UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-Graduação em Química

ALEXANDRA MACEDO WENDLER

NANOESTRUTURAS BIMETÁLICAS E OCAS: CONTROLANDO FORMA, COMPOSIÇÃO, E ESTRUTURA PARA APLICAÇÕES EM CATÁLISE

Versão final da Tese corrigida

São Paulo, 2016

Data do Depósito na SPG:

28/07/2016

ALEXANDRA MACEDO WENDLER

NANOESTRUTURAS BIMETÁLICAS E OCAS: CONTROLANDO FORMA, COMPOSIÇÃO, E ESTRUTURA PARA APLICAÇÕES EM CATÁLISE

Dissertação/Tese apresentada ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo para obtenção do Título de Mestre/Doutor em

Ciências (Bioquímica) ou

Química

Orientador: Prof. Dr. Pedro Henrique Curry Camargo

São Paulo

2016

Resumo

Essa tese visa o desenvolvimento de metodologias simples, eficazes, versáteis e ambientalmente amigáveis para se obter nanomateriais metálicos com controle fino sobre sua forma, composição e estrutura (interior sólido ou vazio) para aplicações em catálise. Em especial, temos interesse no desenvolvimento de nanoestruturas ocas esféricas (nanocascas) compostas por prata-ouro (AgAu), prata-paládio (AgPd) e prata platina (AgPt). Essas nanocascas foram obtidas através da reação de substituição galvânica entre esferas de Ag e íons $AuCl_4^-$, $PdCl_4^{2-}$ ou $PtCl_6^{2-}$, respectivamente. Como a reação de substituição galvânica permite não apenas o controle sobre a composição destes sistemas, mas também a obtenção de interiores vazios, esta estratégia representa uma alternativa promissora para a obtenção de nanomateriais apresentando características controláveis e atrativas para aplicações catalíticas. Diante dessas qualidades, esse projeto focou em aplicações para reações orgânicas de redução e acoplamento. Foi realizada uma investigação, de maneira sistemática, como a estrutura e composição dos nanomateriais metálicos produzidos influenciam a sua atividade catalítica, mostando que as atividades foram fortemente dependentes da composição e estrutura, abrindo a possibilidade para o planejamento de nanocatalisadores com atividades catalíticas controladas para uma transformação de interesse.

Palavras chave: nanomateriais controlados, nanocatalisadores, ouro, platina, paládio.

Abstract

This thesis aims at developing facile, efficient, versatile, and environmentally friendly methodologies to obtain metallic nanomaterials with controlled shapes, compositions and structure (solid or hollow interiors) for applications in catalysis. In particular, we focused on hollow nanospheres (nanoshells) composed of silver-gold (AgAu), silver-palladium (AgPd), and silver-platinum (AgPt). These nanoshells were obtained by galvanic replacement reaction between Ag nanosphere and $AuCl^{4-}$, $PdCl_4^{2-}$ or $PtCl_6^{2-}$, respectively. The galvanic replacement reaction not only allows control over the composition of these systems, but also to obtain hollow interiors. Therefore, this strategy is a very promising alternative for obtaining nanomaterials with controllable features attractive for catalytic applications. In this case, we investigated applications towards reduction and coupling transformations. A systematic investigation was carried out regarding how the structures and compositions of the produced nanoshells influenced their catalytic performance. Our results showed that the activities were strongly dependent on the composition and structure, opening a range of possibility for designing nanocatalysts with desired catalytic activities for a target transformation.

Keywords: controlled nanomaterials, nanocatalysts, gold, platinum, palladium.

Dedico esse trabalho à melhor parte de mim,

minha filha Jaqueline Macedo Wenler.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha família que me proporcionou condições de correr lutar por uma melhor capacitação profissional, sem nunca medir esforços para me propiciar estrutura com finalidade de poder dar continuidade aos meus estudos.

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Pedro Henrique Curi Camargo, que me acolheu em seu grupo de pesquisa, esteva ao meu lado em todos os momentos, proporcionando segurança para darmos continuidade aos estudos. Proporcionou infraestrutura, dividiu seu conhecimento, incentivou a busca pelo novo, buscou colaborações de alto nível para enriquecer os dados obtidos, além de ter se tornado um verdadeiro amigo.

Colegas de laboratório, principalente ao Caio, Anderson, Thenner e Rafael, que estiveram ao meu lado, trocando informações, ajudando de forma produtiva e cooperativa. Sempre muito solícitos e queridos.

A Prof. Dra. Sarah J. Haigh e seu grupo de pesquisa da University of Manchester, pelos trabalhos em colaboração que foram conduzidos entre as universidades.

Banca de qualificação, Prof. Dr. Henrique Eisi Toma, Prof. Dr. Hermi Brito e ao Pro. Dr. Flavio Vichi, por todos os apontamentos, os quais enriquecerem o trabalho.

A empresa AQIA, que incentivou a conclusão do doutoramento, incluindo meus superiores Fabrício, Borba e Alaor.

Agradeço à magote 299 que ajudou a recrear-me entre trabalho e tese, sempre rodeada de amigos queridos acompanhando cada etapa e me apoiando. Principalmente ao Bryan, que nunca me deixou eremítica em uma cidade completamente desconhecida e se tornou uma pessoa de magnitude imensurável em minha vida, ao Guri que transfigurou-se em um amigo singular e muito benquisto, aos

prezados casais Erika e Sossego e Roseli e Serginho, à querida Ionara e à todas pessoas de bom coração que acolheram a mim e a minha filha e fizeram de uma cidade estranha nosso lar. Obrigada aos amigos 299 que se tornaram mais do que amigos, mas sim uma família sem vínculos sanguíneos.

Agradeço às irmãs que a vida me deu Jaqueline e Lucécila por sempre acreditarem em mim e me apoiarem.

Agradeço ao Ricardo Cecci, por compartilhar comigo, todos os dias, desafios profissionais, encarando-os de forma motivadora. Além de todos os benefícios que sua amizade e companhia me proporcionam.

Agradeço minha madrinha de coração Graça, que sempre se preocupou comigo e torceu por mim.

Agradeço ao meu pai Sérgio, por sempre torcer por mim. Ouvir minhas histórias e se alegrar com minhas conquistas

Agradeço ao meu irmão Guilherme. Um excelente padrinho, sempre solícito a me ajudar, querido e amado.

Agradeço minha querida mãe Regina, que nunca desistiu de mim. Sempre me motivou orgulhosa de cada conquista em minha vida. Nunca mediu esforços para que seus filhos tivessem as melhores oportunidades. Além do exemplo maravilhoso de uma mulher trabalhadora, dedicada à família, culta e correta. Certamente esse exemplo foi decisivo na formação de meu caráter e vontade de batalhar.

Agradeço à minha querida e amada Vó Marcelle, que proporcionou ao mundo 100 anos de exemplo de uma mulher extraordinária, dos quais eu apenas desfrutei um terço. Sempre feliz, sábia, calma. Um verdadeiro exemplo de vida que ficará para sempre no meu coração.

Agradeço à minha amada madrinha, Iara, que me viu entrar no doutorado com tanto orgulho, que agonizou em imaginar que eu poderia perde-lo por causa dela e, cruelmente, a vida não permitiu que ela pudesse vê-lo concluído. Uma verdadeira segunda mãe que só me traz lembranças aprazíveis e se dedicou de corpo e alma a mim. Todos os dias tem algo que eu gostaria de contar para você, sempre me fará falta.

Agradeço à amiga de minha madrinha Ana. Que hoje é para mim uma amigar muito especial.

Agradeço a minha querida e amada filha Jaqueline. A maior companheira que a vida poderia me presentear. Uma pessoa única que eu jamais imaginei que poderia conhecer muito menos ser mãe de uma alma tão evoluída. Cada dia ao seu lado é um presente imensurável. Cada dia ao seu lado é um motivo de alegria. Obrigada filha por me motivar e simplesmente ser quem você é.

"Quanto mais aumenta nosso conhecimento, mais evidente fica nossa ignorância". (John F. Kennedy)

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS 14

LISTA DE TABELAS 21

LISTA DE ESQUEMAS 23

APRESENTAÇÃO DA TESE 24

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO GERAL 27

CATÁLISE 28

CATÁLISE PARA TRANSFORMAÇÕES RELEVANTES EM SÍNTESE OGÂNICA 34

NANOMATERIAIS METÁLICOS: CONTROLE SOBRE A COMPOSIÇÃO E ESTRUTURA PARA APLICAÇÕES EM CATÁLISE 36

SÍNTESE DE NANOMATERIAIS OCOS E BIMETÁLICOS 37

REAÇÃO DE SUBSTITUIÇÃO GALVÂNICA 39

NANOMATERIAIS BASEADOS EM AU, PD E PT: APLICAÇÕES EM CATÁLISE 42

CAPÍTULO 2: OBJETIVOS 45

CAPÍTULO 3. METODOLOGIAS 47

METODOLOGIA AGAU 48

SÍNTESE DE NANOESFERAS DE AG COM CITRATO DE SÓDIO 48

SÍNTESE DE NANOESFERAS DE AG COM PVP 48

SÍNTESE DE NANOCASCAS DE AGAU COM COMPOSIÇÃO E ESTRUTURA CONTROLADAS 48

PROCEDIMENTO PADRÃO PARA REAÇÃO DE ACOPLAMENTO A^3 49

CARACTERIZAÇÃO DAS NANOESTRUTURAS PRODUZIDAS 49

CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS PRODUZIDOS 50

METODOLOGIA AGPD 51

SÍNTESE DE NANOESFERAS DE AG COM PVP 51

SÍNTESE DE NANOCASCAS DE AGPD COM COMPOSIÇÃO E ESTRUTURA CONTROLADAS 51

REDUÇÃO DO 4-NITROFENOL A 4-AMINOFENOL 52

ACOPLAMENTO DE SUZUKI ENTRE IODOBENZENO E ÁCIDO FENILBORÔNICO 52

CARACTERIZAÇÃO DAS NANOESTRUTURAS PRODUZIDAS 53

METODOLOGIA AGPT 54

SÍNTESE DE NANOESFERAS DE AG COM PVP 54

SÍNTESE DE NANOCASCAS DE AGPT COM COMPOSIÇÃO E ESTRUTURA CONTROLADAS 54

REDUÇÃO DO 4-NITROFENOL A 4-AMINOFENOL 55

CARACTERIZAÇÃO DAS NANOESTRUTURAS PRODUZIDAS 55

METODOLOGIA AGAUPT 56

SÍNTESE DE NANOESFERAS DE AG COM PVP 56

SÍNTESE DE NANOCASCAS DE AGAUPT COM COMPOSIÇÃO E ESTRUTURA CONTROLADAS 57

REDUÇÃO DO *P*-NITROFENOL A *P*-AMINOFENOL 57

CARACTERIZAÇÃO DAS NANOESTRUTURAS PRODUZIDAS 58

CAPÍTULO 4. NANOCASCAS DE AgAu 60

RESULTADO E DISCUSSÃO 61

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS NANOCASCAS DE AGAU 61

EMPREGO DE NANOCASCAS DE AGAU COMO CATALIZADORES PARA A REDUÇÃO DO *P*-NITROFENOL 65

EMPREGO DAS NANOCASCAS DE AGAU EM REAÇÃO DE ACOPLAMENTO C-C 67

EMPREGO DAS NANOCASCAS DE AGAU EM RESSONÂNCIA PLASMÔNICA DE SUPERFÍCIE 112

CONCLUSÃO DO CAPÍTULO 4 130

CAPÍTULO 5. PREPARAÇÃO DE NANOCASCAS BIMETÁLICAS DE AgPd PARA APLICAÇÃO EM SÍNTESE ORGÂNICA. 132

RESULTADO E DISCUSSÃO 133

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS NANOCASCAS DE AGPD 133

EMPREGO DE NANOCASCAS DE AGPD COMO CATALIZADORES PARA A REDUÇÃO DO P-NITROFENOL 138

EMPREGO DAS NANOCASCAS DE AGPD EM REAÇÃO DE ACOPLAMENTO C-C 143

CONCLUSÃO DO CAPÍTULO 5 148

CAPÍTULO 6. PREPARAÇÃO DE NANOCASCAS BIMETÁLICAS DE AgPt 149

RESULTADO E DISCUSSÃO 150

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS NANOCASCAS DE AGPT 150

CONCLUSÃO DO CAPÍTULO 6 154

CAPÍTULO 7. PREPARAÇÃO DE NANOCASCAS TRIMETÁLICAS DE AgAuPt . 155

EMPREGO DE NANOCASCAS DE AGAUPT COMO CATALIZADORES PARA A REDUÇÃO DO *P*-NITROFENOL 161

CONCLUSÃO DO CAPÍTULO 6 164

CAPÍTULO 8. CONCLUSÃO FINAL 166

REFERÊNCIAS 169

ANEXOS.....179

LISTA DE FIGURAS

Figura 01. *Esquema ilustrativo da energia envolvida em cada etapa reacional com e sem a presença de um catalisador.....28*

Figura 02. *Catálise homogênea e heterogênea.....29*

Figura 03. *Três pilares que sustentam os conceitos necessários para a preparação de um nanocatalizador.....34*

Figura 04. *Nanoestruturas bimetálicas contendo interiores vazios (nanocascas) que serão produzidas a partir da utilização de nanoesferas de Ag como templates de sacrifício na reação de substituição galvânica com íons* $AuCl_4^-$ *ou* $PdCl_4^{2-}$ *e* $PdCl_6^{2}$*...42*

Figura 05. *Nano esferas de Ag produzidas pelo método do citrato.....61*

Figura 06. *Nanocascas produzidas a partir da adição de 1 mL (A), 2 mL (B), 3 mL (C) e 4 mL (D) de* $AuCl_4^-$ *0,2 mM a uma suspensão contendo Ag NPs.....62*

Figura 07. *Gráficos de* $ln(C_t/C_0)$ *em função do tempo à temperatura ambiente de Ag,* $Ag_{92}Au_8$, $Ag_{82}Au_{18}$, $Ag_{78}Au_{22}$ *e* $Ag_{66}Au_{33}$. *As constantes de velocidade (k) foram calculadas a partir da secção linear das curvas (mostrado em vermelho). As inserções em 1-5 ilustram os espectros de absorção da solução como uma função do tempo. Neste caso, a banda centrada a 400 nm (referentes aos íons do nitrofenolato) diminui à medida que reação ocorre.....66*

Figura 08. *Cromatograma (A) (pico 1- fenilacetileno, pico 2- benzaldeído, pico 3- produto) e espectro de massas (B) do produto de* A^3*.....69*

Figura 09. *Fragmentos encontrados no espectro de passas da propargilamina e suas respectivas estruturas.....70*

Figura 10. *Aumento de escala para preparação das nanoesferas de Ag.....71*

Figura 11. *Mistura reacional antes (A) e após (B) a adição de* $AuCl_4^-$ *a uma suspensão contendo Ag NPs..... .....72*

Figura 12. *Proporção entre produto (18min.; 79%) e principal subproduto (16min.; 21%).....74*

Figura 13. *Nanoesferas de Au produzidas pelo método do citrato.....75*

Figura 14. *- Proporção entre produto do acoplamento A^3 (18min; 36%) e principal subproduto (15min; 64%).....76*

Figura 15. *Espectro de hidrogênio do subproduto da reação de acoplamento A^3....76*

Figura 16. *Espectro de carbono do subproduto da reação de acoplamento A^3.....77*

Figura 17. *Espectro de massas do subproduto da reação de acoplamento A^3.....77*

Figura 18. *Estrutura da chalcona.....78*

Figura 19. *Cromatograma do meio reacional com 200 mL das nanocasca concentradas em 10 mL. 82*

Figura 20. *Cromatograma do meio reacional com 300 mL das nanocasca concentradas em 10 mL.....82*

Figura 21. *Cromatograma do meio reacional com 400 mL das nanocasca concentradas em 10 mL. Em cada cromatogramas 1 – piperidina; 2 – chalcona.....83*

Figura 22. *Compostos preparados pela catálise de nanocasca de Au.....84*

Figura 23. *Espectro de massas dos produtos obtidos quando aldeído precursor é o p-metoxibenzaldeído.....85*

Figura 24. *Espectro de massas dos produtos obtidos com p-clorobenzaldeído.....85*

Figura 25. *Banda de absorção no UV-vis para síntese de nanoesfera de prata feita em pequena escala (preto; 409 nm) e maior escala (vermelho; 452 nm).....87*

Figura 26. *Nanoesferas de Ag produzidas em grande escala.....88*

Figura 27. *- Espectro de UV-vis do acompanhamento da formação de nanoesfera de Ag.....89*

Figura 28. *Nanoesferas de Ag preparadas em etilenoglicol. 90*

Figura 29. *Espectro de UV-vis das nanoesferas pelo método do poliol.....91*

Figura 30. *A) Nanocascas produzidas a partir da adição de 100 mL de $AuCl_4^-$ 0,2 mM. B) Nanocascas produzidas a partir da adição de 200 mL de $AuCl_4^-$ 0,2 mM. C) Nanocascas produzidas a partir da adição de 300 mL de $AuCl_4^-$ 0,2 mM. D) Nanocascas produzidas a partir da adição de 400 mL de $AuCl_4^-$ 0,2 mM.....92*

Figura 31. *Espectro de UV-vis das nanocascas obtidas usando como 94*

Figura 32. *A) Nanocascas de $Ag_{82}Au_{18}$ antes da reação. B) Nanocascas de $Ag_{82}Au_{18}$ após a reação.....98*

Figura 33. *Nanopartículas bimetálicas de AgAu aumentam o rendimento na formação de propargilaminas. (a) Reação de acoplamento tricomponente para a formação de propargilaminas. (b) Rendimento das propargilaminas em finção da composição dos nanocatalisadores demonstrando o melhor desempenho da nanocasca com 18 % de ouro na sua composição. (c) Imagens de TEM das nanopartícullas de ouro sintetizadas correspondendo à (i) $Ag_{93}Au_7$, (ii) $Ag_{82}Au_{18}$, (iii) $Ag_{78}Au_{22}$, and (iv) $Ag_{66}Au_{34}$.....99*

Figura 34. *Mapeamento de STEM EDX mostrando o comportamento da inversão de segregação na superfície para nanopartículas de AgAu à medida que o teor de Au é aumentado na nanoestrutura. Os mapas de EDX para populações representativas de nanopartículas com estequiometria média (a).....101*

Figura 35. *Mapeamento químico 3D da nanopartícula de AgAu com grande quantidade de Au, mostrando a segregação da prata na superfície. O mapeamento EDX bidimencional mostra a distribuição de (a) Au e (b) Ag. (c) Variação composicional extraída da direita para a esquerda dos mapeamentos 2D na posição das linhas mostradas na figura a e b. Mapeamento EDX 2D extraído dos tomogramas mostrando a distribuição de de (d) Au e (e) Ag. (f) Variação composicional extraída*

da direita para a esquerda das porções 2D apresentadas na figura (d) e (e). (g) Visualização dos tomogramas de Au (vermelho) e Ag (verde) mostrando a segregação de prata para a superfície A barra de escala para as figuras a,b,d e e são de 10 nm.....103

Figura 36. *Tomograma de EDX das nanopartículas com a média composição de $Ag_{93}Au_{7}$. Segregação de superfície de Au pode ser vista na proção através da tomografia Au. Segregação de superfície de Au é observada apesar de parecer ser uma fina superfície de Ag sobre o Au. (d) Visualização da superfície do Au (vermelho) e Ag (verde) exibindo a segregação superfície do Au. As barras de escala em a e b são de 10 nm.....104*

Figura 37. *Imagens tridimensionais de uma nanopartícula $Ag_{93}Au_{7}$ e outra com a composição $Ag_{66}Au_{34}$.....106*

Figura 38. *Moléculas de acoplamento tricomponente.....109*

Figura 39. *Cromatograma do meio reacional da reação quando a amina empregada é dibenzilamina.....110*

Figura 40. *Paraformaldeído, pirrolidina e fenilacetileno.....111*

Figura 41. *Cromatograma do meio reacional de A^3 cujos precursores são paraformaldeído, pirrolidina e fenilacetileno.....112*

Figura 42. *Espectro de massas do produto de A^3 cujos precursores são paraformaldeido, pirrolidina e fenilacetileno.....112*

Figura 43. *Variação de cor em função do tamanho da nanopartícula de Au.....113*

Figura 44. *Espectro de absoção do p-nitrofenol (preto) e do azocomposto (vermelho).....118*

Figura 45. *Espectro de UV-vis da solução de p-nitrofenol em solução aquosa no tempo zero (azul) e após 24 horas de reação (vermelho)..... .....119*

