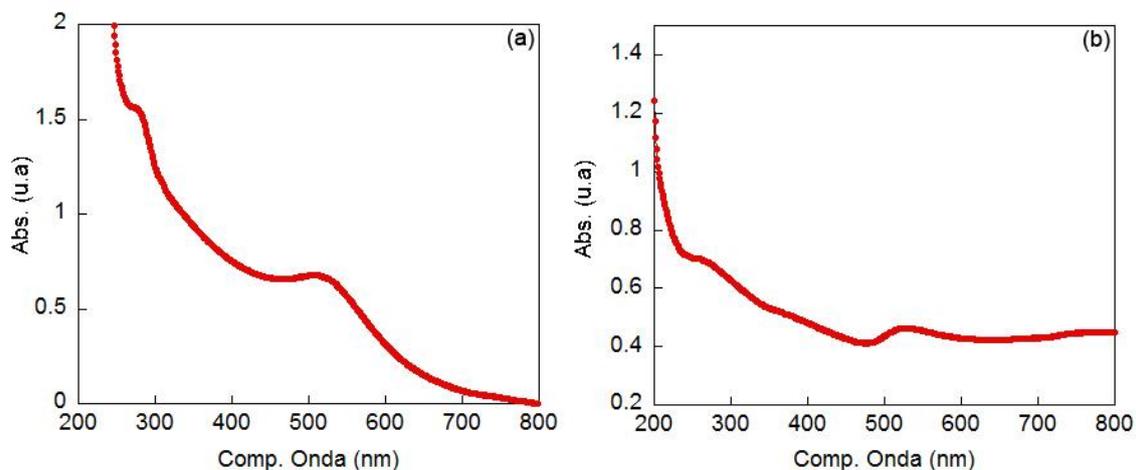


Figura 48 – (a) Espectro de absorção no UV-Vis do sistema3@AuNPs em tampão PBS (b) espectro de absorção no UV-Vis do sistema4@AuNPs em tampão bórax.

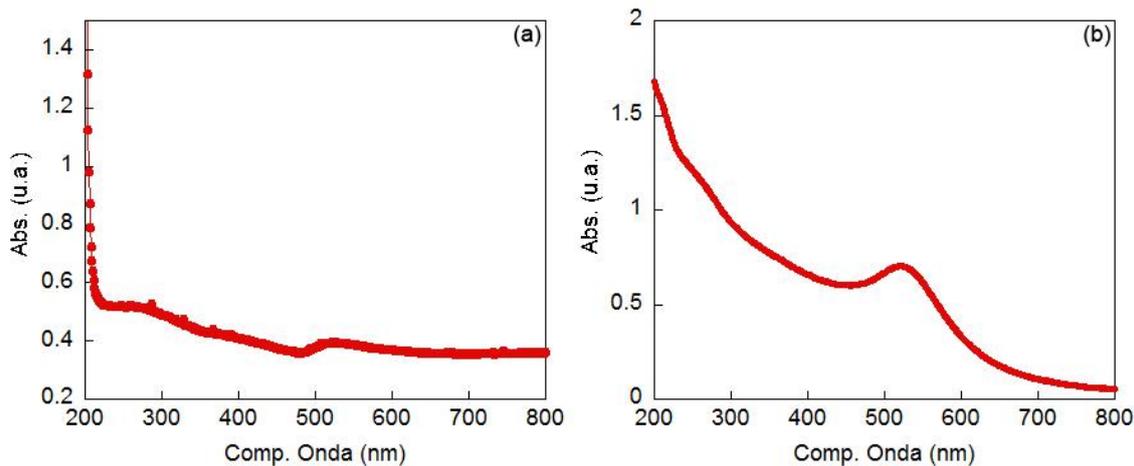


Figura 49 - Espectro de absorção no UV-Vis do sistema4@AuNPs (a) tampão PBS (b) água.

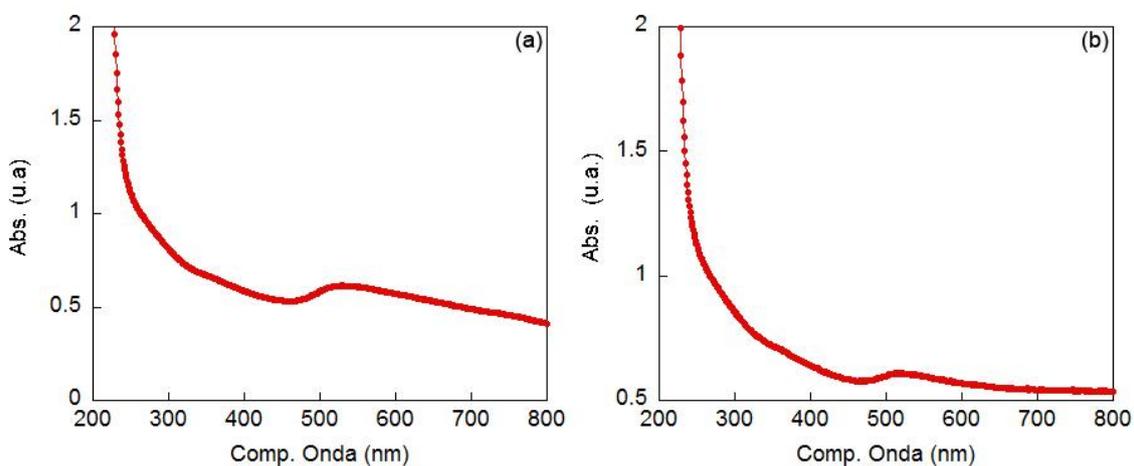


Figura 50 - Espectro de absorção no UV-Vis do sistema5@AuNPs (a) tampão Bórax (b) tampão PBS.

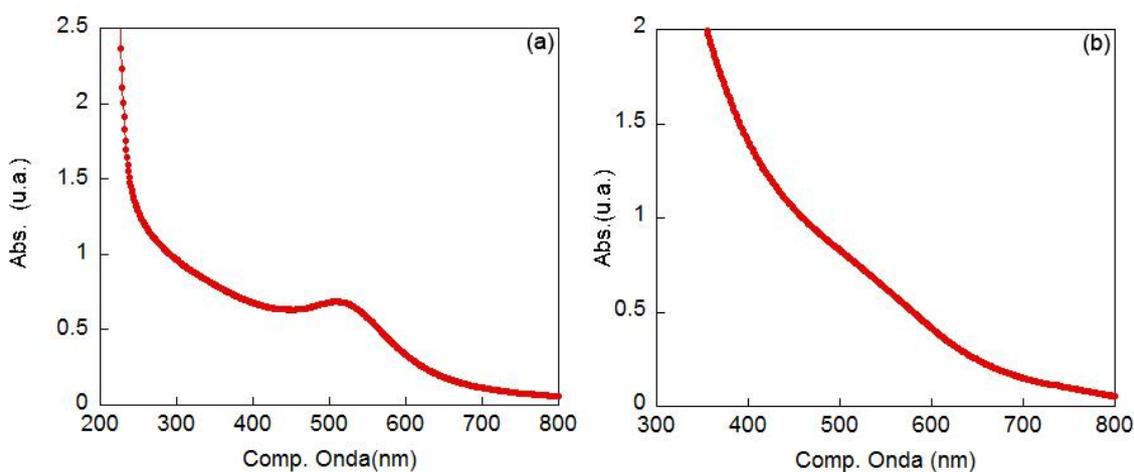


Figura 51 – (a) Espectro de absorção no UV-Vis do sistema5@AuNPs em água (b) espectro de absorção no UV-Vis do sistema6@AuNPs em bórax.

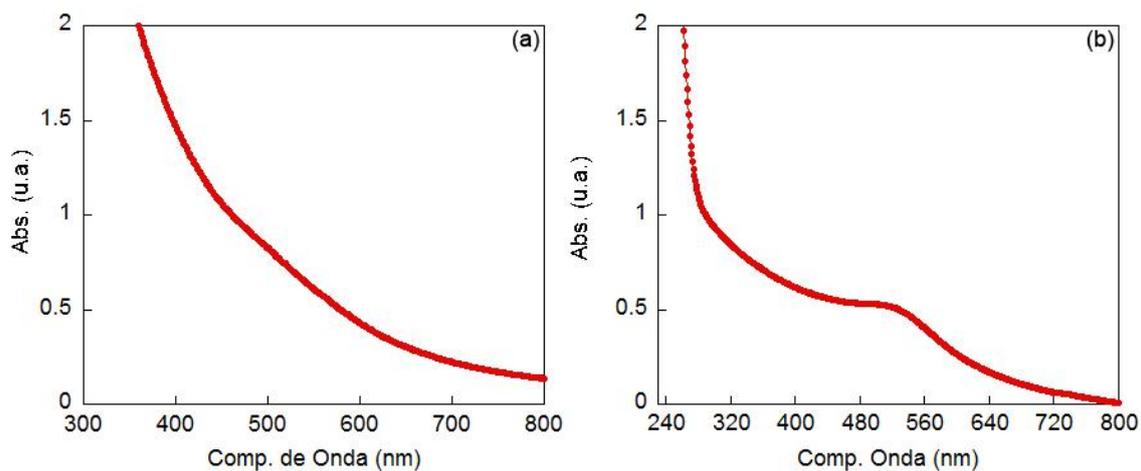


Figura 52 - (a) Espectro de absorção no UV-Vis do sistema 6@AuNPs em PBS (b) espectro de absorção no UV-Vis do sistema 7@AuNPs em bórax.

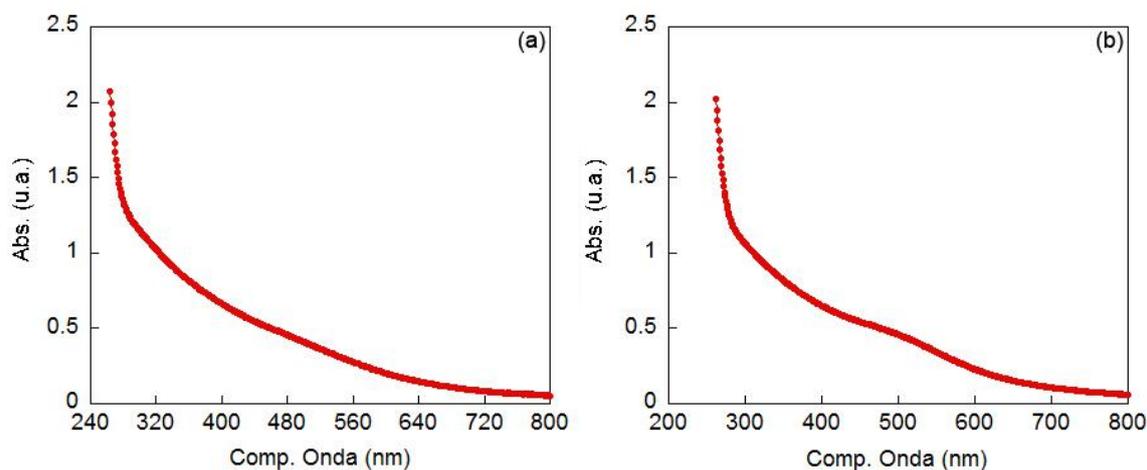


Figura 53 - Espectro de absorção no UV-Vis do sistema 7@AuNPs (a) tampão PBS (b) água.

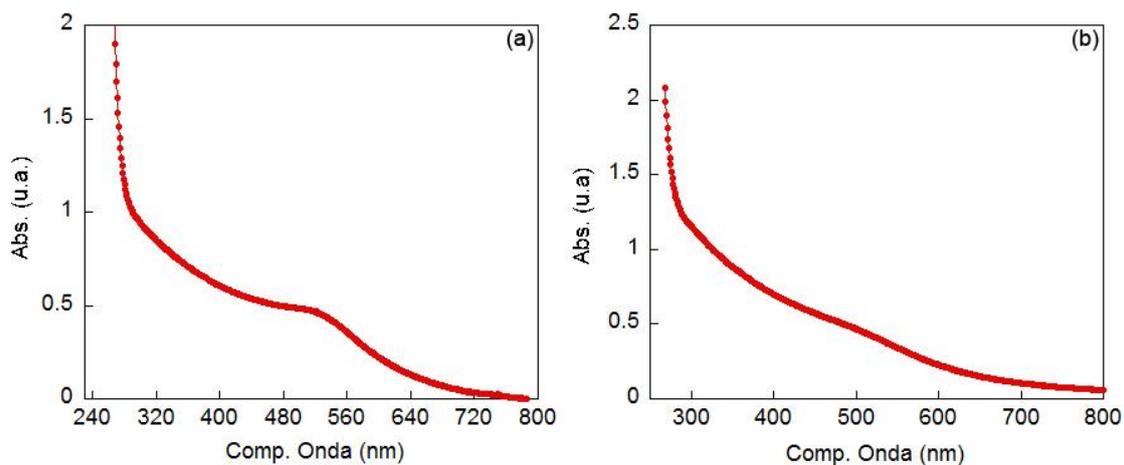


Figura 54 - Espectro de absorção no UV-Vis do sistema 8@AuNPs (a) tampão bórax (b) tampão PBS.

