

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA  
CENTRO DE CIÊNCIAS NATURAIS E EXATAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
CURSO DE QUÍMICA BACHARELADO

Gabrielly Eggers Neumann

**EFEITO DA ESTRUTURA MACROMOLECULAR NA ATIVIDADE  
CATALÍTICA DE SISTEMAS HÍBRIDOS**

**Santa Maria, RS  
2017**

**Gabrielly Eggers Neumann**

**EFEITO DA ESTRUTURA MACROMOLECULAR NA ATIVIDADE CATALÍTICA DE  
SISTEMAS HÍBRIDOS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentada ao Curso de Química Bacharelado, Área de Concentração em Química Inorgânica, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do grau de **Bacharel em Química**.

Orientadora: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup>. Vanessa Schmidt Giacomelli

Santa Maria, RS  
2017

## AGRADECIMENTOS

Nos últimos anos, muitas pessoas participaram da minha vida e, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho. Agradeço a todos e, especialmente, agradeço:

Primeiramente a Deus, por estar sempre presente em minha vida.

Aos meus pais, por todo o apoio de sempre, por estarem sempre presentes, tanto nas horas boas quanto nas ruins.

Ao meu “maninho” Henrique, que mesmo de longe sempre está comigo.

Aos “Nojentos”, André, Anna, Carol, Duda, Giu, Luiza, Rayana e Rodrigo, pela maravilhosa amizade que quero levar comigo sempre.

Aos grandes amigos que a química me deu, Jean e Karine.

As gurias da “Xacrinha”, Rosângela (minha mãe da universidade), Maria e Dani, pelas conversas e pelo maravilhoso cafezinho.

A Tanize, pela ajuda de sempre e às outras parceiras de LPC, Sara e Suelen.

Aos Professores Vanessa Schmidt e Cristiano Giacomelli pelas orientações e pelo apoio, e especialmente a minha orientadora Vanessa pela paciência e compartilhamento de conhecimento.

As minhas professoras e amigos do BIF, pelos momentos de superação e emoção compartilhados.

As minhas pequenas alunas do Bilac, por sempre me inspirarem a dar o meu melhor.

Enfim, a todos que fazem parte da minha caminhada, mesmo que não mencionados aqui, e que contribuem para que, a cada dia, eu me torne uma pessoa melhor.

## RESUMO

### EFEITO DA ESTRUTURA MACROMOLECULAR NA ATIVIDADE CATALÍTICA DE SISTEMAS HÍBRIDOS

AUTORA: Gabrielly Eggers Neumann  
ORIENTADORA: Vanessa Schmidt Giacomelli

Neste trabalho avaliou-se a atividade catalítica de diferentes estruturas híbridas, formadas por nanopartículas metálicas de ouro e paládio estabilizadas por diferentes polímeros. Foram utilizados 7 diferentes polímeros para a obtenção das estruturas polímero@MNPs: PEO113-b-PDEA50, PDEA70, PDEA60-b-P(DEA-co-DVB7), PDEA60-b-P(DEA-co-EGDMA2), PEO100-b-PPO55-b-PEO100, PEO113-b-PG2MA30-b-PDPA50 e (PPOEGMA)<sub>x</sub>-b-(PDEA)<sub>x</sub>; as quais foram sintetizadas com ou sem o uso do agente redutor NaBH<sub>4</sub>. Para caracterizar as M-NPs, foram utilizadas as técnicas de espalhamento de luz dinâmico (DLS), espectroscopia na região do UV-Vis e microscopia eletrônica de transmissão (TEM). A atividade catalítica foi avaliada através da reação padrão de redução do *p*-nitrofenol a *p*-aminofenol, monitorando-se o decaimento da absorção referente ao *p*NF na região do UV-Vis. Os dados obtidos comprovaram o efeito do uso do agente redutor, da estrutura macromolecular e do uso de diferentes núcleos metálicos na atividade dos sistemas híbridos polímero@MNP.

**Palavras-chave:** Nanopartículas Metálicas, Catálise, Polímeros, Estrutura Macromolecular, Espectroscopia.

## ABSTRACT

### EFFECT OF MACROMOLECULAR STRUCTURE ON THE CATALYTIC ACTIVITY OF HYBRID STRUCTURES

AUTHOR: Gabrielly Eggers Neumann  
ADVISOR: Vanessa Schmidt Giacomelli

In this work the catalytic activity of hybrid structures, formed by metal nanoparticles (gold or palladium) stabilized by different polymers, was studied. A set of seven different polymers: PEO113-b-PDEA50, PDEA70, PDEA60-b-P(DEA-co-DVB7), PDEA60-b-P(DEA-co-EGDMA2), PEO100-b-PPO55-b-PEO100, PEO113-b-PG2MA30-b-PDPA50 and (PPOEGMA)<sub>x</sub>-b-(PDEA)<sub>x</sub> were used in order to obtaining hybrid polymer@MNP systems; in which the metal core was synthesized in the presence or absence of NaBH<sub>4</sub> as reducing agent. The characterization of the obtained nanomaterial was performed through dynamic light scattering (DLS), UV-Vis spectroscopy, and transmission electron microscopy (TEM) techniques. The catalytic activity was evaluated using the p-nitrophenol reduction to p-aminophenol, monitoring the decay of its absorption on the the UV-Vis range. The data obtained demonstrated that the reducing agent, the macromolecular structure, as well as the metallic core, can play an important role in the catalytic activity of the polymer@MNP hybrid systems.

**Keywords:** Metal Nanoparticles, Catalysis, Polymers, Macromolecular Structure, Spectroscopy.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Cálice de Lycurgus em exposição no British Museum em Londres (MARTINS, 2012).....	11
Figura 2 – Esquema de ilustração para formação de NPs (A) bottom-up e (B) top-down (adaptado de WANG, 2004).....	15
Figura 3 – Redução do ouro usando o método de Brust. (adaptado de DANIEL, 2003).....	16
Figura 4 – Redução do pNF para pAF.....	19
Figura 5 – Modelo de Langmuir-Hinshelwood para a reação de redução do pNF para pAF (adaptado de WUNDER, 2010). As nanopartículas estão representadas pelas esferas de cor cinza, encontrando-se ancoradas num substrato de cor vermelha.....	21
Figura 6 – Ilustração do processo de formação das AuNPs e PdNPs em presença de polímeros.....	25
Figura 7 – Ilustração do processo de formação das AuNPs em presença de polímeros sem o uso de agente redutor.....	26
Figura 8 – Esquema da catálise.....	28
Figura 9 – Dispersão coloidal de polímero7@AuNPs com uso de NaBH <sub>4</sub> .....	30
Figura 10 – Dispersão coloidal de polímero7@PdNPs com uso de NaBH <sub>4</sub> .....	30
Figura 11 – Espectros de UV-Vis (a) e análise de DLS (b) para o sistema polímero4@PdNP.....	31
Figura 12 – Espectros de UV-Vis (a) e análise de DLS (b) para o sistema polímero7@AuNP.....	31
Figura 13 – Imagem de microscopia eletrônica de transmissão do sistema polímero3@PdNPs.....	32
Figura 14 – Espectros UV-Vis obtidos durante a reação de redução do pNF- para pAF, durante 9 minutos.....	33
Figura 15 – (a) Gráfico da média das absorbâncias versus tempo no comprimento de onda específico de 400 nm e (b) gráfico de $\ln (A_t/A_0)$ versus tempo no comprimento de onda específico de 400 nm para o sistema polímero4@PdNP.....	33
Figura 16 – (a) Gráfico da média das absorbâncias versus tempo no comprimento de onda específico de 400 nm e (b) gráfico de $\ln (A_t/A_0)$ versus tempo no comprimento de onda específico de 400 nm para o sistema polímero7@AuNP.....	34
Figura 17 – Espectro de absorção no UV-Vis do sistema1@AuNPs.....	44
Figura 18 – Espectro de absorção no UV-Vis do sistema1'@AuNPs.....	44
Figura 19 – Espectro de absorção no UV-Vis do sistema2@AuNPs.....	45
Figura 20 – Espectro de absorção no UV-Vis do sistema2@PdNPs.....	45
Figura 21 – Espectro de absorção no UV-Vis do sistema3@PdNPs.....	46
Figura 22 – Espectro de absorção no UV-Vis do sistema4@PdNPs.....	46
Figura 23 – Espectro de absorção no UV-Vis do sistema5@AuNPs.....	47
Figura 24 – Espectro de absorção no UV-Vis do sistema5'@AuNPs.....	47
Figura 25 – Espectro de absorção no UV-Vis do sistema6@AuNPs.....	48
Figura 26 – Espectro de absorção no UV-Vis do sistema6'@AuNPs.....	48
Figura 27 – Espectro de absorção no UV-Vis do sistema7@AuNPs.....	49
Figura 28 – Análise do sistema1@AuNPs: (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 por intensidade.....	49

Figura 29 – Análise do sistema1'@AuNPs: (a) Gráfico da média das absorvâncias versus tempo (b) $\ln (A_t/A_0)$ versus tempo, no comprimento de onda de 400 nm (c) Distribuição de tamanho de partículas obtida por análise CONTIN das curvas de auto correlação.....	50
Figura 30 – Análise do sistema2@AuNPs: (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 por intensidade e (d) por número de partículas.....	51
Figura 31 – Análise do sistema3@AuNPs: (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 por intensidade e (d) por número de partículas.....	52
Figura 32 – Análise do sistema4@AuNPs: (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 por intensidade e (d) por número de partículas.....	53
Figura 33 – Análise do sistema5@AuNPs: (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.....	53
Figura 34 – Análise do sistema5'@AuNPs: (a) Gráfico da média das absorvâncias versus tempo (b) $\ln (A_t/A_0)$ versus tempo, no comprimento de onda de 400 nm (c) Distribuição de tamanho de partículas obtida por análise CONTIN das curvas de auto correlação.....	54
Figura 35 – Análise do sistema6@AuNPs: (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.....	54
Figura 36 – Análise do sistema6'@AuNPs: (a) Gráfico da média das absorvâncias versus tempo (b) $\ln (A_t/A_0)$ versus tempo, no comprimento de onda de 400 nm (c) Distribuição de tamanho de partículas obtida por análise CONTIN das curvas de auto correlação.....	55
Figura 37 – Análise do sistema7@AuNPs: (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 por intensidade e (d) por número de partículas.....	56
Figura 38 – Análise do sistema1@PdNPs: (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 por intensidade.....	56
Figura 39 – Análise do sistema2@PdNPs: (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 por intensidade e (d) por número de partículas.....	57
Figura 40 – Análise do sistema3@PdNPs: (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 por intensidade e (d) por número de partículas.....	58
Figura 41 – Análise do sistema4@PdNPs: (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 por intensidade e (d e e) por número de partículas.....	59

Figura 42 – Análise do sistema5@PdNPs: (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 por intensidade.....	60
Figura 43 – Análise do sistema6@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 por intensidade.....	60
Figura 44 – Análise do sistema7@PdNPs: (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 por intensidade e (d) por número de partículas.....	61



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Estrutura dos polímeros.....	23
Tabela 2 – Efeito do agente redutor nas AuNPs. Condições experimentais: $C_{\text{polímero}} = 1,219 \times 10^{-2}$ , $C_{\text{Metal}} = 1,38 \times 10^{-3}$ e $C_{\text{NaBH}_4} = 4,10 \times 10^{-3}$ para os sistemas 1,2,5,6 e 7. Os sistemas 1', 5' e 6' foram preparados sem o uso do agente redutor.....	34
Tabela 3 – Efeito da reticulação nas AuNPs. Condições experimentais: $C_{\text{polímero}} = 1,219 \times 10^{-2}$ , $C_{\text{Metal}} = 1,38 \times 10^{-3}$ e $C_{\text{NaBH}_4} = 4,10 \times 10^{-3}$ .....	35
Tabela 4 – Efeito da reticulação nas PdNPs. Condições experimentais: $C_{\text{polímero}} = 1,219 \times 10^{-2}$ , $C_{\text{Metal}} = 1,38 \times 10^{-3}$ e $C_{\text{NaBH}_4} = 4,10 \times 10^{-3}$ .....	36
Tabela 5 – Efeito do núcleo metálico nas M-NPs. Condições experimentais: $C_{\text{polímero}} = 1,219 \times 10^{-2}$ , $C_{\text{Metal}} = 1,38 \times 10^{-3}$ e $C_{\text{NaBH}_4} = 4,10 \times 10^{-3}$ .....	37

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

$A_0$	Absorbância no tempo inicial
ARGET	<i>Activators regenerated by electron transfer</i> - Transferência de elétrons por meio de ativadores regenerados
$A_t$	Absorbância no tempo $t$
ATRP	<i>Atom-Transfer Radical Polymerization</i> - Polimerização radicalar por transferência de átomos
AuNPs	Nanopartículas de ouro
CRP	<i>Controlled radical polymerization</i> - Polimerização radicalar convencional
DLS	<i>Dynamic light scattering</i> - Espalhamento de luz dinâmico
$D_0$	Coefficiente de difusão das partículas
$D_H$	Diâmetro Hidrodinâmico
$K$	Constante de velocidade
$K$	Constante de Boltzman
$k_1$	Constante de velocidade catalítica normalizada
M-NPs	Nanopartículas metálicas
NPs	Nanopartículas
$pAF$	$p$ -aminofenol
PBS	Tampão fosfato-salino
PdNPs	Nanopartículas de paládio
$pNF$	$p$ -nitrofenol
polímero@MNP	Polímero sobre a partícula metálica M-NP
$R_H$	Raio hidrodinâmico
$S$	Área superficial das nanopartículas normalizada
SPR	Ressonância plasmônica de superfície
$t$	Tempo
$T$	Temperatura
$t_0$	Tempo de indução
TEM	Microscopia eletrônica de transmissão
UV-Vis	Ultravioleta e visível
$H$	Viscosidade
$\lambda$	Comprimento de onda
PEO <sub>113</sub> - <i>b</i> -PDEA <sub>50</sub>	Poli(oxietileno) <sub>113</sub> - <i>b</i> -poli( <i>N,N</i> dietilacrilamida) <sub>50</sub>
PDEA <sub>70</sub>	Poli(metacrilato de 2-(dietilamino)etil) <sub>70</sub>
PDEA <sub>60</sub> - <i>b</i> -P(DEA- <i>co</i> -DVB <sub>7</sub> )	Poli(metacrilato de 2-(dietilamino)etil) <sub>60</sub> - <i>b</i> -poli(metacrilato de 2-(dietilamino)etil- <i>co</i> -divinil benzeno <sub>7</sub> )
PDEA <sub>60</sub> - <i>b</i> -P(DEA- <i>co</i> -EGDMA <sub>2</sub> )	Poli(metacrilato de 2-(dietilamino)etil) <sub>60</sub> - <i>b</i> -poli(metacrilato de 2-(dietilamino)etil- <i>co</i> -dimetacrilato de etilenoglicol <sub>2</sub> )
PEO <sub>100</sub> - <i>b</i> -PPO <sub>55</sub> - <i>b</i> -PEO <sub>100</sub>	Poli(oxietileno) <sub>100</sub> - <i>b</i> -poli(oxipropileno) <sub>55</sub> - <i>b</i> -poli(oxietileno) <sub>100</sub>
PEO <sub>113</sub> - <i>b</i> -PG2MA <sub>30</sub> - <i>b</i> -PDPA <sub>50</sub>	Poli(óxido de etileno) <sub>113</sub> - <i>b</i> -poli(metacrilato de 2,3-diidroxipropila) <sub>30</sub> - <i>b</i> -poli(metacrilato de 2-(diisopropilamino)etila) <sub>50</sub>
(PPOEGMA) <sub><i>x</i></sub> - <i>b</i> -(PDEA) <sub><i>x</i></sub>	Poli(metacrilato de poli(etilenoglicol)metil éter)- <i>b</i> -poli(metacrilato de 2-(dietilamino)etil)

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS</b> .....	11
1.1 INTRODUÇÃO .....	11
1.2 OBJETIVOS .....	12
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	13
2.1 NANOPARTÍCULAS .....	13
2.2 SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS .....	14
2.3 POLÍMEROS E COPOLÍMEROS .....	17
<b>2.3.1 Polímeros reticulados</b> .....	18
2.4 ATIVIDADE CATALÍTICA .....	19
<b>2.4.1 Redução do pNF</b> .....	20
<b>2.4.2 Tempo de indução (<math>t_0</math>)</b> .....	21
<b>2.4.3 Constante de Velocidade (k)</b> .....	21
<b>3 PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	23
3.1 MATERIAIS .....	23
<b>3.1.1 Reagentes e solventes</b> .....	23
3.2 MÉTODOS .....	24
<b>3.2.1 Síntese e caracterização das nanopartículas metálicas (Au e Pd)</b> .....	24
3.2.1.1 <i>Síntese das nanopartículas metálicas com o uso do agente redutor</i> .....	25
3.2.1.2 <i>Síntese das nanopartículas de ouro sem o uso do agente redutor</i> .....	25
3.2.1.2.1 Síntese do sistema polímero1'@AuNPs .....	26
3.2.1.2.2 Síntese do sistema polímero5'@AuNPs .....	26
3.2.1.2.3 Síntese do sistema polímero6'@AuNPs .....	26
3.2.1.3 <i>Espectroscopia no Ultravioleta e Visível (UV-Vis)</i> .....	27
3.2.1.4 <i>Espalhamento de Luz Dinâmico (DLS)</i> .....	27
3.2.1.5 <i>Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)</i> .....	27
<b>3.2.2 Testes catalíticos</b> .....	28
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	30
4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS SISTEMAS POLÍMERO@MNPS .....	30
4.2 ATIVIDADE CATALÍTICA .....	32
<b>4.2.1 Efeito do agente redutor na síntese das nanopartículas</b> .....	34
<b>4.2.2 Efeito da reticulação da macromolécula</b> .....	35
<b>4.2.3 Efeito do núcleo metálico</b> .....	36
<b>5 CONCLUSÃO</b> .....	38
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	39
<b>ANEXOS</b> .....	44

## 1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

### 1.1 INTRODUÇÃO

Nanomateriais são materiais geral, mas não exclusivamente, com tamanho de 1 a 100 nm, em que pelo menos uma de suas dimensões está abaixo do tamanho crítico, que é o tamanho a partir do qual as propriedades de determinado material estão bem definidas. Isso proporciona aos materiais nanométricos propriedades diferentes dos materiais na escala macro.

As nanopartículas metálicas são utilizadas a muito tempo. Um exemplo do uso de nanopartículas metálicas é o cálice de Lycurgus, do século 4 a.C. Esse cálice de vidro impregnado com nanopartículas de ouro e prata é verde quando reflete a luz e vermelho quando transmite. (Figura 1) (MARTINS, 2012)

Figura 1 – Cálice de Lycurgus em exposição no British Museum em Londres (MARTINS, 2012)



As nanopartículas metálicas têm sido muito estudadas nas últimas décadas devido suas diferentes propriedades e diversas possibilidades de aplicações. Por possuírem essas diferentes propriedades e uma grande área superficial, o uso delas como catalisadores em reações de oxirredução vêm sendo muito explorado na indústria e na pesquisa acadêmica, sendo consideradas um avanço na química moderna. Essas propriedades são dependentes das características das nanopartículas, que podem ser controladas para conferir diferentes propriedades para

elas. (BORTOLOTTI, 2015; CHANG, 2009; DUPONT, 2010; SCARAVELLI, 2013; SOMORJAI, 2009; WUNDER, 2010)

Os polímeros podem ser utilizados como estabilizantes de NPs, impedindo a formação de aglomerados e conferindo diferentes propriedades para elas. A atividade catalítica do coloide pode ser alterada dependendo da escolha do estabilizante. (AIKEN, 1999; SCHIMIDT, 2009; SIGNORI, 2010)

Nesse contexto, o estudo desenvolvido busca avaliar a atividade catalítica de nanopartículas metálicas revestidas por diferentes polímeros (polímero@MNP, lê-se: “polímero sobre a partícula metálica M-NP”) atuando como estabilizantes.

## 1.2 OBJETIVOS

O presente trabalho possui como objetivo avaliar a atividade catalítica de nanopartículas metálicas revestidas por diferentes polímeros que atuam como agentes estabilizantes, verificando os efeitos do uso de boro-hidreto de sódio na síntese da nanopartícula metálica, da reticulação do polímero usado e do núcleo metálico (Au e Pd).