Figura 46. *Reação do p-nitrofenol sem a presença de catalisador com irradiação de luz. 120*

Figura 47. *Reação para preparação do azo-composto sem incidência de luz na presença de nanopartículas.....121*

Figura 48. *Resultdos de espectroscopia de UV-vis para a catálise prasmônica conduzida por irradiação de luz branca na conversão do p-nitrofenol no azocomposto.....122*

Figura 49. *Resultdos de espectroscopia de UV-vis para a catálise plasmônica conduzida por irradiação de luz verde (500-570 nm) na conversão do p-nitrofenol no respectivo azocomposto.....124*

Figura 50. *Resultdos de espectroscopia de UV-vis para a catálise plasmônica conduzida por irradiação de luz vermelha na conversão do p-nitrofenol no azocomposto.....126*

Figura 51. *Resultdos de espectroscopia de UV-vis para a catálise plasmônica conduzida por irradiação de luz azul (450-500) na conversão do p-nitrofenol no azocomposto.....127*

Figura 52. *Espectro de UV-vis do acompanhamento das catálise para preparação do azocomposto promovida pela nanopartícula $Ag_{82}Au_{18}$ sob radiação de luz A) branca; B) verde; C) vermelha e D) azul.....129*

Figura 53. *Nanoesferas de Ag preparadas em etileno glicol. 134*

Figura 54. *Imagens de TEM de NCs AgPd obtidas pela reação galvânica entre as NPs Ag e 2 mL de uma solução de $PdCl_4^{2-}{}_{(aq)}$ com diferentes concentrações: A) 0,2 mM; B) 0,4 mM; C) 0,6 mM; D) 1,0 mM; E) 2,0 mM; F) 3,0 mM.....135*

Figura 55. *Espectro de UV-VIS de extinção das NPs Ag (linha vermelha) e NCs $Ag_{88}Pd_{12}$ (linha azul) $Ag_{83}Pd_{17}$ (linha preta), $Ag_{73}Pd_{27}$ (linha laranja) e $Ag_{63}Pd_{37}$ (linha*

verde). A banda desaparecendo corresponde à concentração de prata na amostra. Assim, em concentrações mais elevadas de paládio, menor é a banda prata.....138

Figura 56. *Gráficos de $ln(C_t/C_0)$ como função de tempo registrado a temperatura ambiente para NPs Ag (A) e NCs AgPd obtidas depois da adição de 0,6 mM (B), 1,0 mM (C), 2,0 mM (D) e 3,0 mM (E) da solução do precursor de Pd, respectivamente. As constantes de velocidade (k) foram calculadas pelo coeficiente linear das curvas (mostrado em vermelho). As inserções (A-E) mostram o espectro de absorção da solução em função do tempo. Neste caso, a banda centrada em 400 nm (dos íons de 4-nitrofenolato) decresce à medida que a reação ocorre.....139*

Figura 57. *A) Constantes de velocidades calculadas para a redução do 4-nitrofenol com $NaBH_4$ catalisada pelas NPs Ag NPs e NCs $Ag_{73}Pd_{27}$, $Ag_{63}Pd_{37}$, $Ag_{52}Pd_{48}$ e $Ag_{33}Pd_{67}$. B) Gráfico ilustrando o aumento da atividade catalítica de $Ag_{73}Pd_{27}$, $Ag_{63}Pd_{37}$ e $Ag_{33}Pd_{67}$ (linhas preta, vermelha e azul, respectivamente).....142*

Figure 58. *(A) Esquema da reação de acoplamento de Suzuki entre ácido fenilborônico e iodobenzeno catalisado por NCs Ag_xPd_{x-1}. (B) Porcentagem de conversão para a formação de 1,1'-bifenil como função da porcentagem molar de Pd presente nas NCs AgPd.....144*

Figure 59. *Proposta mecanística para o acoplamento de Suzuki entre iodobenzeno e ácido fenilborônico catalisado pelas NCs AgPd.....146*

Figure 60. *NPs $Ag_{63}Pd_{37}$: A) Antes da catálise do acoplamento de Suzuki B) Depois da catálise do acoplamento de Suzuki.....147*

Figura 61. *Imagens de TEM das NCs AgPt obtidas por reação galvânicas entre NPs Ag e 2 mL de $PtCl_6^{2-}{}_{(aq)}$ 0,2mM (A); 0,4mM (B); 0,8mM (C); 1,0mM (D); 1,5mM (E); 2,0mM (F); 3,0mM (G), 4,0mM (H)..... .....151*

Figura 62. *Espectro de UV-VIS de extinção das NPs de Ag (linha preta) e NCs $Ag_{93}Pt_7$ (linha vermelha) $Ag_{85}Pt_{15}$ (linha azul), $Ag_{79}Pt_{21}$ (linha verde) e $Ag_{78}Pt_{22}$ (linha amarela). A banda desaparecendo corresponde à concentração de prata na amostra. Assim, em concentrações mais elevadas de platina, menor é a banda da prata.....153*

Figura 63. *Nanocascas trimetálicas produzidas a partir da utilização de nanoesferas de Ag como templates de sacrifício na reação de substituição galvânica com íons $AuCl_4^{2-}$ e $PtCl_6^{2-}$.....157*

Figura 64. *Nanocascas trimetálicas contendo as proporções metálicas: $Ag_{82}Au_8Pt_{10}$, $Ag_{79}Au_9Pt_{12}$, $Ag_{76}Au_8Pt_{16}$, $Ag_{80}Au_5Pt_{15}$, $Ag_{84}Au_{10}Pt_6$ e $Ag_{79}Au_{17}Pt_4$.....161*

Figura 65. *Gráficos apresentandos os TOFs obtidos para o emprego de nanocascas trimetálicas de AgAuPt para catálise da redução do p-nitrofenol.....162*

Figura 66. *Gráficos apresentandos os TOFs obtidos para o emprego de nanocascas bimetálicas de AgAu e AgPt para catálise da redução do p-nitrofenol.....163*

Figura 67. *Gráficos apresentandos os TOFs obtidos para o emprego de nanocascas bimetálicas de AgAu e AgPt e trimetálica de AgAuPt para catálise da redução do p-nitrofenol.....164*

LISTA DE TABELAS

Tabela 01. *Quadro comparativo entre as características de catálise homogênea e heterogênea.....30*

Tabela 02. *Potenciais padrão de redução.....41*

Tabela 03. *– Análise de ICP OES das nanocasca de AgAu com diferentes composições em função do volume de $HAuCl_4$ 0,2 mM adicionado a reação galvânica.....64*

Tabela 04. *Constantes de velocidade (k) para a reação de redução do p-nitrofenol empregando as nanoestruturas de Ag, $Ag_{92}Au_8$, $Ag_{82}Au_{18}$, $Ag_{78}Au_{22}$ e $Ag_{72}Au_{28}$ como catalisadores.....67*

Tabela 05. *Análise de ICP OES das nanocasca de Au com diferentes composições.....71*

Tabela 06. *Rendimentos obtidos com diferentes catalisadores.....80*

Tabela 07. *Resultados obtidos com diferentes quantidades de $Ag_{82}Au_{18}$.....81*

Tabela 08. *Resultados de ICP OES das esferas de Ag produzidas em etileno glicol..91*

Tabela 09. *Analise de ICP OES RADIAL das nanocasca de Au com diferentes composições.....94*

Tabela 10. *rendimentos obtidos com diferentes catalisadores.....96*

Tabela 11. *Resultados obtidos empregando diferentes quantidades de nanocasca $Ag_{82}Au_{18}$ na reação de acoplamento A^3.....108*

Tabela 12. *Pico de absorção da ressonância magnética de superfície no espectro de nanopartículas ouro em função do diâmetro.....114*

Tabela 13. *Análise de FAAS das NCs Ag_xPd_{1-x} com diferentes composições.....137*

Tabela 14. *Porcentagens em massa Pd obtidos por espectroscopia de absorção atômica e constantes de velocidade (k) obtidas a partir da Figura 5 para NPs Ag e NCs AgPd como uma função da concentração de paládio precursor adicionado...141*

Tabela 15. *Analise de ICP-OES das NCs AgPt com diferentes composições.....152*

Tabela 16. *Potenciais de redução de Ag, Au e Pt.....159*

Tabela 17. *Resultados obtidos para análise quantitativa de Ag, Au e Pt nas nanocascas trimetálicas.....160*

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 01. *Tipos de transformações que podem empregar nanopartículas.....34*

Esquema 02. *Acoplamento de Heck.....35*

Esquema 03. *Acoplamento de Suzuki-Miyaura.....35*

Esquema 04. *Reação de hidrogenação catalisada por paládio.....35*

Esquema 05. *Reação de oxidação do glicerol, que pode ser catalisada por catalisadores metálicos.....36*

Esquema 06. *Reação de acoplamento tricomponente.....68*

Esquema 07. *Reação de acoplamento A^3 empregando as nanocascas de AgAu como catalisadores.....68*

Esquema 08. *Possível formação do sal de amônio.....73*

Esquema 09. *Mecanismo proposto para obtenção da chalcona.....79*

Esquema 10. *Reação modelo para investigar capacidade catalítica das nanocasca.....95*

Esquema 11. *Mecanismo proposto para ação das nanocascas de AgAu no ciclo catalítico.....96*

Esquema 12. *Fechamento de anel de cinco membros.....111*

Esquema 13. *Preparação de azo-composto catalisado por nano partículas de Au.....115*

Esquema 14. *Sintese total para preparação de 1,4,7,10-tetraazaciclododecanos e unidades azobenzênicas.....116*

Esquema 15. *Formação de azo-composto a patir de p-nitrofenol catalisado por nanopartículas e radiação UV.....119*

APRESENTAÇÃO DA TESE

Catálise é um fenômeno amplamente empregado na indústria.[1] A utilização de catalisadores está presente em aproximadamente 80 % dos processos industriais contribuem para um sexto do custo de todos os produtos manufaturados em países desenvolvidos, e geram vendas globais anuais próximas a 1,5 trilhões de dólares. Catalisadores contribuem, diretamente ou indiretamente, a cerca de 35% do GDP (*Gross Domestic Product*) mundial, no Brasil conhecido como PIB (Produto Interno Bruto).[2]

O desenvolvimento de catalisadores eficientes, ambientalmente amigáveis e economicamente viáveis, é fundamental para obtenção de novas tecnologias otimizando processos. A associação de um metal menos nobre com um metal de alto valor agregado reduz custos e pode aumentar a eficiência da reação. Associado a esse fato, a redução de um catalisador para escala nanométrica aumenta significativamente a área superficial do catalisador com os componentes a serem reagidos. Este fato, em catálise heterogênea, é de suma importância uma vez se faz necessário a máxima interação entre os átomos na superfície do catalisador com os reagentes.[3] Ao associar metais nobres com metais menos nobres, reduzi-los para escala nanométrica e ainda preparar estruturas ocas e porosas tem-se um quadro muito atrativo para preparação de um catalisador heterogêneos, possibilitando diminuir custos, proporcionar economia atômica, aumentar a eficiência, e contribuir pra um mundo mais sustentável.

Neste contexto, na presente tese foi realizado o desenvolvimento de nanocatalisadores ocos com forma, estrutura e composição definidas, à base de ouro (Au), paládio (Pd), e platina (Pt) associados à prata (Ag). Especificamente, focamos em nanocascas de AgAu, AgPd e AgPt. A estrutura e composição dos nanocatalisadores foi controlada em função do *template* empregado e da razão molar

entre *template* e íon metálico precursor adicionado durante a síntese. Com estes parâmetros determinados e bem estabelecidos, os catalisadores foram empregados em reações orgânicas de diferentes naturezas para verificar suas respectivas atividades catalíticas, bem como correlacionar como essas atividades variam em função dos parâmetros físico-químicos que definem os nanocatalisadores estudados.

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO GERAL

CATÁLISE

Catálise se refere ao fenômeno pelo qual a velocidade de uma reação química é acelerada por uma substância (o catalisador), a qual não é apreciavelmente consumida no processo.[4]

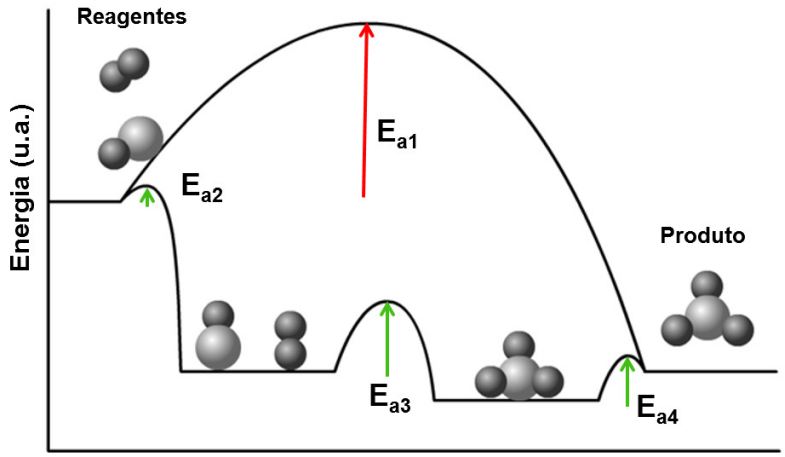


Figura 01. *Esquema ilustrativo da energia envolvida em cada etapa reacional com e sem a presença de um catalisador.*

O termo "catálise" foi primeiramente definido por Berzelius em 1835 e cientificamente definido por Ostwald, em 1895.[5] Porém, as aplicações baseadas em catálise são anteriores a essas datas, como por exemplo a descoberta de fermentação para a produção de vinho e cerveja.[6] Catalisadores são amplamente empregados na indústria e na natureza. Atualmente, catalisadores são utilizados em 80% de todos os processos químicos industriais, contribuem para um sexto do custo de todos os produtos manufaturados em países desenvolvidos, e geram vendas globais anuais próximas a 1,5 trilhões de dólares. Catalisadores contribuem, diretamente ou indiretamente, a cerca de 35% do GDP (*Gross Domestic Product*) mundial, no Brasil conhecido como PIB (Produto Interno Bruto).[7] Processos catalíticos

são fundamentais em muitas aplicações, na indústria petro- e agro-química, na produção de fármacos, cosméticos, alimentos e polímeros. A catálise também é um componente importante em novos processos para a geração de energia limpa, química verde e desenvolvimento sustentável, tanto por diminuir a emissão de poluentes como por proporcionar procedimentos alternativos menos agressivos para produção de compostos químicos.[8]

Normalmente, duas abordagens principais são empregadas em catálise: *i*) com o emprego de um catalisador homogêneo, o qual está em solução com pelo menos um dos reagentes, ou seja, a mistura catalisador e reagente(s) é miscível (Figura 02, esquerda); e *ii*) catálise heterogênea, na qual reagentes e catalisador encontram-se em fases distintas (Figura 02, direita).[9] Ambas as metodologias apresentam vantagens e desvantagens como descrito na Tabela1.[10]

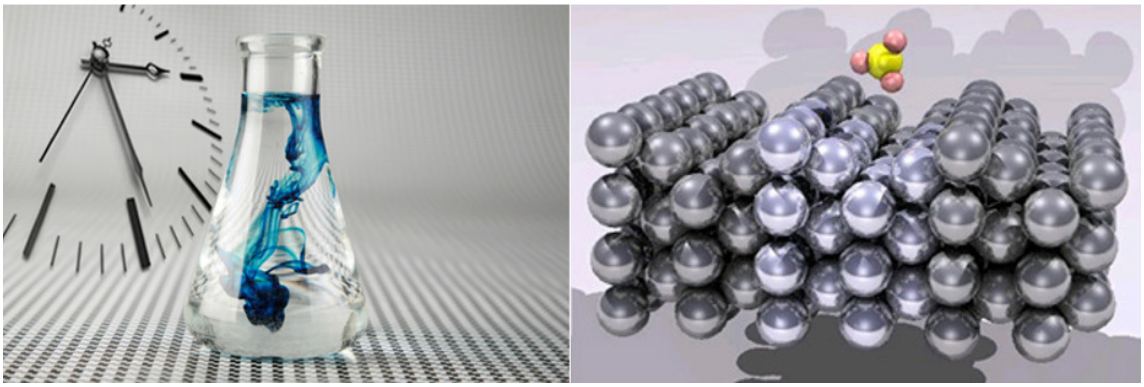


Figura 02. *Catálise homogênea e heterogênea*

Tabela 1. *Quadro comparativo entre as características de catálise homogênea e heterogênea.*

	Homogênea	**Heterogênea**
Sítios ativos	Todos os átomos	Átomos da superfície
Concentração necessária do catalisador	Reduzida	Elevada
Seletividade	Elevada	Variável
Aplicabilidade	Limitada	Larga
Sensibilidade ao envenenamento	Reduzida	Elevada
Estrutura/estequiometria	Definida	Variável
Possibilidades de modificação	Elevada	Inferior
Estabilidade térmica do catalisador	Baixa	Alta
Tempo de vida do catalisador	Variável	Longo
Recuperação do catalisador	Dispendiosa	Acessível

Entretanto, a catálise heterogênea é mais atrativa do ponto de vista de separação e recuperação do catalisador ao término do processo. Principalmente porque, em processos industriais, a fácil separação resulta na diminuição dos custos envolvidos. A catálise heterogênea possui extrema importância em química, pois diversas reações são facilitadas por catalisadores. Ligações químicas são quebradas e/ou formadas durante uma reação, e a função do catalisador é acelerar esse processo.

Grande parte dos processos catalíticos heterogêneos tipicamente envolvem um catalisador sólido e os reagentes em fase líquida ou gasosa. Quando comparados com catalisadores homogêneos, catalisadores heterogêneos apresentam vantagens inerentes à sua facilidade de preparação e separação da mistura reacional ao término do processo. Catalisadores metálicos, especialmente aqueles contendo metais de transição, tem se mostrado particularmente útil em catálise industrial, porque possuem a capacidade de ativar moléculas chave, tais como H_2, O_2, N_2, e CO, bem como moléculas orgânicas poliatômicas com ligações C-H, C-O, C-N, e C-Cl.[11]

Outro aspecto importante quando se estuda catálise é o número de vezes que um catalisador pode ser utilizado sem que sua eficiência catalítica seja comprometida. Essa característica, intrínseca de cada catalisador em uma determinada reação, é conhecida como *turnover number (TON)* e é muito importante do ponto de vista econômico. O *TON* foi definido pela primeira vez em catálise heterogênea para determinar a velocidade com que uma quantidade definida de platina, utilizada como catalisador, reagia com di-hidrogênio.[12] Definiu-se que a taxa da reação em um determinado número de sítios catalíticos como taxa de rotatividade ou frequência de *turnover* (*TOF*), que é número de rotações do ciclo catalítico por unidade tempo, geralmente em segundos.[13] Isso é na realidade uma taxa da reação química em função do tempo, que depende da temperatura, da pressão, e da concentração.[14]

Como a catálise desempenha um papel fundamental em áreas como a geração de energia, química sustentável e medicina, o desenvolvimento de catalisadores mais eficientes, mais baratos e pró-ambientais representam um campo extraordinário de pesquisa.[15] Neste sentido, é bem estabelecido que a atividade catalítica pode ser otimizada e/ou melhorada significativamente quando mais de um metal é incorporado em uma mesma nanoestrutura devido ao sinergismo entre os metais e maior controle

sobre a estrutura e composição química de sua superfície.[16] Outro aspecto é que muitos metais empregados em catálise, como ouro (Au), paládio (Pd) e platina (Pt) são caros e pouco abundantes. Logo, catalisadores contendo esses metais combinados a um metal menos nobre, tal como Ag, representa uma estratégia atrativa. Além disso, como as reações catalíticas acontecem na superfície do catalisador, a síntese de nanoestruturas apresentando elevadas áreas superficiais é essencial para a obtenção de altas atividades catalíticas.[17]

A catálise heterogênea é um fenômeno superficial, ou seja, a reação ocorre apenas na superfície do catalisador sendo protanto dependente da área disponível. As etapas da catálise heterogênea envolvem a difusão dos reagentes até a superficie do catalisador, adsorção à superfície do catalisador, a reação e a dessorção dos produtos que devem abandonar o sítio catalítico.

Os catalisadores heterogêneos exibem em geral menor atividade em relação aos homogêneos, pois somente os átomos superficiais podem realiziar a catálise. Além disso, pode haver desativação dos sítios ativos por deposição de resíduos, conhecido como envenenamento do catalisador. A seletividade de catalisadores heterogêneos também é menor em função dos sitios catalíticos não serem exatamente iguais em tamanho e formato, em função de variações morfologicas da superfície de nanopartículas convencionais empregadas como catalisadores.