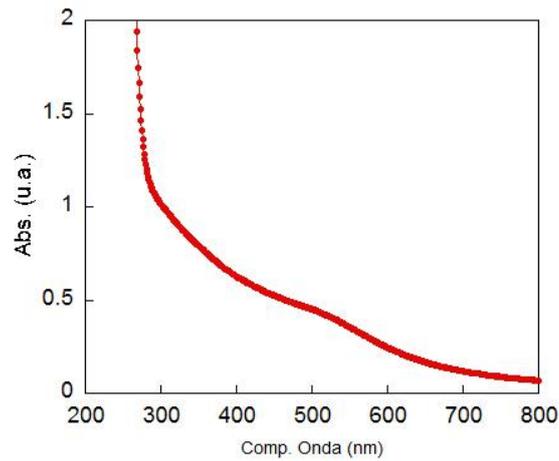


Figura 55 - Espectro de absorção no UV-Vis do sistema $8@AuNPs$ em água.

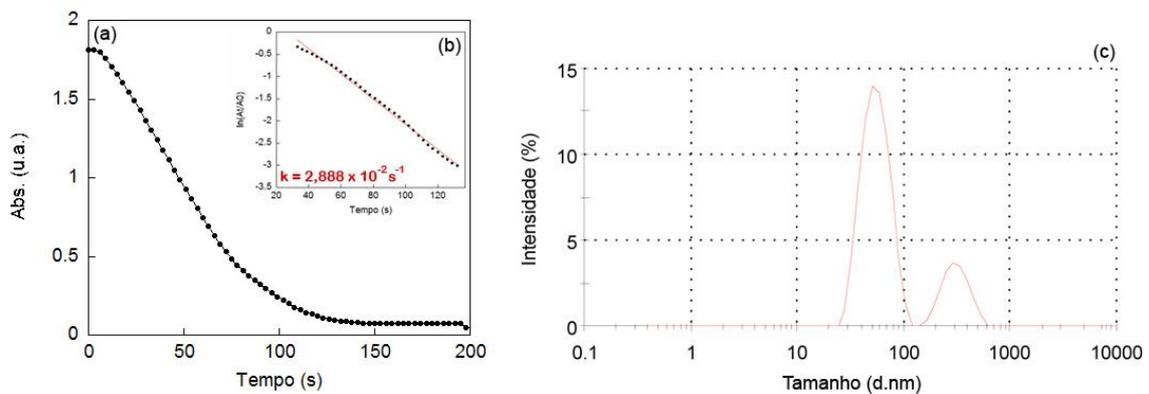


Figura 56 – Análise do sistema $PEO_{113}-b-PG2MA_{30}-b-PDPA_{50}@AuNPs$ em bórax: (a) Gráfico da média das absorvâncias versus tempo (b) $\ln(A_t/A_0)$ versus tempo, no comprimento de onda de 400 nm (c) Gráfico de DLS.

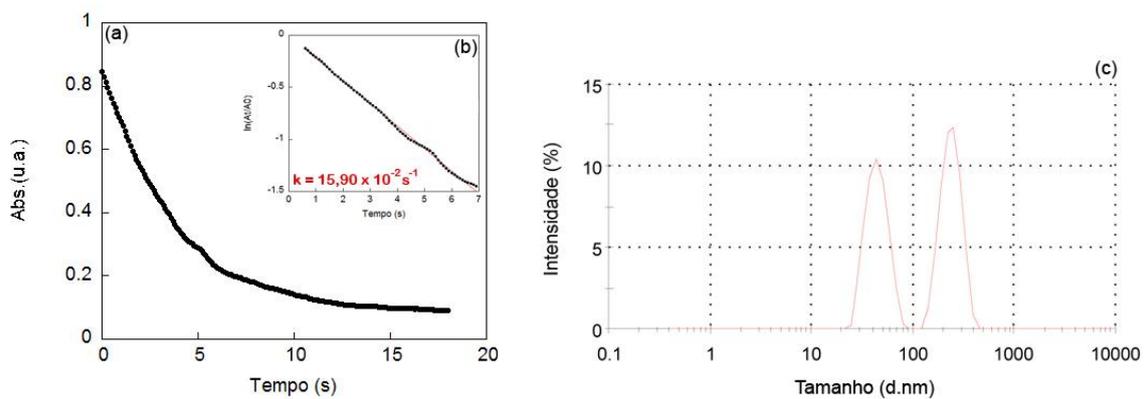


Figura 57 – Análise do sistema $PEO_{113}-b-PG2MA_{30}-b-PDPA_{50}@AuNPs$ em PBS: (a) Gráfico da média das absorvâncias versus tempo (b) $\ln(A_t/A_0)$ versus tempo, no comprimento de onda de 400 nm (c) Gráfico de DLS.

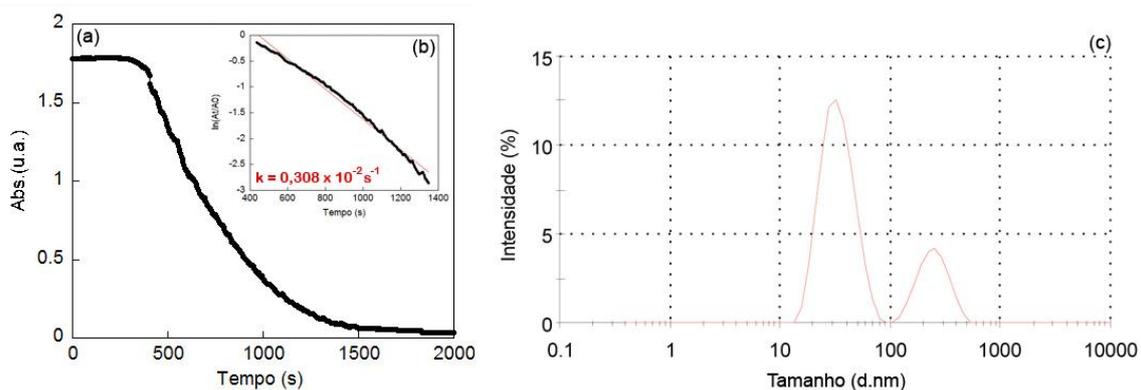


Figura 58 – Análise do sistema $\text{PEO}_{113}\text{-}b\text{-PDEA}_{50}\text{@AuNPs}$ em bórax: (a) Gráfico da média das absorbâncias versus tempo (b) $\ln(A_t/A_0)$ versus tempo, no comprimento de onda de 400 nm (c) Gráfico de DLS.

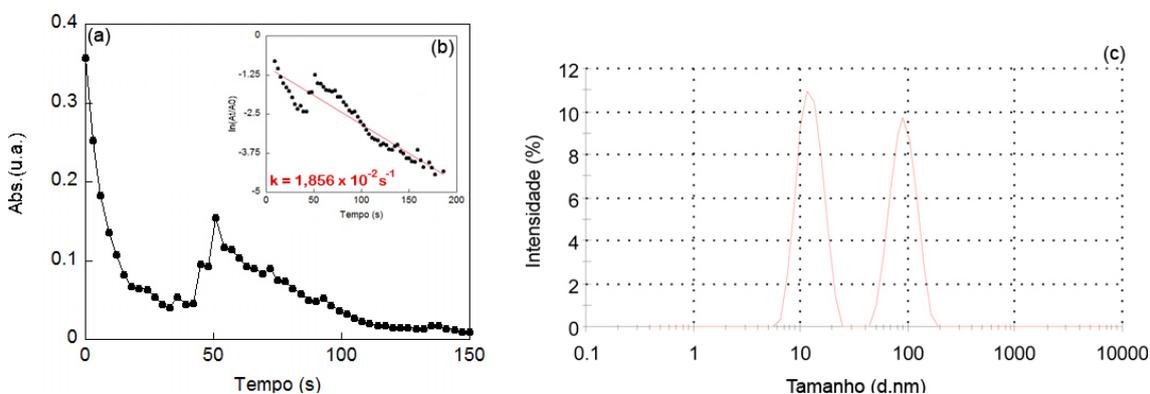


Figura 59 - Análise do sistema $\text{PEO}_{113}\text{-}b\text{-PDEA}_{50}\text{@AuNPs}$ em PBS: (a) Gráfico da média das absorbâncias versus tempo (b) $\ln(A_t/A_0)$ versus tempo, no comprimento de onda de 400 nm (c) Gráfico de DLS.

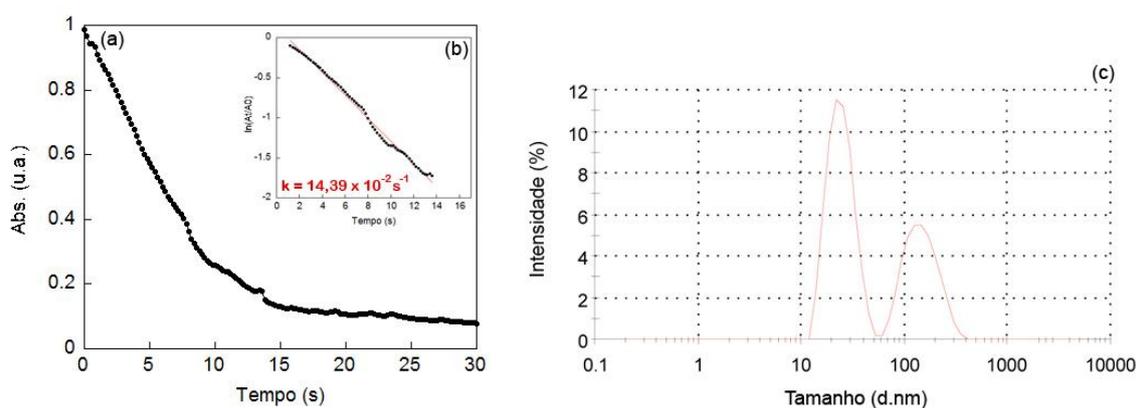


Figura 60 - Análise do sistema $\text{PMPC}_{30}\text{-}b\text{-PDPA}_{60}\text{@AuNPs}$ em PBS: (a) Gráfico da média das absorbâncias versus tempo (b) $\ln(A_t/A_0)$ versus tempo, no comprimento de onda de 400 nm (c) gráfico de DLS.

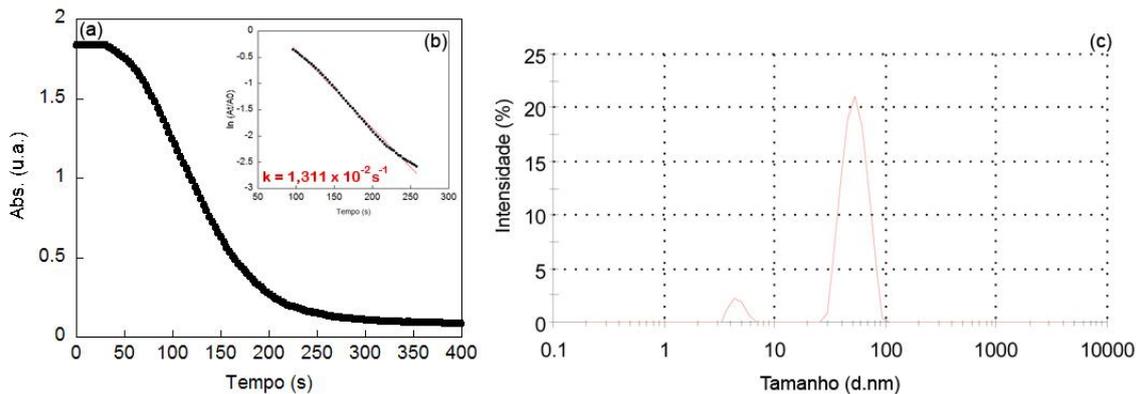


Figura 61 - Análise do sistema F-127@AuNPs em bórax: (a) Gráfico da média das absorvâncias versus tempo (b) $\ln(A_t/A_0)$ versus tempo, no comprimento de onda de 400 nm (c) gráfico de DLS.

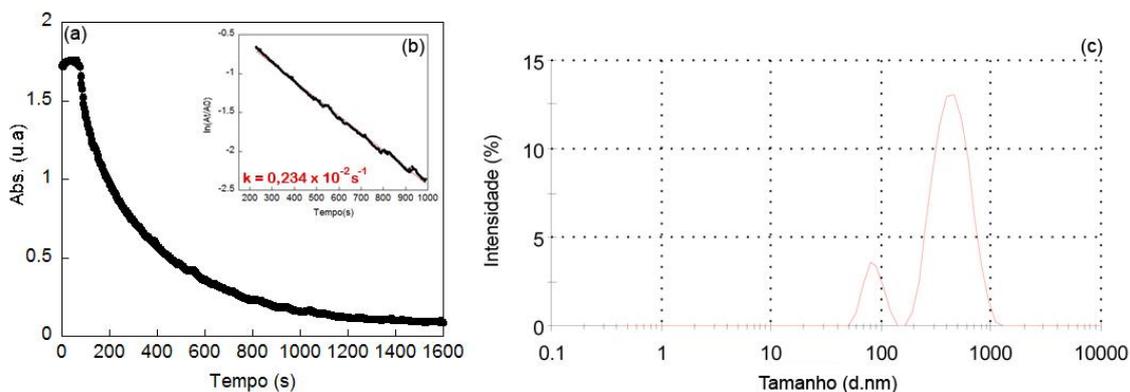


Figura 62 - Análise do sistema F-127@AuNPs em PBS: (a) Gráfico da média das absorvâncias versus tempo (b) $\ln(A_t/A_0)$ versus tempo, no comprimento de onda de 400 nm (c) gráfico de DLS.