As metas específicas compreendem:

- Síntese em meio aquoso de nanopartículas metálicas de Au e Pd revestidas com diferentes polímeros na presença e na ausência de boro-hidreto de sódio;
- Caracterização das nanopartículas obtidas através de DLS e UV-Vis.
- Avaliação da atividade catalítica dos sistemas obtidos na reação modelo de redução do *p*-nitrofenol.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 NANOPARTÍCULAS

Nas últimas décadas, a nanotecnologia vem desenvolvendo-se rapidamente em várias áreas, dentre elas as nanopartículas (NP), as quais possuem aplicações em química, física, eletrônica, biologia e em medicamentos por possuírem características únicas. As nanopartículas de metais nobres, por possuírem maior potencial de Fermi, que reduz o valor do potencial de redução, podem funcionar como catalisadores para muitas reações de oxirredução. Recentemente, as nanopartículas metálicas surgiram em transformações catalíticas, sendo robustas, estando prontamente disponíveis e sendo suportes heterogêneos com área de superfície alta. Também podem ser recuperáveis magneticamente, não necessitando, assim, o uso de solventes ou a filtração do catalisador após o término da reação. (CHANG, 2009; WUNDER, 2010)

As nanopartículas de ouro possuem várias aplicações já estudadas em diferentes áreas, entre elas catálise, medicina e ciências ambiental, eletrônica, ótica e fotovoltaica. (SCARAVELLI, 2013) Uma variedade de reações de oxirredução catalisadas por AuNPs são conhecidas e vêm sendo estudadas para melhor esclarecer aspectos ainda pouco conhecidos. (THOMPSON, 2007) Já o paládio teve seu uso explorado mais recentemente, seus compostos sendo usados largamente como catalisadores de várias reações de síntese, possuindo, então, destaque na química orgânica. (BORTOLOTTI, 2015; HARRAZ, 2012) Sua atividade catalítica pode ser potencializada na forma de NP, já que as reações ocorrem na superfície das NPs e estas apresentam alta razão superfície-volume e átomos insaturados, do ponto de vista da química de coordenação, na superfície. (BARS, 1999)

As nanopartículas metálicas (M-NPs) possuem propriedades diferentes que os metais na escala macroscópica, o que amplia suas aplicações. Essas propriedades, ópticas, magnéticas, eletrônicas, seletividade, atividade catalítica à temperatura ambiente e mais baixas, eficiência e possibilidade de reciclagem, dependem de diferentes características das NPs, que podem ser alteradas, conferindo diferentes propriedades para as NP. Características essas, que compreendem seu tamanho, forma, composição, estrutura, cristalinidade, características da interface entre o suporte e o meio reacional, distância inter-partículas e mecanismos de interação. A

pequena distância entre as NPs faz com que ocorra a agregação das mesmas através de forças de Van der Waals. Para evitar essa agregação a interface deve ser modulada, sendo, portanto, necessário o uso de estabilizantes. (BORTOLOTTI, 2015; ROTHENBERG, 2008; SCARAVELLI, 2013; ZHANG, 2008)

Os polímeros, em grande parte, possuem processos fáceis para sua obtenção, são transparentes, permeáveis, condutores e/ou biodegradáveis, sendo uma opção de estabilizantes para as NPs. (AIKEN, 1999) Eles possibilitam o uso das NPs como catalisadores em diversos meios reacionais, pois proporcionam estabilidade e propriedades físicas e químicas variáveis a elas. (SIGNORI, et al. 2010) As NPs estabilizadas por polímeros possuem interfaces ativas e que podem ser modificadas dependendo do estabilizante usado, o que altera a atividade catalítica do coloide. (SCHIMIDT, 2009)

Muitas M-NPs apresentam absorção na região visível do espectro, observando-se diferentes colorações. Essa absorção ocorre devido à ressonância plasmônica de superfície (SPR, do inglês "*surface plasmon resonance*"), que pode ser observada por espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis). A SPR está relacionada com a oscilação dos elétrons na superfície das NPs que ocorre como resposta a uma onda eletromagnética da luz que interage com a nanopartícula e causa um deslocamento da nuvem eletrônica, gerando um dipolo. (KHLEBTSOV, 2008; NATH, 2010; ZHANG, 2008)

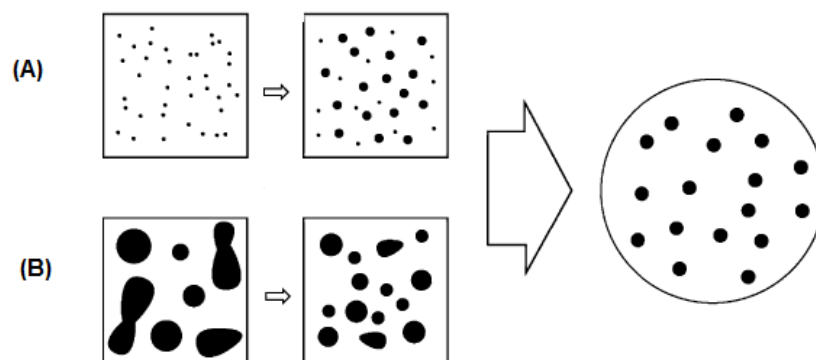
A coloração, e também a absorção UV-Vis, das M-NPs varia tanto com o tamanho quanto com a forma das NPs. (LIZ-MARZÁN, 2004; ZHANG, 2008) As dispersões coloidais com coloração na região do vermelho possuem NPs menores que as com coloração na região do azul. Quando ocorre a formação de pequenos aglomerados a dispersão apresenta coloração escura e pode-se observar a formação de uma segunda banda ou um alargamento da banda da SPR em comprimentos de onda maiores, isto é, a energia de transição entre as bandas é menor e apresenta um aumento na densidade dos estados eletrônicos. (LIZ-MARZÁN, 2004; TOMA, 2005; YGUERABIDE, 1998)

## 2.2 SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS

A síntese das nanopartículas pode ser feita por dois métodos, o *top-down* e *bottom-up*. O método *top-down* consiste na ruptura de um material macroscópico,

deixando-o em fragmentos menores com o tamanho desejado, que são controlados por forças de cisalhamento através de um mecanismo semelhante ao de emulsificação. No método *bottom-up*, o precursor metálico é decomposto em átomos metálicos (por exemplo, átomos de ouro), os quais se agregam gerando colóides monodispersos, sendo esse método o mais utilizado para a síntese de NPs. (DANIEL, 2003; WANG, 2004) A Figura 2 demonstra um esquema dos dois métodos.

Figura 2 – Esquema de ilustração para formação de NPs (A) *bottom-up* e (B) *top-down* (adaptado de WANG, 2004)

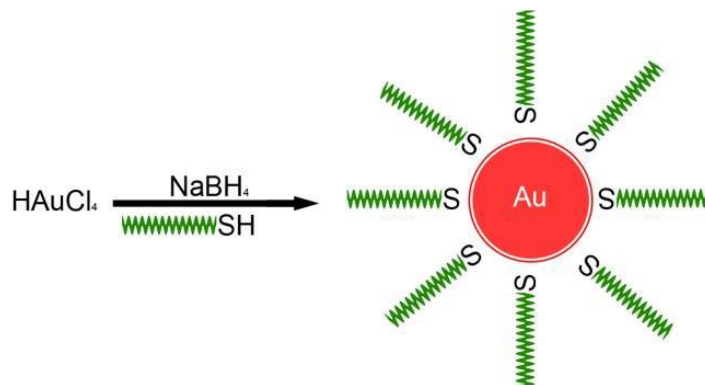


Conforme já mencionado, é necessário controlar as condições da reação de síntese das NPs, uma vez que as propriedades das mesmas variam de acordo com seu tamanho e geometria. (PALASANTZAS, 2008) Existem diversos métodos químicos e físicos para a preparação das M-NPs, dos quais o método químico mais conhecido é a redução dos íons metálicos, como  $\text{AuCl}_4^-$ , por íons de citrato à alta temperatura. Nesse método, conforme Turkevitch e col. (1951, 1954) demonstram, o citrato atua como agente redutor, reduzindo o metal, e age como agente estabilizante, adsorvendo-se na superfície das NPs e, assim, impedindo sua aglomeração.

Um método usado até hoje é o desenvolvido por Brust e col. (1994), nele observa-se a transferência do  $\text{AuCl}_4^-$  para o tolueno usando o brometo de tetraoctilamônio, como agente de transferência de fase, como agente redutor, o boro hidreto de sódio ( $\text{NaBH}_4$ ) e, como agentes passivantes, derivados de tióis, (como alcanotióis de cadeia longa). Através desse método, obtém-se partículas com tamanhos reduzidos, de 1 a 3 nm, e durante o procedimento, observa-se a mudança da cor da fase orgânica de laranja para marrom escuro depois da adição do agente redutor. (Figura 3)



Figura 3 – Redução do ouro usando o método de Brust. (adaptado de DANIEL, 2003)



Atualmente, outros métodos que consistem no uso de espécies que não possuam enxofre, como fosfinas, aminas, ligantes carboxilato (THOMPSON, 2007) e polímeros com grupos funcionais cianos (TERANISHI, 1998) são explorados para a síntese de NP.

A síntese de AuNPs estabilizadas por ligantes tióis e outros estabilizantes possui como campo estratégico para investigação o uso de microemulsões, micelas reversas, (CHEN, 2003) micelas de copolímero (SOHN, 2003) e surfactantes. (BELLONI, 1996; EKLUND, 2004) Essa síntese envolve um sistema bifásico com um surfactante, o qual leva a formação de microemulsão, ou micela, que mantém o microambiente favorável, juntamente com a extração de íons metálicos da fase aquosa para a fase orgânica. O surfactante controla o crescimento e estabilização das AuNPs através de sua interação com o grupamento tiol e a superfície das NPs. (PALASANTZAS, 2008; ROTHENBERG, 2008)

As M-NPs coloidais são termodinamicamente instáveis, observando-se a formação de aglomerados, sendo necessário o uso de um agente estabilizante, que controla o crescimento delas, para que não ocorra a formação dos mesmos, por isso elas são estáveis apenas cineticamente. (DUPONT, 2010; SIGNORI, 2010)

A estabilização pode ser feita de três maneiras, podendo ser eletrostática, estérica ou eletroestérica. A estabilização eletrostática se dá através da interação de cargas entre a superfície metálica e um contra íon, o que gera uma dupla camada elétrica que resultará numa repulsão entre as partículas e impedirá a agregação delas. (AIKEN, 1996) A estabilização estérica se dá pelo uso de moléculas volumosas, como polímeros (BORTOLOTTTO, 2015), para envolver o centro metálico, se adsorvendo

sobre a superfície da partícula e criando uma camada protetora, assim esse estabilizante restringe a aproximação das partículas, aumentando a distância entre elas. (AIKEN, 1996; BÖNNEMANN, 1996; PAN, 2001) A estabilização eletroestérica é uma combinação das eletrostática e estérica, na qual, geralmente, usa-se surfactantes iônicos. (LIN, 1994)

O agente redutor determina a cinética da formação das M-NPs, devendo ser escolhido com cuidado, pois ela será determinada pela capacidade de redução do redutor. (LI, 2005) O boro hidreto de sódio é um ótimo agente redutor, formando as NPs com rapidez e, por isso, é um dos mais utilizados. (MURPHY, 2002; WILCOXON, 1993)

### 2.3 POLÍMEROS E COPOLÍMEROS

Polímeros (do grego *poli*=muitos e *mero*=unidade de repetição) são macromoléculas formadas por muitas unidades de repetição unida por ligações covalentes. A matéria prima dos polímeros são os monômeros, que são constituídos por apenas uma unidade de repetição.

Copolímeros são polímeros formados por mais de um mero em sua cadeia polimérica. Eles são classificados de acordo com a distribuição dos diferentes meros na cadeia polimérica:

- Ao acaso, alternado ou estatístico: copolímero no qual não se observa uma sequência definida para a disposição das diferentes unidades de repetição.

A-A-B-A-B-B-B-A-B-A-B

- Alternado: os monômeros estão organizados de maneira alternada.

A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A

- Enxertado: é um polímero enxertado. Sobre a cadeia de um homopolímero liga-se uma outra cadeia polimérica.

A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A  
|  
B-B-B-B-B

- Em bloco: observa-se a formação de sequências, ou blocos, de um determinado mero se alternando com blocos de outro, ou outros, mero.

A-A-A-B-B-B-A-A-A-B-B-B

Os copolímeros em bloco podem ser classificados de acordo com o número de blocos que os constituem. Um dibloco é formado por dois blocos, um tribloco por três e um multibloco por mais de três. (JÚNIOR, 2002)

### **2.3.1 Polímeros reticulados**

Um polímero reticulado possui ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas. Por possuir propriedades diferentes dos polímeros lineares, como melhor solubilidade em solventes orgânicos e inorgânicos, baixa viscosidade e solubilidade com vários grupos funcionais, eles vêm sendo bastante estudados. Possuem várias aplicações entre revestimentos de pó, retardadores de chama, resinas e administração de fármacos e genes, além de, por sua grande capacidade de transferência de íons e estabilidade eletroquímica, estudos no campo de eletrólitos poliméricos e elastômeros íon-condutores. (TUNCER, 2015)

Os copolímeros estrelados são um tipo de polímero ramificado formados através da conexão de múltiplos braços a um núcleo central e estão entre as formas mais simples de topologias ramificadas. Possuem propriedades únicas, como alta funcionalidade, pontos de fusão e viscosidade mais baixos se comparados aos seus análogos lineares de peso molecular similar, devido suas estruturas compactas. Essas propriedades geram a possibilidade de diversas aplicações para esses copolímeros, como, por exemplo, portadores de medicamentos, entrega de genes, dispersantes de nanotubos de carbono, cosméticos, revestimentos, membrana ou litografia. Porém, nenhum dos três métodos utilizados atualmente para a síntese desses copolímeros permite uma simples e eficiente introdução de funcionalidade no núcleo da estrela. (GAO, 2007; LI, 2009; TUNCER, 2015)

Copolímeros estrelados com estrutura bem definida, peso molecular e funcionalidades múltiplas vêm sendo preparados na última década através de técnicas de polimerização radicalar controlada (CRP), como a polimerização radicalar por transferência de átomos (ATRP), que não requerem condições de reação rigorosas, mas ainda fornecem um bom controle. (LI, 2009)

Conforme Li, W. e col. (2009) o processo de formação das estrelas em meio aquoso ocorre devido à formação de micelas pré-organizadas, reações estrela-estrela ou estrela-cadeia linear não são necessárias para que ocorra a formação da estrela. Também segundo os estudos deles, numa reação ideal, cada micela pré-formada é

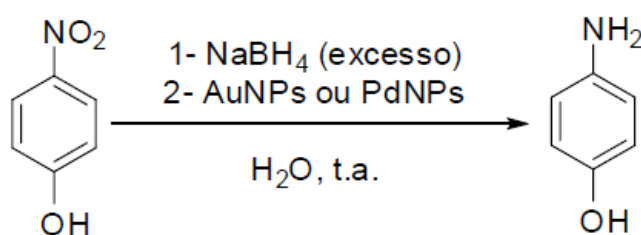
convertida em uma única estrela, assim o peso molecular da estrela depende do tamanho inicial das micelas, sendo que o uso de meios aquosos diluídos reduz ainda mais a possibilidade de agregações estrela-estrela e diminuem a polidispersão.

## 2.4 ATIVIDADE CATALÍTICA

Catalisadores são substâncias que fornecem caminhos alternativos para reações, com uma menor energia de ativação, acelerando-as sem serem consumidos. Os catalisadores a base de metais de transição possuem grande atividade e seletividade e, por isso, são muito conhecidos. A recuperação e reciclagem desses catalisadores são importantes, principalmente para processos industriais, e conferem a ele os pré-requisitos para uma catálise verde. (KAKKAR, 2002) As nanopartículas metálicas possuem grande porcentagem de átomos em sua superfície, onde ocorre a atividade catalítica, o que faz com que possuam elevada atividade catalítica por unidade de metal e, portanto, sejam mais eficientes. (EISING, 2011; SAHA, 2009; SIGNORI, et al., 2010; SIGNORI, 2010; TABOR, 2009)

A quantificação da atividade catalítica dessas nanopartículas é um problema central neste campo. Para ela poder ser realizada, uma reação modelo deve ser bem definida, não havendo a formação de nenhum subproduto e o grau de conversão deve ser facilmente monitorado, por uma técnica rápida e simples. A reação de redução do *p*-nitrofenol (*p*NF) para *p*-aminofenol (*p*AF) pode ser utilizado como modelo, ela pode ser catalisada por nanopartículas livres ou imobilizadas, ocorre em solução aquosa e na temperatura ambiente e pode ser monitorada por espectroscopia UV-Vis, na qual usa-se um comprimento igual à 400 nm e observa-se a diminuição da absorção do ânion *p*-nitrofenolato. (WUNDER, 2010) A reação modelo da redução do *p*NF para *p*AF é demonstrada pela Figura 4.

Figura 4 – Redução do *p*NF para *p*AF



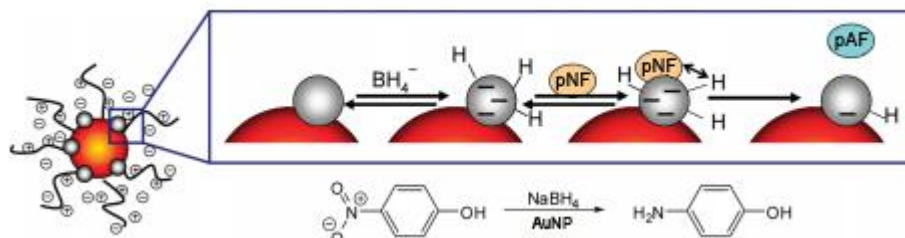
### 2.4.1 Redução do *p*NF

Existem muitos processos para a remoção dos nitrofenóis, que estão entre os poluentes orgânicos mais recorrentes em águas industriais e agrícolas. Porém, o *p*-aminofenol (*p*AF) é um importante intermediário para a fabricação de analgésicos e antitérmicos, os quais podem ser sintetizados através da hidrogenação catalítica do *p*-nitrofenol (*p*NF) em etanol e com temperatura e pressão elevadas. Entretanto, para economizar energia, tornar o processo mais seguro e evitar o uso de solventes orgânicos, é interessante e significativo o desenvolvimento de processos para a conversão de *p*NF para *p*AF em soluções aquosas em condições moderadas. (CHANG, 2009)

A reação de redução do *p*NF para *p*AF é usada frequentemente para verificar e comparar a atividade catalítica de diferentes nanopartículas metálicas (M-NPs). Através de estudos, demonstrou-se que a redução do *p*NF ocorre na superfície das M-NPs e somente na presença delas. A reação é de primeira ordem na concentração de *p*NF quando um excesso de boro-hidreto é utilizado. (WUNDER, 2010)

O uso do agente redutor ( $\text{NaBH}_4$ ) juntamente com o catalisador (M-NPs), é uma via alternativa para processos convencionais de redução. (TSUNOYAMA, 2006) Essa reação é dependente da superfície das NPs, podendo ser interpretada em termos do mecanismo de Langmuir-Hinshelwood, no qual o *p*NF e o  $\text{NaBH}_4$  precisam estar adsorvidos na superfície da NP, (WUNDER, 2010) como mostra a Figura 5. A reação ocorre somente na superfície das NPs, onde elas reagem com o  $\text{NaBH}_4$  formando o hidreto ( $\text{BH}_4^-$ ) ao mesmo tempo em que o *p*NF adsorve-se na superfície do metal. Observa-se a existência de um tempo inicial onde a redução não acontece, chamado de tempo de indução ( $t_0$ ). Após esse tempo inicial, a reação torna-se linear, seguindo uma lei de velocidade de primeira ordem. A etapa lenta da reação é a redução do *p*NF para *p*AF, sendo, assim, a etapa que rege a lei de velocidade da mesma. A difusão dos reagentes e os equilíbrios de adsorção/dessorção deles na superfície das NPs são etapas rápidas, não determinantes para a velocidade da reação. No final da reação ocorre dessorção do *p*AF da superfície da NP, deixando-a livre e permitindo que o ciclo catalítico recomece.

Figura 5 – Modelo de Langmuir-Hinshelwood para a reação de redução do *p*NF para *p*AF (adaptado de WUNDER, 2010). As nanopartículas estão representadas pelas esferas de cor cinza, encontrando-se ancoradas num substrato de cor vermelha



De acordo com o sistema polímero@MNPs utilizado, o tempo de indução e a constante de velocidade variam.

#### 2.4.2 Tempo de indução ( $t_0$ )

O tempo de indução ( $t_0$ ) pode ser definido como o tempo necessário para que os reagentes se espalhem na superfície das nanopartículas (WUNDER, 2010), após ele a reação de redução do *p*NF para *p*AF tem início. De acordo com Wunder e col. (2010) o  $t_0$  está, provavelmente, relacionado com a lenta reestruturação da superfície das nanopartículas, a qual está diretamente relacionada à atividade catalítica das mesmas. Signori e col. (2010) mostram que o  $t_0$  depende das concentrações do redutor e do catalisador,  $\text{NaBH}_4$  e NPs respectivamente, demonstrando que provavelmente o passo inicial da reação em relação ao  $t_0$  envolve uma reação com o boro hidreto. Eles também demonstram que quanto maior a área superficial da NP, ou quanto menor seu tamanho, mais rapidamente o reagente será ativado e, conseqüentemente, menor será o  $t_0$ .