Quando utilizamos catalisadores heterogêneos nanoestruturados estamos unindo as características e vanatgens da catálise homogênea com as da catálise heterogênea. Os nanocatalisadores apresentam alta área superficial, aumentando significativamente o contato entre os reagentes e a superfície do catalisador, permitindo um grande aumento da atividade catalítica. Associado a este fato, podem ser facilmente separados do meio reacional.

Como apresentado, nanotecnologia engloba o desenvolvimento de materiais que possuem pelo menos uma de suas dimensões em tamanho nanométrico. Quando esse controle fino é aplicado à produção de catalisadores heterogêneos, é possível a obtenção de catalisadores metalicos com tamanho e morfologia controladas, o que leva a um aumento na seletividade dos sistemas reacionais. Além disso, a redução de tamanho leva a um aumento de área, permitindo assim um acréscimo na eficiência catalítica quando o catalisador se encontra em dimensões nanométricas.

Nesse contexto, podemos nos utilizar da nanociência para endereçar três pilares que sustentam o sucesso da eficiência de um catalisador (Figura 03). Por exemplo, temos a composição do catalisador, ou seja, por que tipo de material o mesmo é composto, qual a proporção ideal entre esses materiais para que esses materiais apresentem a maior sinergia possível de ser alcançada. Associado a composição bem definida, a preparação de nanomateriais ocos aumenta significativamente a área superficial e, portanto, a economia atômica e a razão de superfície/volume. A preparação desses materiais ocos, leva a formação de paredes porosas e ultrafinas, as quais permitem fluxo de moléculas disponibilizando tanto a superfície externa do nanocatalisador, quanto a superfície interna, como sítio catalítico.

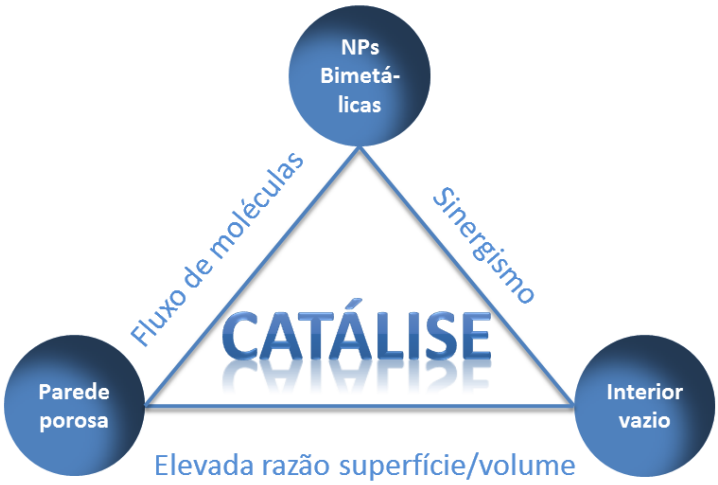
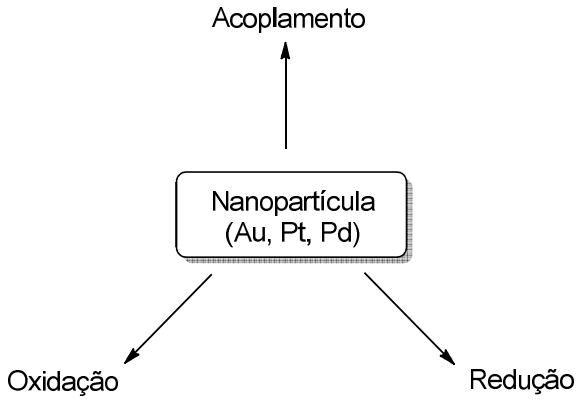


Figura 03. *Três pilares que sustentam os conceitos necessários para a preparação de um nanocatalizador.*

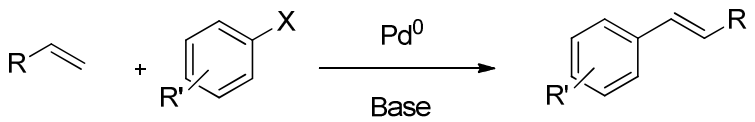
CATÁLISE PARA TRANSFORMAÇÕES RELEVANTES EM SÍNTESE OGÂNICA

Há um grande número de transformações químicas estabelecidas que são catalisadas por metais, incluindo reações de acoplamento, oxidação e redução (Esquema 01).



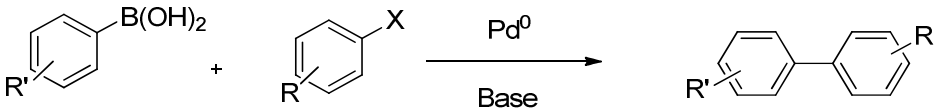
Esquema 01. *Tipos de transformações que podem empregar nanopartículas*

Com respeito a reações de acoplamento, podemos citar as reações de Heck[18] e Suzuki-Miyaura[19] que são catalisadas, por exemplo, por nanomateriais de Pd como ilustrado nos Esquemas 02 e 03. [23,24,25]



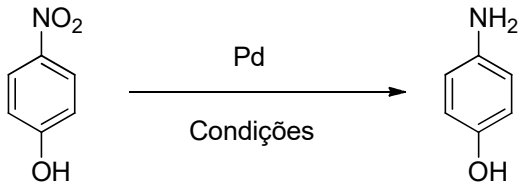
R= COOR, Ph
R'=CN, I, Br, Cl

Esquema 02. *Acoplamento de Heck.*[26]

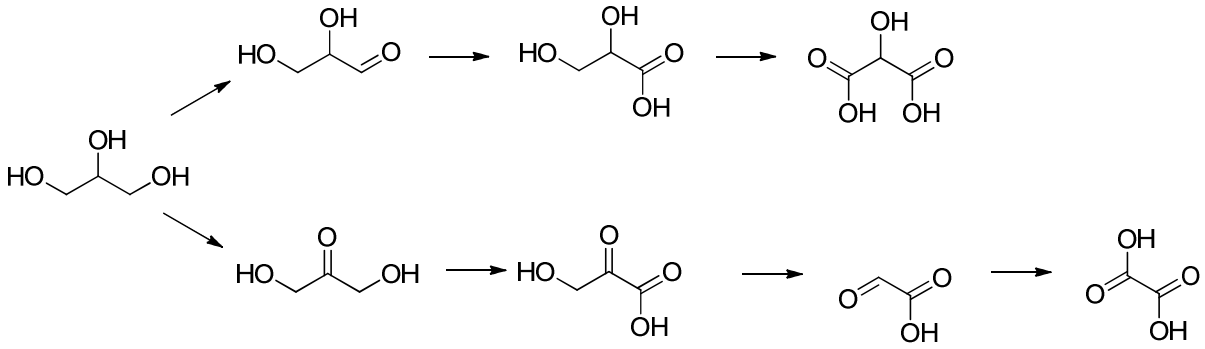


Esquema 03. *Acoplamento de Suzuki-Miyaura.*[27]

Além disso, são amplamente conhecidas reações empregando Au,[28] Pd[29] e Pt[30] como catalisadors para hidrogenação de vários compostos orgânicos (Esquema 04). Metais nobres também podem ser utilizados para catálise de reações de oxidação,[31, 32, 33] incluindo a oxidação do glicerol (Esquema 05), que é um subproduto na reação de produção de biodiesel e tem um apelo no contexto da sustentabilidade.[34,35]



Esquema 04. *Reação de hidrogenação catalisada por paládio.*



Esquema 05. *Reação de oxidação do glicerol, que pode ser catalisada por catalisadores metálicos.*[36]

Entretanto, a utilização de metais nobres como catalisadores para aplicação industrial é restrita devido ao alto valor agregado e a disponibilidade de matéria prima. Por esse motivo, a utilização de metais nobres associados a metais menos nobres e geração de elevadas áreas superficiais representam um grande atrativo para contornar os desafios do emprego da catálise heterogênea em grande escala.

NANOMATERIAIS METÁLICOS: CONTROLE SOBRE A COMPOSIÇÃO E ESTRUTURA PARA APLICAÇÕES EM CATÁLISE

Nanoestruturas metálicas apresentam propriedades químicas, eletrônicas, magnéticas e ópticas singulares[37] que possibilitam novas oportunidades de aplicação em áreas que incluem catálise,[38] eletrônica,[39] armazenamento de informação,[40] medicina,[41] e plasmônica.[42] Interessantemente, essas propriedades são determinadas por um conjunto de parâmetros que incluem tamanho, forma, composição e estrutura (sólido ou vazio).[43] Em princípio, suas propriedades podem ser ajustadas através do controle sobre estes parâmetros, abrindo a possibilidade do *design* de nanomateriais apresentando performance otimizada ou desejável para uma aplicação de interesse. Por causa disso, a síntese de nanoestruturas metálicas com

tamanho e forma controladas (esferas, cubos, fios, bastões, etc.) tem sido intensamente pesquisadas nos últimos anos.[43]

No contexto desta tese, temos interesse no desenvolvimento de metodologias simples, eficazes, versáteis e ambientalmente amigáveis para adicionar controle composicional e estrutural (sólido ou vazio) em nanomateriais metálicos visando aplicações em catálise. Especificamente, temos interesse no desenvolvimento de nanocascas bimetálicas de AgAu, AgPd e AgPt contendo interiores vazios e paredes ultrafinas (nanocascas). Nanomateriais contendo mais de um metal em sua composição são atrativos devido à possibilidade de combinação e/ou sinergismo de propriedades dos diferentes metais componentes.[44,45] Por outro lado, nanoestruturas contendo interiores vazios apresentam razão superfície/volume mais elevadas que seus análogos sólidos de tamanho semelhante, o que as tornam muito atrativas para aplicações que incluem a catálise para síntese orgânica.[46] Portanto, nanoestruturas bimetálicas e ocas representam uma classe de materiais emergentes que permitem não apenas a obtenção de elevadas áreas superficiais, mas também a combinação e sinergismo de propriedades de diferentes metais.[47,48,49] Em catálise, por exemplo, é bem estabelecido que a atividade catalítica aumenta com a área superficial de uma nanoestrutura. Adicionalmente, vários exemplos nos quais nanopartículas bimetálicas apresentam performances catalíticas superiores a nanopartículas monometálicas análogas tem sido relatadas. [50, 51, 52, 53, 54]

SÍNTESE DE NANOMATERIAIS OCOS E BIMETÁLICOS

O método mais popular para a síntese de nanoestruturas vazias são aqueles baseados na utilização de um *template* no qual o material de interesse é depositado sobre a sua superfície e o *template* é então removido em uma etapa posterior.[55] Os

templates mais comumente empregados nesta abordagem são microesferas sílica e polímeros (poliestireno) com diâmetro superior a 200 nm devido à facilidade de sua síntese com elevada uniformidade. Contudo, esta abordagem tem se limitado a obtenção de materiais de forma esférica e tamanho superior a 200 nm, visto que a síntese de microesferas de sílica e poliestireno com tamanhos menores ou morfologias diferentes e apresentando uniformidade satisfatória é mais desafiadora. Outra desvantagem é a necessidade do pós-tratamento para a remoção do *template*, que adiciona complexidade ao processo, emprega solventes ou reagentes tóxicos, e aumenta a possibilidade de deformação estrutural e incorporação de impurezas no produto.

Para superar esta limitação, algumas metodologias têm sido desenvolvidas para a obtenção de nanoestruturas metálicas vazias com dimensões < 100 nm, dentre as quais pode-se citar a dissolução química [56] e a utilização de *nanotemplates*. [57] Na dissolução química, o interior de uma nanoestrutura metálica é dissolvido de maneira controlada. Por exemplo, nanocaixas e nanogaiolas de ferro (Fe) tem sido produzidas a partir da corrosão de nanocubos de Fe.[58] Outros exemplos incluem a produção de nanogaiolas de cobalto (Co) através da dissolução assistida de nanocubos de Co por fluoreto de sódio[59] e nanogaiolas de Pd através da corrosão de nanocubos de Pd por oxigênio. A utilização de *nanotemplates*, por sua vez, consiste na utilização de nanoestruturas uniformes como *templates* físicos ou químicos sobre o qual o material de interesse é depositado ou formado sobre sua superfície. Esta metodologia foi utilizada, por exemplo, para a síntese de nanopartículas vazias de cobalto (Co) a partir da utilização de nanocristais de óxido de cobalto (CoO) como material de partida para reação com oleilamina a 290 ºC.[60] É importante ressaltar que tanto a dissolução química quanto a utilização de nanotemplates são de limitada aplicabilidade no que

se diz respeito à praticidade e versatilidade de materiais que podem ser produzidos. Adicionalmente, esses métodos não permitem a obtenção nanomateriais que sejam, simultaneamente, vazios e multimetálicos.

Apesar da existência de vários protocolos para a síntese de nanopartículas monometálicas com tamanhos uniformes, a obtenção de nanopartículas bimetálicas com controle fino sobre tamanho, morfologia e composição ainda permanece desafiadora.[11] Metodologias de síntese empregadas atualmente, por exemplo, são baseados na corredução, codecomposição térmica, e crescimento por semente (*seeded-growth*, no qual um nanocristal metálico é empregado como *template* para nucleação e crescimento de um outro metal).[11,17,61,62] Um outro aspecto é que muitas metodologias descritas para a síntese de nanoestruturas metálicas e bimetálicas empregam solventes orgânicos, reagentes de elevada toxicidade e envolvem reações em temperaturas relativamente elevadas.[22] Visando praticidade e cuidado com o meio ambiente, este projeto propõe utilização de metodologias sintéticas para a produção de nanoestruturas de interesse que possam ser facilmente empregadas para a produção em larga escala, ou seja, em metodologias que sejam de baixa complexidade, rápidas, versáteis, que não apresentem custo elevado e que sejam ambientalmente amigáveis. Para isso, nos concentraremos na reação de substituição galvânica.

REAÇÃO DE SUBSTITUIÇÃO GALVÂNICA

A reação de substituição galvânica é um processo de oxidação-redução e representa uma rota simples, versátil e totalmente baseada em reações em fase aquosa para a síntese de nanoestruturas bimetálicas contendo interiores vazios e paredes ultrafinas em uma única etapa.[18,63,64] Na reação de substituição galvânica, a

diferença no potencial eletroquímico de redução entre um metal empregado como *template* de sacrifício (M) e íons de um outro metal presente em solução (X^{n+}) constitui a força direcionadora da reação, isto é, a oxidação e dissolução do *template* metálico (componente menos nobre) acompanhado pela redução dos íons metálicos presentes em solução (componente mais nobre) e sua deposição sobre a superfície do *template* de sacrifício. Nesta rota, a morfologia do material final pode ser manipulada través da utilização de *templates* de sacrifício com diferentes morfologias e através do controle da extensão de reação entre *templates* de sacrifício e íons metálicos em solução (razão molar entre M e X^{n+}).

Em princípio, esta metodologia pode ser utilizada para qualquer combinação de metais que apresentem diferenças nos potenciais elétricos de redução compatíveis para a ocorrência de um processo redox entre eles.[19-21] Neste projeto, o interesse na utilização de nanoesferas de Ag como *templates* de sacrifício para a reação de substituição galvânica é motivado pelo seu baixo custo, a existência de protocolos para a sua síntese,[65,66] e a seu potencial padrão de redução relativamente baixo, o que permite a síntese de uma variedade de nanoestruturas bimetálicas através desta rota.[22] A Tabela 02 lista alguns potenciais padrão de redução, que confirmam que Ag pode ser utilizado como *template* de sacrifício para gerar os nanomateriais de AgPd e AgAu propostos neste projeto (que estão sumarizados na Figura 04). Como a reação de substituição galvânica permite não apenas o controle sobre a composição destes sistemas (através do controle da razão molar entre Ag e a quantidade de precursor metálico adicionado à reação), mas também a obtenção de interiores vazios (que fornecem maior razão superfície/volume quando comparado às nanoestruturas sólidas de tamanho similar), esta estratégia representa uma alternativa promissora para a obtenção de nanomateriais apresentando composição e estruturas controladas

para aplicações em catálise. Isso é muito atrativo no contexto do estudo sistemático do efeito da composição e estrutura sobre a atividade catalítica. Em outras palavras, para da correlação entre propriedade e parâmetros físico-químicos de um nanomaterial. Vale ressaltar que, apesar de alguns trabalhos terem sido direcionados para correlação entre tamanho e forma sobre propriedades catalíticas[67,68,69, 70, 71], um maior entendimento sobre o efeito da composição e estrutura ainda é necessário para possibilitar o *design* de nanomateriais com performances desejáveis e/ou otimizadas.

***Tabela 02**. Potenciais padrão de redução*[72]

Reação	***Eº*/V**
$Ag^+(aq) + e^- \rightarrow Ag(s)$	0,7996
$AuCl_4^-(aq) + 3e^- \rightarrow Au(s) + 4Cl^-(aq)$	1,002
$PdCl_4^{2-}(aq) + 2e^- \rightarrow Pd(s) + 4Cl^-(aq)$	0,951
$PtCl_6^{2-}(aq) + 2e^- \rightarrow Pt(s) + 6Cl^-(aq)$	1,18

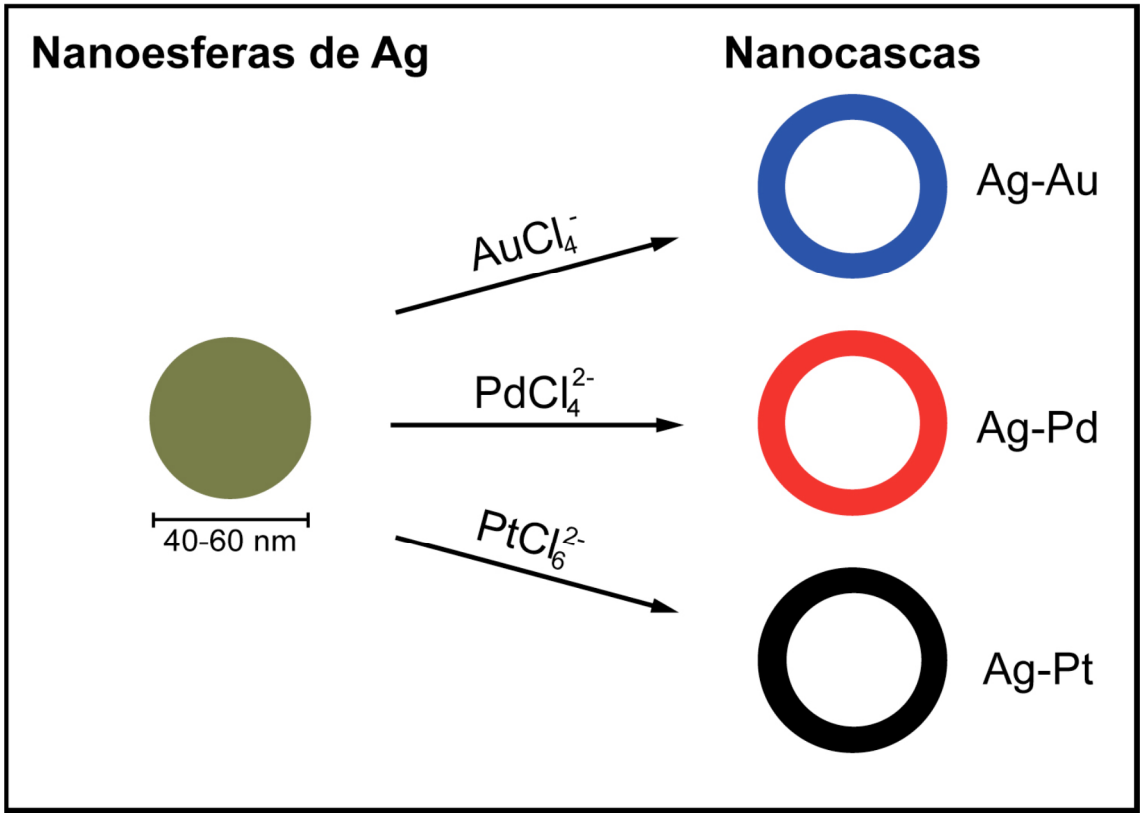


Figura 04. *Nanoestruturas bimetálicas contendo interiores vazios (nanocascas) que serão produzidas a partir da utilização de nanoesferas de Ag como templates de sacrifício na reação de substituição galvânica com íons* $AuCl_4^-$ ou $PdCl_4^{2-}$ *e* $PdCl_6^{2}$.