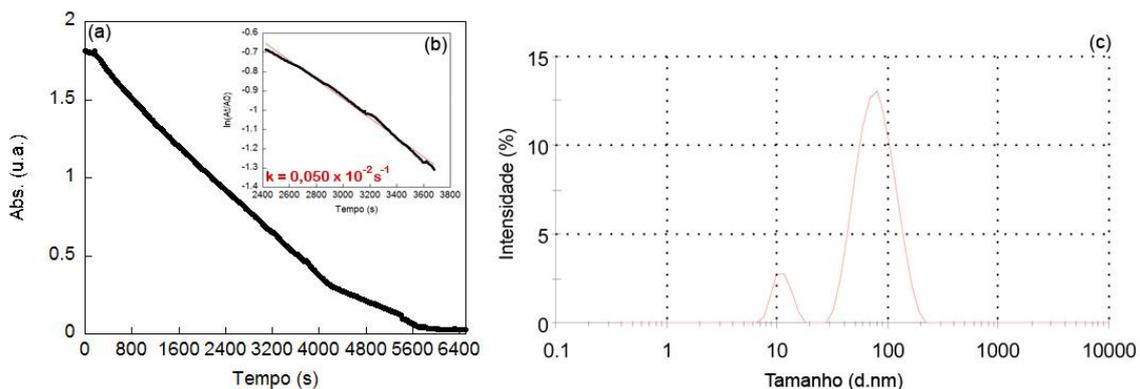


Figura 63 - Análise do sistema F-127@AuNPs em PBS: (a) Gráfico da média das absorvâncias versus tempo (b) $\ln(A_t/A_0)$ versus tempo, no comprimento de onda de 400 nm (c) gráfico de DLS.

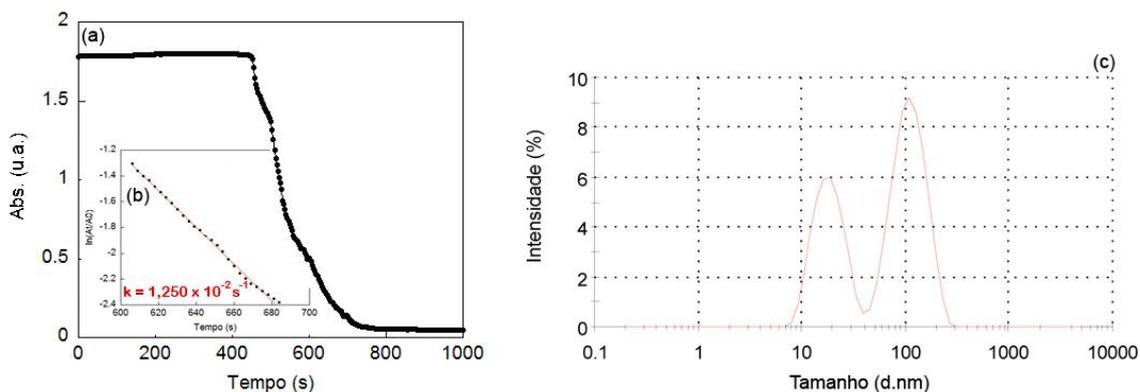


Figura 64 - Análise do sistema HS-PNIPAM₁₁₃-COOH @AuNPs em bórax: (a) Gráfico da média das absorvâncias versus tempo (b) $\ln (A_t/A_0)$ versus tempo, no comprimento de onda de 400 nm (c) gráfico de DLS.

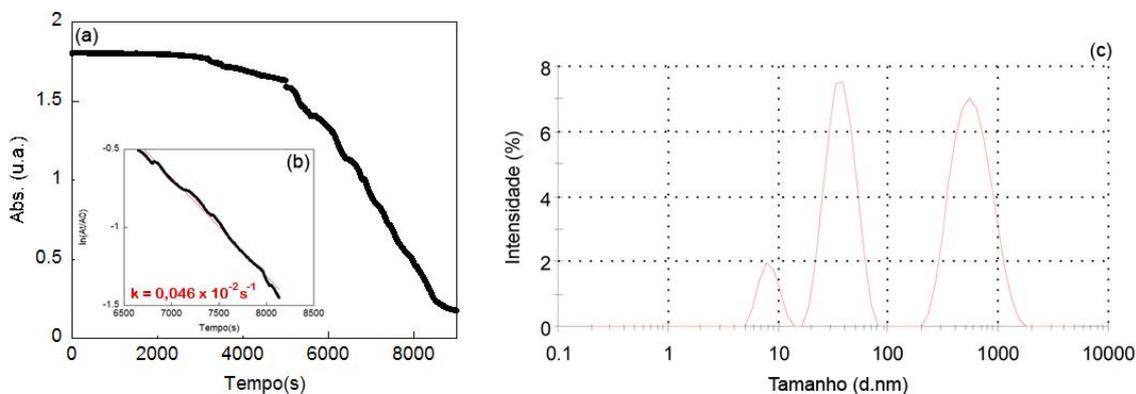


Figura 65 - Análise do sistema HS-PNIPAM₁₁₃-COOH @AuNPs em água: (a) Gráfico da média das absorvâncias versus tempo (b) $\ln (A_t/A_0)$ versus tempo, no comprimento de onda de 400 nm (c) gráfico de DLS.

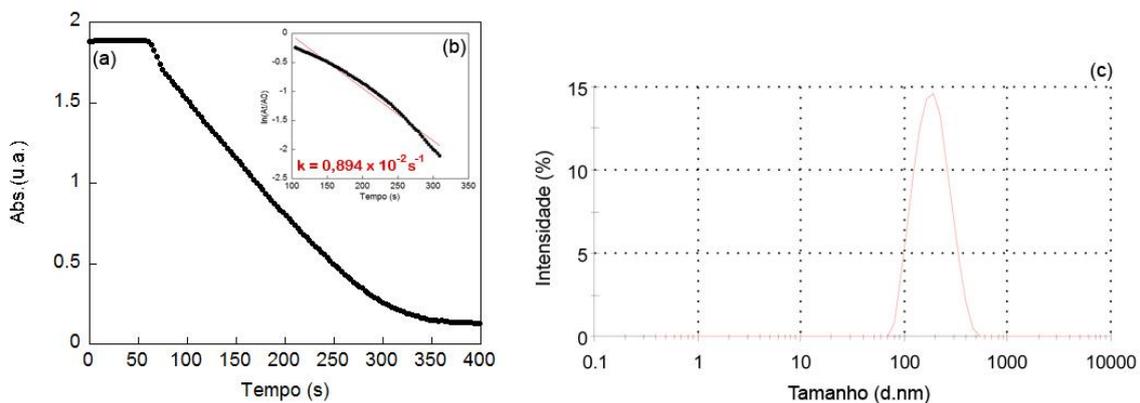


Figura 66 - Análise do sistema PEO₁₃₇-*b*-P4VP₄₃@AuNPs em bórax: (a) Gráfico da média das absorvâncias versus tempo (b) $\ln (A_t/A_0)$ versus tempo, no comprimento de onda de 400 nm (c) gráfico de DLS.

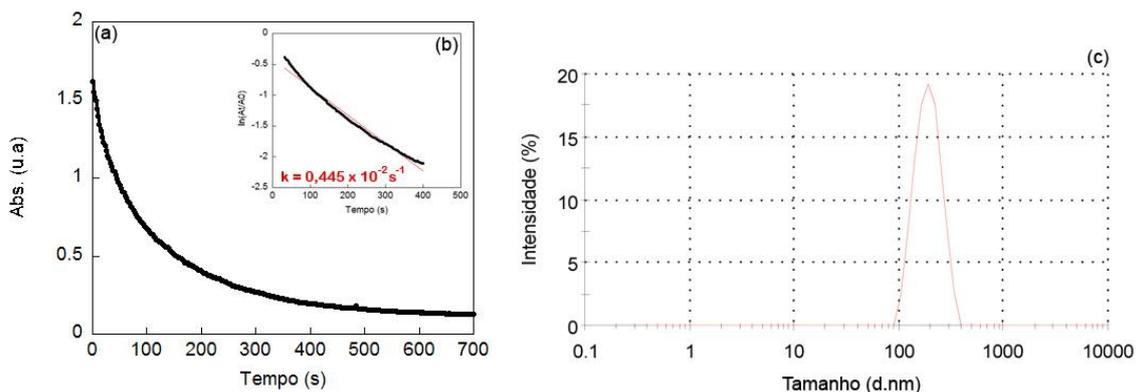


Figura 67 - Análise do sistema $\text{PEO}_{137}\text{-b-P4VP}_{43}\text{@AuNPs}$ em PBS: (a) Gráfico da média das absorbâncias versus tempo (b) $\ln(A_t/A_0)$ versus tempo, no comprimento de onda de 400 nm (c) gráfico de DLS.

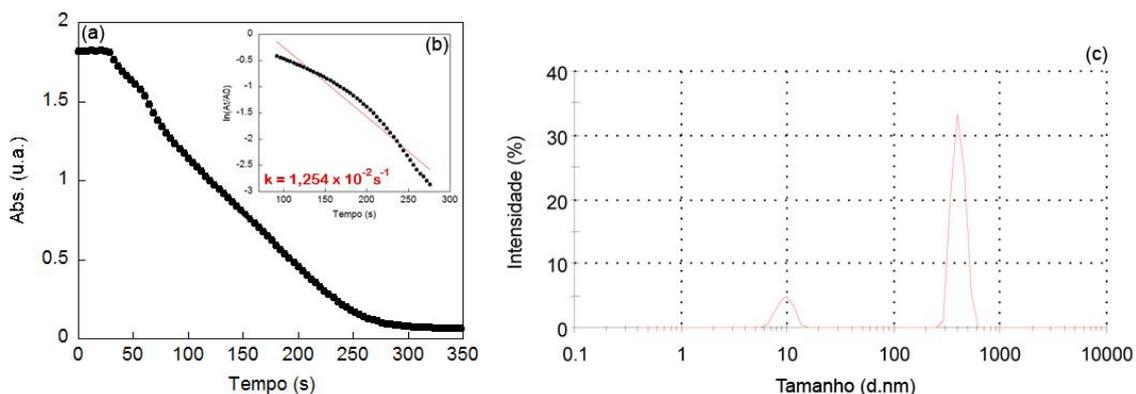


Figura 68 - Análise do sistema $\text{PNVC}_{94}\text{@AuNPs}$ em bórax: (a) Gráfico da média das absorbâncias versus tempo (b) $\ln(A_t/A_0)$ versus tempo, no comprimento de onda de 400 nm (c) gráfico de DLS.

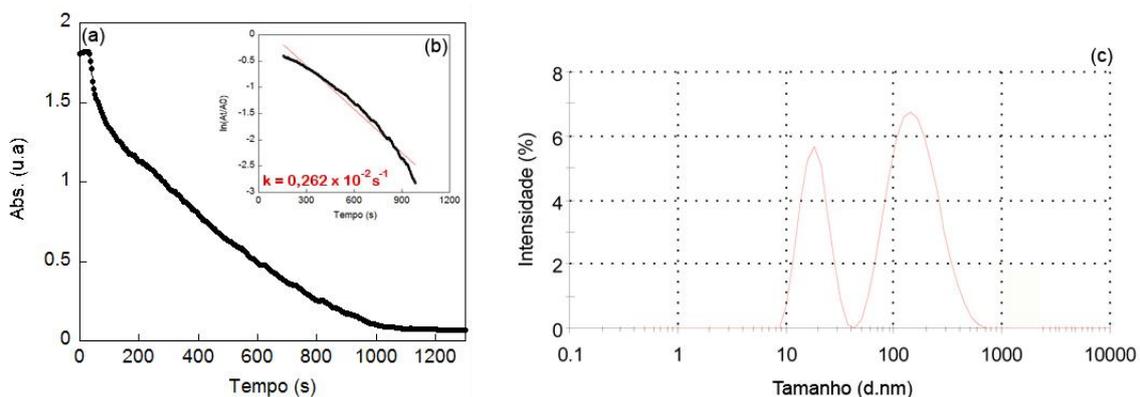


Figura 69 - Análise do sistema $\text{PNVC}_{94}\text{@AuNPs}$ em PBS: (a) Gráfico da média das absorbâncias versus tempo (b) $\ln(A_t/A_0)$ versus tempo, no comprimento de onda de 400 nm (c) gráfico de DLS.

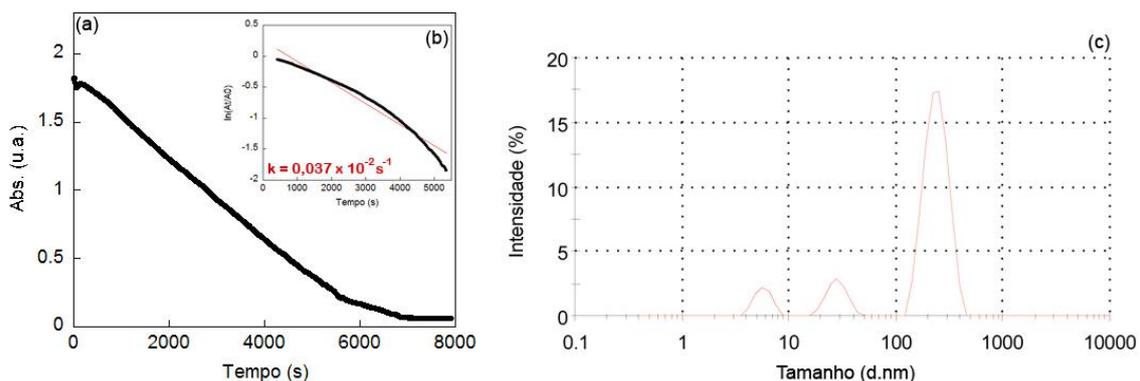


Figura 70 - Análise do sistema PNVCL₉₄@AuNPs em água: (a) Gráfico da média das absorbâncias versus tempo (b) $\ln(A_t/A_0)$ versus tempo, no comprimento de onda de 400 nm (c) gráfico de DLS.