#### 2.4.3 Constante de Velocidade ( $k$ )

A constante de velocidade ( $k$ ) está diretamente relacionada com a área superficial total das M-NPs, ou seja, quanto menor a NP e maior sua área superficial ( $S$ ), maior será a velocidade da reação. A reação do  $\text{NaBH}_4$  é de ordem zero, ou seja, quando a concentração do  $\text{BH}_4^-$  chega num determinado valor, o  $k$  torna-se estável, o que comprova que a reação se torna independente dele, (EISING, 2011; SIGNORI,

2010) como é o caso deste trabalho, onde usa-se uma elevada concentração de  $\text{NaBH}_4$ . Assim, a taxa de redução do pNF- pode ser descrita pela Equação (1).

$$-\frac{d[\text{pNF}]}{dt} = k_1 S[\text{pNF}] = k[\text{pNF}] \quad (1)$$

Essa é uma reação de primeira ordem (ATKINS, 2002) e possui a Equação (2) como lei de velocidade.

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A] \quad (2)$$

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

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = -k \int_0^t dt \quad (3)$$

Portanto, a constante de velocidade,  $k$ , é determinada pelo coeficiente angular das curvas  $\ln(A_t/A_0) = k(t)$ , onde  $A_t$  e  $A_0$  correspondem as absorbâncias nos instantes  $t$  e inicial e  $k_1$  é a constante de velocidade catalítica normalizada em  $S$ . Como já mencionado, o  $k$  é proporcional à área superficial das M-NPs, demonstrando que a catálise acontece na superfície delas. (LU, 2007; MEI, 2005; SCHRINNER, 2009; SIGNORI, et al., 2010)

### 3 PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1 MATERIAIS

##### 3.1.1 Reagentes e solventes

Os reagentes e solventes utilizados na parte experimental deste trabalho foram adquiridos comercialmente das empresas Vetec® e Sigma-Aldrich® e foram utilizados como recebidos. Como solvente foi utilizada água tipo I (ultrapura), água Milli-Q®, para a síntese das NPs.

Para a síntese das M-NPs os polímeros utilizados são comerciais, no caso do polímero PEO<sub>100</sub>-*b*-PPO<sub>55</sub>-*b*-PEO<sub>100</sub>, ou foram sintetizados, pelo método ATRP (GIACOMELLI, 2007; SCHMIDT, 2009) no caso dos polímeros PEO<sub>113</sub>-*b*-PDEA<sub>50</sub> e PEO<sub>113</sub>-*b*-PG2MA<sub>30</sub>-*b*-PDPA<sub>50</sub>, pelo método ARGET ATRP (DONG, 2008) no caso do PDEA<sub>70</sub>, e pelo método *one-pot two-step* utilizando a metodologia *arm-first*, por ARGET ATRP no caso dos polímeros reticulados PDEA<sub>60</sub>-*b*-P(DEA-*co*-DVB<sub>7</sub>) e PDEA<sub>60</sub>-*b*-P(DEA-*co*-EGDMA<sub>2</sub>). Os subscritos referem-se ao grau médio de polimerização de cada segmento.

Na tabela 1 estão representadas as estruturas dos polímeros utilizados.

Tabela 1 – Estrutura dos polímeros

(continua)

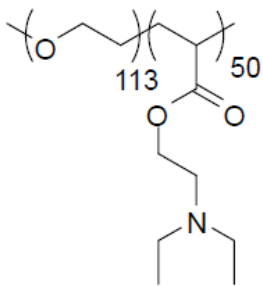
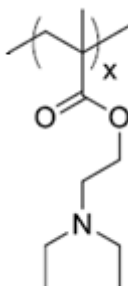
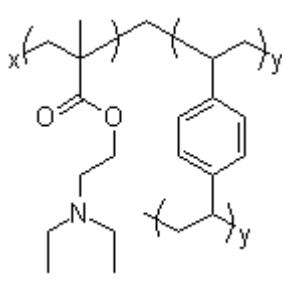
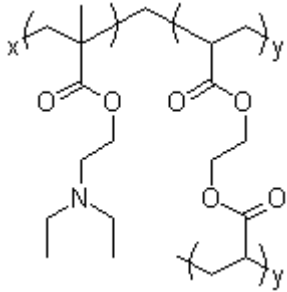
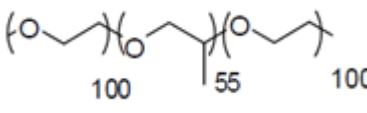
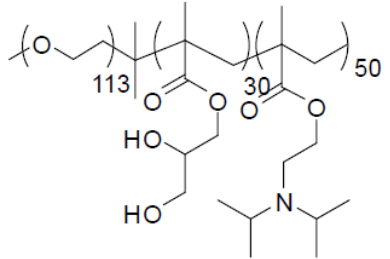
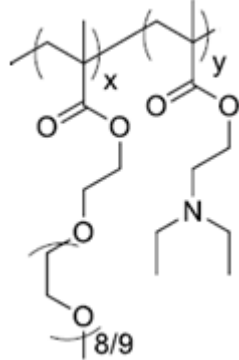
		
PEO <sub>113</sub> - <i>b</i> -PDEA <sub>50</sub>	PDEA <sub>70</sub>	PDEA <sub>60</sub> - <i>b</i> -P(DEA- <i>co</i> -DVB <sub>7</sub> )
1	2	3



Tabela 1 – Estrutura dos polímeros

(conclusão)

		
PDEA <sub>60</sub> - <i>b</i> -P(DEA-co-EGDMA <sub>2</sub> )	PEO <sub>100</sub> - <i>b</i> -PPO <sub>55</sub> - <i>b</i> -PEO <sub>100</sub>	PEO <sub>113</sub> - <i>b</i> -PG2MA <sub>30</sub> - <i>b</i> -PDPA <sub>50</sub>
4	5	6
		
(PPOEGMA) <sub>x</sub> - <i>b</i> -(PDEA) <sub>x</sub>		
7		

### 3.2 MÉTODOS

Os métodos utilizados neste estudo envolvem a síntese das M-NP (M = Au e Pd) com diferentes polímeros, com e sem o agente redutor boro-hidreto de sódio; a caracterização dos sistemas obtidos por espectroscopia UV-Vis e DLS; e testes catalíticos usando esses sistemas, representados por polímero@MNPs.

#### 3.2.1 Síntese e caracterização das nanopartículas metálicas (Au e Pd)

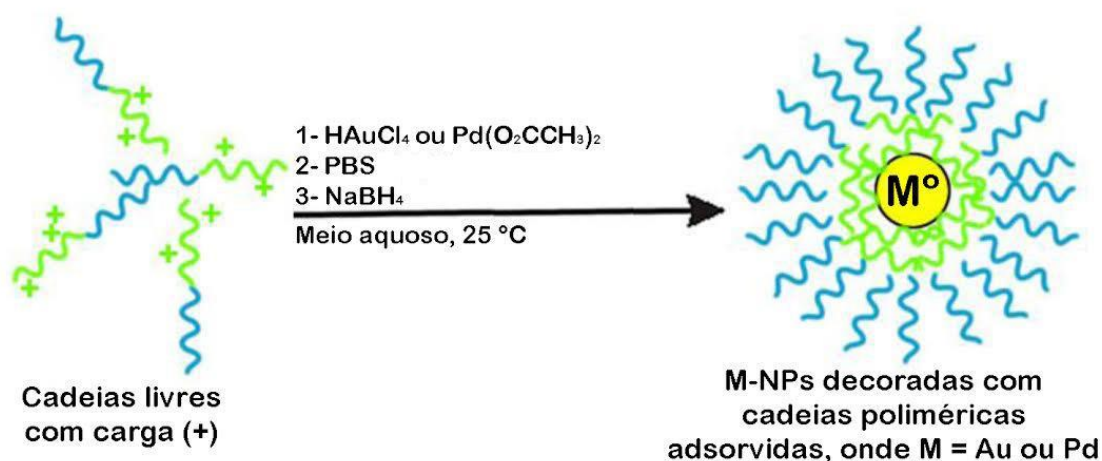
As sínteses das nanopartículas metálicas, na presença de polímeros, foram realizadas de acordo com as metodologias a seguir.

### 3.2.1.1 Síntese das nanopartículas metálicas com o uso do agente redutor

As sínteses foram realizadas, com os polímeros 1 a 7, de acordo com o exemplo a seguir. Inicialmente o dibloco 1 (5mg,  $1,219 \times 10^{-2}$  mmol de N) foi dissolvido em água (2,48 mL) na presença de HCl (0,5 M, 20  $\mu$ L), regulando o pH do meio na faixa entre 3 e 4. A mistura foi agitada constantemente durante aproximadamente 15 h à temperatura ambiente. Nessa etapa o ácido possui a função de protonar os grupamentos nitrogenados, tornando o polímero solúvel no meio.

Após o polímero estar totalmente solubilizado, adicionou-se  $\text{HAuCl}_4$  ou  $\text{Pd}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$  (25 mM, 55  $\mu$ L) e solução tampão PBS (2,404 mL, pH = 7,4), para ocorrer o processo de micelização através da deprotonação dos grupamentos nitrogenados. Em seguida, adicionou-se  $\text{NaBH}_4$  (0,1 M, 41  $\mu$ L), que possui a função de reduzir o  $\text{Au}^{\text{III}}$  para  $\text{Au}^0$  e o  $\text{Pd}^{\text{II}}$  para  $\text{Pd}^0$ . A Figura 6 ilustra esse processo de síntese.

Figura 6 – Ilustração do processo de formação das AuNPs e PdNPs em presença de polímeros



### 3.2.1.2 Síntese das nanopartículas de ouro sem o uso do agente redutor

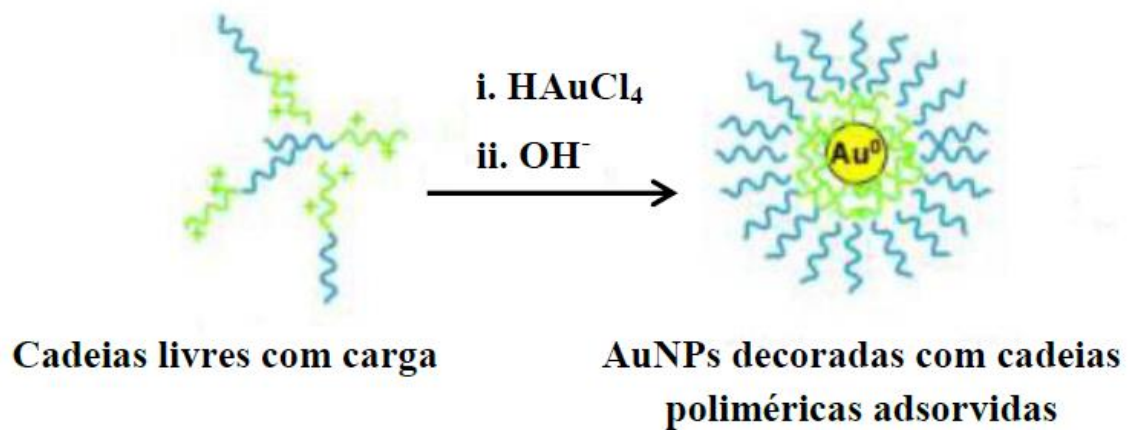
As sínteses sem o uso do agente redutor ( $\text{NaBH}_4$ ) foram realizadas, com os polímeros 1, 5 e 6, de acordo com as metodologias a seguir.

### 3.1.1.2.1 Síntese do sistema polímero1'@AuNPs

Adicionou-se o polímero PEO<sub>113</sub>-*b*-PDEA<sub>50</sub> (2,108 mg) em água (1,5 mL) e acrescentou-se HCl (1,0 M, 8 µL). A mistura foi agitada até completa solubilização. Após a solubilização, adicionou-se HAuCl<sub>4</sub> (25 mM, 127 µL) e solução tampão PBS (1,5 mL, pH = 7).

Agitou-se por cerca de 4 h em temperatura constante de 25°C. A Figura 7 ilustra esse processo.

Figura 7 – Ilustração do processo de formação das AuNPs em presença de polímeros sem o uso de agente redutor



### 3.2.1.2.2 Síntese do sistema polímero5'@AuNPs

À 5 mL de uma solução polimérica de concentração igual a 1,0 mM, adicionou-se HAuCl<sub>4</sub> (25 mM, 50 µL).

### 3.2.1.2.3 Síntese do sistema polímero6'@AuNPs

Solubilizou-se aproximadamente 3 mg do polímero 6 da Tabela 1 em água (1,5 mL), sendo necessário adicionar alguns microlitros de solução de HCl.

Após a solubilização, adicionou-se HAuCl<sub>4</sub> (25 mM, 28,6 µL) e solução tampão PBS (1,5 mL, pH = 7).

### 3.2.1.3 Espectroscopia no Ultravioleta e Visível (UV-Vis)

Para registrar os espectros, foi usado um espectrofotômetro Shimadzu UV-2600. Para fazer as medições, foram colocados 3,0 mL de solução do polímero@MNP em uma célula de quartzo, com caminho ótico de 10 milímetros, com controle de temperatura em 25°C e sob agitação. Todos os espectros foram registrados no intervalo de comprimento de onda de 200 à 800 nm, sendo que o intervalo de 200 à 400 nm corresponde a região do ultravioleta e, o de 400 à 800 nm, a região do visível. A taxa de varredura utilizada foi de 600 nm/min (0,1 s integração por 1,0 nm).

### 3.2.1.4 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 ( $\lambda$ ) 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 de 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  $90^\circ$ . A medida das funções intensidade de correlação  $g_2(t)$ , foram determinados utilizando o algoritmo REPES (incorporado no programa GENDIST). O raio hidrodinâmico (RH) (ou o diâmetro,  $D = 2RH$ ) foi calculado a partir da relação de Stokes-Einstein (Equação 4) e a polidispersidade foi estimada a partir das análises cumulantes.

$$R_H = \frac{kT}{6\pi\eta D_0} \quad (4)$$

Onde  $D_0$  é o coeficiente de difusão das partículas,  $k$  constante de Boltzman,  $T$  temperatura da amostra,  $\eta$  viscosidade do meio.

### 3.2.1.5 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

Algumas das M-NPs sintetizadas 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.

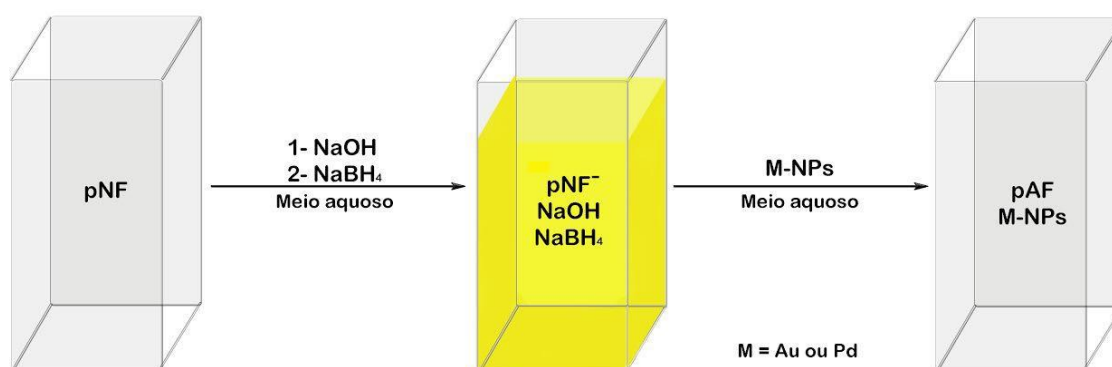
As nanopartículas foram depositadas em grades de cobre revestidas com carbono.

### 3.2.2 Testes catalíticos

A atividade catalítica das M-NPs foi avaliada usando a reação modelo do pNF para pAF.

Para as nanopartículas sintetizadas com o uso do agente redutor (seção 3.2.1.1) seguiu-se o seguinte procedimento: em uma cubeta de quartzo foram adicionados água (2,556 mL ou 2,516 mL, para M = Au e Pd, respectivamente), pNF (0,005 M, 60  $\mu$ L,  $C_{pNF} = 3 \times 10^{-4}$  mmol), NaOH (0,5 M, 6  $\mu$ L,  $C_{NaOH} = 3 \times 10^{-3}$  mmol) e NaBH<sub>4</sub> (0,1 M, 150  $\mu$ L,  $C_{NaBH_4} = 1,5 \times 10^{-2}$  mmol). Colocou-se um agitador magnético na cubeta e colocou-se a mesma dentro do aparelho de UV-Vis. Imediatamente após, adicionou-se as polímero@AuNPs (228  $\mu$ L,  $6,27 \times 10^{-5}$  mmol de Au) ou polímero@PdNPs (268  $\mu$ L,  $7,37 \times 10^{-5}$  mmol de Pd) e monitorou-se a reação por espectroscopia UV-Vis. O procedimento é demonstrado pela Figura 8.

Figura 8 – Esquema da catálise



Já para as nanopartículas sintetizadas sem o uso do agente redutor (seção 3.2.1.2) seguiu-se o seguinte procedimento: em uma cubeta de quartzo foram adicionados pNF (0,0002 M, 60  $\mu$ L,  $C_{pNF} = 6 \times 10^{-4}$  mmol), NaBH<sub>4</sub> (0,005 M, 150  $\mu$ L,  $C_{NaBH_4} = 1,5 \times 10^{-2}$  mmol), polímero@AuNPs (228  $\mu$ L,  $1,88 \times 10^{-4}$  mmol de Au) e solvente (solução aquosa de NaOH, 2,563 mL). Monitorou-se a reação por espectroscopia UV-Vis.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS SISTEMAS POLÍMERO@MNPS

Observou-se que os sistemas obtidos apresentaram diferentes colorações, sendo as AuNPs com coloração geralmente “avermelhada” e as PdNPs com coloração acinzentada, como mostrado nas Figuras 9 e 10.

Figura 9 – Dispersão coloidal de polímero7@AuNPs com uso de  $\text{NaBH}_4$

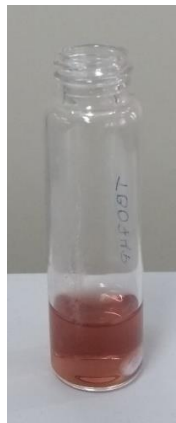
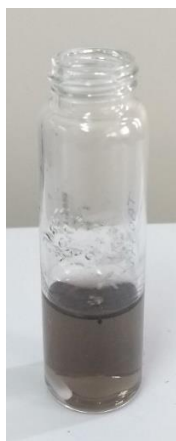


Figura 10 – Dispersão coloidal de polímero7@PdNPs com uso de  $\text{NaBH}_4$



Os sistemas foram caracterizados por espectroscopia de absorção no UV-Vis (200 à 800 nm) e por DLS.

Através da espectroscopia de UV-Vis pode-se obter os valores de SPR, no caso do ouro entre 500 e 600 nm (Figura 12a). Os sistemas polímero@PdNPs não apresentam banda de SPR (Figura 11a), pois não absorvem no intervalo de 200 à 800 nm, a cor cinza está fora do espectro visível. Os sistemas polímero3@AuNPs e polímero4@AuNPs não apresentaram banda de SPR por serem maiores, já que são sintetizados a partir de polímeros reticulados.

Através dos dados de DLS obtêm-se o raio hidrodinâmico ( $R_H$ ) dos sistemas polímero@MNPs e, assim, o tamanho deles.

As Figuras 11 e 12 apresentam os dados obtidos no UV-Vis e DLS de dois sistemas. Os resultados dos demais sistemas serão apresentados posteriormente na Tabela 2.