NANOMATERIAIS BASEADOS EM AU, PD E PT: APLICAÇÕES EM CATÁLISE

O campo de pesquisa de nanomateriais, pincipalmente aquele que envolve nanoestruturas contendo metais nobres, tem sido de especial interesse em síntese orgânica devido as suas propriedades catalíticas.[73] É sabido que as propriedades catalíticas são influenciadas por uma gama de parâmetros que incluem o tamanho, forma, estrutura e composição de um nanomaterial. Nesse caso, atividade catalítica está diretamente relacionada elevadas superfícies de contato e otimização da interação catalisador-substrato.[74]

Há um grande número de transformações orgânicas reportadas em literatura que são catalisadas por nanomateriais metálicos baseados em Au, Pd e Pt, que

incluem as reações de hidrogenação, acoplamento e oxidação. A redução de múltiplas ligações usando gás hidrogênio e catálise metálica é bastante conhecida em síntese orgânica.[75] Outra possibilidade é a redução de funções orgânicas, como ocorre com o grupo nitro, o qual quando hidrogenado leva a obtenção da amina corespondente.[76] Esse tipo de transformação pode ser bastante importante, visto que, um grupo nitro, quando como substituinte em um anel aromático, é um retirador de elétrons, já um grupo amino é um injetor de elétrons, desta forma a interconversão entre ambas as funções podem direcionar transformações orgânicas posteriores no anel aromático.[77]

A formação de ligação carbono-carbono é de extrema importância para a química visto que a maior fonte de carbono que existe é o CO_2. Em princípio, é possível a utilização de moléculas relativamente simples como bloco construtores de para confeccionar moléculas mais complexas e com aplicações específicas como na área de materiais, fármacos, agrotóxicos, entre outros. Além da hidrogenação e formação de ligação carbono-carbono, outra transformação importante em síntese orgânica é a oxidação de álcoois, que gera como produtos compostos carbonílicos e carboxílicos. Estes possuem em sua estrutura um carbono deficiente em elétrons e susceptível ao ataque de espécies nucleofílicas, possibilitando a funcionalização da molécula e formação de ligação carbono-carbono. Desta forma, reações de hidrogenação, acoplamento e oxidação são etapas chave na elaboração da rota sintética de uma determinada molécula. Quanto mais eficiente for a reação, maior será o rendimento e menores serão os custos envolvidos. A utilização de catalisadores, além de acelerar o processo, pode garantir a seletividade na obtenção do produto desejado.[78]

Neste trabalho, temos interesse em utilizar essas transformações (hidrogenação, acoplamento e oxidação) como reações modelo para se investigar as atividades catalíticas dos nanomateriais bimetálicos e vazios, em específico nesse estudo, nanocascas de AgAu, AgPd e AgPt em função de sua composição e estrutura. É importante ressaltar que a utilização de metais nobres (Au, Pd e Pt) para aplicação industrial é restrita devido ao seu alto valor agregado e a disponibilidade de matéria prima. Por esse motivo, a utilização de metais combinado a um metal menos nobre (tal como Ag) e com elevada área superficial (interiores vazios) representa uma alternativa promissora.

CAPÍTULO 2: OBJETIVOS

Para superar os desafios descritos nas seções anteriores, este estudo propõe a utilização de uma metodologia baseada na reação de substituição galvânica como uma plataforma para obtenção de uma variedade de nanoestruturas bimetálicas apresentando interiores vazios, bem como, morfologia, tamanho e composição controlados e definidos. Em particular, neste projeto temos interesse na obtenção de nanocascas de AgAu, AgPd e AgPt com composição e estruturas controláveis para aplicações em catálise (reações de redução, acoplamento e oxidação). Após a síntese e caracterização de nanoestruturas de Ag com tamanho e morfologia controladas, estas serão utilizadas como *templates* de sacrifício na reação de substituição galvânica com íons $AuCl_4^-$, $PdCl_4^{2-}$ e/ou $PtCl_6^{2-}$ para produzir as respectivas nanocascas do tipo AgAu, AgPd e AgPt com controle fino sobre composição e estrutura. Nanocascas trimetálicas de AgAuPt também serão produzidas através da adição sequencial dos precursores metálicos correspondentes. Na segunda fase deste trabalho, a atividade catalítica das nanocascas produzidas serão avaliadas empregando-se a reação de redução do *p*-nitrofenol, acoplamento (tricomponente A^3 e Suzuki) e reações de oxidação como transformações modelo. Em cada um desses casos, objetivaremos uma investigação sistemática das atividades catalíticas das nanoestruturas produzidas em função de suas composições e estruturas (sólidas ou vazias) a fim de se estabelecer uma correlação entre esses parâmetros e suas propriedades catalíticas e identificar, para cada tipo de transformação, qual composição/estrutura possibilita a maximização de atividade catalítica.

CAPÍTULO 3. METODOLOGIAS

METODOLOGIA AGAU

SÍNTESE DE NANOESFERAS DE AG COM CITRATO DE SÓDIO

A um balão de fundo redondo de 100 mL foram adicionados de 9 mg de $AgNO_3$ (5.3 mmol) em 50 mL de água destilada.[79] Esta solução foi aquecida a 100ºC sob agitação por 10 min. Então, 1 mL de uma solução aquosa de $Na_3C_6H_5O_7$ (1% em massa) foi adicionada a mistura reacional, que foi mantida a 100ºC sob agitação por 1 h. O produto foi isolado por centrifugação e lavado com etanol através de ciclos sucessivos de centrifugação e decantação. As nanoesferas produzidas foram suspensas e armazenadas em 10 mL de água.

SÍNTESE DE NANOESFERAS DE AG COM PVP

PVP (10 g) foi dissolvido em 75 mL de etileno glicol a temperatura ambiente. Posteriormente 400 mg $AgNO_3$ (2,4 mmol) foi adicionado. A suspensão foi agitada a temperatura ambiente até total dissolução do nitrato de prata. Posteriormente o sistema foi aquecido a 120 ºC a um gradiente constante de 1 ºC min^{-1}, ao atingir essa temperatura o meio reacional foi deixado sob aquecimento e agitação por mais 1,5 min. Ao final desse período, o meio reacional foi resfriado a temperatura ambiente e diluído com água destilada até completar 250 mL. A suspensão resultante foi estocada a 5 ºC até sua utilização.

SÍNTESE DE NANOCASCAS DE AGAU COM COMPOSIÇÃO E ESTRUTURA CONTROLADAS

Para a reação galvânica, 1 mL de uma suspensão aquosa contendo as nanoestruturas de Ag duas vezes concentradas, 5 mL de água destilada e PVP (5 mg) foram transferidas para um balão de fundo redondo de 25 mL com agitação

magnética a 100 ºC. Diferentes volumes de uma solução aquosa contendo $AuCl_4^-$, (0,2 mM em todos os casos) foram adicionados gota-a-gota e a mistura reacional foi deixada para reagir a 100 ºC por 10 min. Neste caso, os diferentes volumes de solução adicionados foram sistematicamente investigados e otimizados para possibilitar o controle composicional e estrutural das nanopartículas produzidas. Nos procedimentos descritos, parâmetros como a temperatura, concentração e os volumes empregados foram sistematicamente avaliados para a otimização desta rota sintética.

PROCEDIMENTO PADRÃO PARA REAÇÃO DE ACOPLAMENTO A^3

Nanocascas de Au (300 mL) formam centrifugadas e suspendidas em 10 mL de água destilada. Essa suspensão foi transferida a um balão de 25 mL. Este foi vedado com um septo e colocado em um ultrassom borbulhando nitrogênio no líquido por 10 min. Após esse período o balão foi colocado em um banho de óleo aquecido a 90 ºC sob agitação magnética. Então amina secundária (1,0 mmol), aldeído (1,5 mmol) e alquino (1,5 mmol) foram adicionados ao meio reacional. A mistura foi mantida sob agitação, aquecimento e atmosfera inerte por 12h. Após esse período o meio foi extraído com diclorometano (3 x 15 mL). As fases orgânicas foram unidas e concentrada em evaporador rotatório. A mistura obtida foi purificada por coluna cromatografia, utilizando mistura de eluente apropriada para cada sistema.

CARACTERIZAÇÃO DAS NANOESTRUTURAS PRODUZIDAS

Todas as nanoestruturas sintetizadas no decorrer deste projeto foram caracterizadas através de uma variedade de técnicas. A caracterização da natureza, morfologia, tamanho, dispersão em tamanho e cristalinidade das nanoestruturas

produzidas foram efetuadas através de estudos por microscopia eletrônica de transmissão de baixa e alta resolução (TEM ou HRTEM) e microscopia eletrônica de varredura (SEM). Os teores de diferentes metais nos produtos obtidos foram determinados através de análises por espectroscopia de emissão por plasma indutivamente acoplado e espectroscopia de dispersão de energia de raios-X (EDS) e por Espectrômetro Ótico de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES RADIAL OES Radial). As propriedades ópticas das nanoestruturas produzidas foram obtidas através de espectroscopia de absorção no UV-vis.

CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS PRODUZIDOS

As reações de catálise foram acompanhadas por cromatografia em camada delgada (CCD) e cromatografia gasosa (CG) e espectroscopia de absorção na região de Infravermelho. Os compostos orgânicos preparados nesse projeto foram devidamente purificados por técnicas comumente empregadas em síntese como coluna cromatográfica, recristalização ou destilação. Depois de purificados, os produtos foram devidamente caracterizados por ressonância magnética nuclear (RMN), espectrometria de massas acoplada a cromatógrafo gasoso (CG-MS), e espectrometria de massas de alta resolução ou análise elementar (CHN) quando obtidos compostos inéditos.

As cascas bimetálicas de AgPd foram preparadas, sua composição metálica foi determinada por espectroscopia de absorção atômica de chama (FAAS) e sua morfologia analisada por TEM. Sua atividade catalítica foi avaliada para a reação modelo de redução do 4-nitrofenol e foi comparada com seu desempenho catalítico para a reação de acoplamento carbono-carbono (Suzuki)

METODOLOGIA AGPD

SÍNTESE DE NANOESFERAS DE AG COM PVP

PVP (10 g) foi dissolvido em 75 mL de etileno glicol a temperatura ambiente. Posteriormente 400 mg $AgNO_3$ (2,4 mmol) foram adicionados. A suspensão foi agitada a temperatura ambiente até total dissolução do nitrato de prata. Então o sistema foi aquecido a 120 °C a um gradiente constante de 1 ºC min^{-1}, ao atingir essa temperatura o meio reacional foi deixado sob aquecimento e agitação por mais 1,5 h. Ao final desse período, o meio reacional foi resfriado a temperatura ambiente e diluído com água destilada até completar 250 mL. A suspensão resultante foi estocada a 5 ºC até sua utilização.

SÍNTESE DE NANOCASCAS DE AGPD COM COMPOSIÇÃO E ESTRUTURA CONTROLADAS

A síntese das nanocascas de AgPd foi realizada através da reação de substituição galvânica entre as NPs Ag e $PdCl_4^{2-}{}_{(aq)}$. Em um procedimento típico, 5,0 mL de uma solução de PVP (1 mg/mL, PM de 55.000 g/mol) e 1 mL da suspensão de nanopartículas de Ag préviamente preparadas foram adicionadas a um frasco de 25 mL. Este sistema foi aquecido a 100 ºC durante 10 min. Em seguida, 2,0 mL de uma solução de 0,2, 0,4, 0,6, 0,8, 1,0, 2,0 ou 3,0 mM $PdCl_4^{2-}{}_{(aq)}$ foram adicionados gota a gota e a reação foi deixada a 100 °C durante mais 10 min. Neste caso, concentrações diferentes de $PdCl_4^{2-}{}_{(aq)}$ foram utilizadas na reação galvânica, a fim de preparar NCs AgPd com diferentes estruturas (sólidas ou ocas) e composições. As NCs AgPd produzidas foram lavadas três vezes com água por ciclos sucessivos de centrifugação a 7000 rpm e remoção do sobrenadante. Após a lavagem, as NPs foram suspensas em 8,0 ml de água destilada.

REDUÇÃO DO 4-NITROFENOL A 4-AMINOFENOL

Para estudar as atividades catalíticas das nanoestruturas produzidas na reação de redução de 4-nitrofenol para 4-aminofenol, 300 mL de uma solução aquosa de 1,4 × 10^{-4} M de 4-nitrofenol, 2,0 mL de borohidreto de sódio em solução aquosa 4,2 × 10^{-2} M, 5 µl de suspensões aquosas contendo NCs AgPd (≈ 1,8 × 10^{11} partículas/mL) e 150 mL de água destilada foram adicionados a uma cubeta de quartzo. Então, a alteração de absorbância em 400 nm foi monitorizada por espectroscopia UV-vis. Neste caso, a cor da solução mudou gradualmente de amarelo para transparente, devido à redução do 4-nitrofenolato para 4-aminophenolato.

ACOPLAMENTO DE SUZUKI ENTRE IODOBENZENO E ÁCIDO FENILBORÔNICO

As investigações catalíticas foram realizadas pela adição de 25 mg de hidróxido de bário octaidratado (0,132 mmol) e 12,1 mg (0,1 mmol) de ácido fenilborônico em um balão de fundo redondo de 25 mL com agitação. Depois de 5 min (para permitir a dissolução do ácido fenilborónico), 11,2 µL (0,1 mmol) de iodobenzeno foram pipetados para dentro da solução, imediatamente seguido da adição de 1 ml da suspensão contendo as NCs AgPd. As concentrações de cada solução de nanopartículas foram experimentalmente determinadas por espectrometria de absorção atômica de chama (FAAS). Em todos os casos, a quantidade de NCs AgPd foi ajustada por diluição da suspensão original de modo a que o total de Pd em relação ao teor de 0,1 mmol de iodobenzeno (reagente limitante) foi a mesma (8 mol%). A mistura reacional foi então aquecida a 80 ºC sob agitação. Após a reação, o bifenil e iodobenzeno restante foram removidos a partir da fase aquosa através da extração com hexano (3X 2,0 ml). A faser de hexano foi seca com sulfato de magnésio. A

suspensão foi filtrada gravimetricamente, o resíduo foi lavado uma vez com 2,0 ml de hexano em ebulição, e o produto foi analisado por cromatografia gasosa.

CARACTERIZAÇÃO DAS NANOESTRUTURAS PRODUZIDAS

Todas as nanoestruturas sintetizadas no decorrer deste projeto foram caracterizadas através de uma variedade de técnicas. A caracterização da natureza, morfologia, tamanho, dispersão em tamanho e cristalinidade das nanoestruturas produzidas foram efetuadas através de estudos por microscopia eletrônica de transmissão de baixa e alta resolução (TEM ou HRTEM) as imagens foram obtidas com um microscópio JEOL 1010 operado em 80 kV. As amostras para Tem foram preparadas adsorvendo uma gota da suspensão contendo as nanoestruturas em uma película de carbono em um *grid* de cobre e microscopia eletrônica de varredura (SEM). Os teores de diferentes metais nos produtos obtidos foram determinados através de análises por espectroscopia de absorção atômica por chama (FAAS) analisadas em um espectrômetro Shimadzu, modelo AA-6300, equipado com chama de ar-acetileno (ar e acetileno: 10.0 e 2.0 $L.min^{-1}$, respectivamente). As amostras foram preparadas lavando 1,0 mL da suspensão de nanopartículas original com água destilada e etanol, e deixadas secar durante a noite. AS nanopartículas secas foram dissolvidas em 1,0 mL de água régia e diluídas com 9,0 mL de água destilada. As propriedades ópticas das nanoestruturas produzidas foram obtidas através de espectroscopia de absorção no UV-vis. Os espectros de UV-VIS foram obtidos a partir das suspensões aquosas contendo as nanopartículas com um espectrômetro Shimadzu UV-1700. AS analises de cromatografia gasosa foram realizadas em um cromatógrafo Shimadzu GC2014 com detecção por ionização por chama (FID), N_2 foi utilizado como gás de arraste, a coluna utilizada foi uma DB-5 (30m x 0.25mm x

0.25mm). O massas de baixa resolução foi obtido em um Shimadzu GC-17A acoplado a QP5050A MS, utilizando uma coluna HP-5MS (30m x 0.25mm x 0.25mm).

METODOLOGIA AGPT

SÍNTESE DE NANOESFERAS DE AG COM PVP

PVP (10 g) foi dissolvido em 75 mL de etileno glicol a temperatura ambiente. Posteriormente 400 mg $AgNO_3$ (2,4 mmol) foram adicionados. A suspensão foi agitada a temperatura ambiente até total dissolução do nitrato de prata. Então o sistema foi aquecido a 120 °C a um gradiente constante de 1 ºC min^{-1}, ao atingir essa temperatura o meio reacional foi deixado sob aquecimento e agitação por mais 1,5 h. Ao final desse período, o meio reacional foi resfriado a temperatura ambiente e diluído com água destilada até completar 250 mL. A suspensão resultante foi estocada a 5 ºC até sua utilização.

SÍNTESE DE NANOCASCAS DE AGPT COM COMPOSIÇÃO E ESTRUTURA CONTROLADAS

A síntese das nanocascas de AgPt foi realizada através da reação de substituição galvânica entre as NPs Ag e $PtCl_6^{2-}{}_{(aq)}$. Em um procedimento típico, 5,0 mL de uma solução de PVP (1 mg/mL, PM de 55.000 g/mol) e 1 mL da suspensão de nanopartículas de Ag, préviamente preparada, foram adicionados a um frasco de 25 mL. Este sistema foi aquecido a 100 ºC durante 10 min. Em seguida, 2,0 mL de uma solução de 0,2; 0,4; 0,8; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0 ou 4,0 mM $PtCl_6^{2-}{}_{(aq)}$ foram adicionados gota a gota e a reação foi deixada a 100 ° C durante mais 10 min. Neste caso, concentrações diferentes de $PtCl_6^{2-}{}_{(aq)}$ foram utilizadas na reação galvânica, a fim de preparar NCs AgPt com diferentes estruturas (sólidas ou ocas) e composições. As

NCs AgPt produzidas foram lavadas três vezes com água por ciclos sucessivos de centrifugação a 7000 rpm e remoção do sobrenadante. Após a lavagem, as NPs foram suspensas em 8,0 ml de água destilada.

REDUÇÃO DO 4-NITROFENOL A 4-AMINOFENOL

Para estudar as atividades catalíticas das nanoestruturas produzidas na reação de redução de *p*-nitrofenol para *p*-aminofenol, 300 mL de uma solução aquosa de $1,4 \times 10^{-4}$ M de *p*-nitrofenol, 2,0 mL de borohidreto de sódio em solução aquosa $4,2 \times 10^{-2}$ M, 5 µl de suspensões aquosas contendo NCs AgPt ($\approx 1,8 \times 10^{11}$ partículas/mL) e 150 mL de água destilada foram adicionados a uma cubeta de quartzo. Então, a alteração de absorvância em 400 nm foi monitorizada por espectroscopia UV-vis. Neste caso, a cor da solução mudou gradualmente de amarelo para transparente, devido à redução do *p*-nitrofenolato para *p*-aminophenolato.

CARACTERIZAÇÃO DAS NANOESTRUTURAS PRODUZIDAS

Todas as nanoestruturas sintetizadas no decorrer deste projeto foram caracterizadas através de uma variedade de técnicas. A caracterização da natureza, morfologia, tamanho, dispersão em tamanho e cristalinidade das nanoestruturas produzidas foram efetuadas através de estudos por microscopia eletrônica de transmissão de baixa e alta resolução (TEM ou HRTEM) as imagens foram obtidas com um microscópio JEOL 1010 operado em 80 kV. As amostras para TEM foram preparadas adsorvendo uma gota da suspensão contendo as nanoestruturas em uma película de carbono em um *grid* de cobre e microscopia eletrônica de varredura (SEM). Os teores de diferentes metais nos produtos obtidos foram determinados

através de análises por espectroscopia de absorção atômica por chama (FAAS) analisadas em um espectrômetro Shimadzu, modelo AA-6300, equipado com chama de ar-acetileno (ar e acetileno: 10.0 e 2.0 $L.min^{-1}$, respectivamente). As amostras foram preparadas lavando 1,0 mL da suspensão de nanopartículas original com água destilada e etanol, e deixadas secar durante a noite. AS nanopartículas secas foram dissolvidas em 1,0 mL de água régia e diluídas com 9,0 mL de água destilada. As propriedades ópticas das nanoestruturas produzidas foram obtidas através de espectroscopia de absorção no UV-vis. Os espectros de UV-VIS foram obtidos a partir das suspensões aquosas contendo as nanopartículas com um espectrômetro Shimadzu UV-1700. AS analises de cromatografia gasosa foram realizadas em um cromatógrafo Shimadzu GC2014 com detecção por ionização por chama (FID), N_2 foi utilizado como gás de arraste, a coluna utilizadas foi uma DB-5 (30m x 0.25mm x 0.25mm). O massa de baixa resolução foi obtido em um Shimadzu GC-17A acoplado a QP5050A MS, utilizando uma coluna HP-5MS (30m x 0.25mm x 0.25mm).