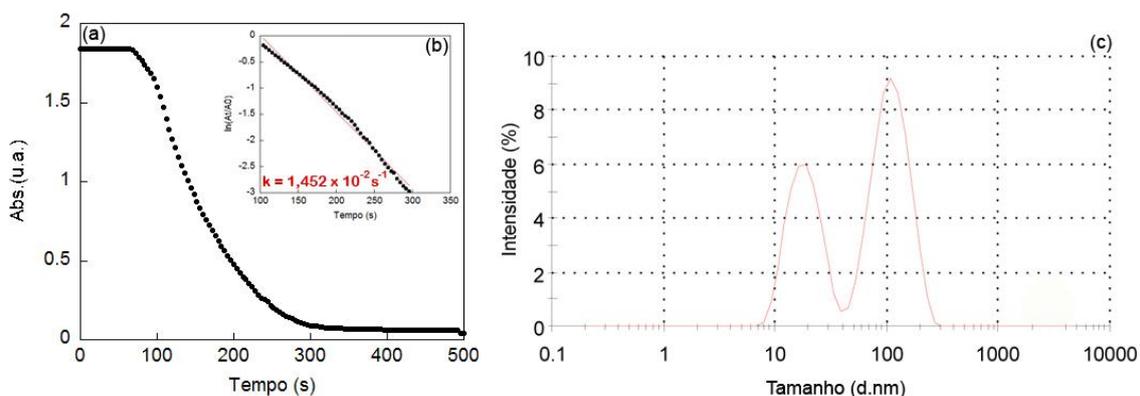


Figura 71 - Análise do sistema PNVCL₅₃@AuNPs em bórax: (a) Gráfico da média das absorbâncias versus tempo (b) $\ln(A_t/A_0)$ versus tempo, no comprimento de onda de 400 nm (c) gráfico de DLS.

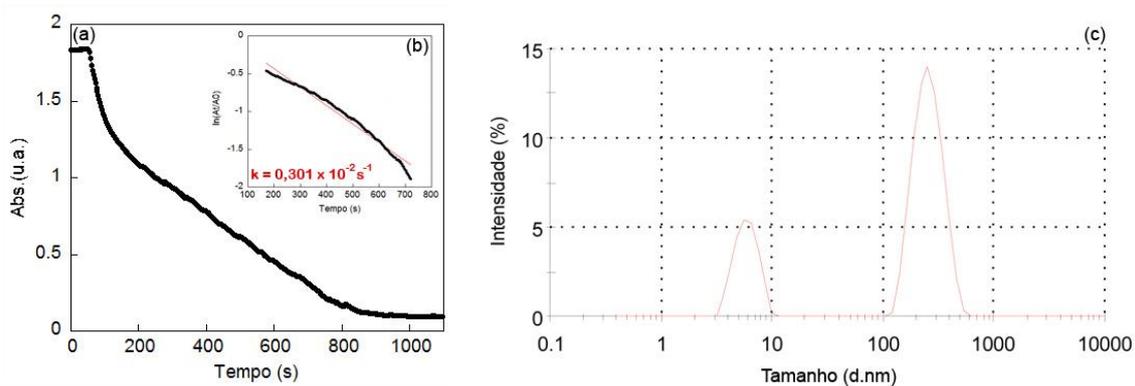


Figura 72 - Análise do sistema PNVCL₅₃@AuNPs em PBS: (a) Gráfico da média das absorbâncias versus tempo (b) $\ln(A_t/A_0)$ versus tempo, no comprimento de onda de 400 nm (c) gráfico de DLS.

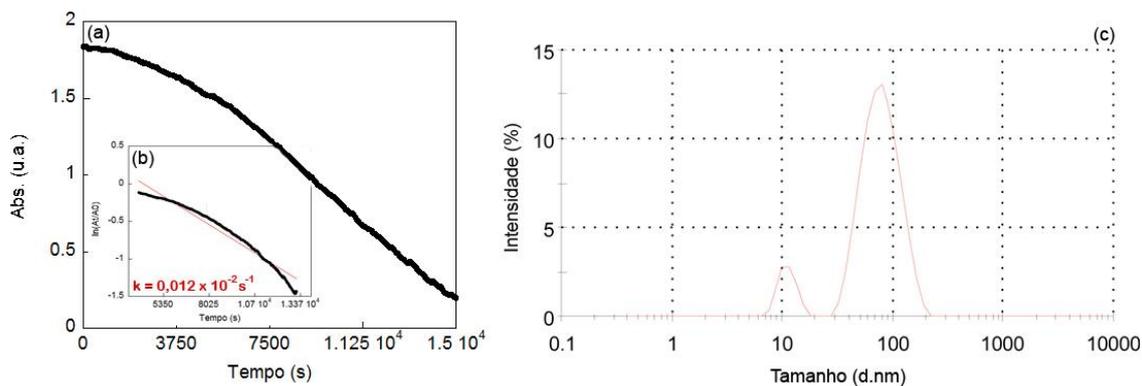


Figura 73 - Análise do sistema PNVCL₅₃@AuNPs em água: (a) Gráfico da média das absorvâncias versus tempo (b) $\ln(A_t/A_0)$ versus tempo, no comprimento de onda de 400 nm (c) gráfico de DLS.

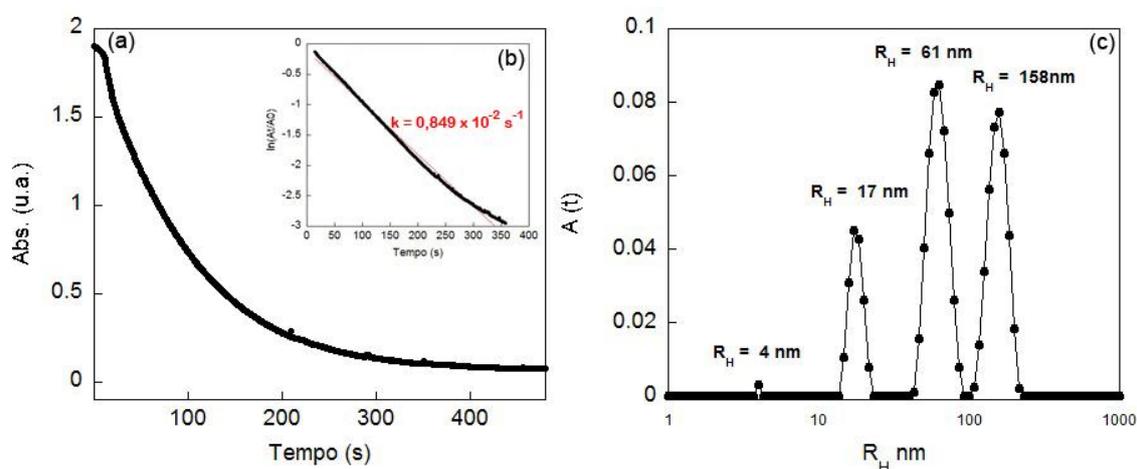


Figura 74 - Análise do sistema PEO₁₁₃-b-PG2MA₃₀-b-PDPA₅₀@PdNPs em bórax: (a) Gráfico da média das absorvâncias versus tempo (b) $\ln(A_t/A_0)$ versus tempo, no comprimento de onda de 400 nm (c) gráfico de DLS.

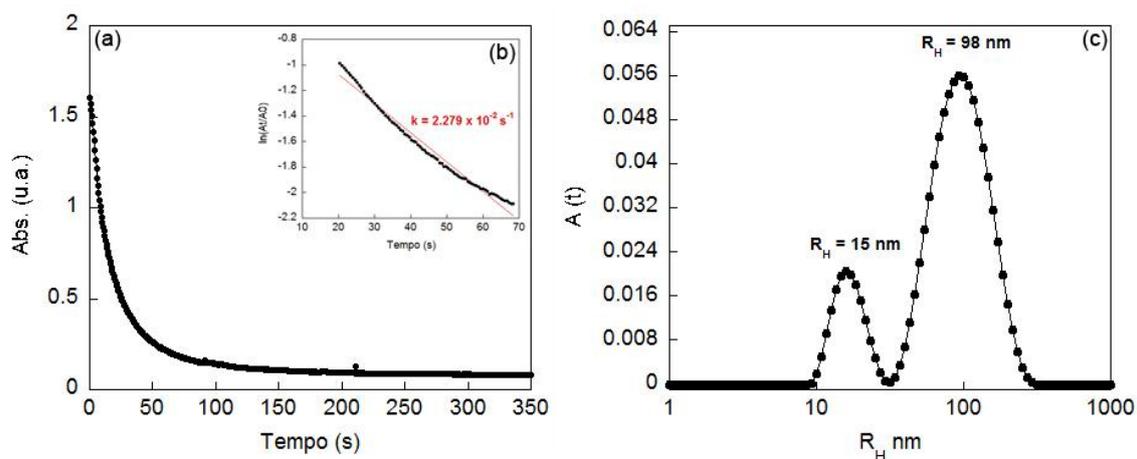


Figura 75 - Análise do sistema PEO₁₁₃-b-PG2MA₃₀-b-PDPA₅₀@PdNPs em bórax: (a) Gráfico da média das absorvâncias versus tempo (b) $\ln(A_t/A_0)$ versus tempo, no comprimento de onda de 400 nm (c) gráfico de DLS.

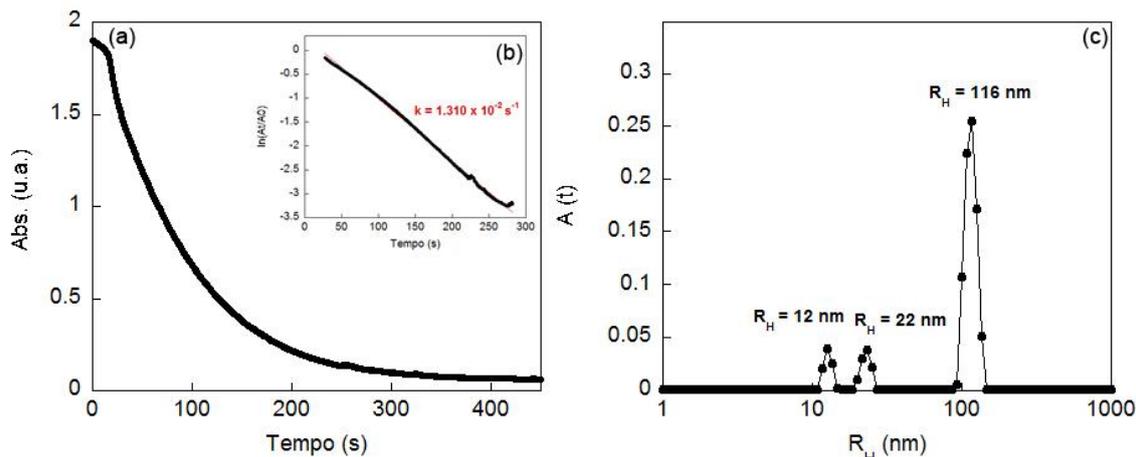


Figura 76 - Análise do sistema PEO₁₁₃-b-PDEA₅₀@PdNPs em bórax: (a) Gráfico da média das absorbâncias versus tempo (b) $\ln(A_t/A_0)$ versus tempo, no comprimento de onda de 400 nm (c) Gráfico de DLS.

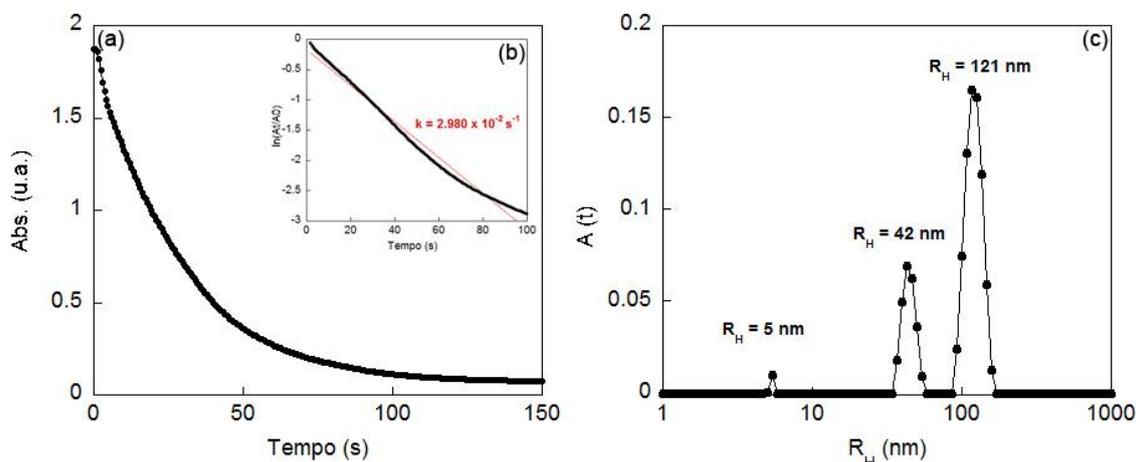


Figura 77 - Análise do sistema PEO₁₁₃-b-PDEA₅₀@PdNPs em bórax: (a) gráfico da média das absorbâncias versus tempo (b) $\ln(A_t/A_0)$ versus tempo, no comprimento de onda de 400 nm (c) gráfico de DLS.