Figura 11 – Espectros de UV-Vis (a) e gráfico de DLS (b) para o sistema polímero4@PdNP

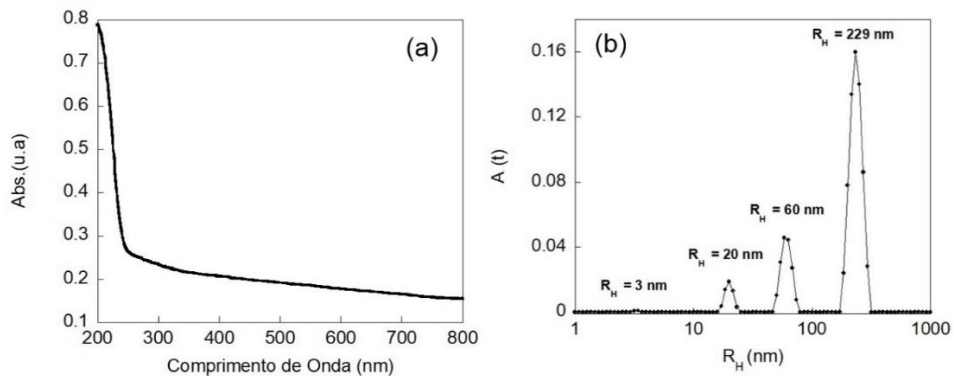
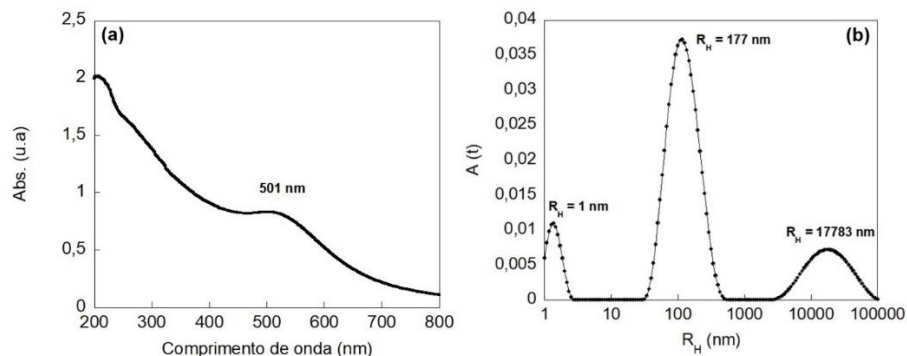


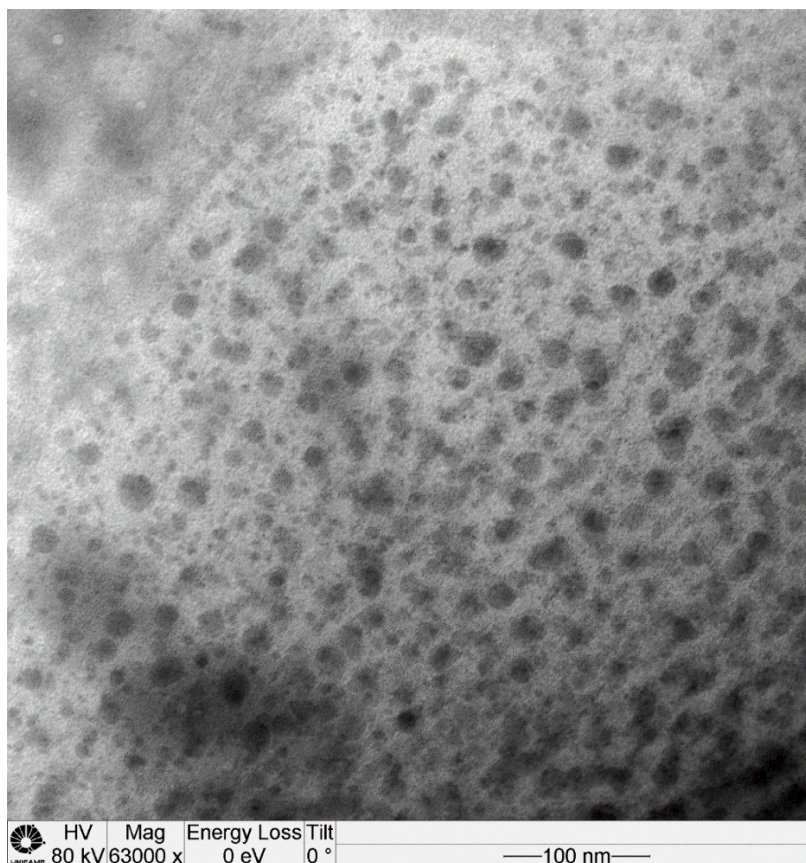
Figura 12 – Espectros de UV-Vis (a) e gráfico de DLS (b) para o sistema polímero7@AuNP





A análise de microscopia de transmissão eletrônica possibilita a visualização do tamanho e da morfologia das M-NPs. Na Figura 13 é possível visualizar a geometria esférica das nanopartículas.

Figura 13 – Imagem de microscopia eletrônica de transmissão do sistema polímero3@PdNPs.

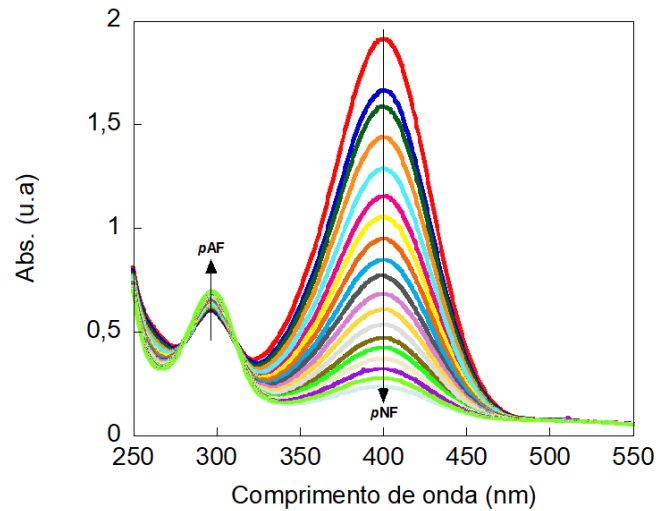


## 4.2 ATIVIDADE CATALÍTICA

Os testes para verificar atividade catalítica foram feitos por espectroscopia UV-Vis, através do monitoramento do decaimento da absorção referente ao  $pNF^-$  e, assim, o aumento da absorção do  $pAF$ , como demonstrado na Figura 14.

Na Figura 14, observa-se a diminuição da absorbância em 400 nm, referente ao reagente  $pNF^-$ , e o aumento da absorbância em 300 nm, referente à formação do produto  $pAF$ .

Figura 14 – Espectros UV-Vis obtidos durante a reação de redução do  $pNF^-$  para  $pAF$ , durante 9 minutos.



Assim, a reação de redução do  $pNF$  para  $pAF$  foi usada para testar a atividade catalítica das NPs. Os experimentos de cinética foram realizados no UV-Vis medindo a absorção em 400 nm em função do tempo de reação. Todos os experimentos foram realizados em triplicata e usou-se os valores médios para determinar a constante de velocidade, como demonstrado nas Figuras 15 e 16. Os valores de  $\ln(A_t/A_0)$  variaram linearmente com o tempo em todos os sistemas, o que indica que a reação é de primeira ordem.

Figura 15 – (a) Gráfico da média das absorbâncias versus tempo no comprimento de onda específico de 400 nm e (b) gráfico de  $\ln(A_t/A_0)$  versus tempo no comprimento de onda específico de 400 nm para o sistema polímero4@PdNP.

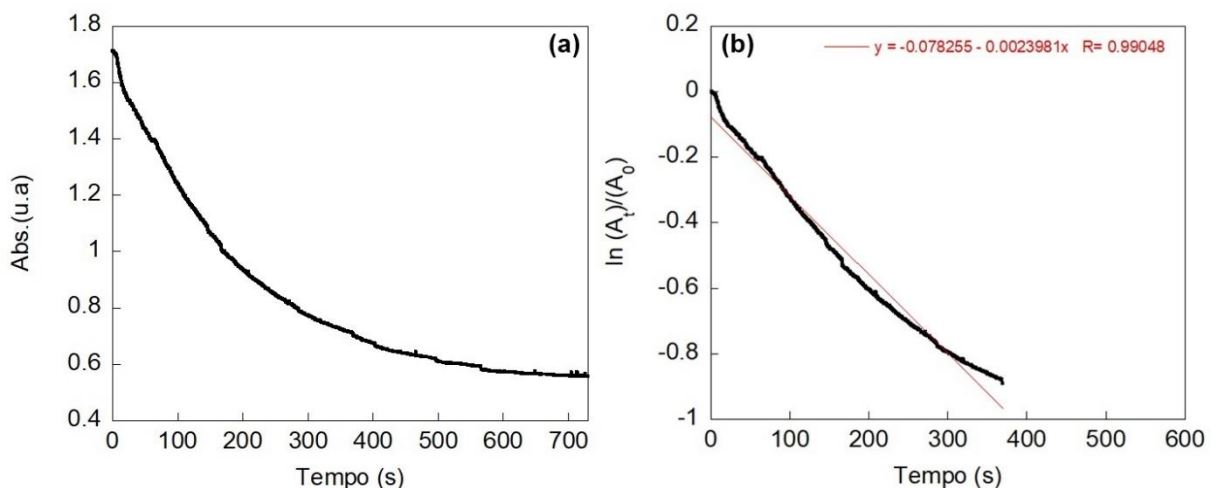
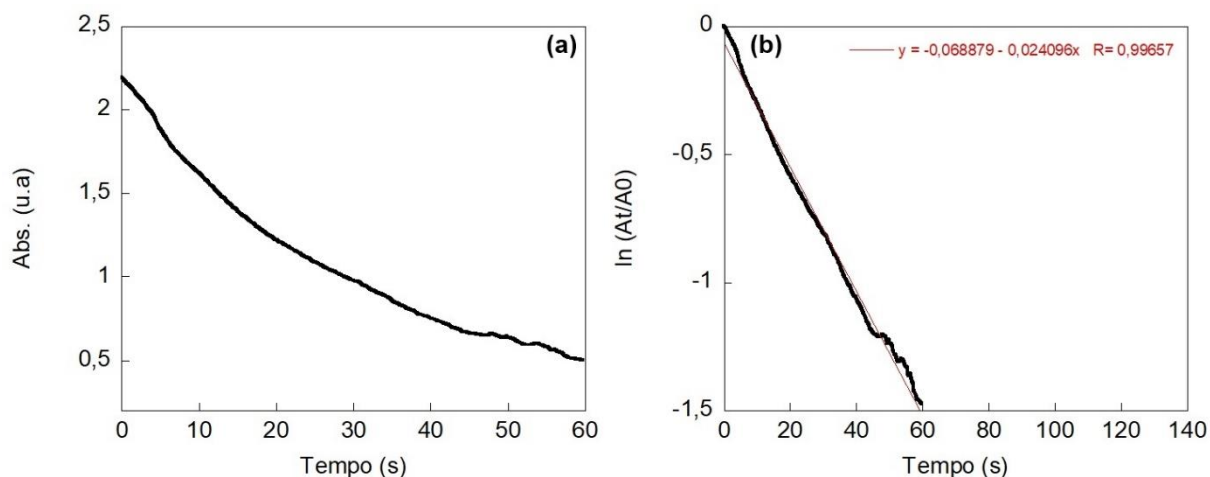


Figura 16 – (a) Gráfico da média das absorvâncias versus tempo no comprimento de onda específico de 400 nm e (b) gráfico de  $\ln(A_t/A_0)$  versus tempo no comprimento de onda específico de 400 nm para o sistema polímero7@AuNP.



As Tabelas a seguir apresentam os dados obtidos para os sistemas polímero@MNPs com os metais, Au e Pd.

#### 4.2.1 Efeito do agente redutor na síntese das nanopartículas

A Tabela 2 apresenta os dados dos sistemas contendo AuNPs sintetizados com e sem o uso do agente redutor. Os sistemas 1, 5 e 6 foram sintetizados na presença do agente redutor e os sistemas 1', 5' e 6' foram sintetizados sem o uso do agente redutor.

Tabela 2 – Efeito do agente redutor nas AuNPs. Condições experimentais:  $C_{\text{polímero}} = 1,219 \times 10^{-2}$ ,  $C_{\text{Metal}} = 1,38 \times 10^{-3}$  e  $C_{\text{NaBH}_4} = 4,10 \times 10^{-3}$  para os sistemas 1, 5 e 6. Os sistemas 1', 5' e 6' foram preparados sem o uso do agente redutor

(continua)

AuNps	$R_H$ (nm)	SPR	$k \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$	Tempo (s)	$t_0$ (s)	
1	12	103	521	1,856	50	0
1'	17	527	2,42	90	6	
5	5	53	526	0,234	1500	70
5'	14	520	0,12443	360	50	

Tabela 2 – Efeito do agente redutor nas AuNPs. Condições experimentais:  $C_{\text{polímero}} = 1,219 \times 10^{-2}$ ,  $C_{\text{Metal}} = 1,38 \times 10^{-3}$  e  $C_{\text{NaBH}_4} = 4,10 \times 10^{-3}$  para os sistemas 1,2,5,6 e 7. Os sistemas 1', 5' e 6' foram preparados sem o uso do agente redutor

	(conclusão)					
<b>6</b>	43	225	520	15,900	15	0
<b>6'</b>	87	545	1,5457	160	40	

Observa-se que entre os sistemas 1 e 1' o sistema 1 possui menor valor de  $k$ , mas menor tempo de reação e indução. Comparando-se os sistemas 5 e 5' nota-se que o sistema 5 possui maior valor de  $k$  e maiores tempos de reação e de indução. Já entre os sistemas 6 e 6' sistema 6 apresenta a cinética mais rápida, ou seja, maior  $k$  e menores tempo de reação e de indução. O tamanho das nanopartículas é determinado pelas velocidades relativas dos processos de nucleação e crescimento, quando a velocidade de nucleação é alta e a de crescimento é baixa obtém-se um elevado grau de dispersão. (SHAW, 1975) Quando se usa o agente redutor no processo de síntese das nanopartículas, elas são menores que as produzidas sem o uso do agente redutor. Essa diferença de tamanho gera uma diferença na área superficial das NPs e, conseqüentemente, uma diferença na velocidade da catálise. Quanto menor a NP, maior a sua área superficial total e, assim, mais rápida a catálise.

#### 4.2.2 Efeito da reticulação da macromolécula

Na Tabela 3 estão expostos os dados obtidos para o sistema AuNPs, com polímeros reticulados (3 e 4) e não reticulados (2).

Tabela 3 – Efeito da reticulação nas AuNPs. Condições experimentais:  $C_{\text{polímero}} = 1,219 \times 10^{-2}$ ,  $C_{\text{Metal}} = 1,38 \times 10^{-3}$  e  $C_{\text{NaBH}_4} = 4,10 \times 10^{-3}$

<b>AuNps</b>	<b>R<sub>H</sub>(nm)</b>			<b>SPR</b>	<b><math>k \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}</math></b>	<b>Tempo (s)</b>	<b>t<sub>0</sub>(s)</b>
<b>2</b>	28	203	1412	507	13,086	20	0
<b>3</b>		158		-	0,23894	800	13
<b>4</b>	6	30		-	3,7146	20	0

Nota-se que os sistemas com os polímeros reticulados apresentaram uma cinética mais lenta, ou seja, menor valor para  $k$  do que o sistema 2. Os polímeros

reticulados levam a formação de nanopartículas mais densas pela existência de ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas. Ocorre a formação de copolímeros estrelados, com a conexão dos braços múltiplos ao metal central. Por suas estruturas mais densas e pelas ligações cruzadas, a catálise é mais lenta, pois o  $pNF$  demora mais para alcançar o centro metálico. Diferentes polímeros reticulados geram M-NP com diferentes velocidades de catálise pela diferença de seus tamanhos.

A diferença entre as cinéticas dos sistemas 3 e 4 deve-se ao diferente reticulante utilizado (DVB ou EGDMA), assim como a proporção de ligações cruzadas. Para o sistema 4 observa-se um valor maior para a constante de velocidade,  $k$ , já que o número de ligantes cruzadas é menor (2/60 contra 7/60 para o sistema 3). (GAO, 2007)

A Tabela 4 mostra os dados obtidos para os sistemas PdNPs reticulados (3 e 4) e não reticulado (2).

Tabela 4 – Efeito da reticulação nas PdNPs. Condições experimentais:  $C_{polímero} = 1,219 \times 10^{-2}$ ,  $C_{Metal} = 1,38 \times 10^{-3}$  e  $C_{NaBH_4} = 4,10 \times 10^{-3}$

PdNps	$R_H$ (nm)			$k \times 10^{-2} s^{-1}$	Tempo (s)	$t_0$ (s)
2	5	32	238	0,11293	1300	50
3	93		793	0,27845	500	0
4	3	20	60 229	0,23981	400	0

Observa-se que a cinética dos sistemas reticulados, 3 e 4, é mais rápida do que a do sistema 2, apresentando maior  $k$  e menor tempo de reação. No caso dos sistemas com núcleo metálico de paládio, a presença de cadeias macromoleculares reticuladas tem efeito inverso ao discutido anteriormente para núcleos de ouro. Isto mostra que além deste fator a interação metal-macromolécula também é importante, conforme discutido na sequência.

#### 4.2.3 Efeito do núcleo metálico

A tabela 5 contém os dados obtidos para todos os sistemas polímero@MNPs com o uso do agente redutor  $NaBH_4$ .

Tabela 5 – Efeito do núcleo metálico nas M-NPs. Condições experimentais:  $C_{\text{polímero}} = 1,219 \times 10^{-2}$ ,  $C_{\text{Metal}} = 1,38 \times 10^{-3}$  e  $C_{\text{NaBH}_4} = 4,10 \times 10^{-3}$

Polímero	M-NP	$R_H$ (nm)			SPR	$k \times 10^{-2}$ $s^{-1}$	Tempo (s)	$t_0$ (s)	
1	AuNP	12	103	521	1,856	50	0		
1	PdNP	5	42	121	-	2,980	100	0	
2	AuNP	28	103	1412	507	13,086	20	0	
2	PdNP	5	32	238	-	0,11293	1300	50	
3	AuNP	158			-	0,23894	800	13	
3	PdNP	93	793	-	0,27845	500	0		
4	AuNP	6	30	-	3,7146	20	0		
4	PdNP	3	20	60	229	-	0,23981	400	0
5	AuNP	5	53	526	0,234	1500	70		
5	PdNP	5	30	192	-	0,664	500	0	
6	AuNP	43	225	520	15,900	15	0		
6	PdNP	15	98	-	2,279	180	0		
7	AuNP	1	177	17783	501	2,4096	60	0	
7	PdNP	10	202	1173	-	0,18906	1100	0	

Pode-se comparar, também, a diferença da catálise entre as nanopartículas com os diferentes centros metálicos. Segundo a teoria ácido-base de Pearson, ácidos macios reagem com bases macias e ácidos duros reagem com bases duras. Tanto o Au quanto o Pd são considerados ácidos macios, porém o Pd é mais duro que o Au. Quando observamos os dados da catálise, percebemos que as realizadas com AuNPs são mais rápidas, com exceção dos sistemas 1, 3 e 5. Isso ocorre devido as diferenças nas cadeias dos polímeros. Os polímeros 1, 3 e 5 são bases macias, interagindo mais fortemente com o Au do que com o Pd, e liberando o sítio catalítico mais lentamente. Já os demais polímeros são considerados bases intermediárias ou duras, interagindo mais fortemente com o Pd. (BORTOLOTTI, 2015)

## 5 CONCLUSÃO

Com base nos objetivos propostos para a realização deste trabalho, e a análise dos resultados obtidos, pode-se concluir que:

- A síntese dos sistemas híbridos de nanopartículas metálicas revestidas por polímeros foi eficiente, uma vez que todos apresentaram dimensão nanométrica.
- Os sistemas mostraram-se eficientes para a redução do pNF.
- O uso do agente redutor  $\text{NaBH}_4$  no processo de síntese dos sistemas influencia na atividade catalítica dos mesmos, sendo que os sistemas sintetizados com o uso do agente redutor possuem uma melhor atividade catalítica.
- A reticulação do polímero afeta a atividade catalítica do sistema, sendo que os sistemas com AuNPs apresentam uma cinética mais lenta e os com PdNPs uma cinética mais rápida quando comparados com o polímero não reticulado.
- O uso de diferentes centros metálicos altera as propriedades dos sistemas, sendo que os sistemas polímero@AuNPs apresentaram uma catálise mais rápida que os sistemas polímero@PdNPs na maioria dos sistemas.

## REFERÊNCIAS

- AIKEN III, J. D.; LIN, Y.; FINKE, R. G. A perspective on nanocluster catalysis: polyoxoanion and (n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>N<sup>+</sup> stabilized Ir(0)~300 nanocluster 'soluble heterogeneous catalysts'. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 114, p. 29-51, 1996.
- AIKEN, J. D.; FINKE, R. G. A review of modern transition-metal nanoclusters: their synthesis, characterization, and applications in catalysis. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 145, p. 1-44, 1999.
- ATKINS, P; DE PAULA, J. **Físico-Química**. Rio de Janeiro: LTC editora S.A, 2002.
- BARS, J. L. et al. Catalytic Probe of the Surface of Colloidal Palladium Particles Using Heck Coupling Reactions. **Langmuir**, v. 15, n. 22, p. 7621-7625, 1999.
- BELLONI, J. Metal nanocolloids. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 1, p. 184-196, 1996.
- BÖNNEMANN, H. et al. Nanoscale colloidal metals and alloys stabilized by solvents and surfactants Preparation and use as catalyst precursors. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 520, p. 143-162, 1996.
- BORTOLOTTO, T. et al. Polymer-coated palladium nanoparticle catalysts for Suzuki coupling reaction. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 439, p. 154-161, 2015.
- BRUST, M. et al. Synthesis of Thiol-derivatised Gold Nanoparticles in a Two-phase Liquid-Liquid System. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, p. 801-802, 1994.
- CHANG, Y.-C.; CHEN, D.-H. Catalytic reduction of 4-nitrophenol by magnetically recoverable Au nanocatalyst. **Journal of Hazardous Materials**, v. 165, p. 664-669, 2009.
- CHEN, F.; XU, G.-Q.; HOR, T. S. A. Preparation and assembly of colloidal gold nanoparticles in CTAB-stabilized reverse microemulsion. **Materials Letters**, v. 57, p. 3282-3286, 2003.
- DANIEL, M.-C.; ASTRUC, D. Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-Related Properties, and Applications toward Biology, Catalysis, and Nanotechnology. **Chemical Reviews**, v. 104, n. 1, p. 293-346, 2003.
- DONG, H.; MATYJASZEWSKI, K. ARGET ATRP of 2-(Dimethylamino)ethyl Methacrylate as an Intrinsic Reducing Agent. **Macromolecules**, v. 41, n. 19, p. 6868-6870, 2008.