METODOLOGIA AGAUPT

SÍNTESE DE NANOESFERAS DE AG COM PVP

PVP (10 g) foi dissolvido em 75 mL de etileno glicol a temperatura ambiente. Posteriormente 400 mg $AgNO_3$ (2,4 mmol) foram adicionados. A suspensão foi agitada a temperatura ambiente até total dissolução do nitrato de prata. Então o sistema foi aquecido a 120 ºC a um gradiente constante de 1 ºC min^{-1}, ao atingir essa temperatura o meio reacional foi deixado sob aquecimento e agitação por mais 1,5 h. Ao final desse período, o meio reacional foi resfriado a temperatura ambiente e diluído com água destilada até completar 250 mL. A suspensão resultante foi estocada a 5 ºC até sua utilização.

SÍNTESE DE NANOCASCAS DE AGAUPT COM COMPOSIÇÃO E ESTRUTURA CONTROLADAS

A síntese das nanocascas de AgAuPt foi realizada através da reação de substituição galvânica entre as NPs Ag, primeira mente com o precursor de Pt, $PtCl_6^{2-}{}_{(aq)}$, seguido da adição dee quantidades convenientes do precursor de Au, $AuCl_4^-{}_{(aq)}$. Em um procedimento típico, 5,0 mL de uma solução de PVP (1 mg/mL, PM de 55.000 g/mol) e 1 mL da suspensão de nanopartículas de Ag préviamente preparado foram adicionados a um frasco de 25 mL. Este sistema foi aquecido a 100 ºC durante 10 min. Em seguida, 2,0 mL de uma solução de 0,2; 0,4; 0,8; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0 ou 4,0 mM $PtCl_6^{2-}{}_{(aq)}$ foram adicionados gota a gota e a reação foi deixada a 100 °C durante mais 10 min. Teminado esse tempo, foram adicionados 2,0 mL de uma solução de 0,2; 0,4; 0,8; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0 ou 4,0 mM de $AuCl_4^-{}_{(aq)}$. Neste caso, concentrações diferentes de $PtCl_6^{2-}{}_{(aq)}$ foram utilizadas na reação galvânica, a fim de preparar NCs AgPt, seguido de diferentes concentrações de $AuCl_4^-{}_{(aq)}$, afim de produzir carcas com diferentes proporções de Ag, Au e Pt. As NCs AgAuPt produzidas foram lavadas três vezes com água por ciclos sucessivos de centrifugação a 7000 rpm e remoção do sobrenadante. Após a lavagem, as NPs foram suspensas em 8,0 ml de água destilada.

REDUÇÃO DO *P*-NITROFENOL A *P*-AMINOFENOL

Para estudar as atividades catalíticas das nanoestruturas produzidas na reação de redução de *p*-nitrofenol para *p*-aminofenol, 300 mL de uma solução aquosa de $1,4 \times 10^{-4}$ M de *p*-nitrofenol, 2,0 mL de borohidreto de sódio em solução aquosa $4,2 \times 10^{-2}$ M, 5 µl de suspensões aquosas contendo NCs AgAuPt (≈ $1,8 \times 10^{11}$ partículas/mL) e 150 mL de água destilada foram adicionados a uma cubeta de

quartzo. Então, a alteração de absorvância em 400 nm foi monitorizada por espectroscopia UV-vis. Neste caso, a cor da solução mudou gradualmente de amarelo para transparente, devido à redução do *p*-nitrofenolato para *p*-aminophenolato.

CARACTERIZAÇÃO DAS NANOESTRUTURAS PRODUZIDAS

Todas as nanoestruturas sintetizadas no decorrer deste projeto foram caracterizadas através de uma variedade de técnicas. A caracterização da natureza, morfologia, tamanho, dispersão em tamanho e cristalinidade das nanoestruturas produzidas foram efetuadas através de estudos por microscopia eletrônica de transmissão de baixa e alta resolução (TEM ou HRTEM) as imagens foram obtidas com um microscópio JEOL 1010 operado em 80 kV. As amostras para TEM foram preparadas adsorvendo uma gota da suspensão contendo as nanoestruturas em uma película de carbono em um *grid* de cobre e microscopia eletrônica de varredura (SEM). Os teores de diferentes metais nos produtos obtidos foram determinados através de análises por espectroscopia de absorção atômica por chama (FAAS) analisadas em um espectrômetro Shimadzu, modelo AA-6300, equipado com chama de ar-acetileno (ar e acetileno: 10.0 e 2.0 $L.min^{-1}$, respectivamente). As amostras foram preparadas lavando 1,0 mL da suspensão de nanopartículas original com água destilada e etanol, e deixadas secar durante a noite. AS nanopartículas secas foram dissolvidas em 1,0 mL de água régia e diluídas com 9,0 mL de água destilada. As propriedades ópticas das nanoestruturas produzidas foram obtidas através de espectroscopia de absorção no UV-vis. Os espectros de UV-VIS foram obtidos a partir das suspensões aquosas contendo as nanopartículas com um espectrômetro Shimadzu UV-1700. AS analises de cromatografia gasosa foram realizadas em um

cromatógrafo Shimadzu GC2014 com detecção por ionização por chama (FID), N_2 foi utilizado como gás de arraste, a coluna utilizada foi uma DB-5 (30m x 0.25mm x 0.25mm). O massas de baixa resolução foi obtido em um Shimadzu GC-17A acoplado a QP5050A MS, utilizando uma coluna HP-5MS (30m x 0.25mm x 0.25mm).

CAPÍTULO 4. NANOCASCAS DE AgAu

RESULTADO E DISCUSSÃO

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS NANOCASCAS DE AGAU

Nossos estudos tiveram início com a preparação dos *templates* de Ag através do método do citrato, o qual é uma metodologia conhecida e muito bem estabelecida para preparação de nanoesferas de Ag. De posse dos *templates* de Ag, os mesmos foram submetidos às reações galvânicas levando à formação de nanopartículas com interiores vazios, as quais mantiveram sua forma determinada pelo *template* empregado, no caso a esfera de Ag. Para a síntese das nanoesferas de prata, nitrato de prata ($AgNO_3$, 9 mg) foi dissolvido em água destilada (50 mL), seguido do aquecimento do meio reacional até o ponto de ebulição da água. Posteriormente, uma solução de 1 % em massa de citrato de sódio foi adicionada e o meio foi deixado sob aquecimento por uma hora. As partículas de prata obtidas foram analisadas por MEV e ICP-OES. Desta forma foi possível averiguar que os nanomaterias possuíam a forma e tamanho esperados, que compreende em nanoesferas de prata de 40 – 50 nm.

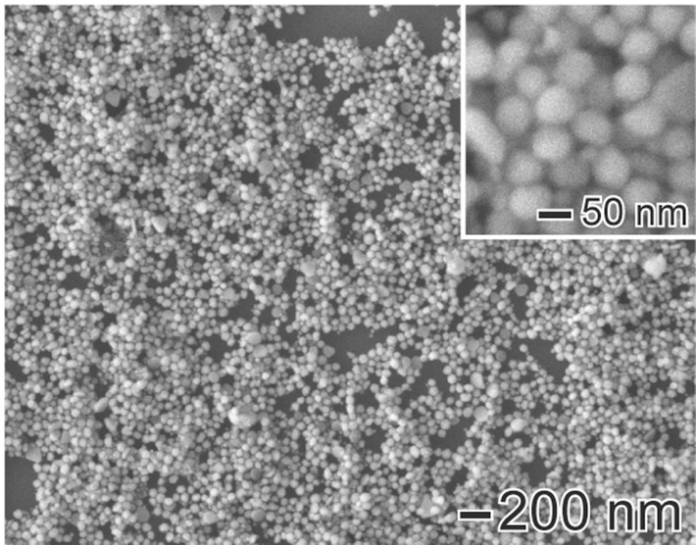


Figura 05. *Nanoesferas de Ag produzidas pelo método do citrato.*

Após devidamente caracterizadas as nanoesferas foram submetidas à reação galvânica com $AuCl_4^-{}_{(aq)}$. Para conduzir a reação de substituição galvânica foi necessário concentrar a suspensão de nanoesferas de Ag. Essa nova suspensão foi conseguida através da centrifugação das nanoesferas de Ag e suspendendo-as novamente na metade do volume inicial. À essa suspensão, com o dobro de concentração de nanopartículas, adicionou-se uma solução de PVP 55000 seguido do aquecimento da mistura à 100 ºC e lenta adição de diferentes volumes de uma solução de $AuCl_4^-$ 0,2 mM (1, 2, 3 e 4 mL).

As nanocascas de AgAu obtidas pela reação de substituição galvânica foram analisadas por MEV e TEM. As imagens estão apresentadas na Figura 06, na qual é visível a diferença das características entre cada nanopartícula produzida com quantidades diferentes do precursor $AuCl_4^-$.

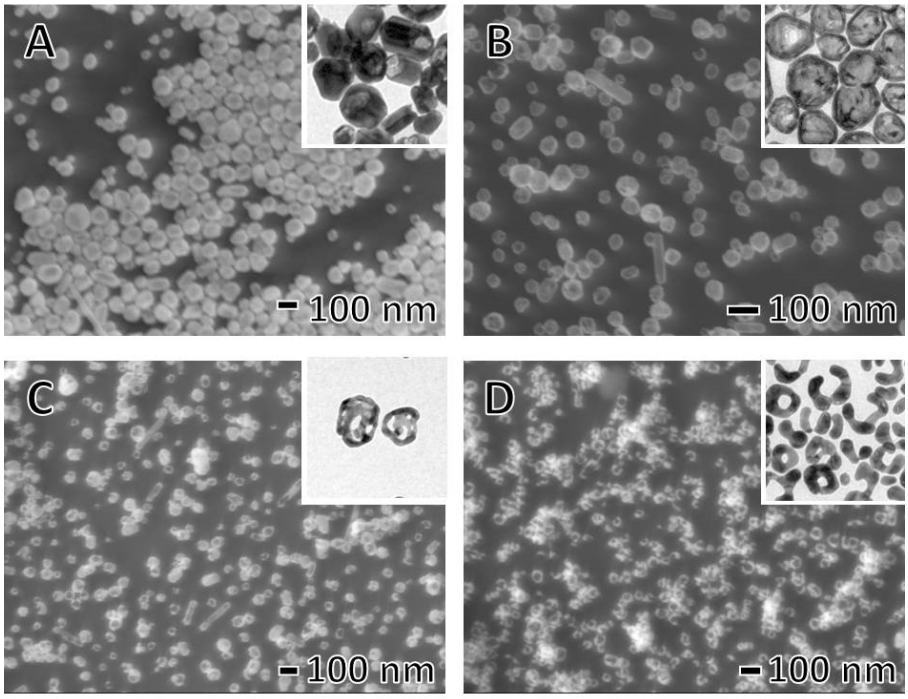


Figura 06 *–Nanocascas de AgAu produzidas a partir da adição de 1 mL (A), 2 mL (B), 3 mL (C) e 4 mL (D) de $AuCl_4^-$ 0,2 mM a uma suspensão contendo Ag NPs.*

A Figura 06 mostra a imagens das nanopartículas de AgAu obtidas pela reação contendo as nanoesferas de Ag com diferentes volumes de $AuCl_4^-{}_{(aq)}$. A Figura 06 A, B, C e D é referente à reação de uma mesma quantidade de nanoesferas de Ag com 1, 2, 3 e 4 mL da solução do precursor de ouro respectivamente. Pelas imagens obtidas é possível observar que após a adição de 1 mL de $AuCl_4^-{}_{(aq)}$ (Figura 06A), pequenas corrosões na superfície da nanoesfera (*pinholes*), assim como interiores vazios devido ao início da reação galvânica, foram detectados. A formação de nanocascas de AgAu ocorreu de forma clara quando 2 mL de $AuCl_4^-{}_{(aq)}$ foram empregados para a reação de oxirredução (Figura 06B). Neste caso, a nanocasca se apresenta bem definida, com superfícies lisas e paredes ultrafinas. Há um leve aumento no tamanho da nanopartícula devido ao fato da formação da liga de Au e Ag, que permite a difusão de ambos os metais durante o processo de substituição galvânica.[80] A Figura 06C mostra as nanopartículas de AgAu obtidas pela adição de 3 mL da solução do precursor de Au nas nanoesferas de Ag. Nesta imagem pode ser observado que as partículas apresentão interiores mais vazios e suas paredes começam a ficar mais finas, quando comparadas com as cascas uniformes presentes na Figura 06B. Este fato está de acordo com o processo de *dealloying*, que é um estágio no qual a liga começa a ficar muito saturada com Au. Neste contexto, o aumento da quantidade do precursor de ouro empregado na reação, $AuCl_4^-{}_{(aq)}$, leva alta remoção da Ag da liga associado à deposição do Au. Como para cada átomo de Au depositado, faz-se necessário a remoção de três átomos de Ag, ocorre a formação de defeitos, os quais levam a formação de uma curvatura negativa nas paredes sólidas, o que leva à um aumento dos orifícios na nanoestrutura.

Finalmente, com a adição de 4 mL da solução de $AuCl_4^-{}_{(aq)}$ à suspenção de nanoesferas de prata (Figura 06D), o processo de *dealloying* e a reconstrução da

superfície pela deposição de partículas de Au acarreta em uma ruptura da estrutura que colapsa a partícula, perdendo suas características de nanocasca.

Após caracterizar a morfologia de cada nanopartícula preparadas com a adição de diferentes quantidades de $AuCl_4^-$ na reação galvânica, realizou-se a quantificação da média do teor de cada um dos metais presentes em cada nanoestrutura. Para isso foram realizadas análises com Espectrômetro Ótico de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES Radial), as quais informam quantitativamente a concentração de Au e Ag na solução, além de fornecer informações sobre a composição atômica de cada nanopartícula. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 03.

Tabela 03. *Análise de ICP OES das nanocasca de AgAu com diferentes composições em função do volume de $AuCl_4^-$ 0,2 mM adicionado a reação galvânica.*

Vol. $AuCl_4^-$ (mL)	Au % em massa	Ag % em Massa	Au (mol%)	Ag (mol%)	Denominação
1,00	12,58	87,42	7,8	92,2	$Ag_{92}Au_8$
2,00	28,37	71,63	17,8	82,2	$Ag_{82}Au_{18}$
3,00	33,42	66,58	21,6	78,4	$Ag_{78}Au_{22}$
4,00	48,1	51,9	33,7	66,3	$Ag_{66}Au_{33}$

Com a composição das nanocascas devidamente caracterizadas, as mesmas foram classificadas em relação ao teor de cada um dos metais presentes em suas respectivas estruturas. Desta forma para a reação que foi adicionado 1,00 mL da solução de $AuCl_4^-$ (0,2 mM) o teor de prata determinado foi de 8,28 % (m/m) e o de ouro foi de 91,72, sendo assim essas nanopartículas foram chamadas de $Ag_{92}Au_8$. A

mesma analogia foi realizada para as nanopartículas preparadas com outros teores de Au, neste raciocínio as partículas preparadas com 2, 3 e 4 mL do precursor de Au foram denominadas $Ag_{82}Au_{18}$, $Ag_{78}Au_{22}$ e $Ag_{66}Au_{33}$ respectivamente.

EMPREGO DE NANOCASCAS DE AGAU COMO CATALIZADORES PARA A REDUÇÃO DO *P*-NITROFENOL

Após a síntese de nanocascas de AgAu com morfologia e composições controladas, iniciamos a investigação de suas atividades catalíticas em função destes parâmetros. No primeiro exemplo que se baseou na redução do 4-nitrofenol a 4-aminofenol como uma reação modelo, a qual utiliza $NaBH_4$ como agente redutor. Esta transformação foi escolhida por ser uma reação que pode ser catalisada por nanopartículas de metais nobres, devido à eficiência de transferência eletrônica, mediada por partículas, de íons do borohidreto para 4-nitrofenol.[81] Além disso, as alterações de cor associada com a conversão do 4-nitrofenolato a 4-aminofenolato permite o fácil monitoramento da cinética de reação por espectroscopia de UV-Vis.[82]

Na presença de um excesso de $NaBH_4$, os íons de 4-nitrofenolato são as espécies dominantes no meio reacional e apresenta um pico forte de absorção em 400 nm. Assim, o desaparecimento desse pico em 400 nm pode ser utilizado para monitorar a extensão da reação (o consumo de íons 4-nitrofenolato) e para calcular as constantes de velocidade (k) a partir da inclinação da correlação linear entre $\ln(C_t/C_0)$ e tempo por uma lei de velocidade de pseudo-primeira ordem. A Figura 07A-E mostra os gráficos de $\ln(C_t/C_0)$ e os espectros de absorção (inserções) em função do tempo registado à temperatura ambiente para Ag, $Ag_{92}Au_{8}$, $Ag_{82}Au_{18}$, $Ag_{78}Au_{22}$ e $Ag_{66}Au_{33}$ (Figura 07A-E, respectivamente). A Tabela 04 mostra as constantes de velocidade calculadas a partir dos dados da Figura 07.

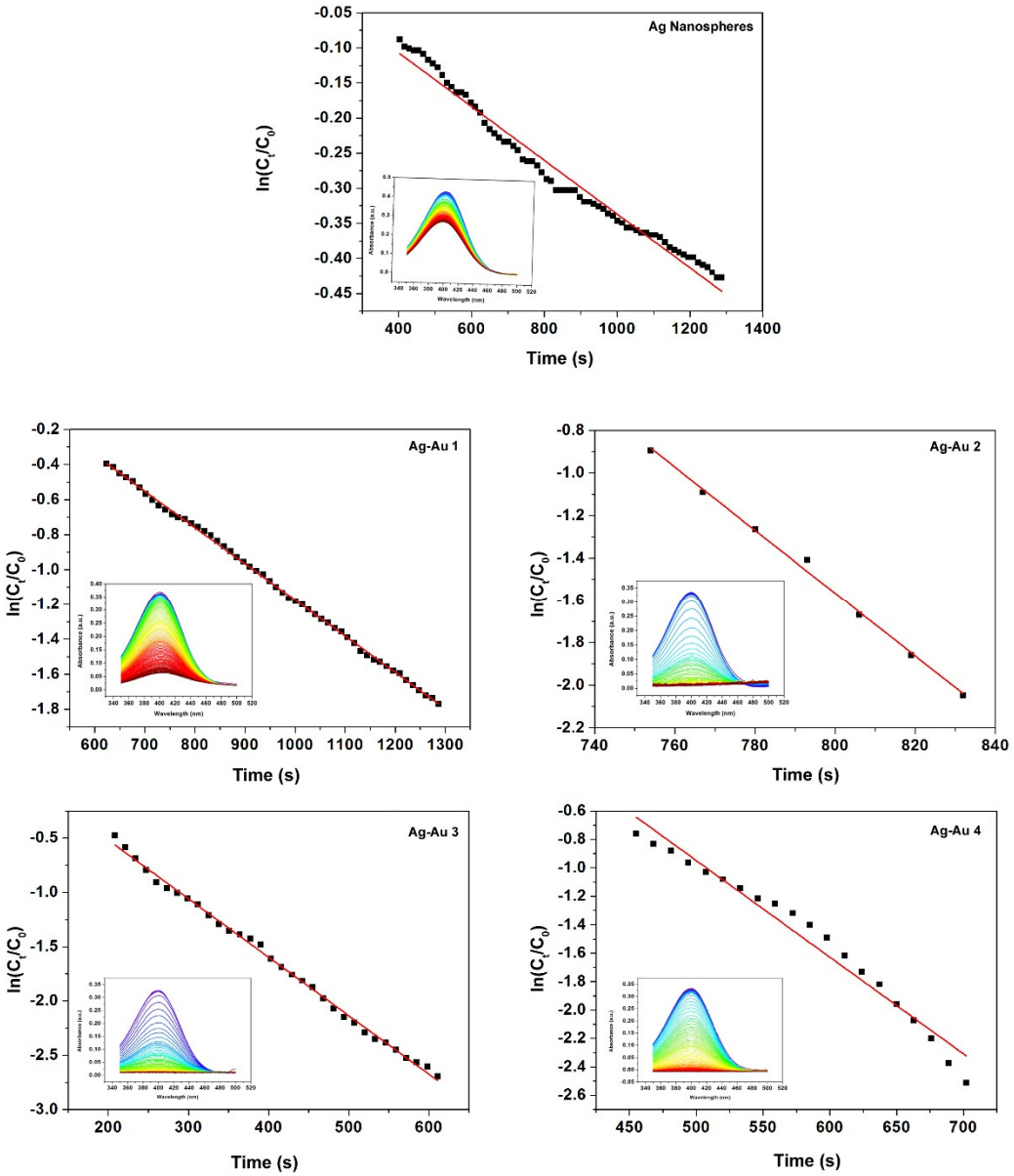


Figura 07. *Gráficos de ln(C_t/C_0) em função do tempo à temperatura ambiente de Ag, $Ag_{92}Au_8$, $Ag_{82}Au_{18}$, $Ag_{78}Au_{22}$ e $Ag_{66}Au_{33}$. As constantes de velocidade (k) foram calculadas a partir da secção linear das curvas (mostrado em vermelho). As inserções em 1-5 ilustram os espectros de absorção da solução como uma função do tempo. Neste caso, a banda centrada a 400 nm (referentes aos íons do nitrofenolato) diminui à medida que reação ocorre.*

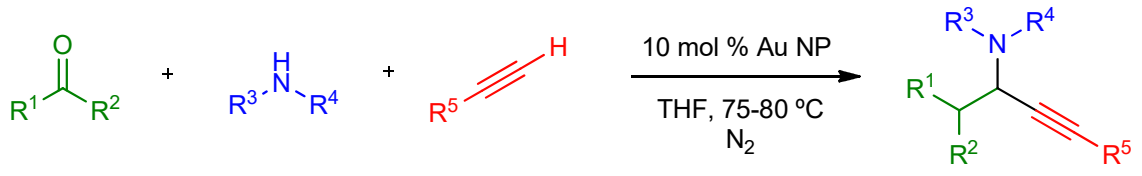
Tabela 04. *Constantes de velocidade (k) para a reação de redução do p-nitrofenol empregando as nanoestruturas de Ag, $Ag_{92}Au_{8}$, $Ag_{82}Au_{18}$, $Ag_{78}Au_{22}$ e $Ag_{72}Au_{28}$ como catalisadores.*

Sample	k (s^{-1})
Ag	0,00038
$Ag_{92}Au_{8}$	0,00207
$Ag_{82}Au_{18}$	0,01223
$Ag_{78}Au_{22}$	0,00553
$Ag_{72}Au_{28}$	0,00679

Todas as partículas contendo Au em sua composição apresentaram um desempenho superior às nanoesferas de Ag empregadas inicialmente na catálise. No entanto as atividades catalíticas das nanoestrutas de AgAu apresentaram um comportamento diferente do esperado. Foi observado um pico no desempenho catalítico quando a nanocasca contendo 18 % de Au foi empregada na reação.