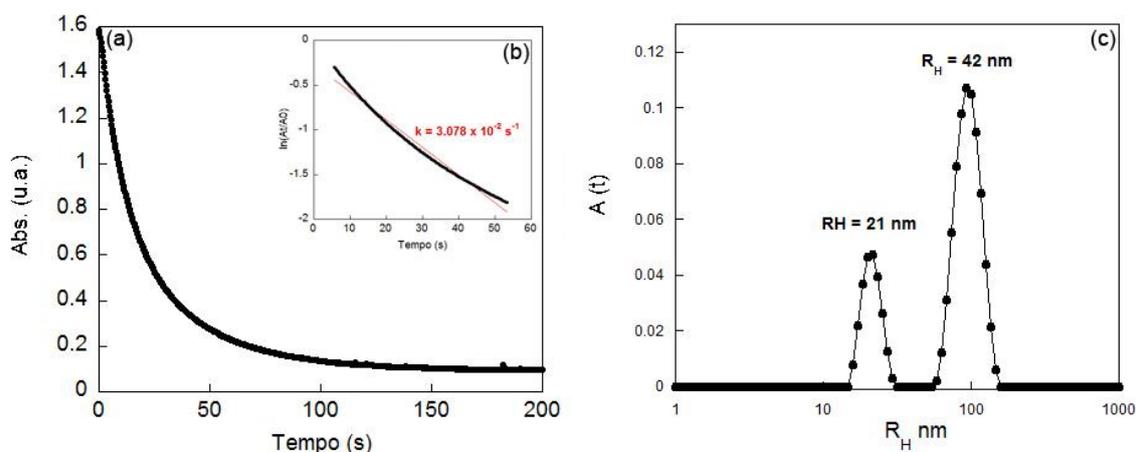


Figura 78 - Análise do sistema PMPC₃₀-b-PDPA₆₀@PdNPs em PBS: (a) gráfico da média das absorbâncias versus tempo (b) $\ln(A_t/A_0)$ versus tempo, no comprimento de onda de 400 nm (c) gráfico de DLS.

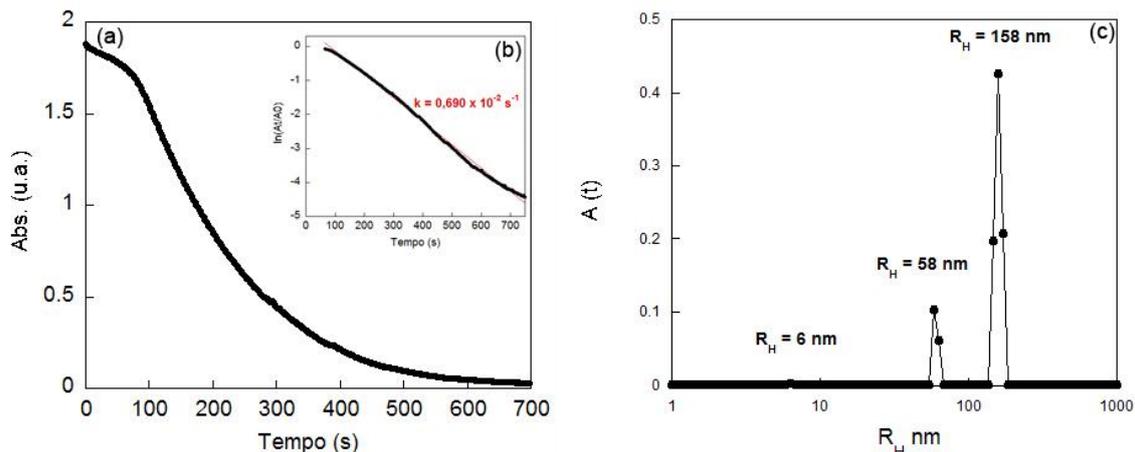


Figura 79 - Análise do sistema F-127@PdNPs em bórax: (a) gráfico da média das absorvâncias versus tempo (b) $\ln(A_t/A_0)$ versus tempo, no comprimento de onda de 400 nm (c) gráfico de DLS.

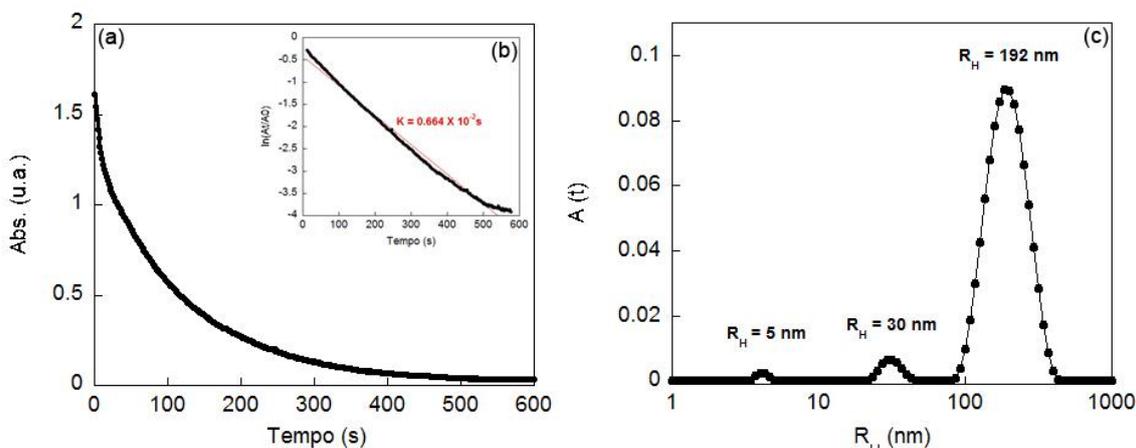


Figura 80 - Análise do sistema F-127@PdNPs em PBS (a) gráfico da média das absorvâncias versus tempo (b) $\ln(A_t/A_0)$ versus tempo, no comprimento de onda de 400 nm (c) gráfico de DLS.

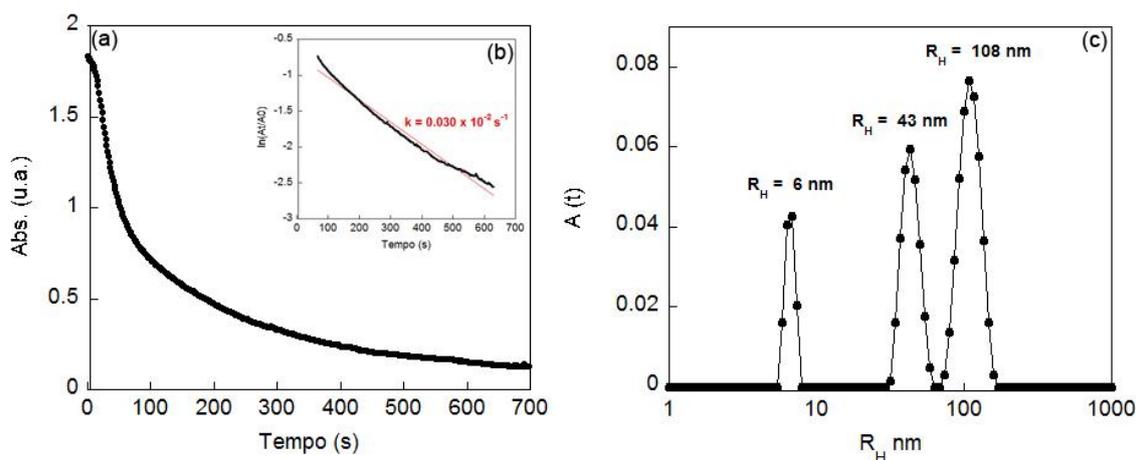


Figura 81 - Análise do sistema F-127@PdNPs em PBS (a) gráfico da média das absorvâncias versus tempo (b) $\ln(A_t/A_0)$ versus tempo, no comprimento de onda de 400 nm (c) gráfico de DLS.

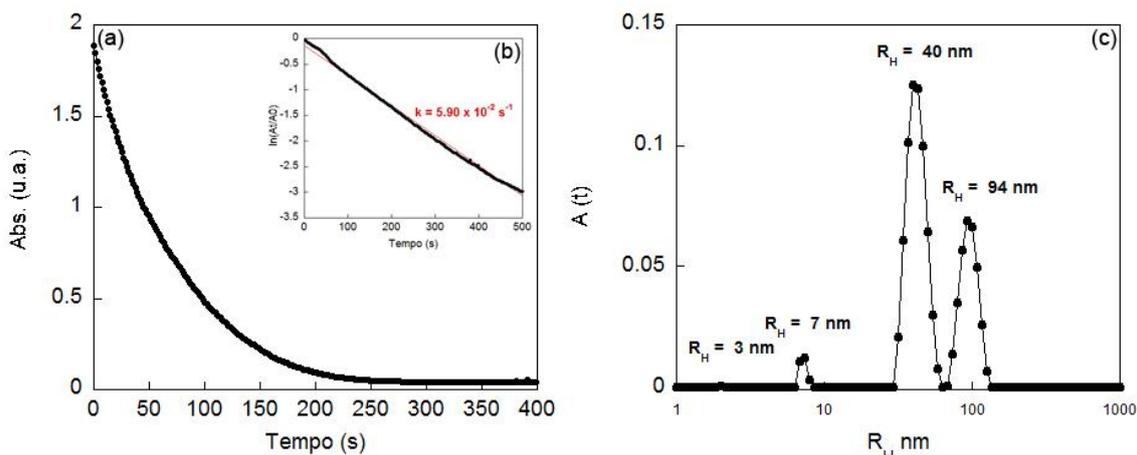


Figura 82 - Análise do sistema HS-PNIPAM₁₁₃-COOH@PdNPs em bórax (a) gráfico da média das absorvâncias versus tempo (b) $\ln(A_t/A_0)$ versus tempo, no comprimento de onda de 400 nm (c) gráfico de DLS.

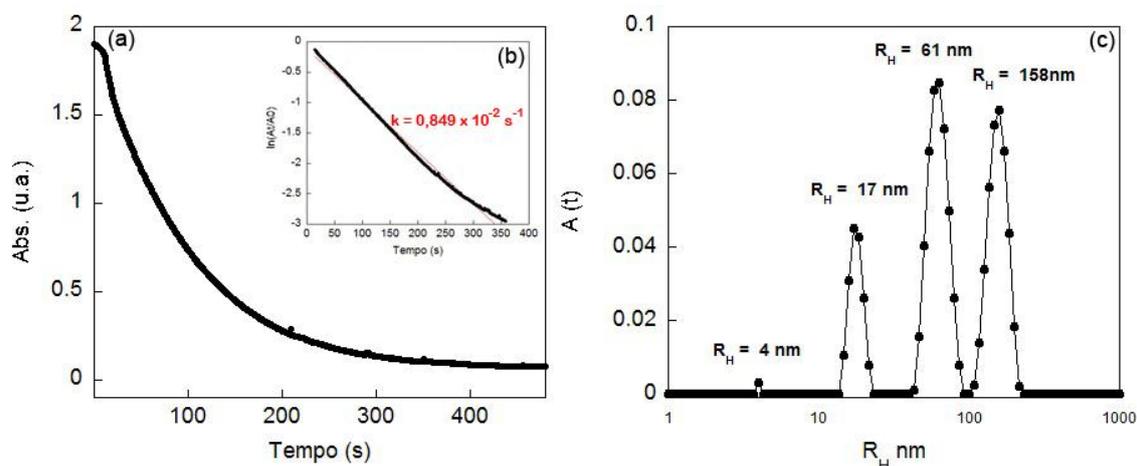


Figura 83 - Análise do sistema HS-PNIPAM₁₁₃-COOH@PdNPs em PBS (a) gráfico da média das absorvâncias versus tempo (b) $\ln(A_t/A_0)$ versus tempo, no comprimento de onda de 400 nm (c) gráfico de DLS.