DUPONT, J.; SCHOLTEN, J. D. On the structural and surface properties of transition-metal nanoparticles in ionic liquids. **Chemical Society Reviews**, v. 39, p. 1780-1804, 2010.

EISING, R. et al. Development of Catalytically Active Silver Colloid Nanoparticles Stabilized by Dextran **Langmuir**, v. 27, p. 11860-11866, 2011.

EKLUND, S. E.; CLIFFEL, D. E. Synthesis and Catalytic Properties of Soluble Platinum Nanoparticles Protected by a Thiol Monolayer. **Langmuir**, v. 20, n. 14, p. 6012-6018, 2004.

GAO, H.; MATYJASZEWSKI, K. Low-Polydispersity Star Polymers with Core Functionality by Cross-Linking Macromonomers Using Functional ATRP Initiators. **Macromolecules**, v. 40, n. 3, p. 399-401, 2007.

GIACOMELLI, C.; SCHMIDT, V.; BORSALI, R. Specific Interactions Improve the Loading Capacity of Block Copolymer Micelles in Aqueous Media. **Langmuir**, v. 23, n. 13, p. 6947-6955, 2007.

HARRAZ, F. A. et al. Palladium nanoparticles stabilized by polyethylene glycol: Efficient, recyclable catalyst for hydrogenation of styrene and nitrobenzene. **Journal of Catalysis**, v. 286, p. 184-192, 2012.

JÚNIOR, S. V. C. **Ciência dos Polímeros**. São Paulo: Artliber Editora Ltda., 2002.

KAKKAR, A. K. Nano-Organometallics: Heterogenizing Homogeneous Catalysts via Thin Film Methodology. **Chemical Reviews**, v. 102, n. 10, p. 3579-3588, 2002.

KHLEBTSOV, N. G. Optics and biophotonics of nanoparticles with a plasmon resonance. **Quantum Electronics**, v. 38, n. 6, p. 504-529, 2008.

LI, G.; LUO, Y.; TAN, H. PVP and G1.5 PAMAM dendrimer co-mediated synthesis of silver nanoparticles. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 178, p. 1038-1043, 2005.

LI, W.; MATYJASZEWSKI, K. Star Polymers via Cross-Linking Amphiphilic Macroinitiators by AGET ATRP in Aqueous Media. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, n. 30, p. 10378-10379, 2009.

LIN, Y.; FINKE, R. G. Novel Polyoxoanion-Stabilized and Bu(4)N(+)-Stabilized, Isolable, and Redissolvable, 20-30-Angstrom Ir-Similar-to(300)-(900) Nanoclusters - The Kinetically Controlled Synthesis, Characterization, and Mechanism of Formation of Organic Solvent-Soluble, Reproducible Size, and Reproducible Catalytic Activity Metal Nanoclusters. **Journal of the American Chemical Society**, v. 116, n. 18, p. 8335-8353, 1994.

LIZ-MARZÁN, L. M. Nanometals: formation and color. **Materials Today**, v. 7, p. 26-31, 2004.

LU, Y. et al. In Situ Formation of Ag Nanoparticles in Spherical Polyacrylic Acid Brushes by UV Irradiation. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 21, p. 7676-7681, 2007.

MARTINS, M. A.; TRINDADE, T. Os Nanomateriais e a Descoberta de Novos Mundos na Bancada do Químico. **Química Nova**, v. 35, n. 7, p. 1434-1446, 2012.

MEI, Y. et al. High Catalytic Activity of Platinum Nanoparticles Immobilized on Spherical Polyelectrolyte Brushes. **Langmuir**, v. 21, n. 26, p. 12229-12234, 2005.

MURPHY, C. J.; JANA, N. R. Controlling the Aspect Ratio of Inorganic Nanorods and Nanowires. **Advanced Materials**, v. 14, p. 80-82, 2002.

NATH, S.; JANA, S.; PRADHAN, M.; PAL, T. Ligand-stabilized metal nanoparticles in organic solvent. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 341, p. 333-352, 2010.

PALASANTZAS, G. et al. Opportunities from the nanoworld: Gas phase nanoparticles. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 449, p. 237-241, 2008.

PAN, C. et al. Ligand-Stabilized Ruthenium Nanoparticles: Synthesis, Organization, and Dynamics. **Journal of the American Chemical Society**, v. 123, n. 31, p. 7584-7593, 2001.

ROTHENBERG, G. **Catalysis: Concepts and Geen Applications**. 1.ed. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. pp 1-38, 2008.

SAHA, D.; CHATTOPADHYAY, K.; RANU, B. C. Aerobic ligand-free Suzuki coupling catalyzed by in situ-generated palladium nanoparticles in water. **Tetrahedron Letters**, v. 50, p. 1003-1006, 2009.

SCARAVELLI, R. C. B. et al. Direct synthesis of coated gold nanoparticles mediated by polymers with amino groups. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 397, p. 114-121, 2013.

SCHMIDT, V.; BORSALI, R.; GIACOMELLI, C. Aggregation of a Versatile Triblock Copolymer into pH-Responsive Cross-Linkable Nanostructures in Both Organic and Aqueous Media. **Langmuir**, v. 25, p. 13361-13367, 2009.

SCHRINNER, M. et al. Single Nanocrystals of Platinum Prepared by Partial Dissolution of Au-Pt Nanoalloys. **Science**, v. 323, p. 617-620, 2009.

SHAW, D. J. **Introdução à química dos colóides e de superfícies**. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 1975.

SIGNORI, A. M. **Desenvolvimento de uma Nova Metodologia para Preparação de Nanopartículas de Prata Estabilizadas pela Polietilenoimina Funcionalizada e Aplicação em Catálise**. 2010. Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina.

SIGNORI, A. M. et al. Formation of Catalytic Silver Nanoparticles Supported on Branched Polyethyleneimine Derivatives. **Langmuir**, v. 26, p. 17772-17779, 2010.

SOHN, B. H. et al. Directed Self-Assembly of Two Kinds of Nanoparticles Utilizing Monolayer Films of Diblock Copolymer Micelles. **Journal of the American Chemical Society**, v. 125, n. 21, p. 6368-6369, 2003.

SOMORJAI, G. A.; FREI, H.; PARK, J. Y. Advancing the Frontiers in Nanocatalysis, Biointerfaces, and Renewable Energy Conversion by Innovations of Surface Techniques. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, n. 46, p. 16589-16605, 2009.

TABOR, C.; NARAYANAN, R.; EL-SAYED, M. A. Catalysis with Transition Metal Nanoparticles in Colloidal Solution: Heterogeneous or Homogeneous? In: RIOUX, R. (Ed.). **Model Systems in Catalysis: Single Crystals to Supported Enzyme Mimics**. New York, NY: Springer New York, 2010. p.395-414

TERANISHI, T.; KIYOKAWA, I.; MIYAKE, M. Synthesis of Monodisperse Gold Nanoparticles Using Linear Polymers as Protective Agents. **Advanced Materials**, v. 10, p. 596-599, 1998.

THOMPSON, D. T. Using gold nanoparticles for catalysis. **Nano Today**, v. 2, n. 4, 40-43, 2007.

TOMA, H. E.; BONIFÁCIO, L. D. S.; ANAISSI, F. J. Da Cor à Cor Inexistente: Uma Reflexão Sobre Espectros Eletrônicos e Efeitos Cromáticos. **Química Nova**, v. 28, n. 5, p. 897-900, 2005

TSUNOYAMA, H.; SAKURAI, H.; TSUKUDA, T. Size effect on the catalysis of gold clusters dispersed in water for aerobic oxidation of alcohol. **Chemical Physics Letters**, v. 429, p. 528-532, 2006.

TUNCER, C.; BÜTÜN, V. Highly cross-linked soluble star copolymers with well controlled molecular weights. **European Polymer Journal**, v. 67, p. 292–303, 2015.

TURKEVICH, J.; GARTON, G.; STEVENSON, P. C. The Color of Colloidal Gold **Journal of Colloid Science**, v. 9, p. 26-35, 1954.

TURKEVICH, J.; STEVENSON, P. C.; HILLIER, J. A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold. **Discussions of the Faraday Society**, v. 11, p. 55-75, 1951.

WANG, Y., AND XIA, Y. Bottom-Up and Top-Down Approaches to the Synthesis of Monodispersed Spherical Colloids of Low Melting-Point Metals. **Nano Letters**, v. 4, n. 10, p. 2047-2050, 2004.

WILCOXON, J. P.; WILLIAMSON, R. L.; BAUGHMAN, R. Optical properties of gold colloids formed in inverse micelles. **The Journal of Chemical Physics**, v. 98, p. 9933-9950, 1993.

WUNDER, S. et al. Kinetic Analysis of Catalytic Reduction of 4-Nitrophenol by Metallic Nanoparticles Immobilized in Spherical Polyelectrolyte Brushes. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 19, p. 8814-8820, 2010.

YGUERABIDE, J., AND YGUERABIDE, E. E. Light-Scattering Submicroscopic Particles as Highly Fluorescent Analogs and Their Use as Tracer Labels in Clinical and Biological Applications: II. Experimental Characterization. **Analytical Biochemistry**, v. 262, p. 137-156, 1998.

ZHANG, J.; NOGUEZ, C. Plasmonic Optical Properties and Applications of Metal Nanostructures. **Plasmonics**, v. 3, p. 127-150, 2008.