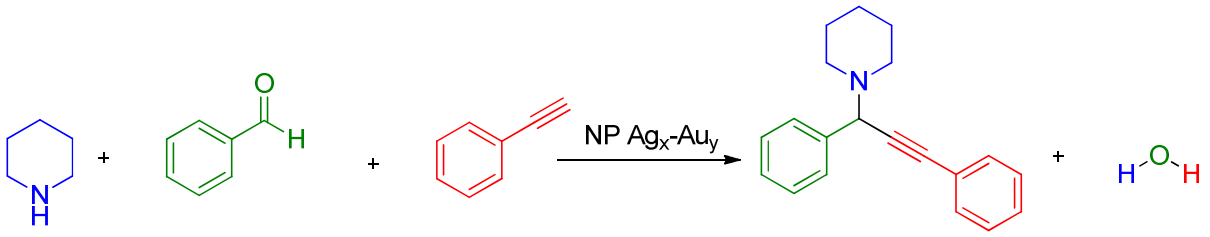
EMPREGO DAS NANOCASCAS DE AGAU EM REAÇÃO DE ACOPLAMENTO C-C

De posse desse resultado, decidiu-se empregar esses nanomateriais como catalisadores em transformações orgânicas mais complexas como a formação de ligação C-C. Kidwai e colaboradores publicaram, em 2007 no *Green Chemistry*, uma metodologia na qual os autores reportam utilizar nanoesferas de Au de aproximadamente 18 nm para catalisar o acoplamento tricomponente (A^3) entre um aldeído, uma amina secundária e um alquino segundo o Esquema 06.[83] Os autores descrevem a reação em solventes orgânicos como tetrahidrofurano (THF) ou metanol (MeOH), a aproximadamente 80 ºC, obtendo rendimentos que variam de 67 a 92 %.



Esquema 06 *– Reação de acoplamento tricomponente.*

Pautado no que já foi reportado em literatura, decidiu-se empregar as nanopartículas produzidas pela metodologia desenvolvida neste trabalho e verificar se as mesmas poderiam apresentar atividade catalítica em reações do tipo A^3. Este tipo de acoplamento tricomponente apesenta grande interesse do ponto de vista ambiental e econômico. É uma reação que acopla três entidades em apenas uma etapa reacional. Confere, ao término do processo, uma economia atômica muito grande, visto que todos os carbonos introduzidos no meio reacional são incorporados no produto e o único co-produto se a reação é conduzida de forma eficiente. Além das vantagens anteriormente descritas, para o nosso sistema, o sistema de solvente da reação é água. (Esquema 07) Os testes tiveram início adicionando 10 mL da solução de nanopartículas à um balão de 25 mL, 100 µL de piperidina (1 mmol), 100 µL de benzaldeído (1 mmol) e 165 µL de fenilacetileno (1,5 mmol).



Esquema 07. *Reação de acoplamento A^3 empregando as nanocascas de AgAu como catalisadores.*

O meio foi deixado sob agitação a 80 ºC durante 12h. Após esse período o meio reacional foi extraído e analisado por cromatografia gasosa (CG) e

cromatografia gasosa acoplada a espectometria de massas (CG/MS) (Figura 08). Pelo cromatograma pode-se observar que muito pouco dos materiais de partida haviam sido consumidos (picos 1 e 2) e pouco produto havia sido formado (pico 3), de modo que o produto não poderia ser isolado em quantidade apreciável.

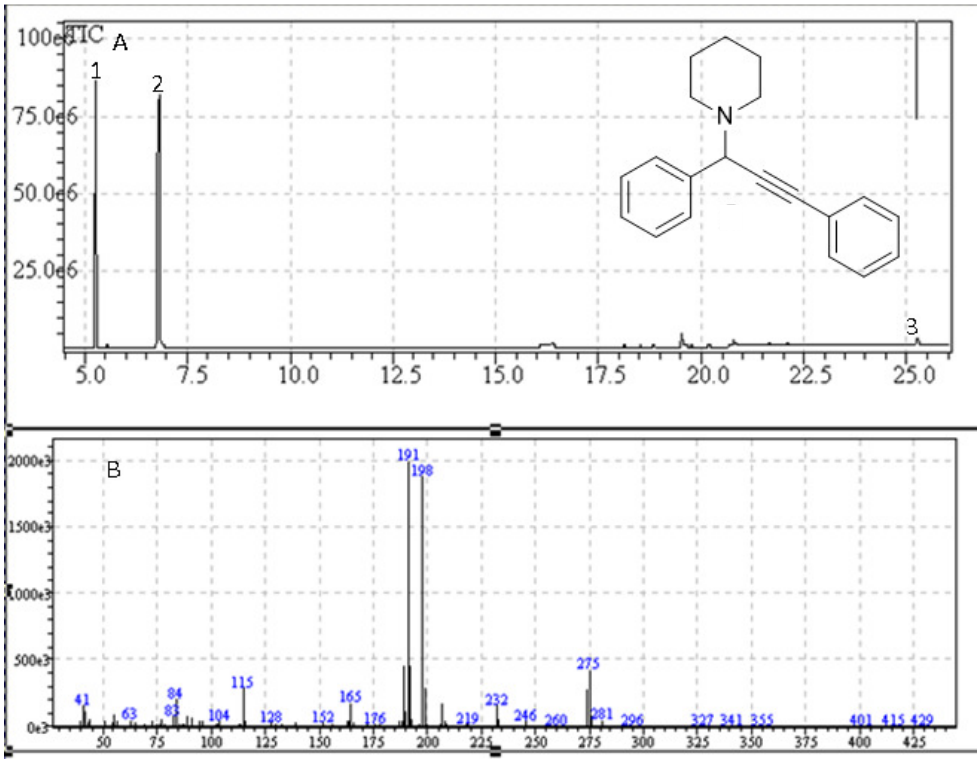
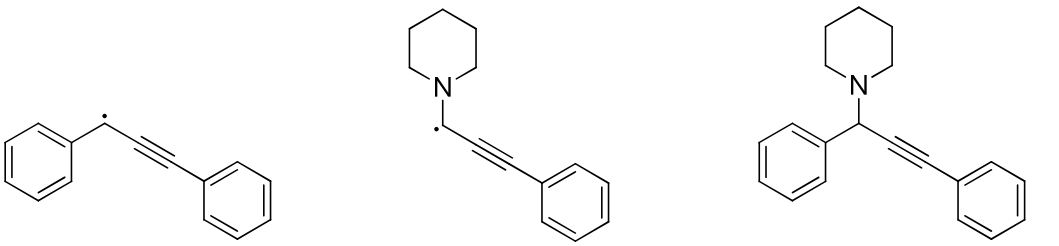


Figura 08 *– Cromatograma (A) (pico 1- fenilacetileno, pico 2- benzaldeído, pico 3- produto) e espectro de massas (B) do produto de A3.*

Apesar de obter uma quantidade ínfima do produto, foi possível observar sua formação, pela presença de um pico no cromatograma, cujo a análise de fragmentação de massas mostra os principais fragmentos e o pico M^+, referentes à propargilamina esperada como produto final para esse acoplamento. (Figura 09).



Fórmula Química: $C_{15}H_{11}^{\bullet}$
Massa: 191,09

Fórmula Química: $C_{14}H_{16}N^{\bullet}$
Massa: 198,13

Fórmula Química: $C_{20}H_{21}N$
Massa: 275,17

Figura 09. *Fragmentos encontrados no espectro de massas da propargilamina e suas respectivas estruturas.*

Esse fato indica que as nanopartículas são capazes de realizar a catálise para a reação de acoplamento tricomponente, porém seria necessário determinar as condições ideais para a catálise prosseguir de forma eficiente. Para isso, uma série de testes foram realizados. Esses testes tiveram início com variação dos solventes utilizados na reação. Foram testados, metanol, etanol, acetato de etila, metanol/água (1:1), etanol/água (1:1), acetato de etila/água (1:1). Para nenhum dos solventes empregados foi obtido produto com sucesso.

Depois de vários testes com a variação de solvente, temperatura e pressão e de posse das análises realizadas por Espectrômetro Ótico de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES), o qual informa quantitativamente a concentração de Ag e Au na solução, além de nos fornecer informações sobre a composição das nanopartículas, foi possível observar que a quantidade de Au em 10 mL da suspensão de nanopartículas é muito pequena para catalisar 1,0 mmol de substratos. (Tabela 05).

Tabela 05. *Análise de ICP OES das nanocasca de Au com diferentes composições.*

catalisadores	Au (mmol/L)	Ag (mmol/L)	Au (mol%)
$Ag_{92}Au_{8}$	0,027	0,348	0,027
$Ag_{82}Au_{18}$	0,051	0,236	0,051
$Ag_{78}Au_{22}$	0,067	0,243	0,067
$Ag_{66}Au_{33}$	0,082	0,161	0,080

Devido à este fato, antes de dar continuidade aos estudos de catálise, primeiramente foi realizado o aumento de escala da preparação das nanopartículas. Para a síntese das nanoesferas de prata, $AgNO_3$ (180 mg) foram dissolvidos em água destilada (1000 mL) o meio foi aquecido até ponto de ebulição da água. Então 20 mL de uma solução de citrato de sódio (1% em massa) foram adicionados e a reação foi deixada sobre aquecimento por 1h. (Figura 10)

Figura 10. *Aumento de escala para preparação das nanoesferas de Ag.*

Para preparar as nanocasca, o mesmo procedimento foi realizado, porém 10 vezes maior. Sendo assim, em um balão de três bocas foram adicionados 500 mL da solução de PVP 55000 (1mg/mL), 100 mL das nanoesferas de Ag concentradas duas vezes (1,37 mmol $Ag.L^{-1}$), a mistura foi aquecida à 100 ºC e então 200 mL da solução de $AuCl_4^-$ (0,2 mM) foram adicionados gota-à-gota com funil de adição. (Figura 11)

Figura 11. *Mistura reacional antes (A) e após (B) a adição de $AuCl_4^-$ a uma suspensão contendo Ag NPs.*

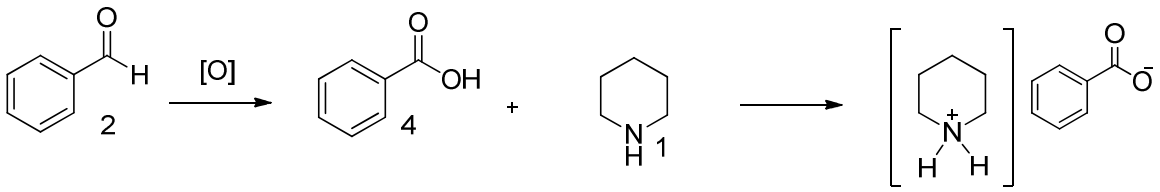
De posse dessa grande quantidade de nanopartículas foram realizados testes concentrando-as 30 vezes. Para isso 300 mL da suspensão de nanopartículas de Au foram centrifugados e suspendidas em 10 mL de água destilada.

Novamente o meio foi aquecido a 90 ºC e piperidina, benzaldeído e fenil acetileno foram adicionados ao meio reacional. Após 12h, a reação foi extraída com diclorometano, o meio reacional foi analisado, e pode-se observar consumo dos materiais de partida, entretanto a quantidade de material isolada na fase orgânica, após a reação, não era coerente com a quantidade de material adicionada

inicialmente. Visto que foram adicionados 106 mg (100 µL) de benzaldeído, 85 (100 µL) mg de piperidina e 153 mg (165 µL) de fenilacetileno, deveriam ser isolados 344 mg de compostos orgânicos, independente se fosse produto ou material de partida, porém apenas foram isolados 60 mg de material bruto ao término da reação.

A fase aquosa desta reação foi recolhida em um Erlenmeyer e deixada estocada sobre a bancada. Após alguns dias foi observado a formação de cristais na água. Os cristais foram isolados e analisados por massas, pode-se então determinar que se tratava de ácido benzóico.

Além do fato que o benzaldeído pode ser facilmente oxidado à ácido benzoico e visto que Au é utilizado na catálise para oxidação de álcoois à ácidos, não foi surpresa que as nanopartículas catalisaram a reação de oxidação do composto em questão. Sendo que no meio reacional tínhamos presentes o ácido e a piperidina que pode funcionar como base, poderíamos ter um equilíbrio para a formação do sal de amônio correspondente. Ficando os materiais de partida na faze aquosa mesmo após a extração. (Esquema 08)



Esquema 08. *Possível formação do sal de amônio*

Para evitar essa oxidação a reação foi realizada sob condições inertes. Para isso a suspensão de nanopartículas concentrada foi colocada um balão de 25 mL, o mesmo foi fechado com septo e o balão colocado no ultrassom por 10 minutos borbulhando nitrogênio na suspensão. Após desaerar a água e trocar a atmosfera, o balão foi colocado no agitador magnético, o meio aquecido à 90 ºC e os reagentes

adicionados, agora adicionando benzaldeído e fenilacetileno em excesso e piperidina como reagente limitante (1,5; 1,5 e 1 mmol, respectivamente). A reação foi deixada sob agitação, aquecimento e atmosfera inerte por 12h sob atmosfera inerte. Após esse período a reação foi extraída e o meio reacional purificado por coluna cromatográfica. Obtendo-se o produto de acoplamento tricomponente com 78 % de rendimento. Vale ressaltar que para esse composto foi observado à formação de um subproduto. (Figura 12)

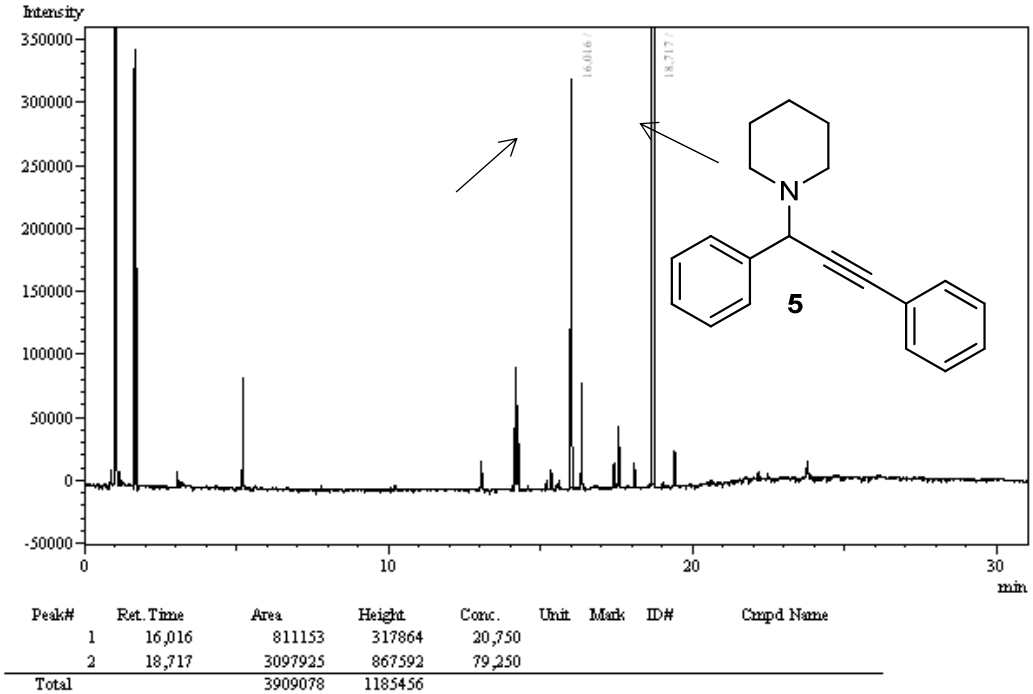


Figura 12. *Proporção entre produto (18min.; 79%) e principal subproduto (16min.; 21%)*

Para verificar a capacidade catalítica das cascas de AgAu, a reação de acoplamento A^3 foi submetida à catálise com esferas de Au. As esferas de Au foram preparadas pelo método de Turkevich[84] analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). (Figura 13)

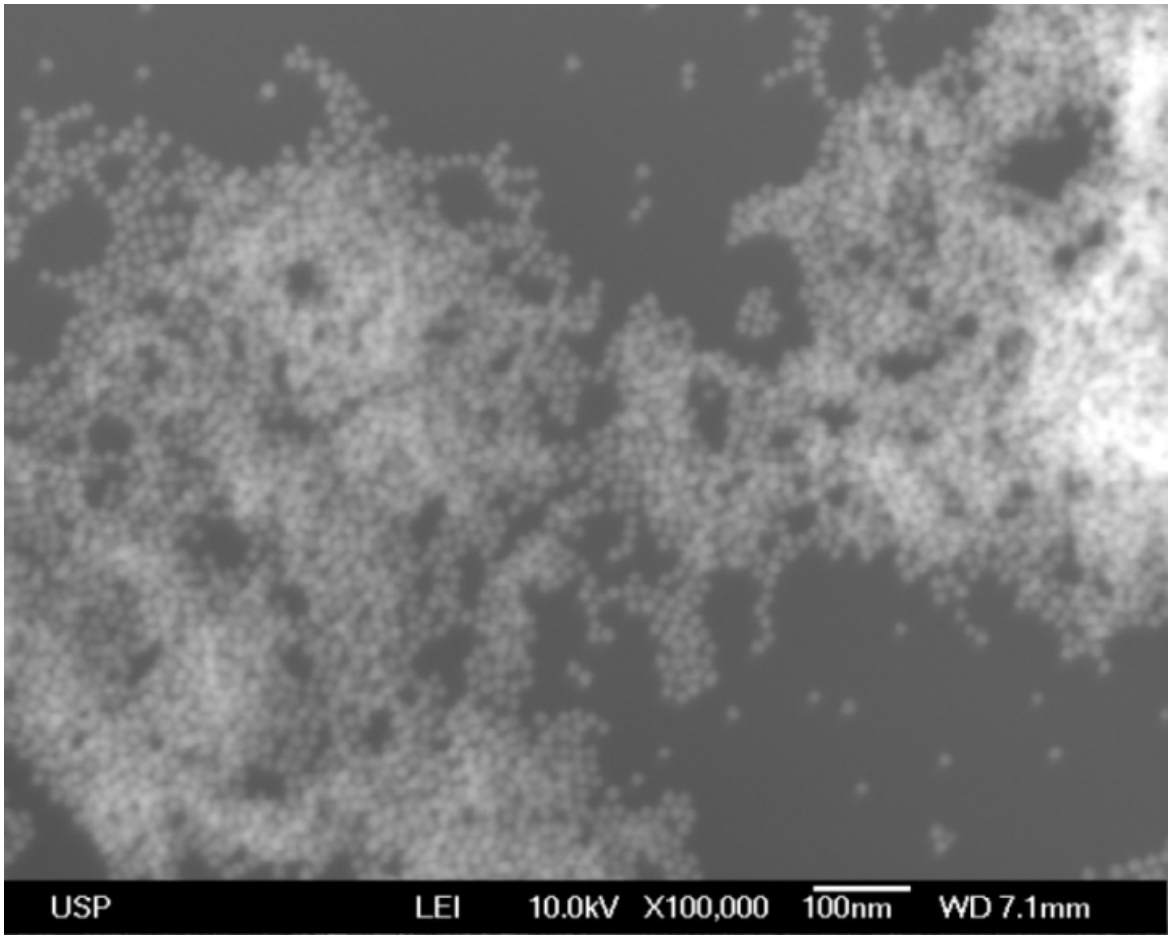


Figura 13. *Nanoesferas de Au produzidas pelo método do citrato.*

A suspensão de esferas de Au (300 mL) foi centrifugada, o sobrenadante retirado e as nanopartículas foram suspendidas em 10 mL de água destilada. O meio foi desoxigenado, da mesma forma que foi realizado com nanocasca de AgAu, os reagentes adicionados e a mistura final foi aquecida à 90 ºC. Após 12h de reação o meio foi extraído 3 vezes com 15 mL de diclorometano, as fases orgânicas foram unidas e concentradas em evaporador rotatório. O produto bruto foi analisado por cromatografia gasosa. Pode-se observar que a proporção entre o produto de acoplamento tricomponente e o subproduto inverteu, sendo para o emprego dessa partícula maciça de ouro o subproduto é obtido majoritariamente.