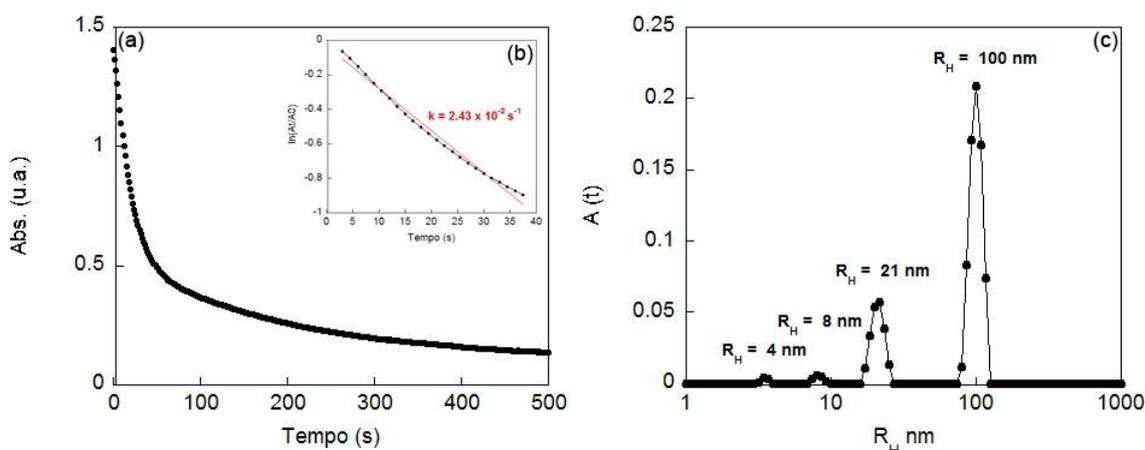


Figura 84 - Análise do sistema HS-PNIPAM₁₁₃-COOH@PdNPs em água (a) gráfico da média das absorvâncias versus tempo (b) $\ln(A_t/A_0)$ versus tempo, no comprimento de onda de 400 nm (c) gráfico de DLS.

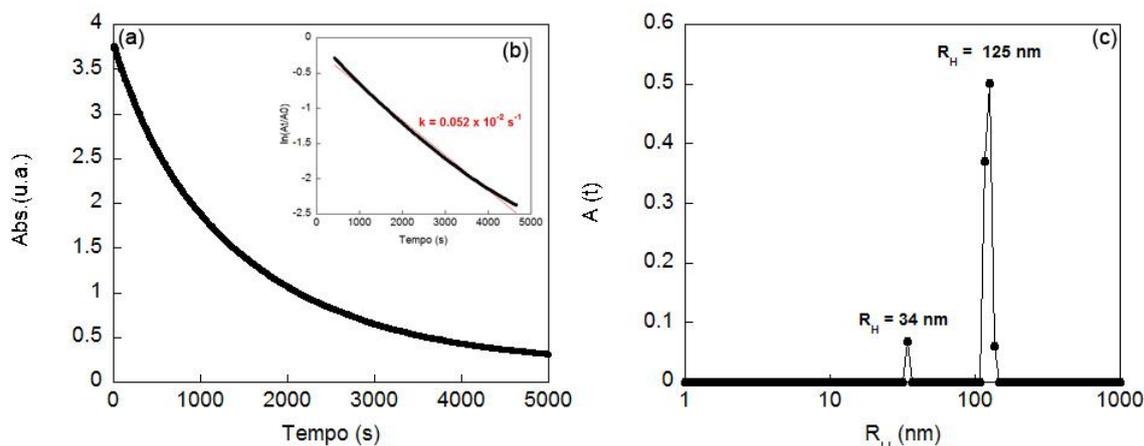


Figura 85 - Análise do sistema PEO₁₃₇-*b*-P4VP₄₃@PdNPs em bórax (a) gráfico da média das absorbâncias versus tempo (b) $\ln(A_t/A_0)$ versus tempo, no comprimento de onda de 400 nm (c) gráfico de DLS.

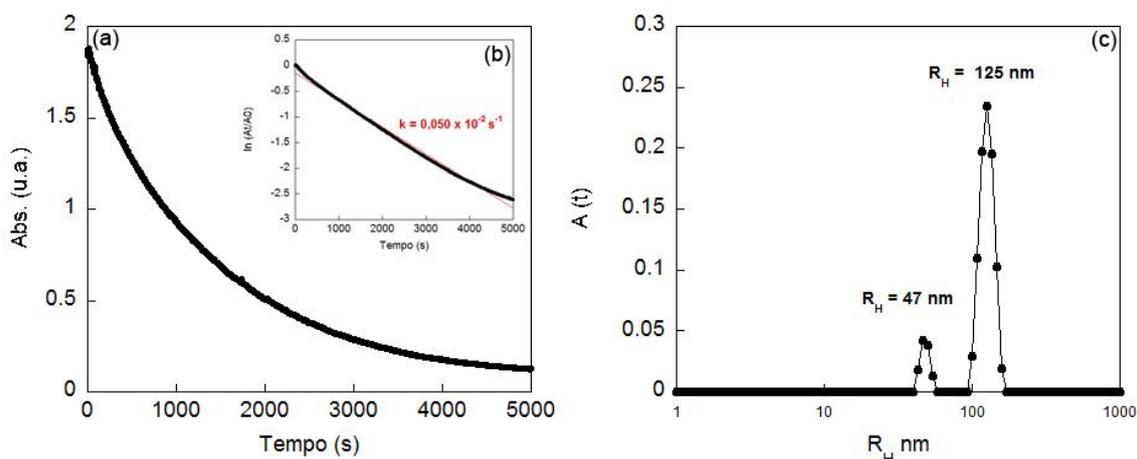


Figura 86 - Análise do sistema PEO₁₃₇-*b*-P4VP₄₃@PdNPs em PBS (a) gráfico da média das absorbâncias versus tempo (b) $\ln(A_t/A_0)$ versus tempo, no comprimento de onda de 400 nm (c) gráfico de DLS.

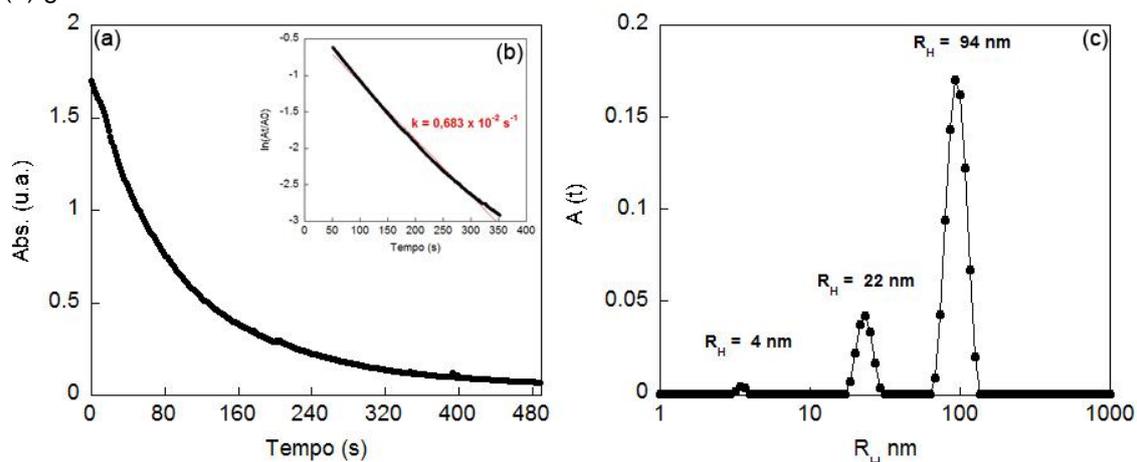


Figura 87 - Análise do sistema PNVCL₉₄@PdNPs em bórax (a) gráfico da média das absorbâncias versus tempo (b) $\ln(A_t/A_0)$ versus tempo, no comprimento de onda de 400 nm (c) gráfico de DLS.

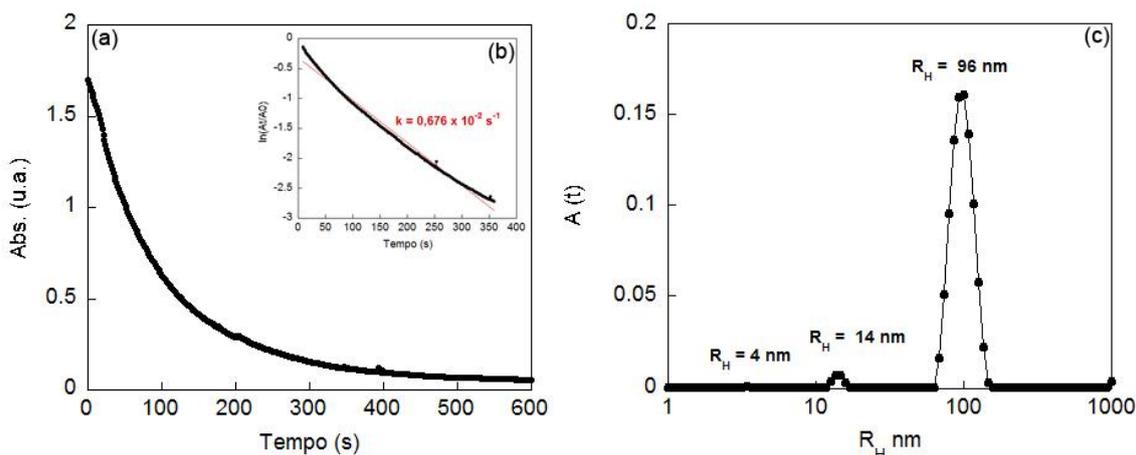


Figura 88 - Análise do sistema PNVCL₉₄@PdNPs em PBS (a) gráfico da média das absorbâncias versus tempo (b) $\ln(A_t/A_0)$ versus tempo, no comprimento de onda de 400 nm (c) gráfico de DLS.

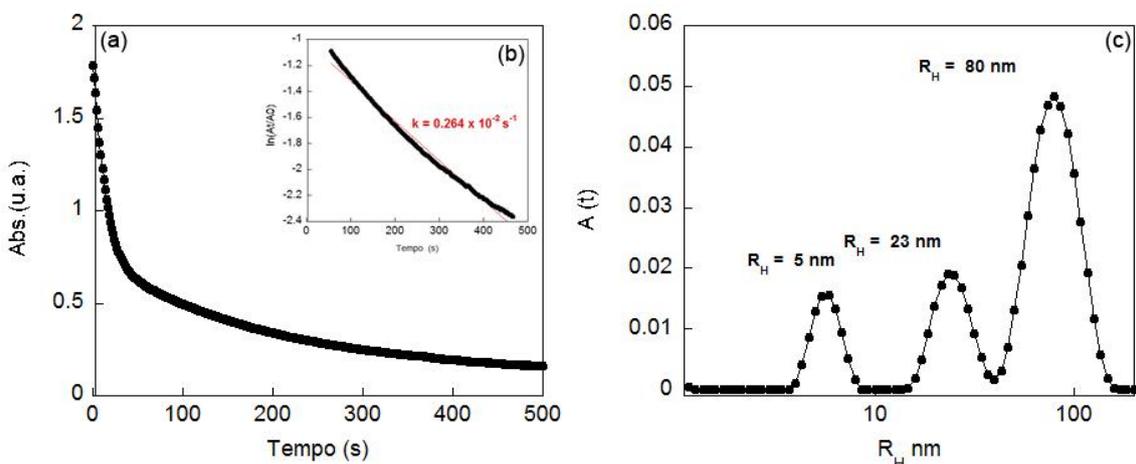


Figura 89 - Análise do sistema PNVCL₉₄@PdNPs em água (a) gráfico da média das absorbâncias versus tempo (b) $\ln(A_t/A_0)$ versus tempo, no comprimento de onda de 400 nm (c) gráfico de DLS.

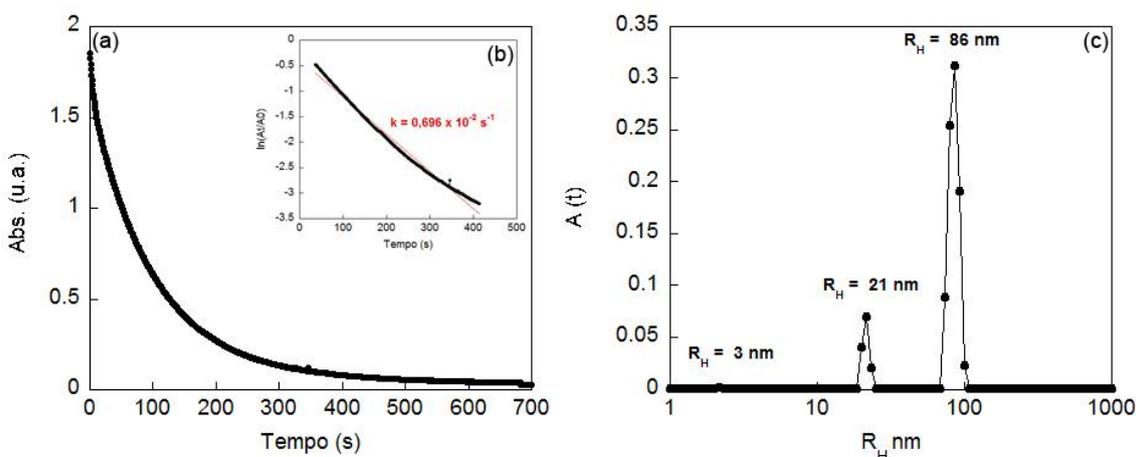


Figura 90 - Análise do sistema PNVCL₅₃@PdNPs em bórax (a) gráfico da média das absorbâncias versus tempo (b) $\ln(A_t/A_0)$ versus tempo, no comprimento de onda de 400 nm (c) gráfico de DLS.