## ANEXOS

Figura 17 – Espectro de absorção no UV-Vis do sistema1 @AuNPs

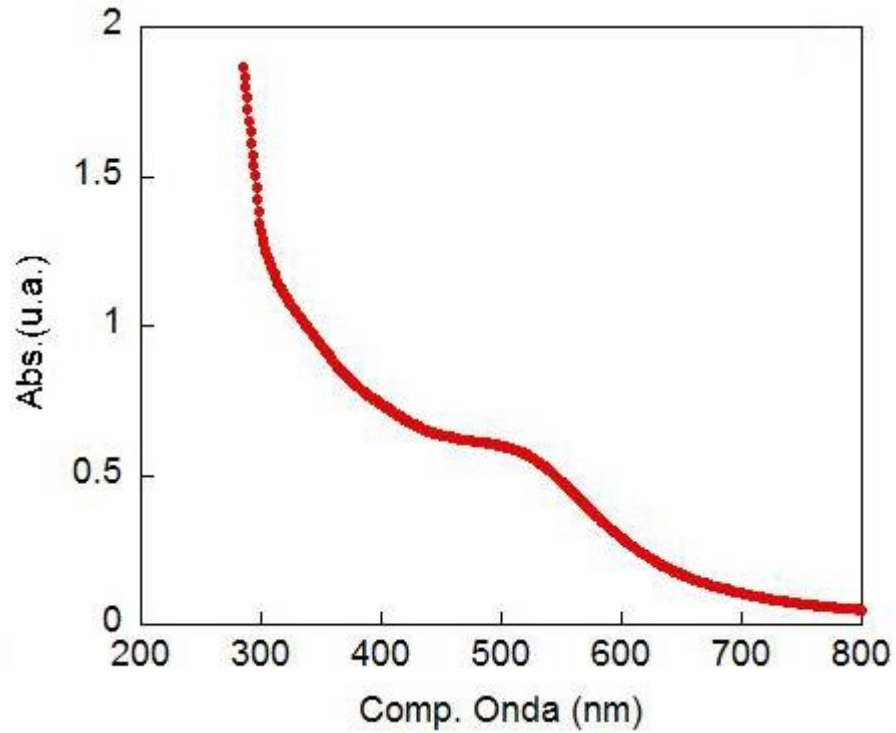


Figura 18 – Espectro de absorção no UV-Vis do sistema1' @AuNPs

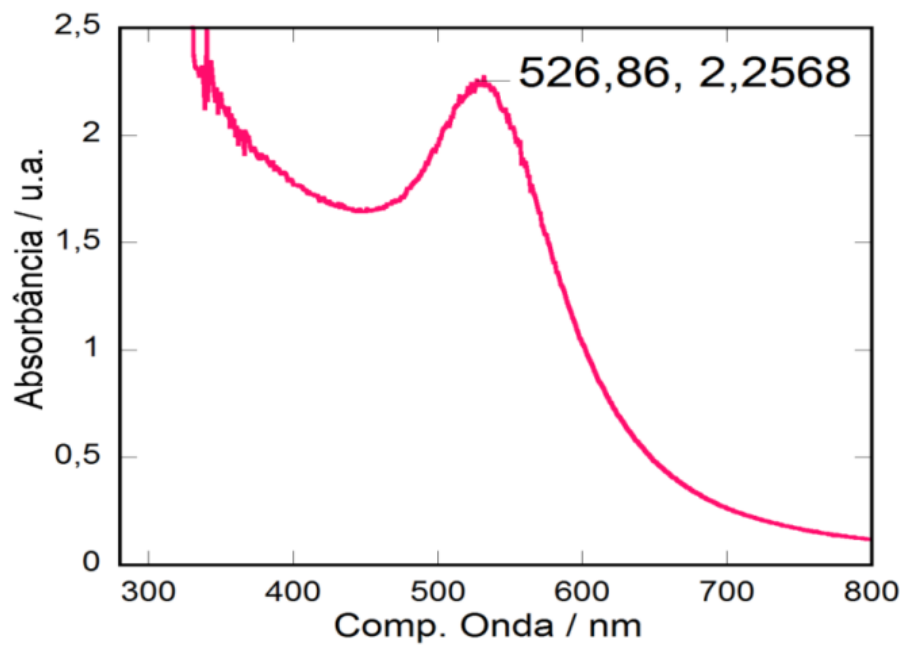


Figura 19 – Espectro de absorção no UV-Vis do sistema2@AuNPs

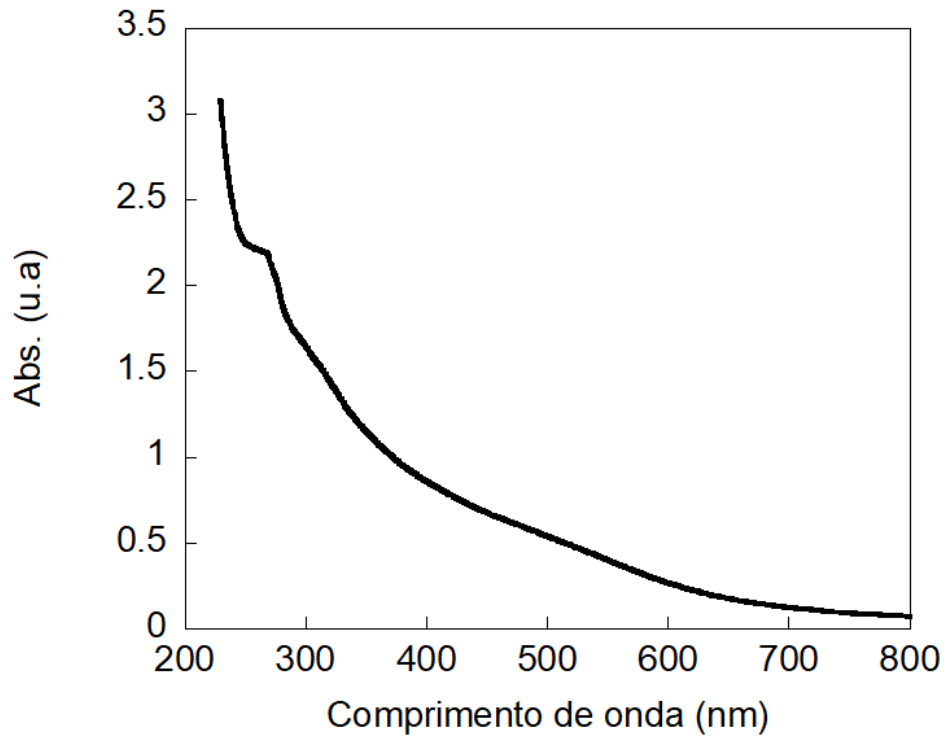


Figura 20 – Espectro de absorção no UV-Vis do sistema2@PdNPs

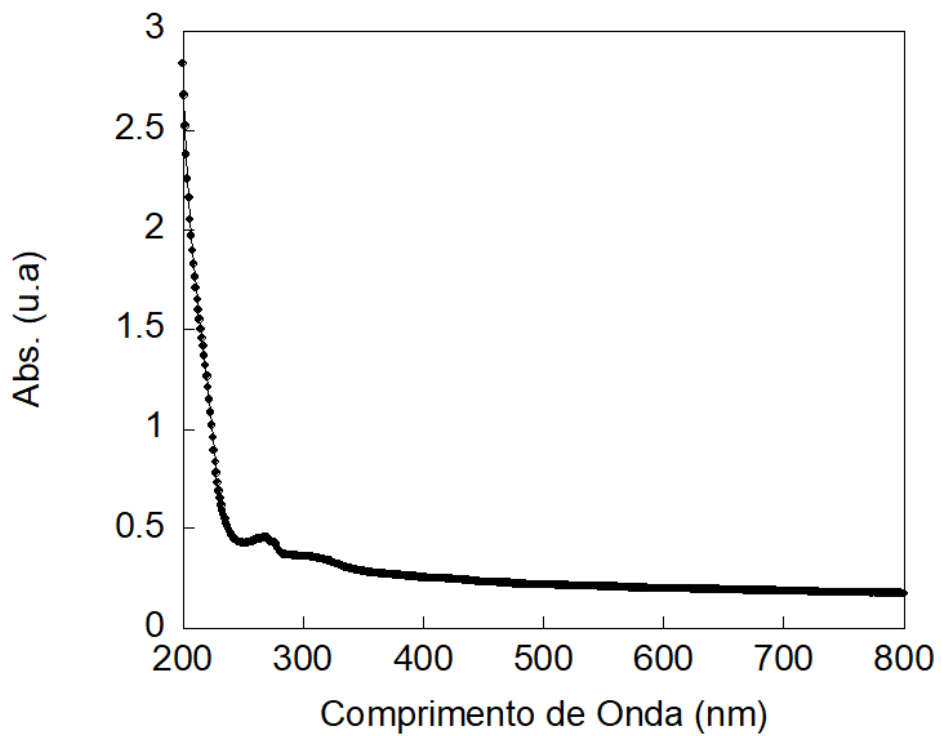


Figura 21 – Espectro de absorção no UV-Vis do sistema3@PdNPs

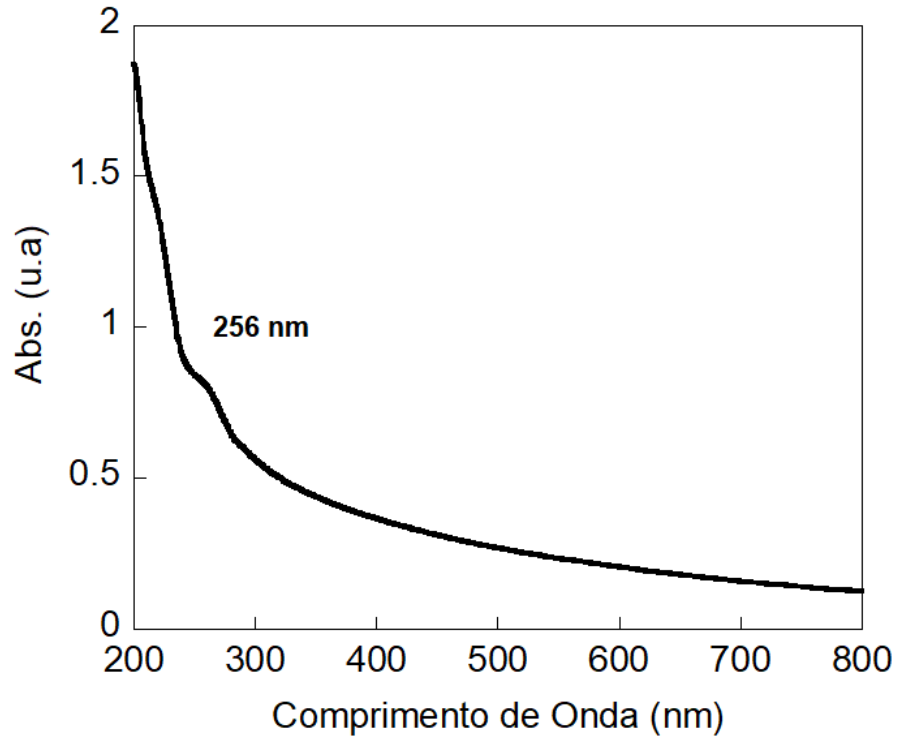


Figura 22 – Espectro de absorção no UV-Vis do sistema4@PdNPs

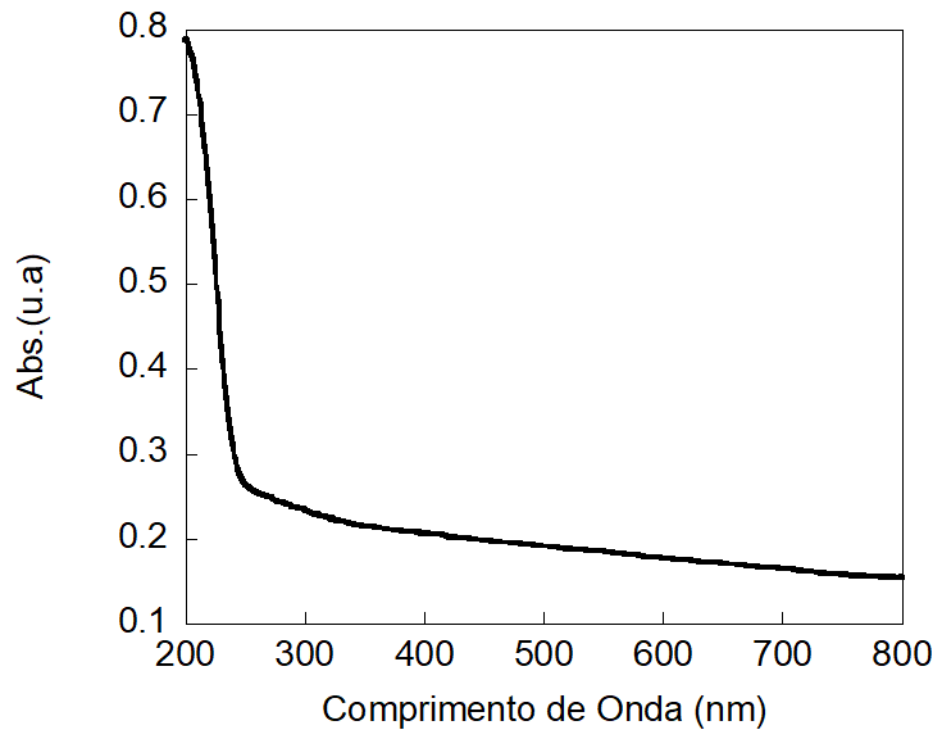


Figura 23 – Espectro de absorção no UV-Vis do sistema5@AuNPs

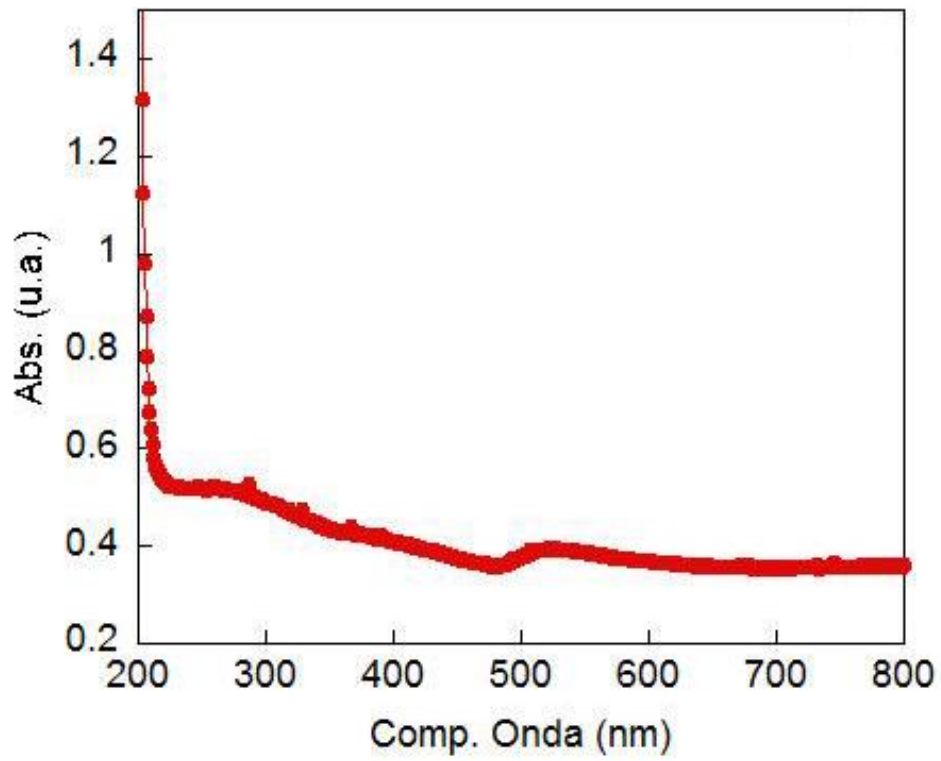


Figura 24 – Espectro de absorção no UV-Vis do sistema5'@AuNPs

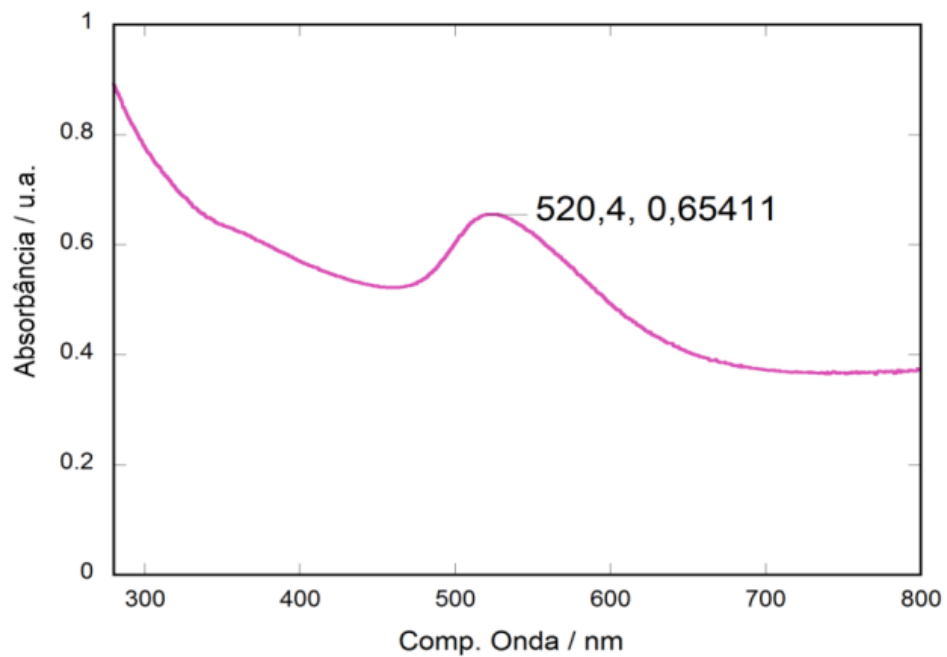




Figura 25 – Espectro de absorção no UV-Vis do sistema 6@AuNPs

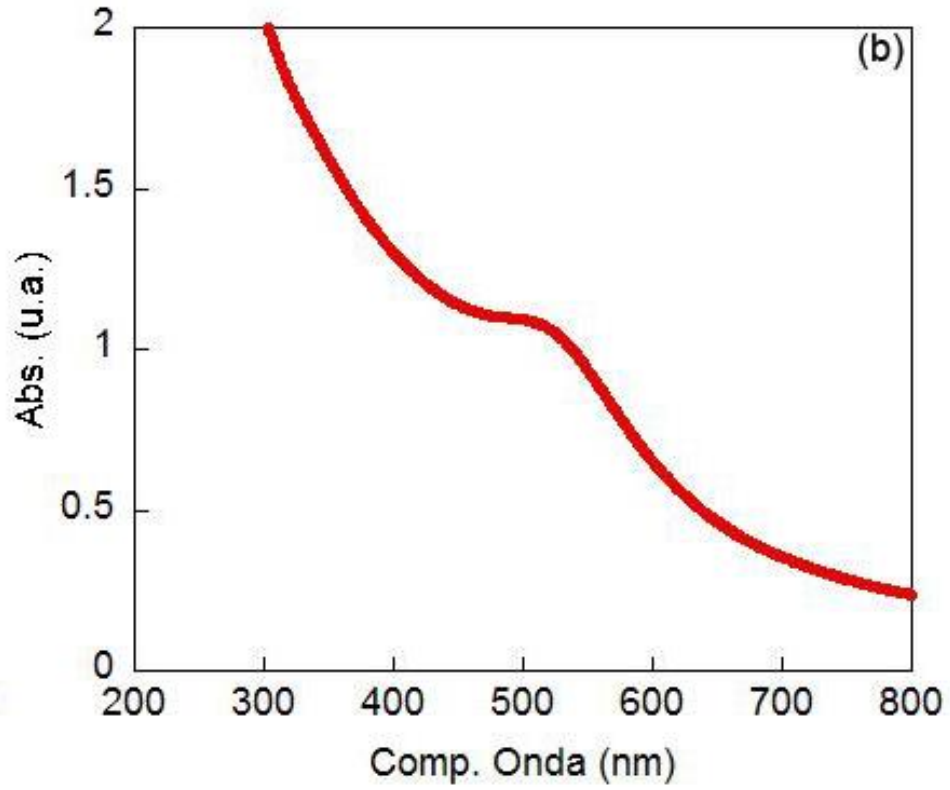


Figura 26 – Espectro de absorção no UV-Vis do sistema 6'@AuNPs

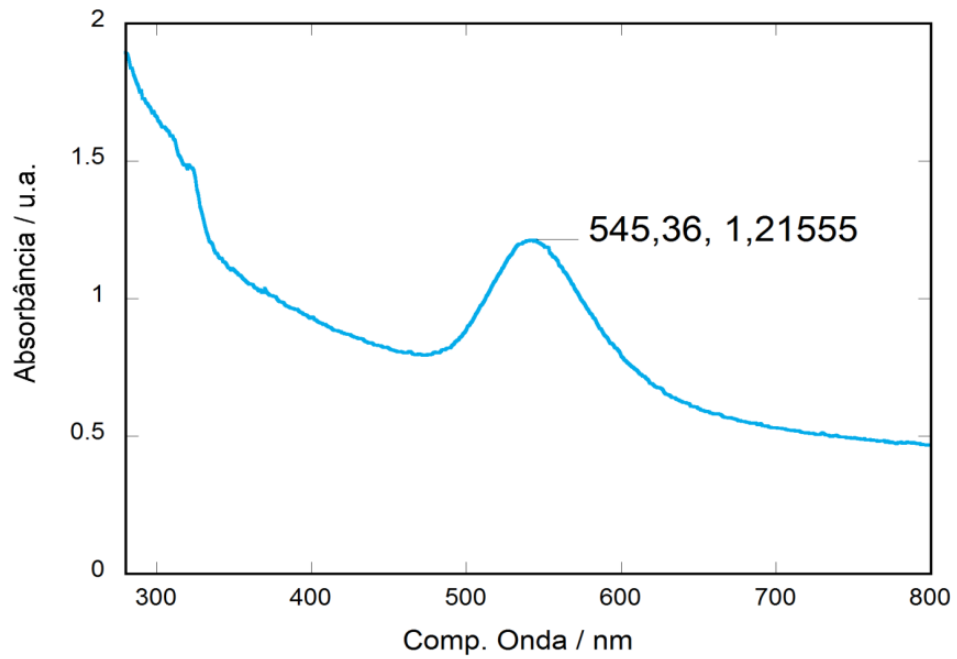


Figura 27 – Espectro de absorção no UV-Vis do sistema7@AuNPs

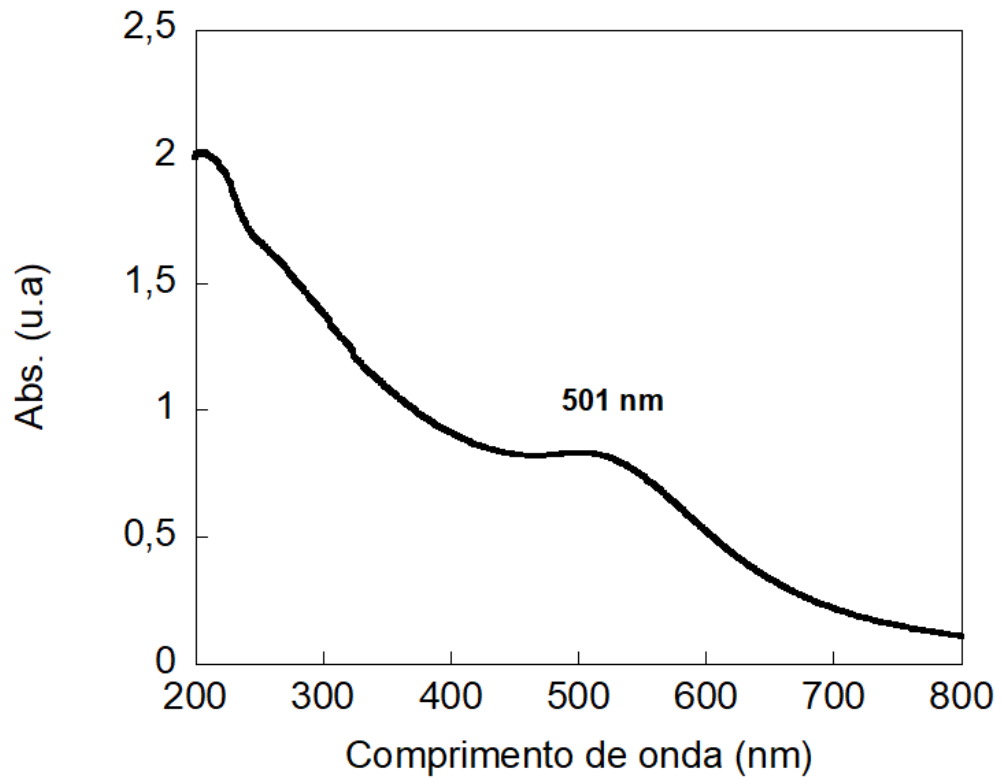


Figura 28 – Análise do sistema1@AuNPs: (a) Gráfico da média das absorbâncias versus tempo (b)  $\ln(A_t/A_0)$  versus tempo, no comprimento de onda de 400 nm (c) Gráfico de DLS por intensidade

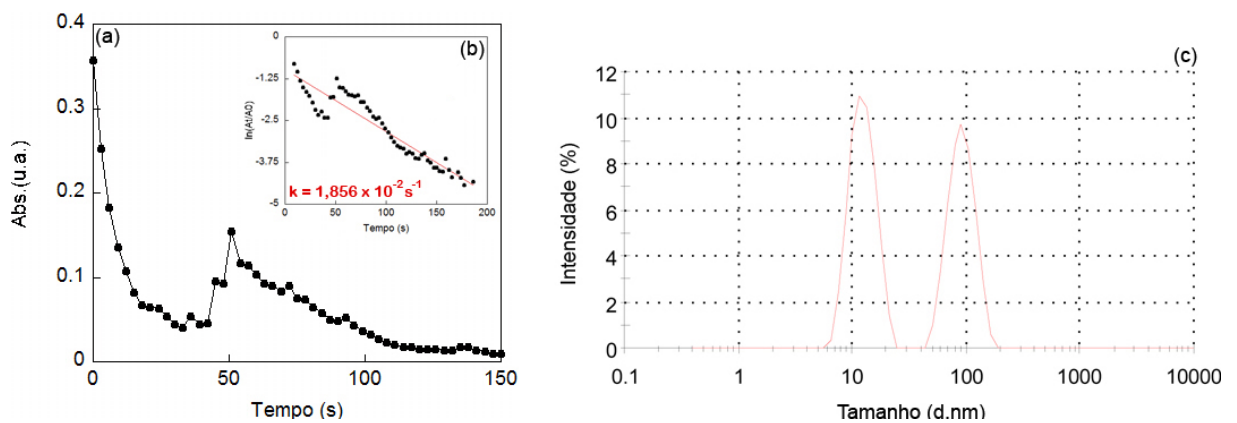


Figura 29 – Análise do sistema1'@AuNPs: (a) Gráfico da média das absorvâncias versus tempo (b)  $\ln (A_t/A_0)$  versus tempo, no comprimento de onda de 400 nm (c) Distribuição de tamanho de partículas obtida por análise CONTIN das curvas de auto correlação

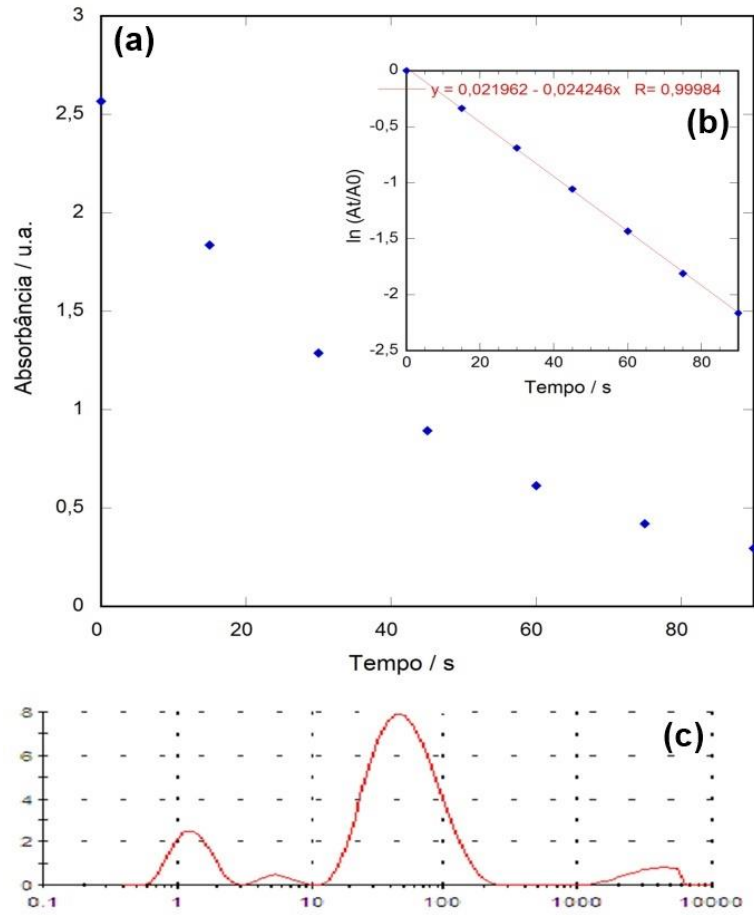


Figura 30 – Análise do sistema2@AuNPs: (a) Gráfico da média das absorvâncias versus tempo (b)  $\ln(A_t/A_0)$  versus tempo, no comprimento de onda de 400 nm (c) Gráfico de DLS por intensidade e (d) por número de partículas