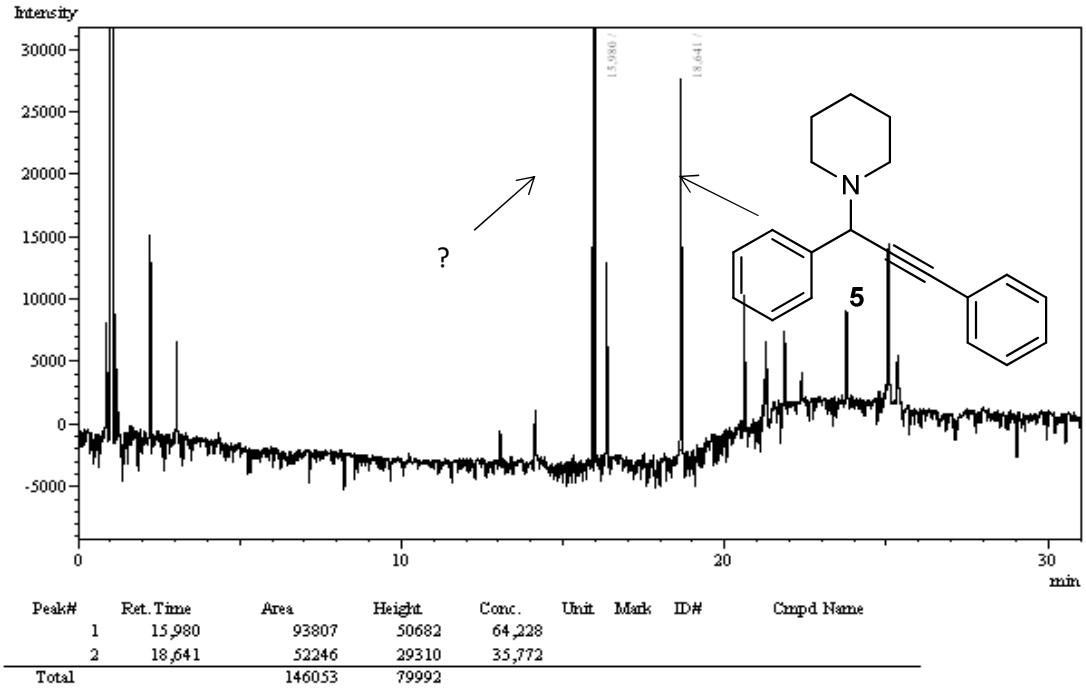


Figura 14 *- Proporção entre produto do acoplamento A³ (18min; 36%) e principal subproduto (15min; 64%).*

Com base nesses resultados, isolamos esse “subproduto” para elucidar sua estrutura por ressonância magnética nuclear (RMN) e espectroscopia de massas. (Figura 15, 16 e 17)

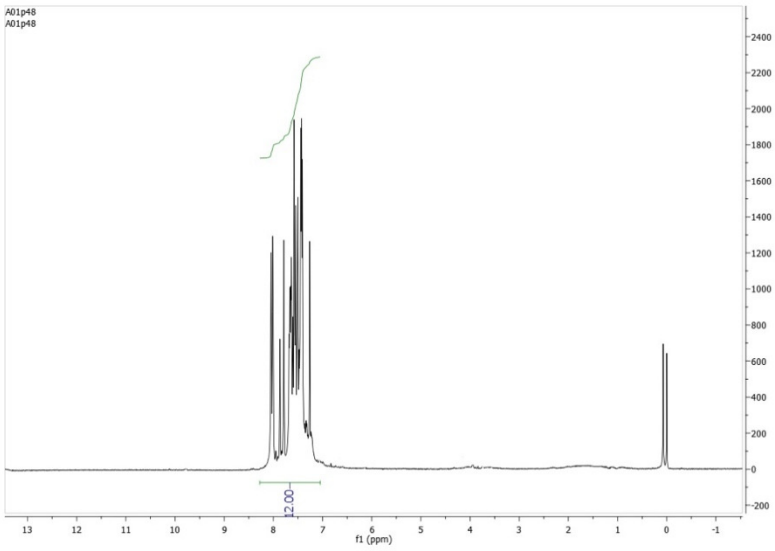


Figura 15. *Espectro de hidrogênio do subproduto da reação de acoplamento A3*

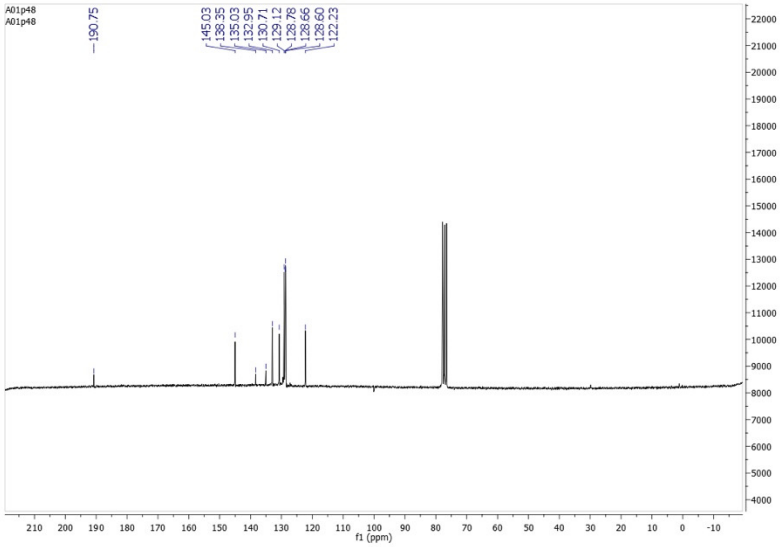


Figura 16. *Espectro de carbono do subproduto da reação de acoplamento A3*

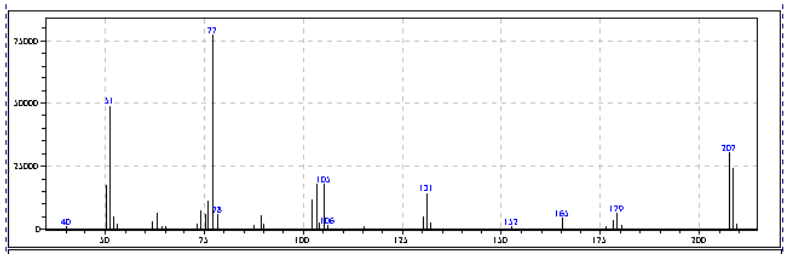


Figura 17. *Espectro de massas do subproduto da reação de acoplamento A³*

No espectro de hidrogênio temos apenas sinais presentes na região de aromáticos (7-8,5 ppm), o que nos indica que se temos hidrogênios fora do anel aromático, eles estão ligados a carbonos com insaturações conjugadas com estes anéis. Pelo espectro de carbono é possível observar que temos um sinal de carbono carbonílico em 190,7 ppm, temos um sinal de carbono aromático ligado diretamente ao carbono carbonílico em 138,3 ppm, dois carbonos de dupla ligação em 145,0 e 122,2 ppm, sendo que o carbono em 145,0 ppm está diretamente ligado a um carbono aromático em 135,0 ppm. Temos carbonos aromáticos que possuem equivalentes em 129,1; 128,7; 128,6 e 128,6 ppm e dois carbonos aromático não ligados que não

possuem carbonos equivalentes em 130,7 e 132,9 ppm. Desta forma podemos concluir que trata-se da chalcona. (Figura 18)

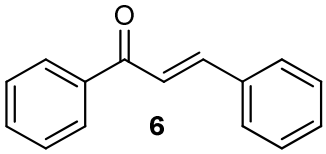
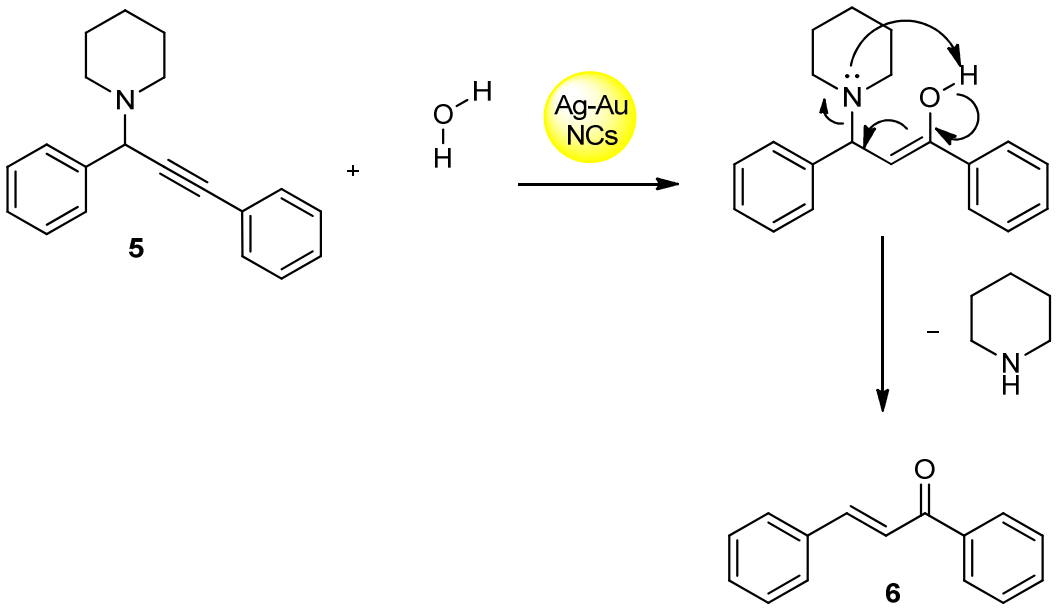


Figura 18. *Estrutura da chalcona*

Sua estrutura ainda pode ser confirmada pelo espectro de massas no qual podemos observar o íon molecular com 207 unidades de massa (u.m.), o pico base indica a presença de anel aromático (77 u.m.), fragmentação do lado direito da carbonila (105 u.m.), fragmentação do lado esquerdo da carbonila (131 u.m.).

A proposta mecanística para obtenção da cetona, está apresentada do Esquema 09. Na qual compreende inicialmente na hidratação da tripla ligação. Se pensarmos na estrutura tridimensional do composto hidratado, veremos que entre o nitrogênio da porção que consiste o anel piridínico na molécula e o hidrogênio da hidroxila, teremos uma disposição análoga a de um anel de seis membros, o que poderia favorecer uma transferência de próton com concomitante eliminação do anel piridínico.



Esquema 09. *Mecanismo proposto para obtenção da chalcona.*

Outra circunstância que contribuiu para o baixo rendimento dessa reação de acoplamento tricomponente, além da formação preferencial do subproduto chalcona, é o fato da esfera de ouro não ser estável na presença de compostos orgânicos. Nesse caso, houve agregação após a primeira hora de reação.

Posteriormente procedeu-se um estudo para aferir qual nanocasca, entre as preparadas, apresentaria melhor atividade catalítica para realizar o acoplamento tricomponente. Como uma análise comparativa, foi realizada uma reação sem nenhum catalisador e uma reação com as nanoesferas de Ag. Esse estudo comparativo das atividades catalíticas de cada nanocasca foi executado realizando a reação tricomponente nas mesmas condições apenas alterando o catalisador empregado. Para cada tipo de nanopartícula, 300 mL da suspensão foram centrifugados e suspendido em 10 mL de água destilada. Cada nova suspensão mais concentrada foi transferida para um balão diferente, os mesmos foram aquecidos à 90 ºC e deixados sob agitação por 12h. Após esse período os meios reacionais foram

extraídos com diclorometano (3 x 15 mL) as fases orgânicas foram unidas e concentradas em um evaporador rotatório. Cada mistura reacional foi devidamente purificada levando aos resultados apresentados na Tabela 06.

Tabela 06. *Rendimentos obtidos com diferentes catalisadores para a reação de A^3.*

Balão	Au (mol% na reação)	Ag (mol% na reação)	Rendimento (%)
1 $Ag_{92}Au_8$	0,38	7,50	14
2 $Ag_{82}Au_{18}$	1,22	3,66	78
3 $Ag_{78}Au_{22}$	1,92	1,26	52
4 $Ag_{66}Au_{33}$	2,37	1,32	44
5 nanoesfera Ag	0	20,5	9
6 nanoesfera Au	5,4	0	15
7 nenhum catalisador	0	0	0

Com base nesses resultados pode-se observar que o catalisador que leva a melhores rendimentos é aquele cuja a proporção entre os dois metais é $Ag_{82}Au_{18}$. Determinado qual é o melhor catalisador, foi realizado um estudo para determinar qual a concentração ideal do catalisador $Ag_{82}Au_{18}$, para ter um melhor rendimento na reação, empregando a menor quantidade possível de metal no meio reacional. Para realizar essa avaliação foram realizados três testes:

Teste 1: 200 mL da suspensão inicial de $Ag_{82}Au_{18}$ foi centrifugada e as nanopartículas suspendidas em 10 mL de agua destilada.

Teste 2: 300 mL da suspensão inicial de $Ag_{82}Au_{18}$ foi centrifugada e as nanopartículas suspendidas em 10 mL de agua destilada.

Teste 3: 400 mL da suspensão inicial de $Ag_{82}Au_{18}$ foi centrifugada e as nanopartículas suspendidas em 10 mL de agua destilada.

A cada uma das suspensões preparadas foram adicionados os reagentes, os meios reacionais foram aquecidos a 90 ºC e mantidos nessa temperatura sob agitação magnética por 12h. Após esse período os meios reacionais foram analisados por cromatografia gasosa, para verificar o consumo do reagente limitante, e formação de produto e subproduto. (Tabela 07)

Tabela 07. *Resultados obtidos com diferentes quantidades de* $Ag_{82}Au_{18}$.

Teste	Piperidina (%)	Quantidade de produto (%)	Quantidade de subproduto (%)	Au (mol% na reação)	Ag (mol% na reação)
1	11,194	80,234	8,571	0,81	2,44
2	4,948	93,556	1,496	1,22	3,66
3	0,000	86,966	13,034	1,62	4,88

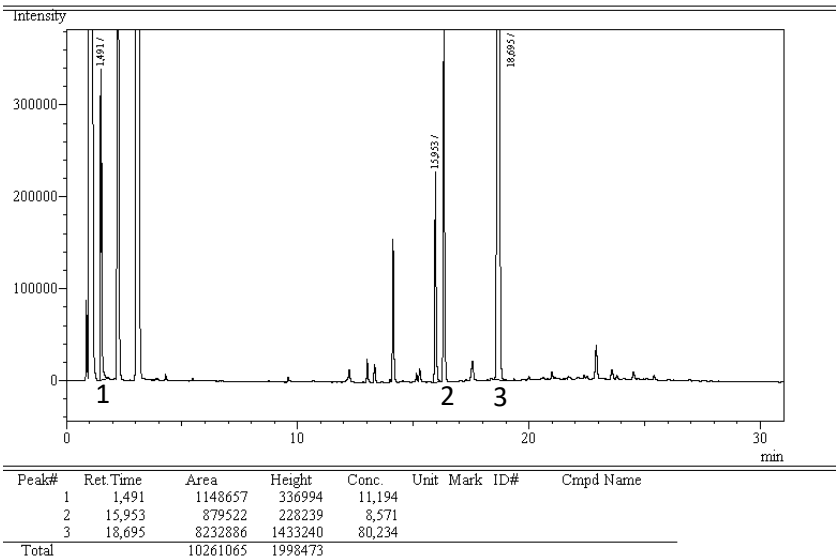


Figura 19. *Cromatograma do meio reaciona com 200 mL das nanocasca concentradas em 10 mL. 1 – piperidina; 2 – chalcona; 3- produto A³.*

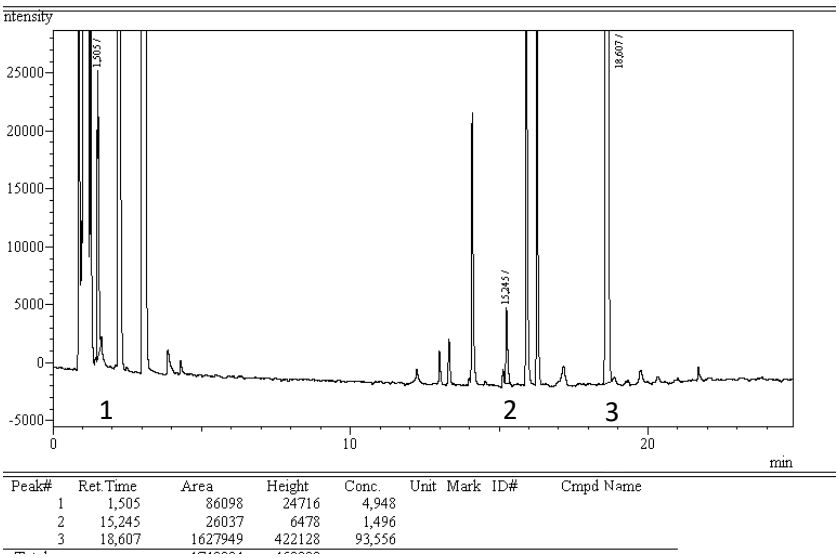


Figura 20. *Cromatograma do meio reacional com 300 mL das nanocasca concentradas em 10 mL. 1 – piperidina; 2 – chalcona; 3- produto A³.*

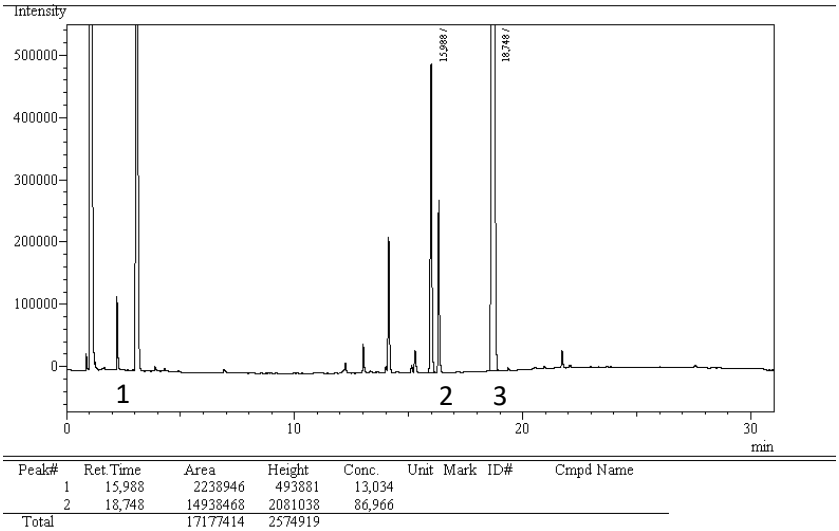


Figura 21. *Cromatograma do meio reacional com 400 mL das nanocasca concentradas em 10 mL. 1 – piperidina; 2 – chalcona; 3- produto A³.*

Esse estudo mostra que concentrar 300 mL de $Ag_{82}Au_{18}$ em 10 mL de água destilada (1,22 mol % de catalizador) é o ideal para catálise. A adição de mais catalisador leva ao consumo total do material de partida limitante, porém começa a favorecer a formação do subproduto e não acrescenta na formação do produto desejado.