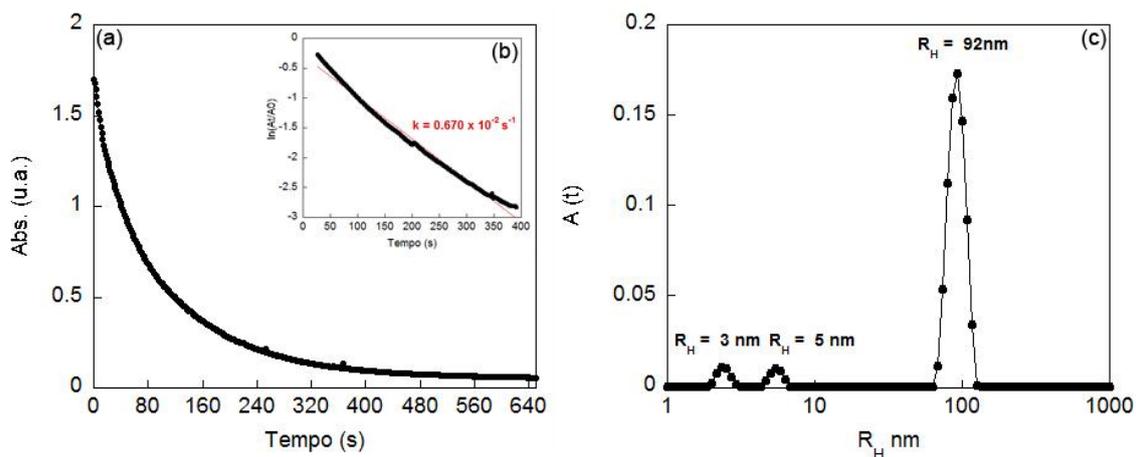


Figura 91 - Análise do sistema PNVCL₅₃@PdNPs em PBS (a) gráfico da média das absorvâncias versus tempo (b) $\ln(A_t/A_0)$ versus tempo, no comprimento de onda de 400 nm (c) gráfico de DLS.

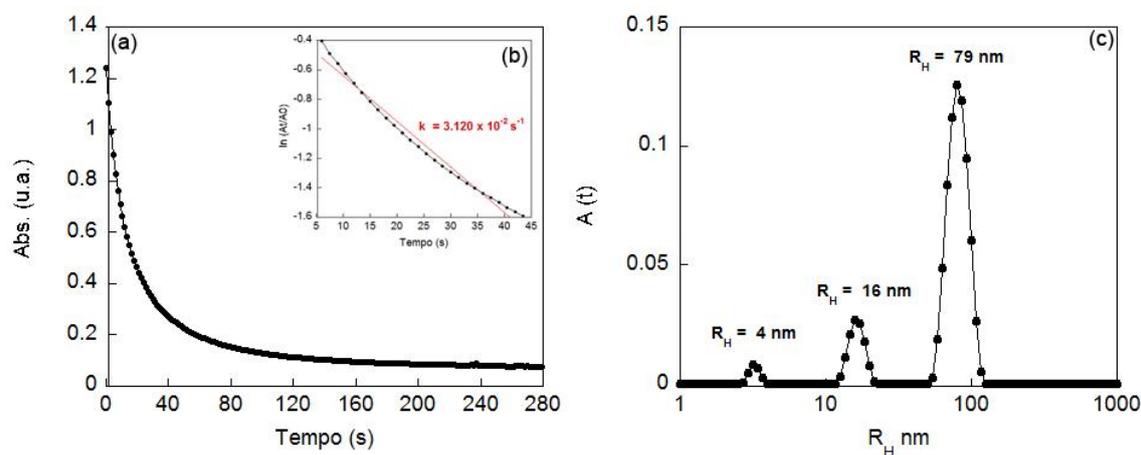


Figura 92 - Análise do sistema PNVCL₅₃@PdNPs em água (a) gráfico da média das absorvâncias versus tempo (b) $\ln(A_t/A_0)$ versus tempo, no comprimento de onda de 400 nm (c) gráfico de DLS.

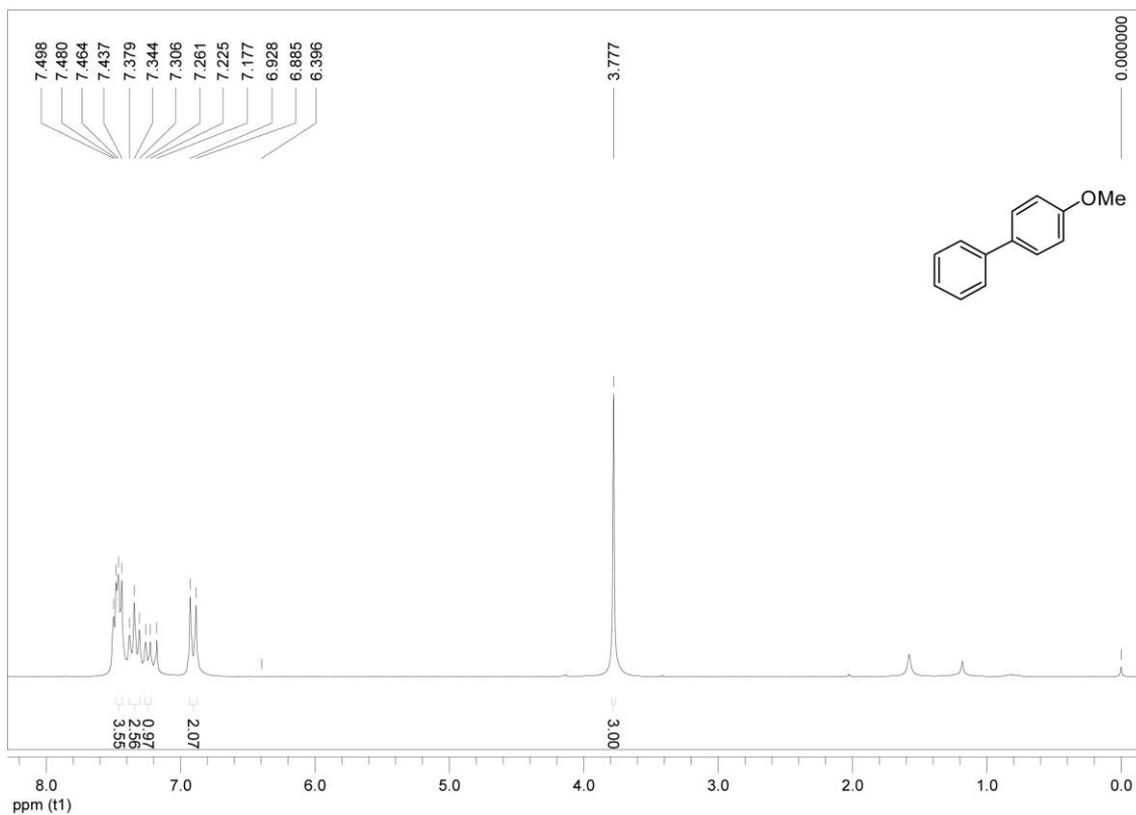


Figura 93 - Espectro de RMN ^1H do produto da reação de acoplamento de Suzuki com o sistema $\text{PEO}_{113}\text{-}b\text{-PG2MA}_{30}\text{-}b\text{-PDPA}_{50}\text{@PdNPs}$ a 200 MHz em CDCl_3 .

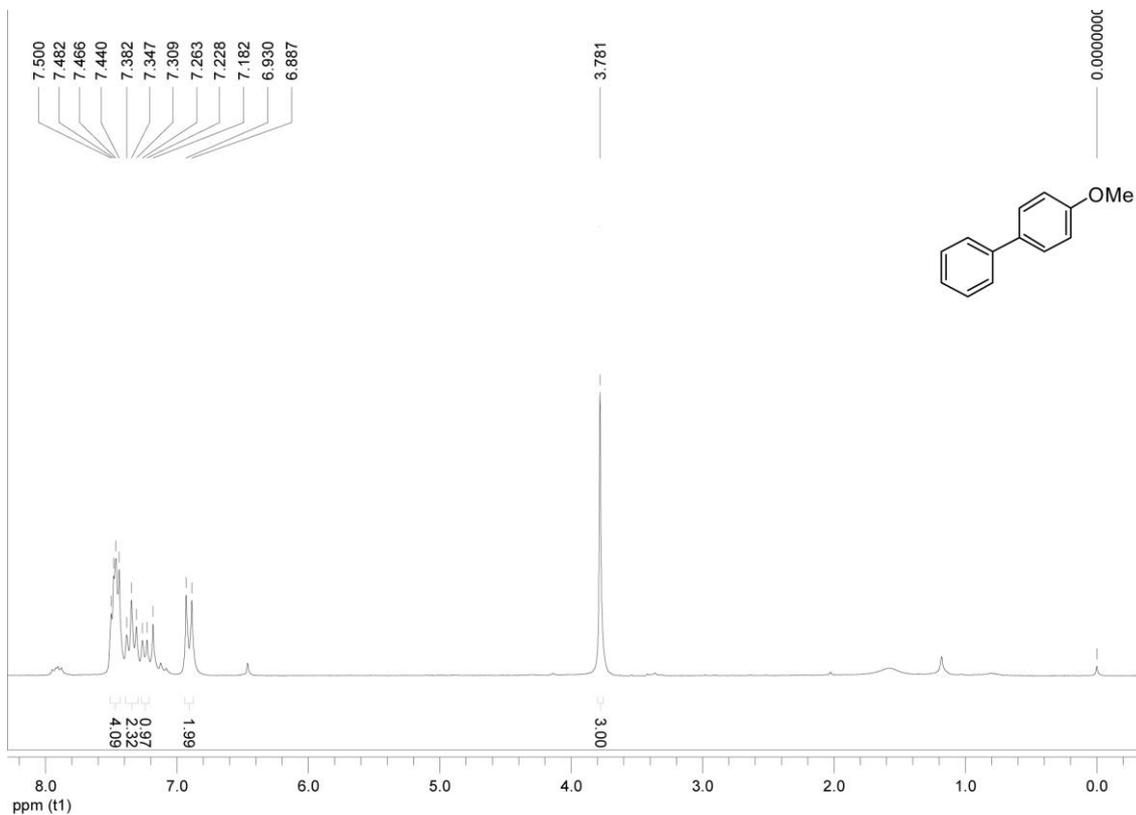


Figura 94 - Espectro de RMN ^1H do produto da reação de acoplamento de Suzuki com o sistema $\text{PEO}_{113}\text{-}b\text{-PDEA}_{50}\text{@PdNPs}$ a 200 MHz em CDCl_3 .

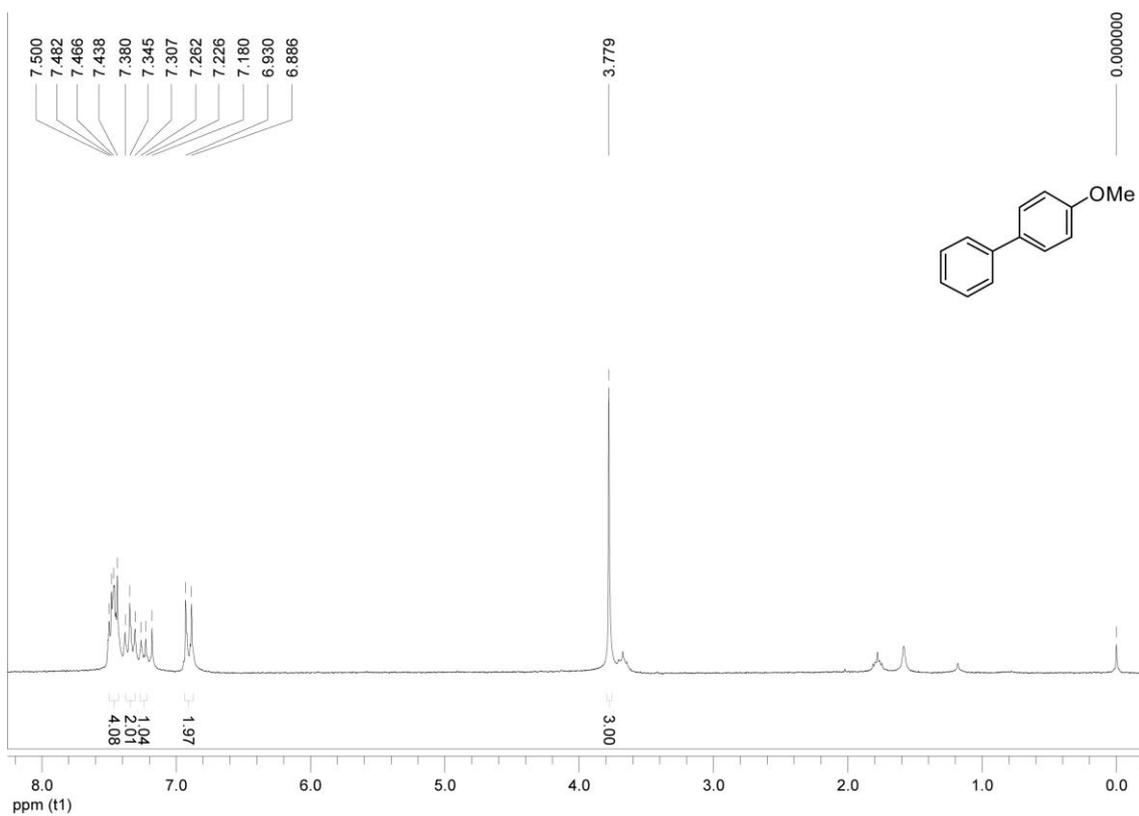


Figura 95 - Espectro de RMN ^1H do produto da reação de acoplamento de Suzuki com o sistema $\text{PMPC}_{30}\text{-}b\text{-PDPA}_{60}\text{@PdNPs}$ a 200 MHz em CDCl_3 .