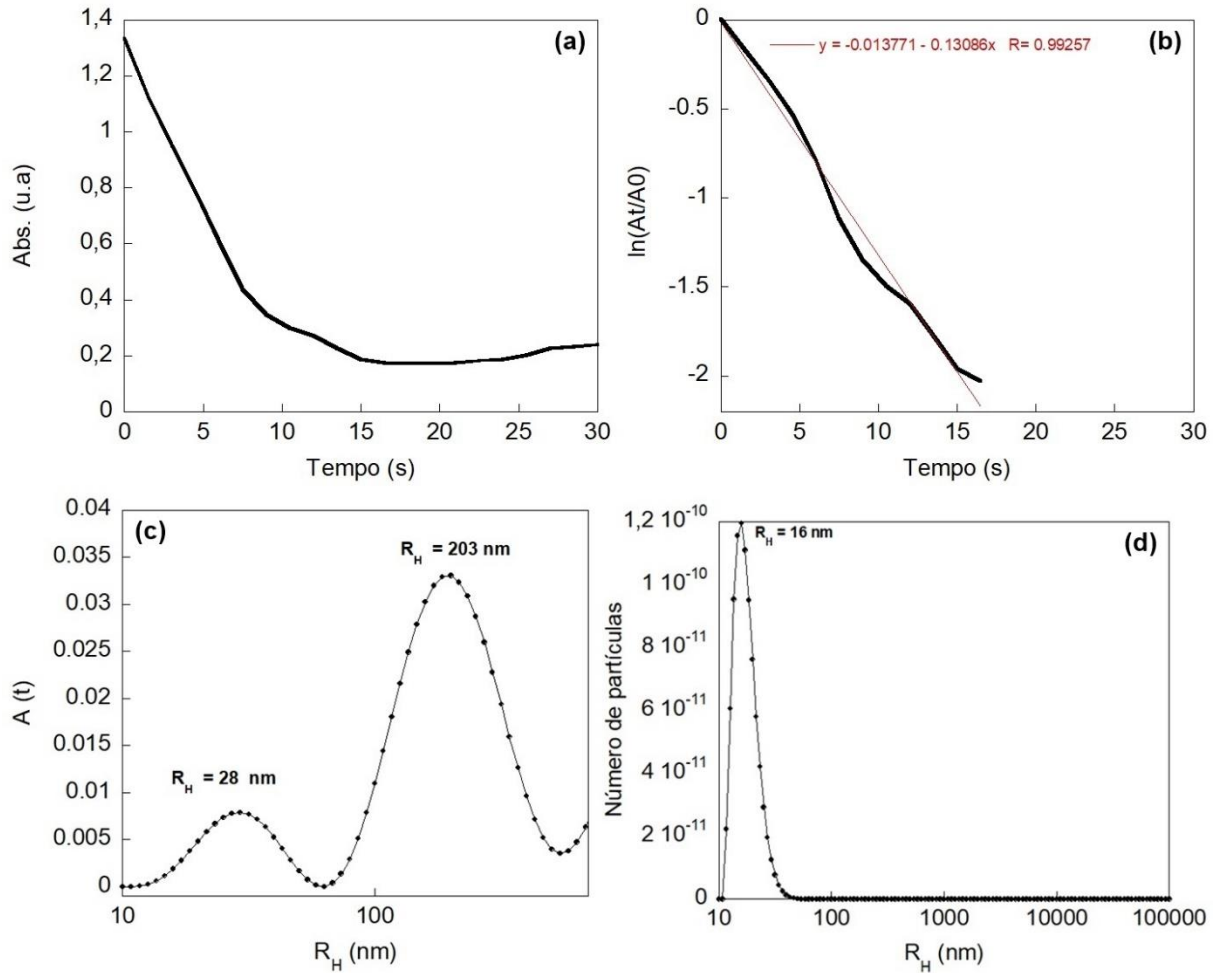


Figura 31 – Análise do sistema3@AuNPs: (a) Gráfico da média das absorvâncias versus tempo (b)  $\ln(A_t/A_0)$  versus tempo, no comprimento de onda de 400 nm (c) Gráfico de DLS por intensidade e (d) por número de partículas

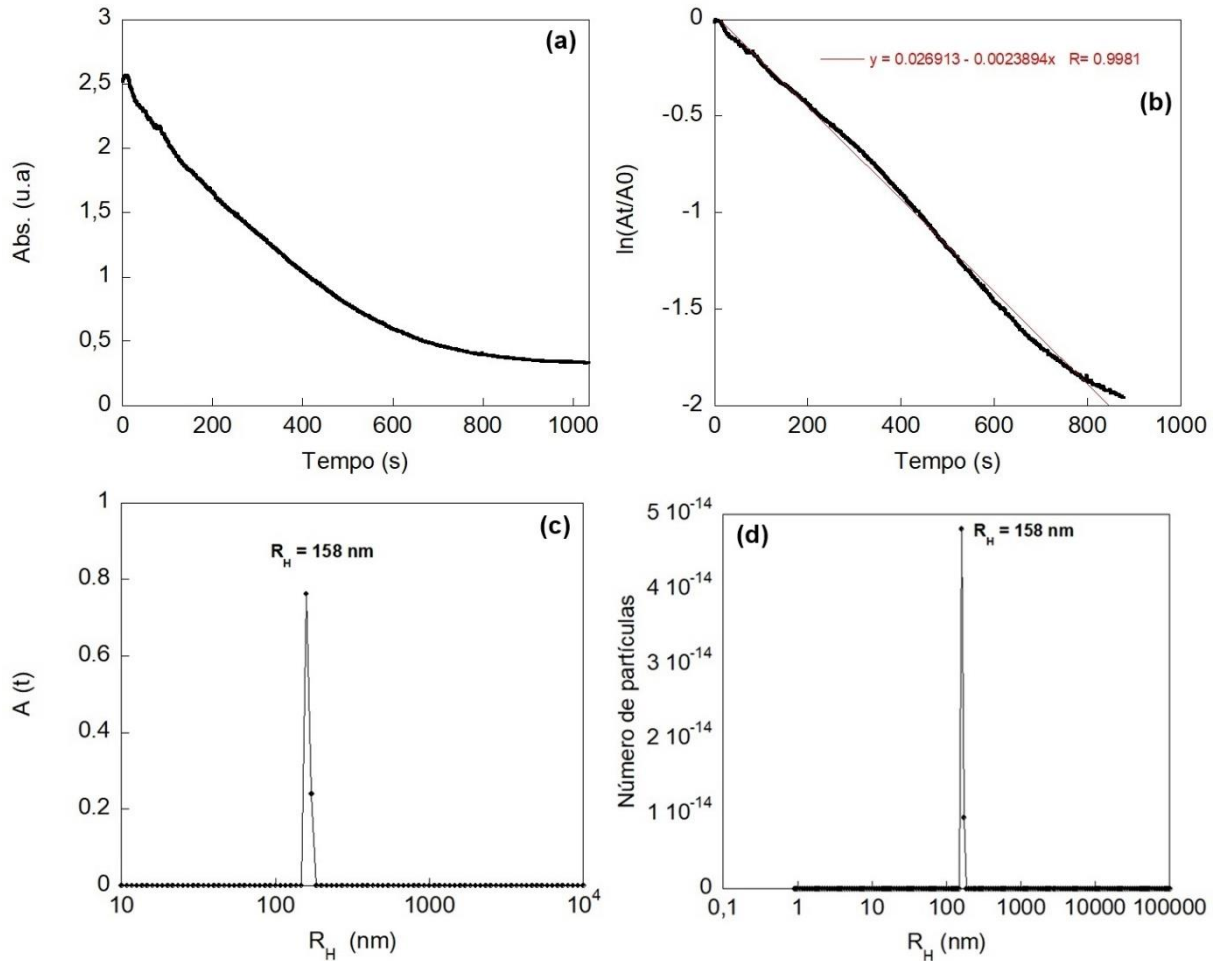


Figura 32 – Análise do sistema4@AuNPs: (a) Gráfico da média das absorvâncias versus tempo (b)  $\ln(A_t/A_0)$  versus tempo, no comprimento de onda de 400 nm (c) Gráfico de DLS por intensidade e (d) por número de partículas

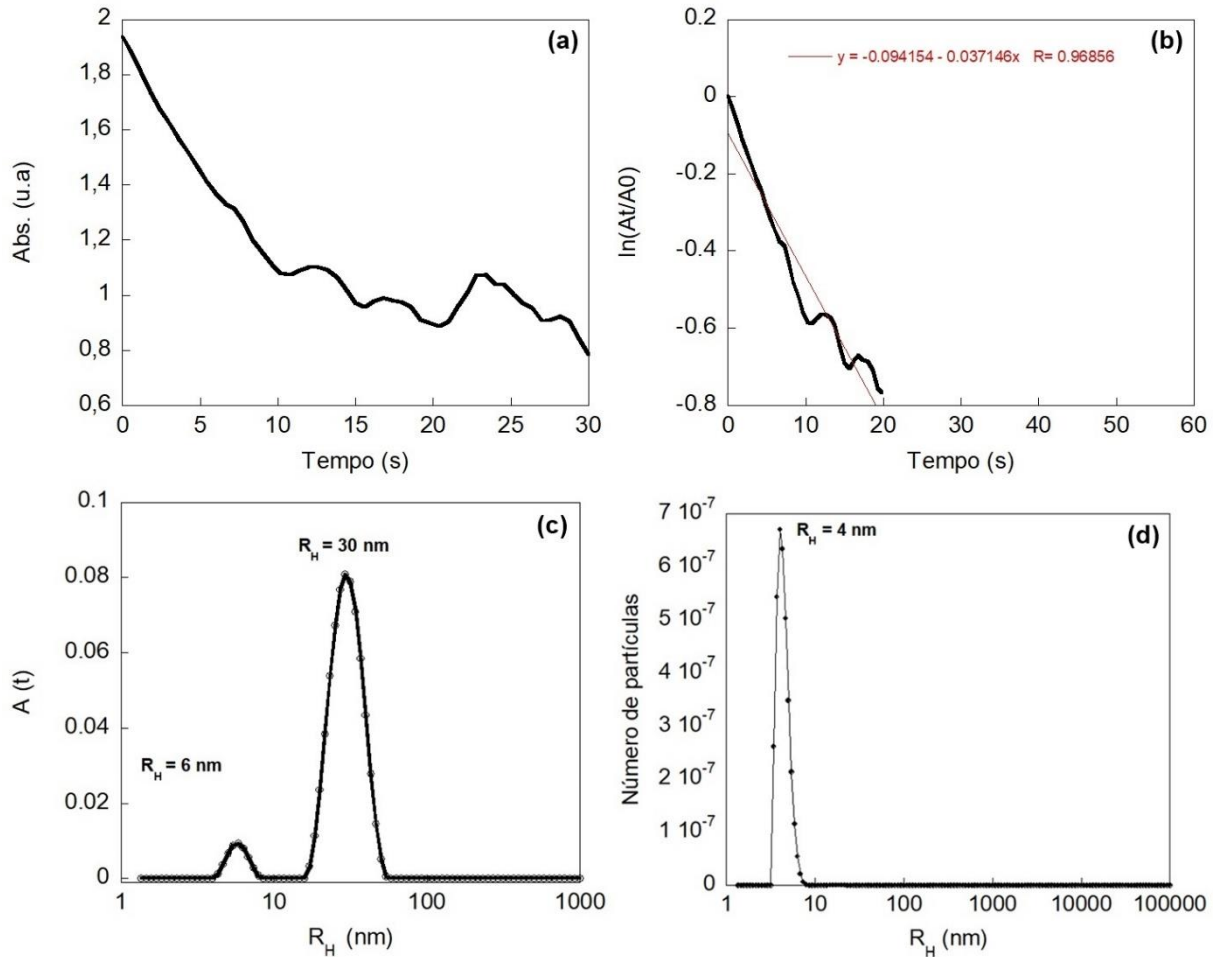


Figura 33 – Análise do sistema5@AuNPs: (a) Gráfico da média das absorvâncias versus tempo (b)  $\ln(A_t/A_0)$  versus tempo, no comprimento de onda de 400 nm (c) Gráfico de DLS

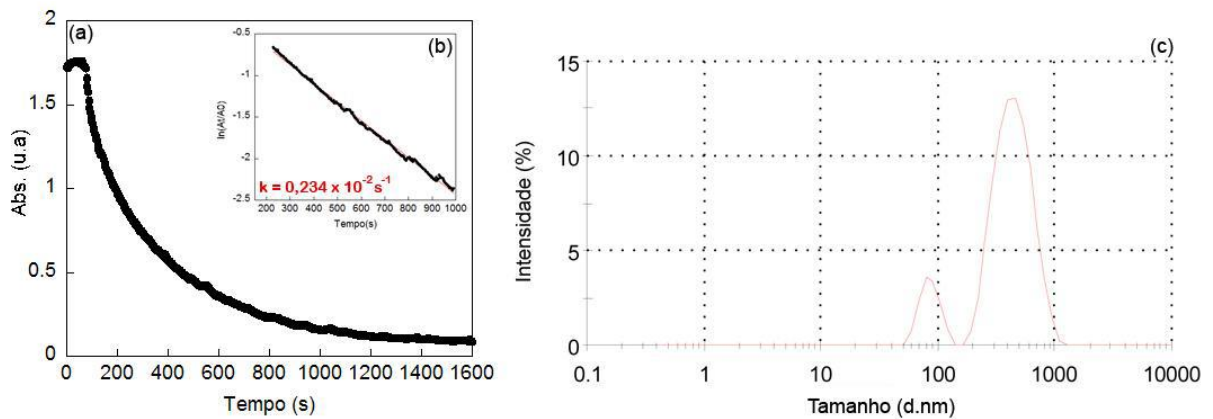


Figura 34 – Análise do sistema 5'@AuNPs: (a) Gráfico da média das absorvâncias versus tempo (b)  $\ln (A_t/A_0)$  versus tempo, no comprimento de onda de 400 nm (c) Distribuição de tamanho de partículas obtida por análise CONTIN das curvas de auto correlação

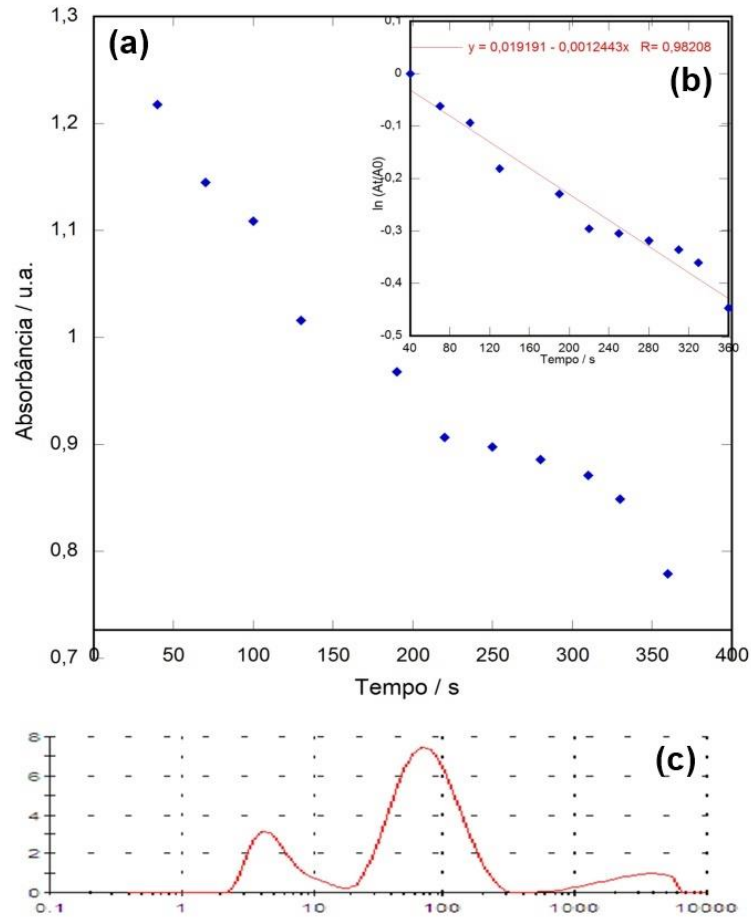


Figura 35 – Análise do sistema 6@AuNPs: (a) Gráfico da média das absorvâncias versus tempo (b)  $\ln (A_t/A_0)$  versus tempo, no comprimento de onda de 400 nm (c) Gráfico de DLS

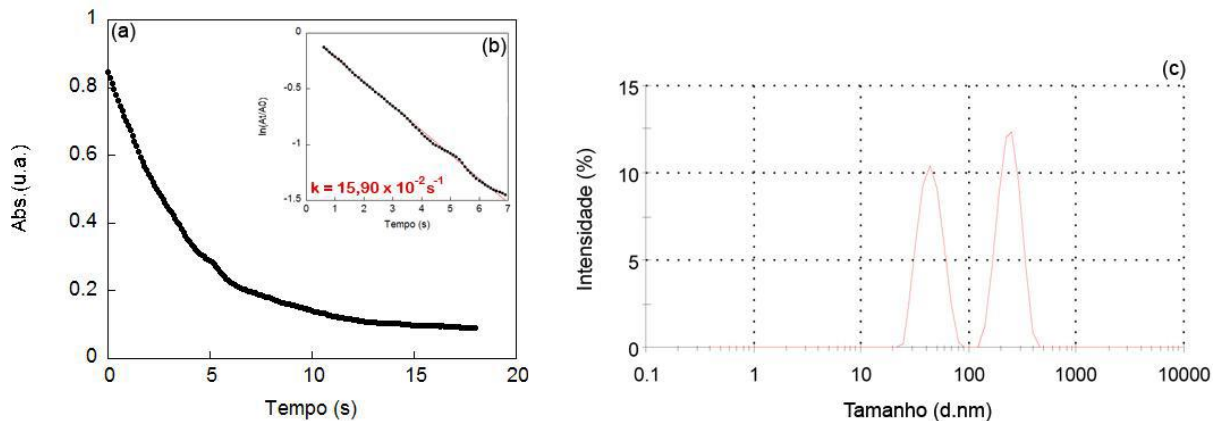


Figura 36 – Análise do sistema 6'@AuNPs: (a) Gráfico da média das absorvâncias versus tempo (b)  $\ln(A_t/A_0)$  versus tempo, no comprimento de onda de 400 nm (c) Distribuição de tamanho de partículas obtida por análise CONTIN das curvas de auto correlação

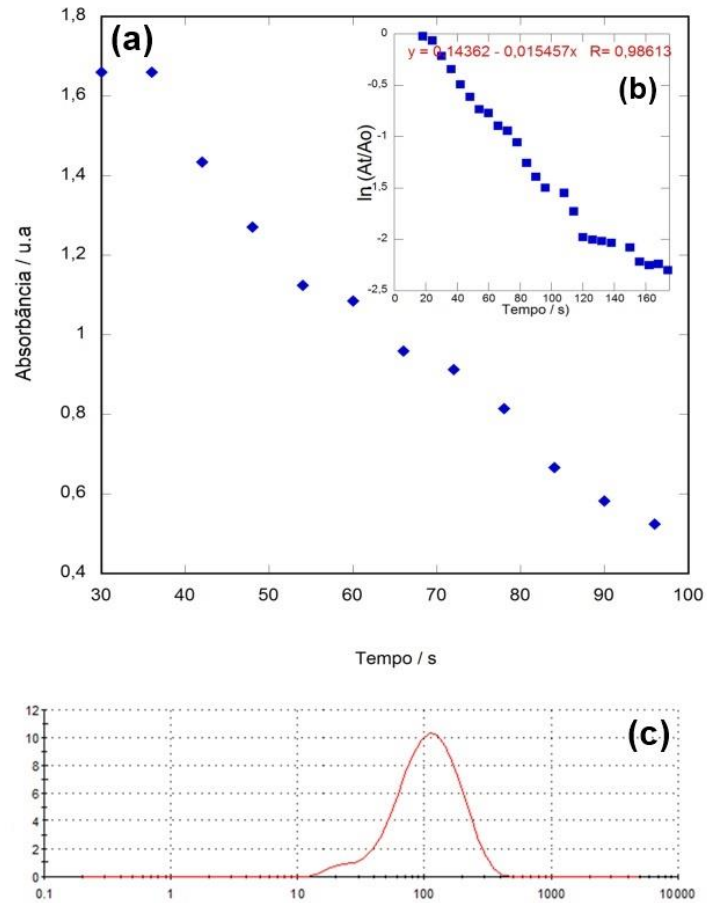




Figura 37 – Análise do sistema7@AuNPs: (a) Gráfico da média das absorvâncias versus tempo (b)  $\ln (A_t/A_0)$  versus tempo, no comprimento de onda de 400 nm (c) Gráfico de DLS por intensidade e (d) por número de partículas

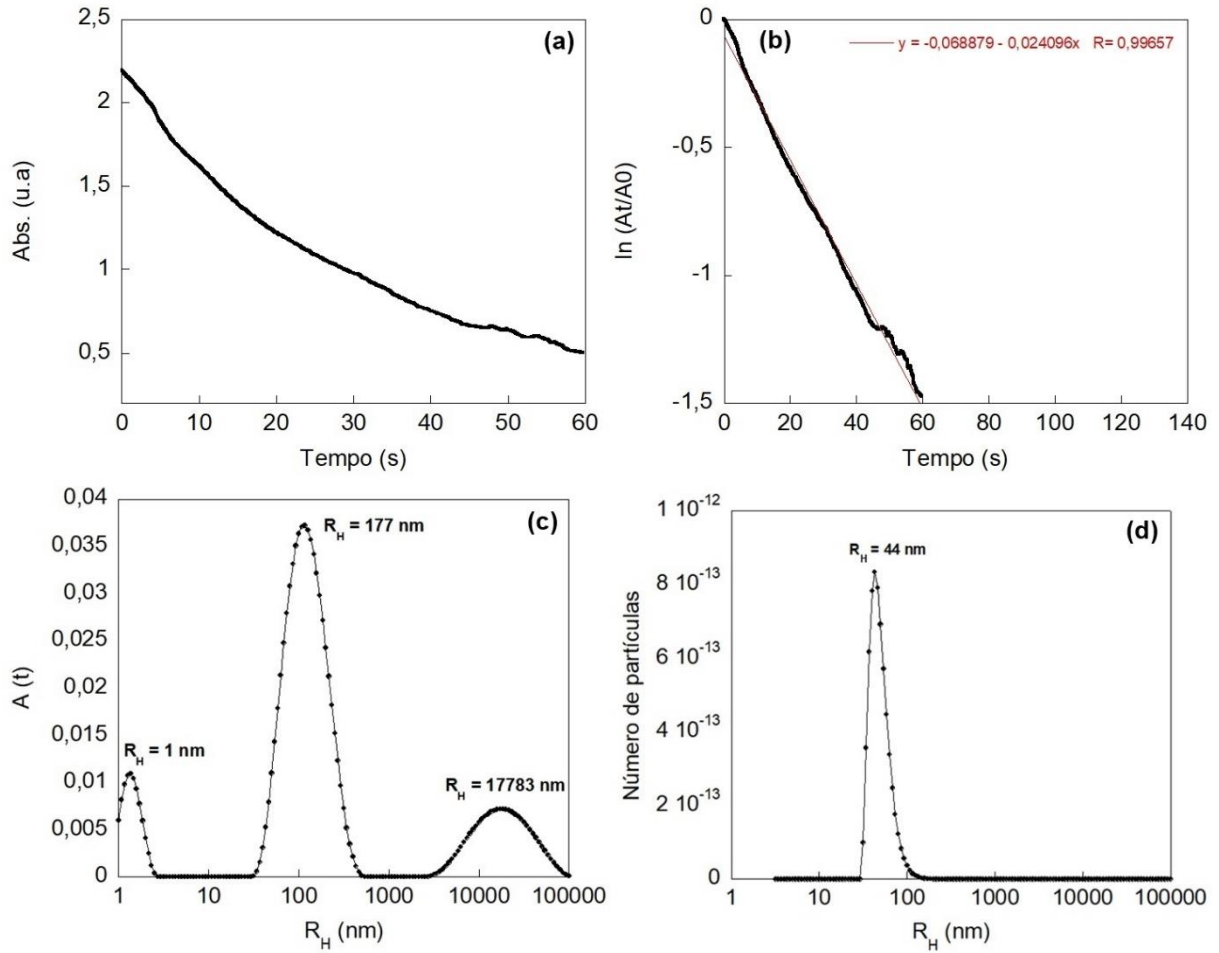


Figura 38 – Análise do sistema1@PdNPs: (a) Gráfico da média das absorvâncias versus tempo (b)  $\ln (A_t/A_0)$  versus tempo, no comprimento de onda de 400 nm (c) Gráfico de DLS por intensidade

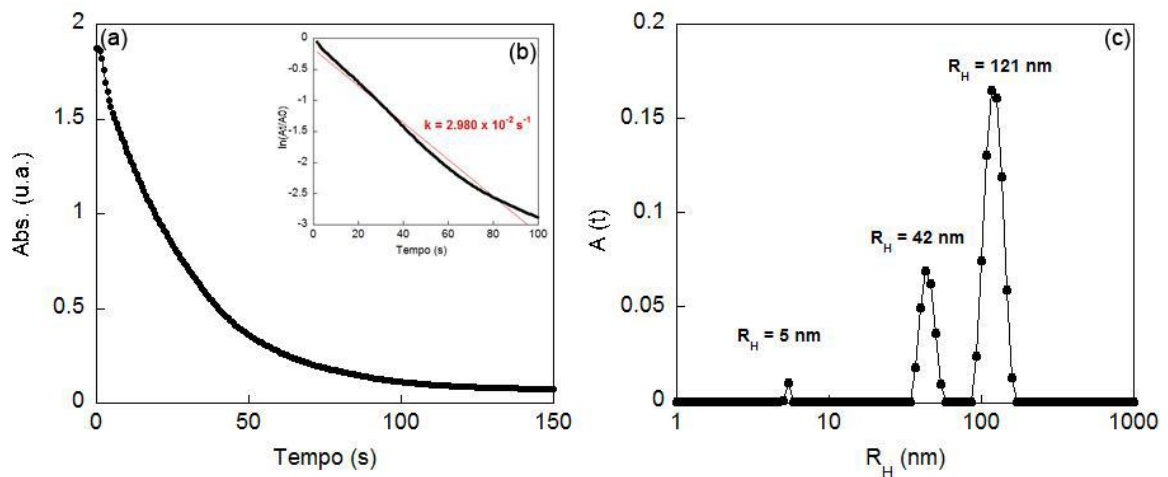


Figura 39 – Análise do sistema2@PdNPs: (a) Gráfico da média das absorbâncias versus tempo (b)  $\ln(A_t/A_0)$  versus tempo, no comprimento de onda de 400 nm (c) Gráfico de DLS por intensidade e (d) por número de partículas

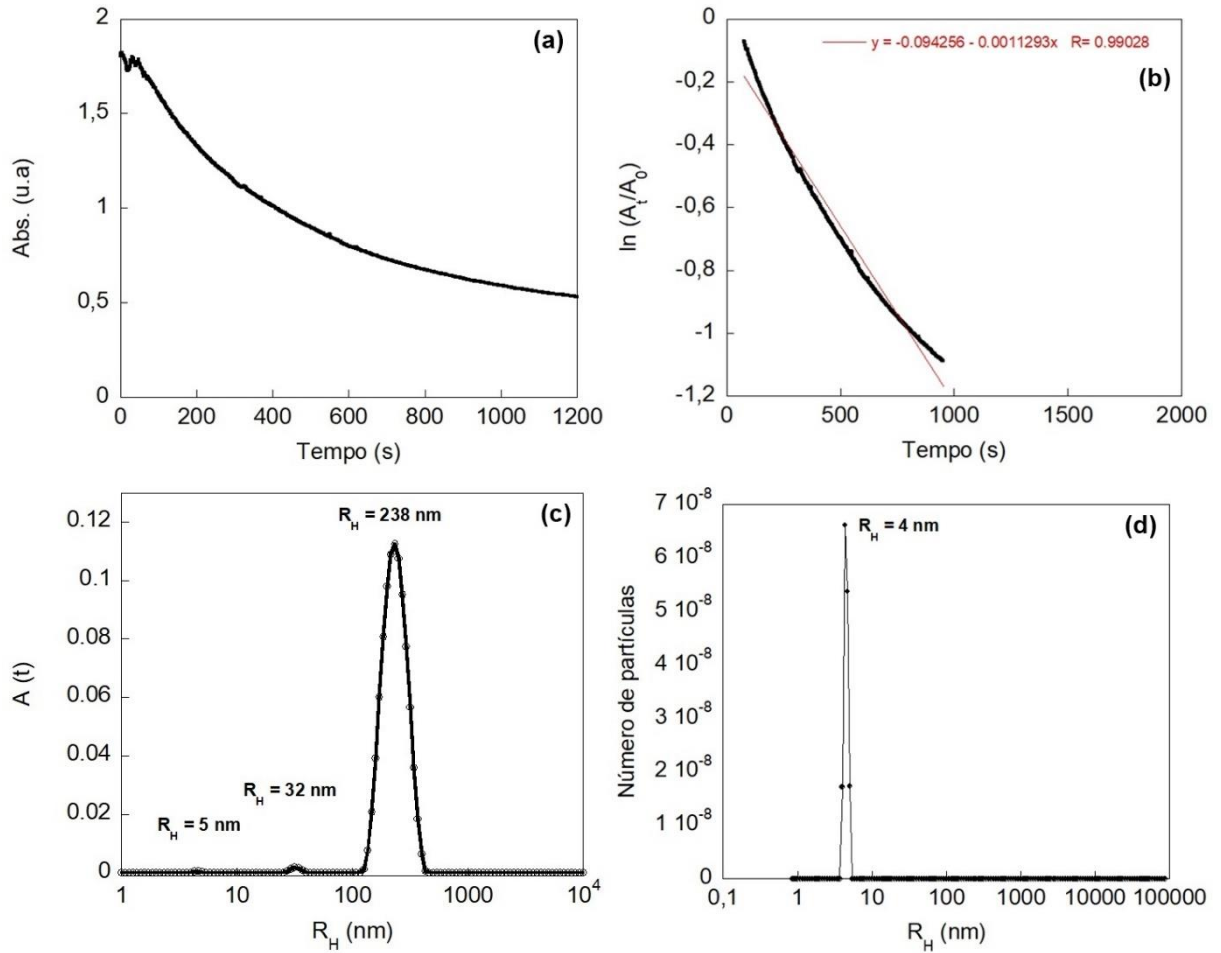


Figura 40 – Análise do sistema3@PdNPs: (a) Gráfico da média das absorvâncias versus tempo (b)  $\ln(A_t/A_0)$  versus tempo, no comprimento de onda de 400 nm (c) Gráfico de DLS por intensidade e (d) por número de partículas

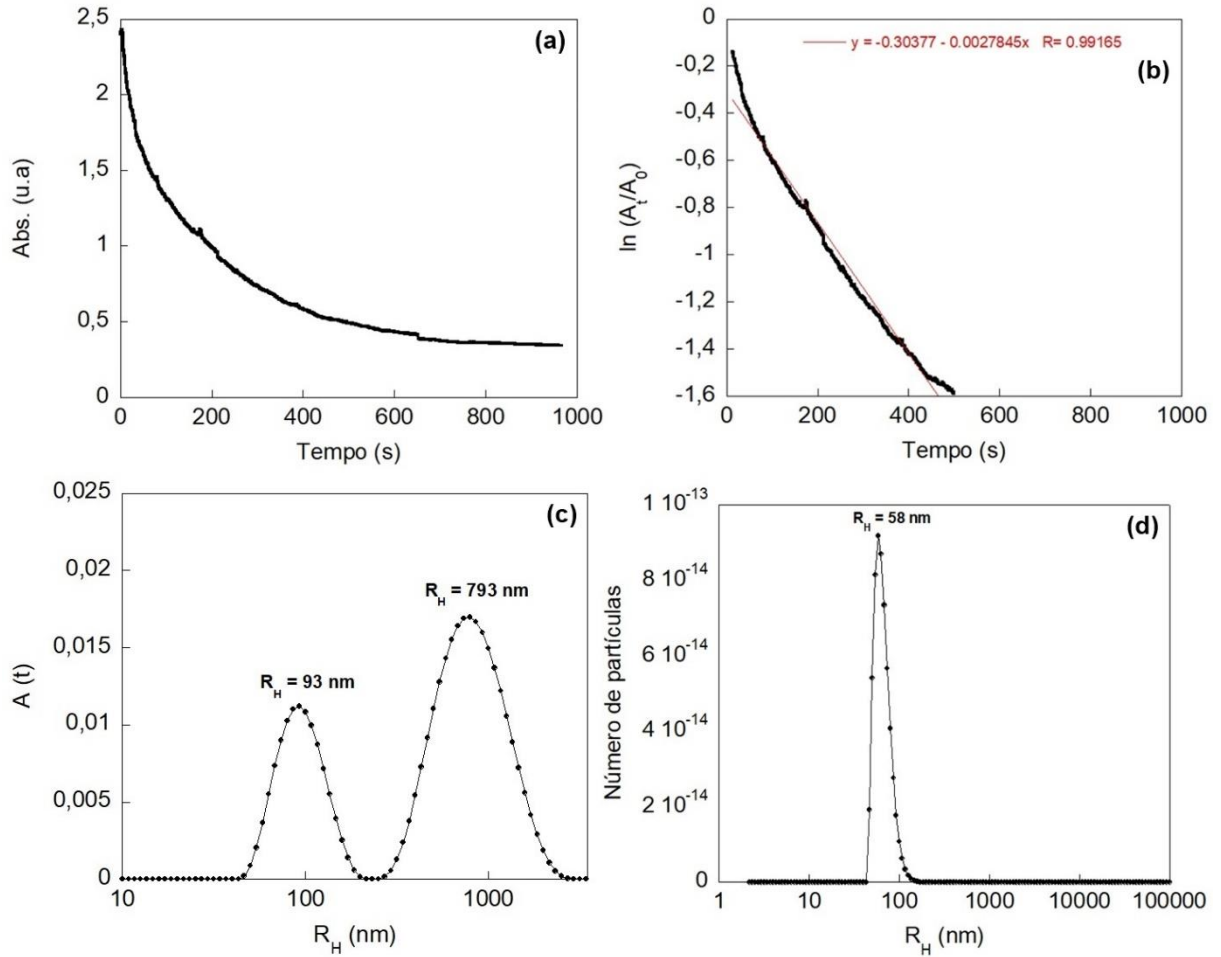


Figura 41 – Análise do sistema4@PdNPs: (a) Gráfico da média das absorvâncias versus tempo (b)  $\ln(A_t/A_0)$  versus tempo, no comprimento de onda de 400 nm (c) Gráfico de DLS por intensidade e (d) por número de partículas

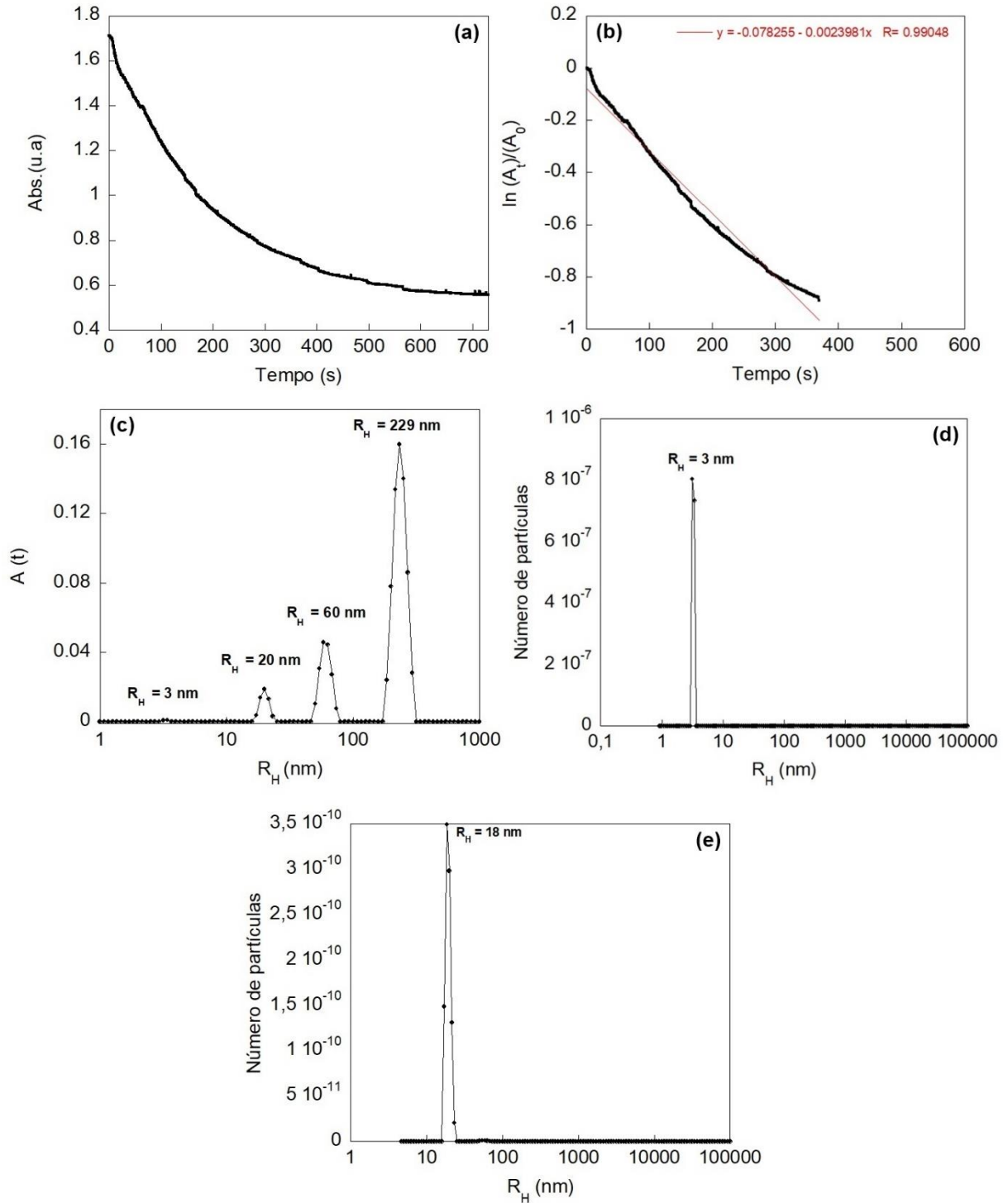


Figura 42 – Análise do sistema5@PdNPs: (a) Gráfico da média das absorvâncias versus tempo (b)  $\ln(A_t/A_0)$  versus tempo, no comprimento de onda de 400 nm (c) Gráfico de DLS por intensidade

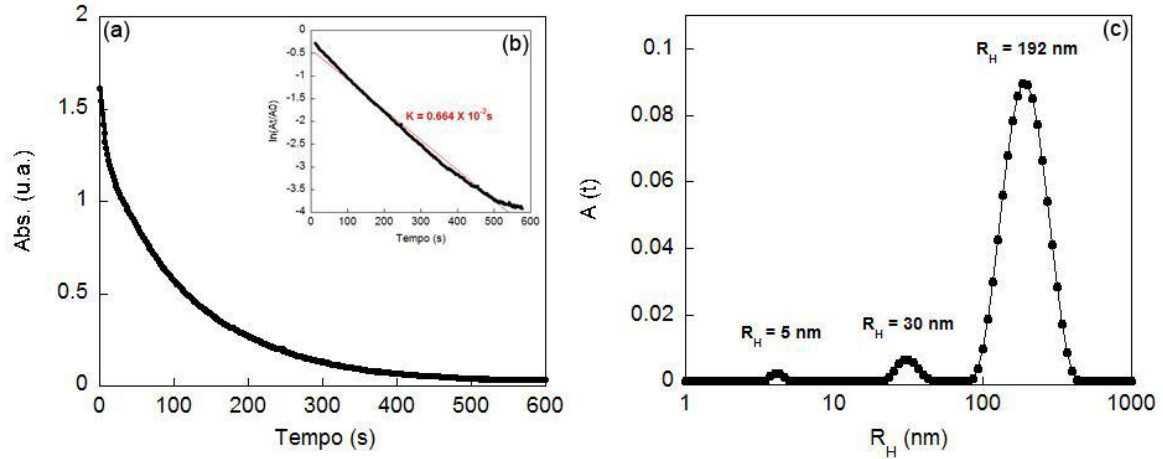


Figura 43 – Análise do sistema6@PdNPs em PBS: (a) Gráfico da média das absorvâncias versus tempo (b)  $\ln(A_t/A_0)$  versus tempo, no comprimento de onda de 400 nm (c) Gráfico de DLS por intensidade

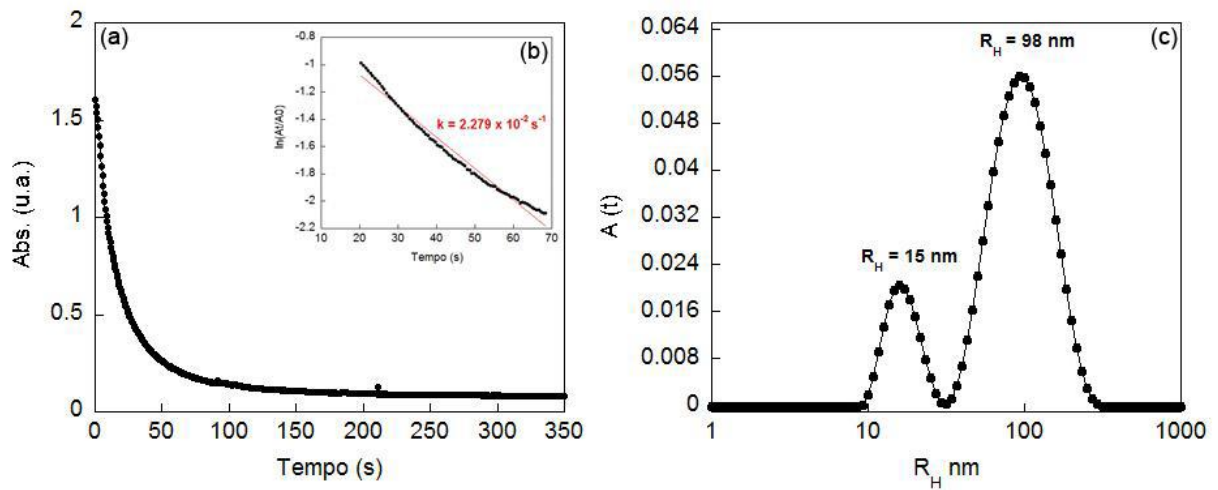


Figura 44 – Análise do sistema 7@PdNPs: (a) Gráfico da média das absorvâncias versus tempo (b)  $\ln(A_t/A_0)$  versus tempo, no comprimento de onda de 400 nm (c) Gráfico de DLS por intensidade e (d) por número de partículas