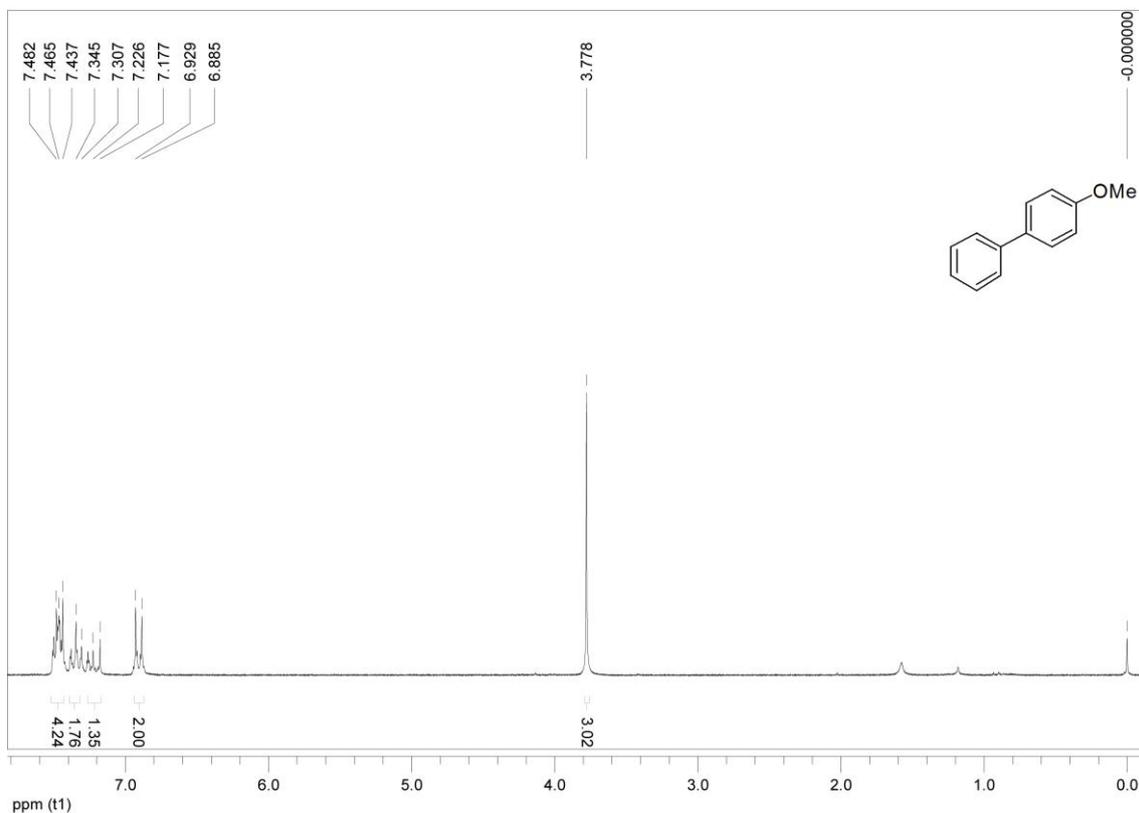


Figura 96 - Espectro de RMN ^1H do produto da reação de acoplamento de Suzuki com o sistema $\text{PEO}_{100}\text{-}b\text{-PPO}_{55}\text{-}b\text{-PEO}_{100}\text{@PdNPs}$ a 200 MHz em CDCl_3 .

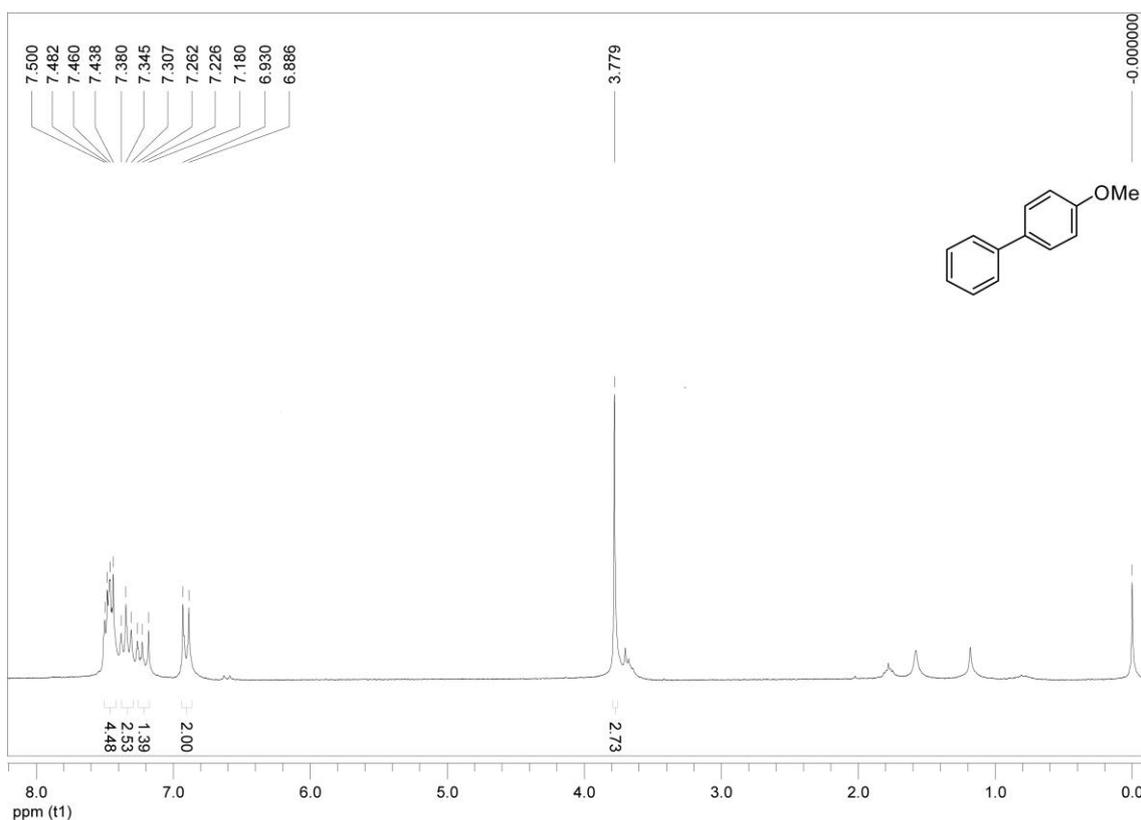


Figura 97 - Espectro de RMN ^1H do produto da reação de acoplamento de Suzuki com o sistema HS-PNIPAM $_{137}$ -COOH@PdNPs a 200 MHz em CDCl_3 .

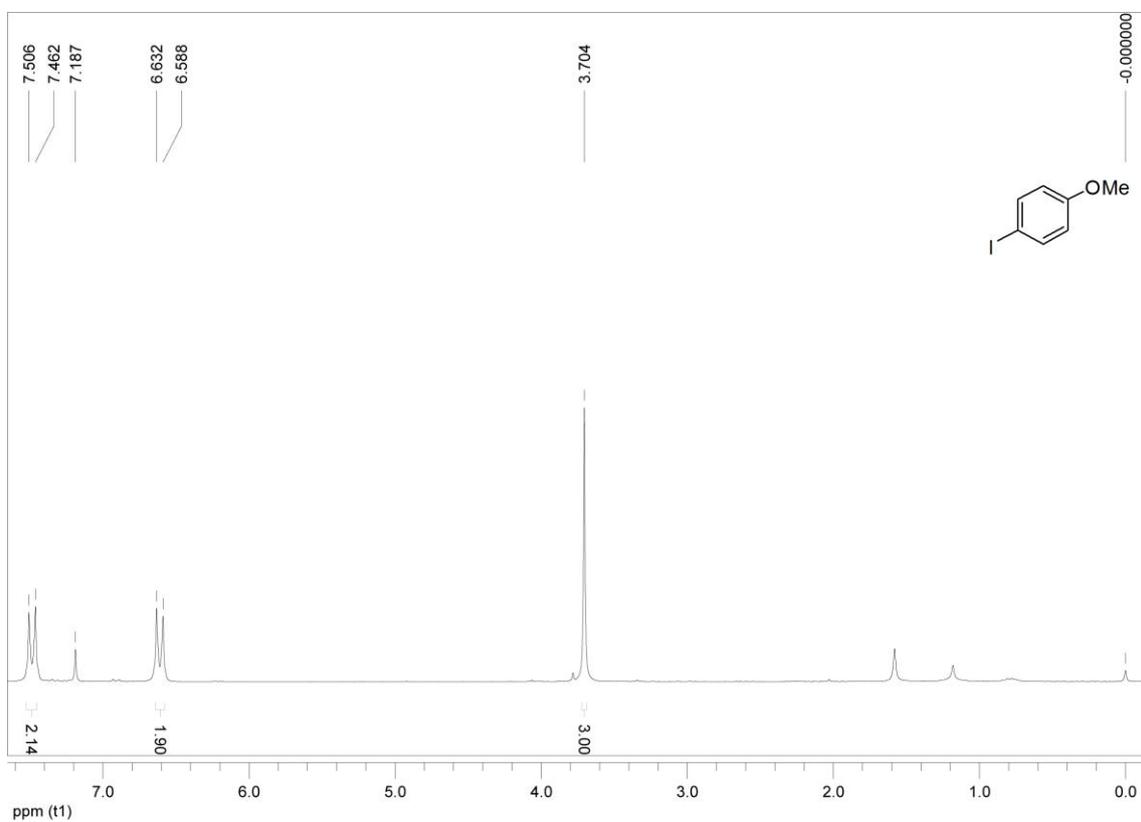


Figura 98 -- Espectro de RMN ^1H da reação de acoplamento de Suzuki com o sistema PEO $_{137}$ -*b*-P4VP $_{43}$ @PdNPs a 200 MHz em CDCl_3 .

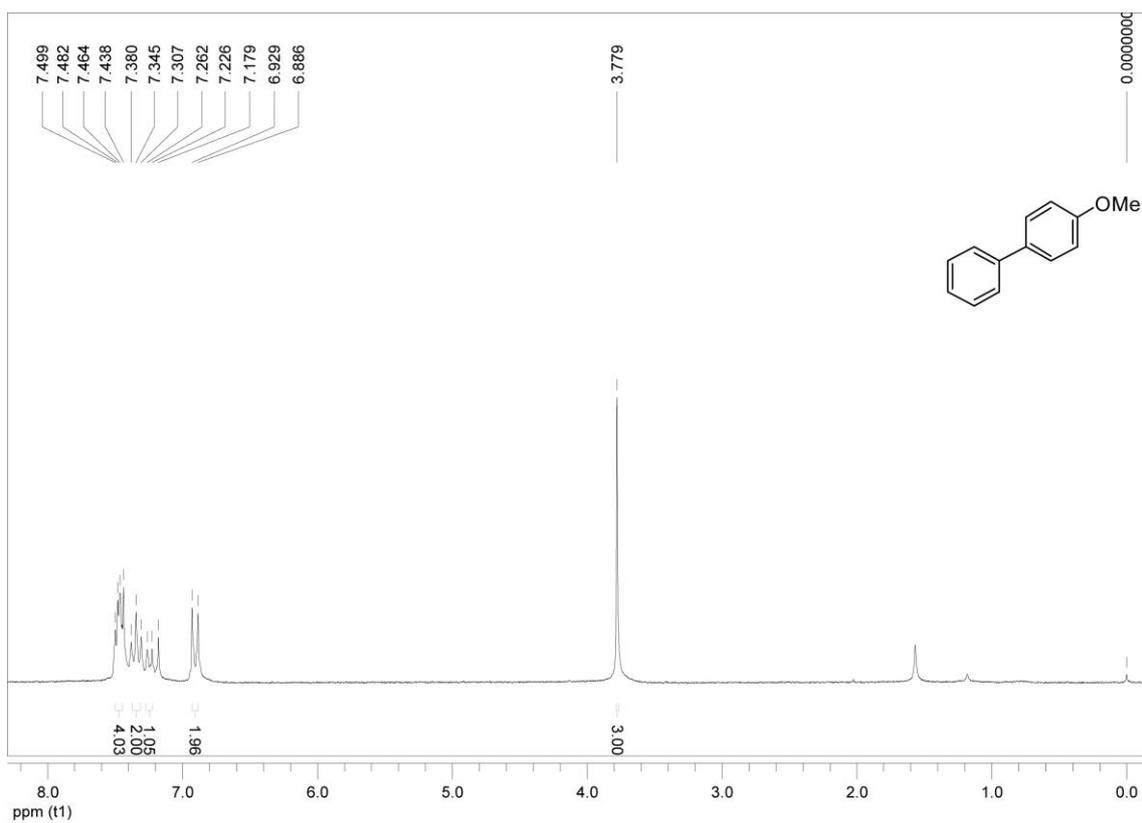


Figura 99 - Espectro de RMN ^1H do produto da reação de acoplamento de Suzuki com o sistema $\text{PNVCL}_{94}@\text{PdNPs}$ a 200 MHz em CDCl_3 .