De posse desses resultados uma série de outros substratos foram submetidos à reação de acoplamento para verificar a eficiência do método. (Figura 22)

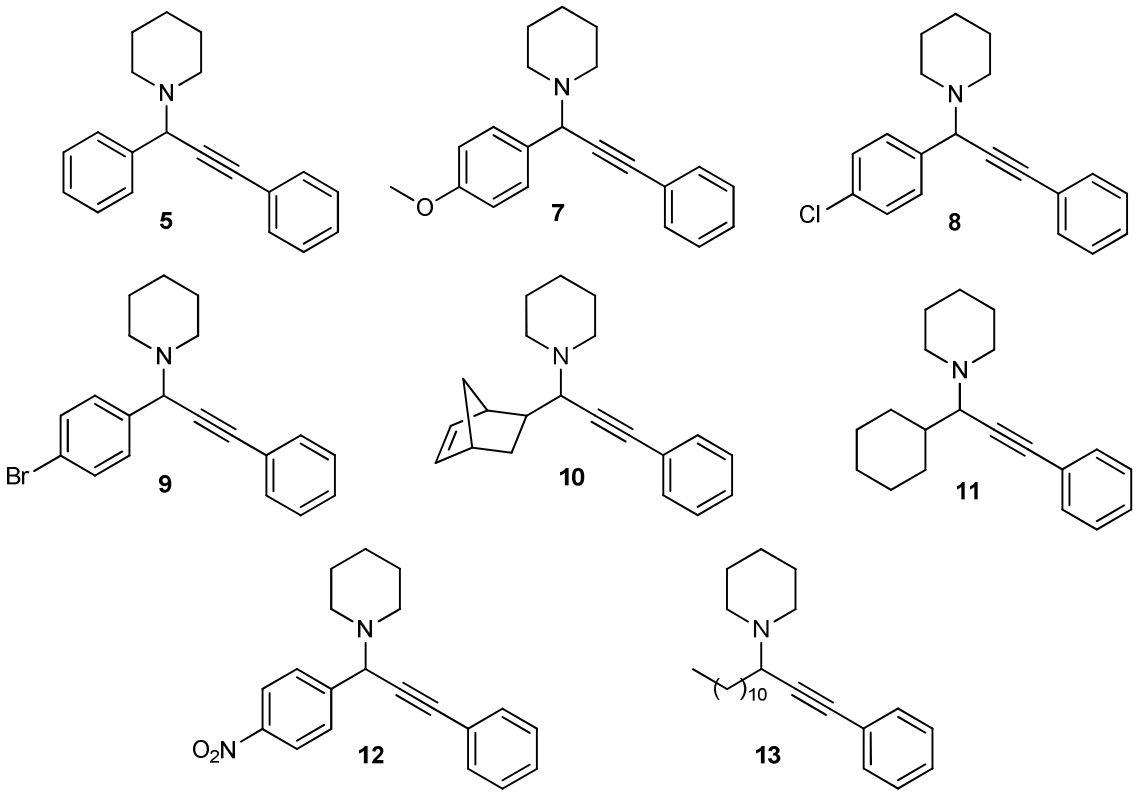


Figura 22. *Compostos preparados pela catálise de nanocasca de Au*

Realizando uma análise crítica dos espectros de massas, é possível observar que os substratos que possuem como precursores aldeídos aromáticos levam a formação do produto de A^3, mas também da cetona análoga à chalcona. Os espectros do meio reacional, em cada reação realizada com compostos aromáticos, estão apresentados nas Figuras 23 e 24 e pela fragmentação de massas observa-se a presença de produto e subproduto no meio reacional.

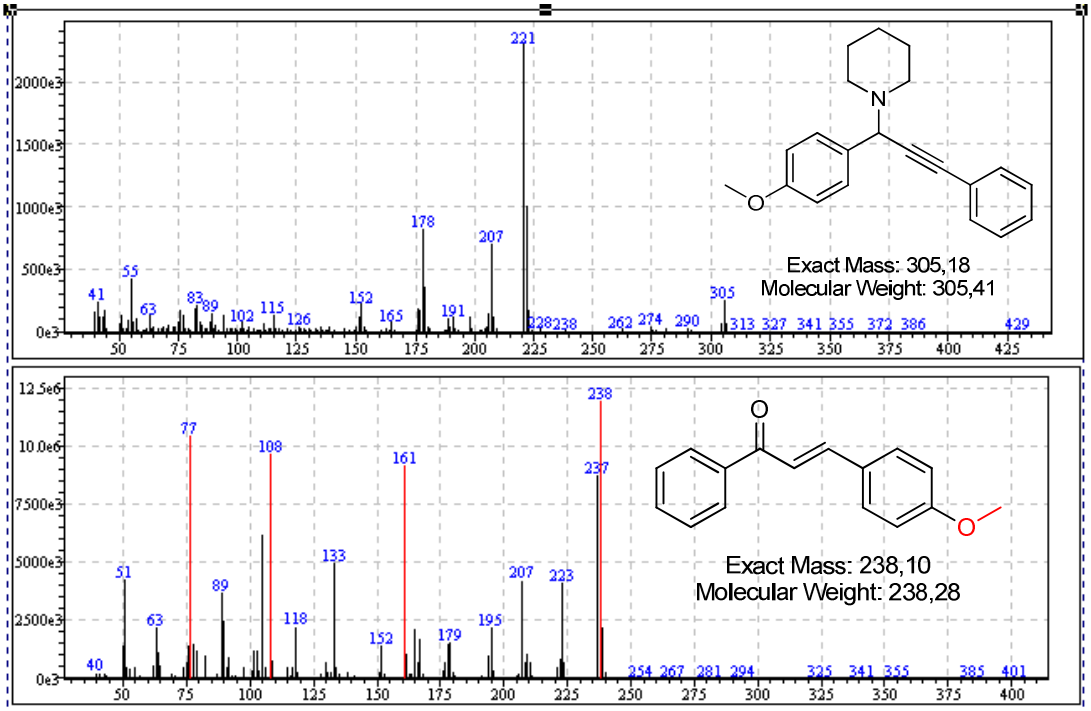


Figura 23. *Espectro de massas dos produtos obtidos quando aldeído precursor é o p-metoxibenzaldeído.*

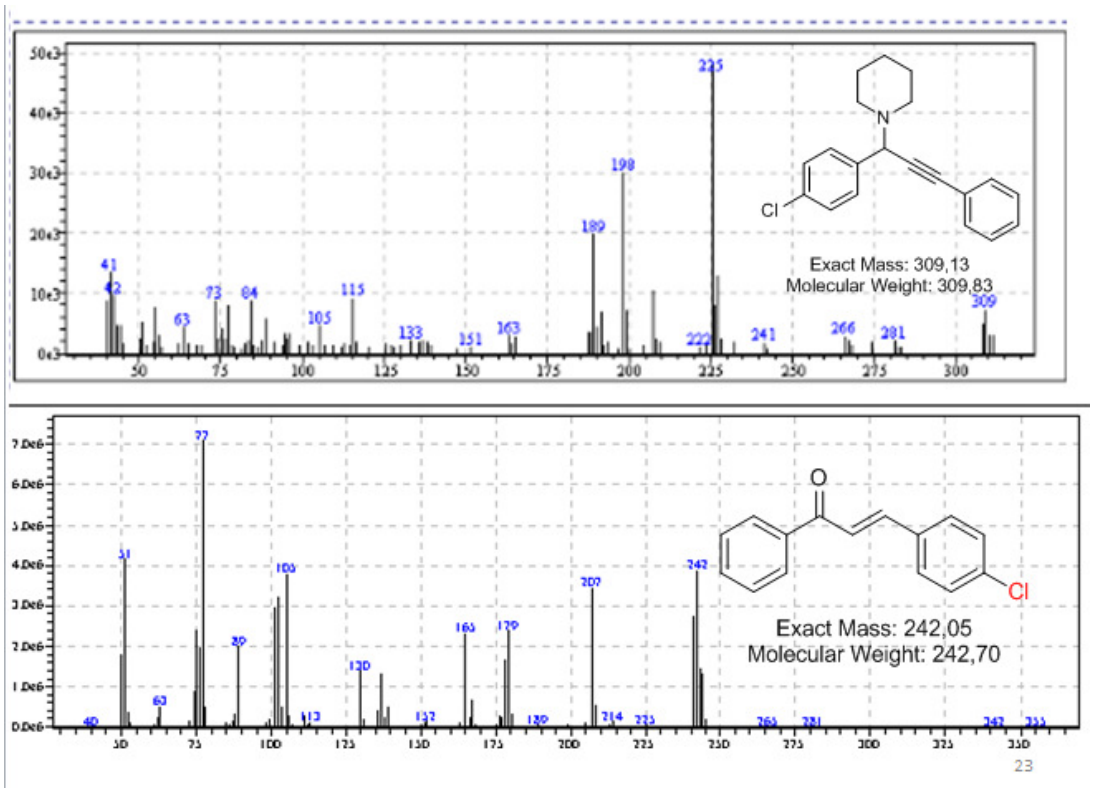


Figura 24. *Espectro de massas dos produtos obtidos utilizando p-clorobenzaldeído como precursor.*

Os compostos obtidos pelo acoplamento tri componente com o benzaldeído, *p*-bromobenzaldeído, bicicloheptanaldeído e ciclohexanaldeído, apresentaram uma boa conversão dos reagentes em produtos. Quando *p*-nitrobenzaldeído foi utilizado como aldeído de partida, não foi observado nenhum pico referente ao produto.

A formação do produto, cujo o aldeído de partida é ododecanaldeído, foi confirmada por massas, porém a análise de cromatografia gasosa mostrou que o mesmo foi formado em uma quantidade muito pequena. O fato do dodecanaldeído possuir uma cadeia de carbonos longa confere a ele uma baixa polaridade o que dificultou sua solubilidade em água, consequentemente o composto não pode ter uma interação efetiva com o catalisador, inviabilizando a etapa inicial do mecanismo da reação, a qual compreende a formação do sal de iminium.

Após algumas reações os rendimentos começaram a ser muito baixos e não conseguíamos mais isolar produtos. Vale ressaltar que ao término de cada reação de preparação nanoesfera de prata em maior escala obtemos 1000 mL da suspensão. Como foram realizados diversos testes até começar a determinar as condições ideais para o bom desempenho da reação, fica implícito que foi preparada mais de uma batelada de nanoesferas de prata. Quando realizado uma análise de UV-vis pode-se observar que nanoesferas feitas em maior escala possui uma banda em 452 nm mais alargada quando comparado com o espectro de extinção obtida da preparação de nanopartículas em menor escala, o qual possui máximo em 409 nm (Figura 25).

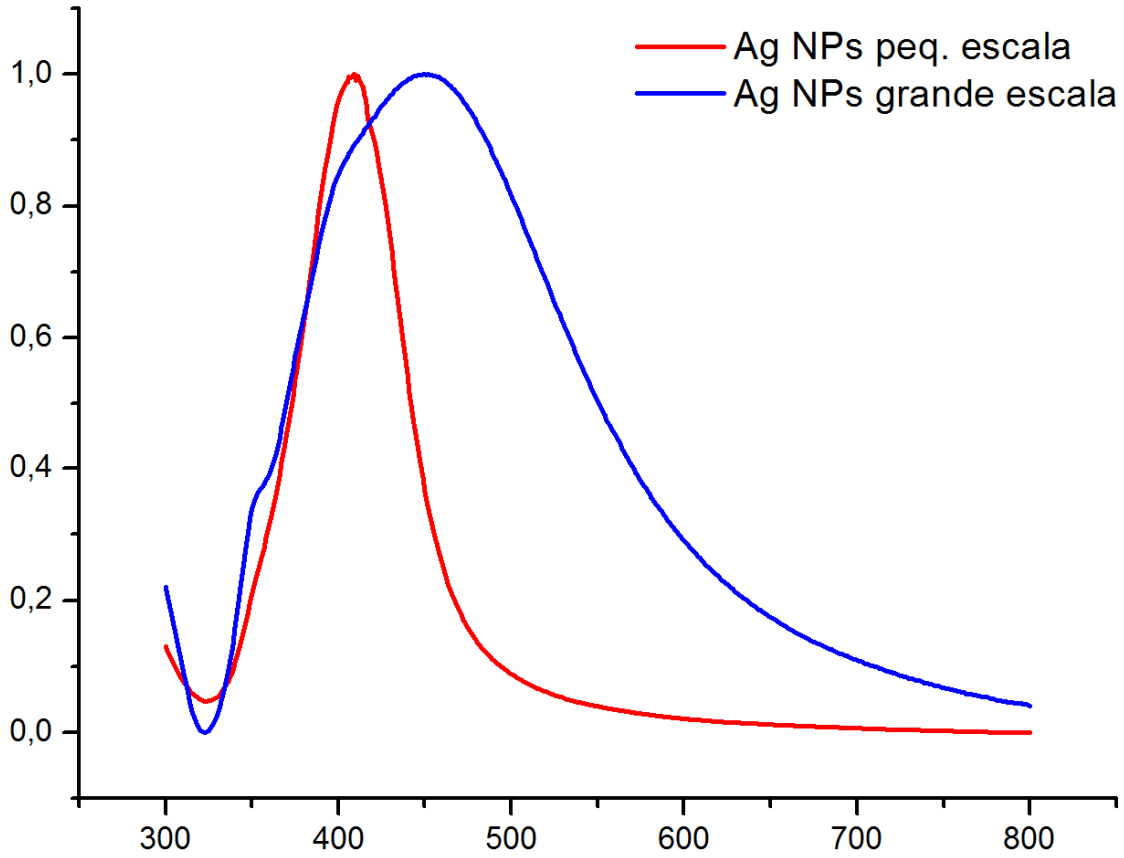


Figura 25 *– Banda de extinção no UV-vis para síntese de nanoesfera de Ag feita em pequena escala (vermelho; 409 nm) e maior escala (azul; 452 nm).*

Esse alargamento se deve ao fato de estarem presentes na suspensão, partículas de diferentes tamanhos (perda de uniformidade), pois o comprimento de onda absorvido e espalhado de uma partícula está relacionada com seu tamanho, desta forma podemos observar na curva em vermelho que temos a soma de partículas de diferentes tamanhos (Figura 26) levando ao alargamento da banda.

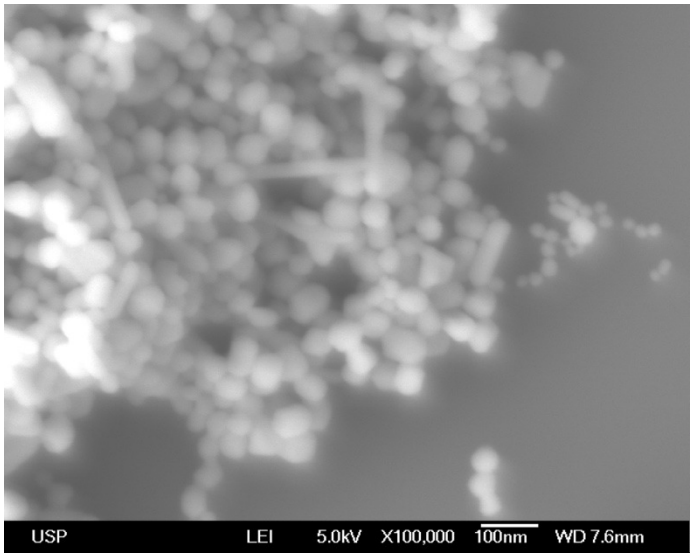


Figura 26. *Imagens MEV para nanoesferas de Ag produzidas em grande escala.*

Visto que a reação em grande escala foi conduzida em um balão de 2 L com uma manta de aquecimento (Figura 11), ou seja, sem agitação apropriada, o problema na falta de homogeneidade no tamanho e forma das nanopartículas poderia estar na homogeneização do meio. Para conseguir entender o sistema e contornar o problema, reduziu-se a escala pela metade e realizou-se a reação utilizando um agitador magnético com banho de óleo, para que o meio fosse homogeneizado de forma mais eficiente durante a formação das nanopartículas.

A reação foi monitorada em um intervalo de 10 minutos. Pode-se observar pelo espectro de UV-vis (Figura 27) que no decorrer da reação há um aumento na intensidade da banda, o que indica que mais nanopartículas estão sendo formadas, no entanto desde o início da reação a banda já está alargada, mesmo com a agitação.

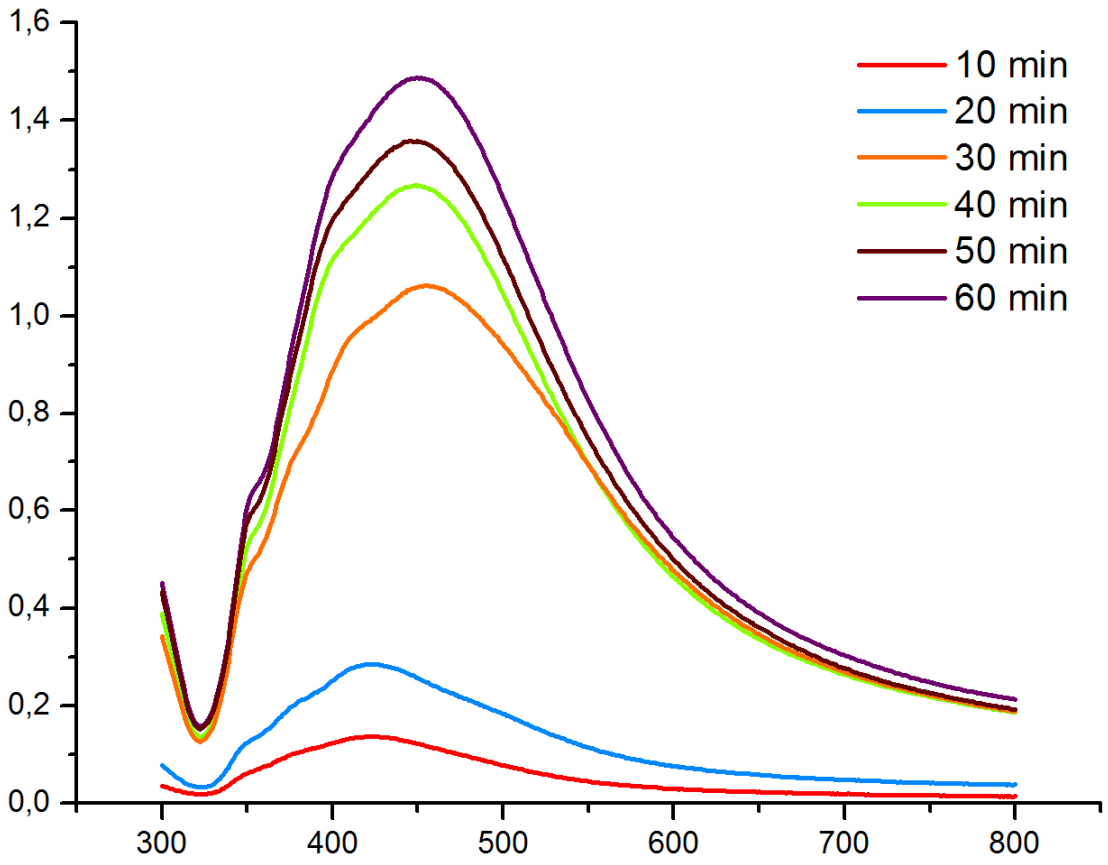


Figura 27. *Espectro de UV-vis durante a s'intese de nanoesfera de Ag.*

Portanto, pode-se concluir que a síntese de nanoesferas de Ag utilizando citrato de sódio como agente redutor, é muito eficiente em pequena escala, porém quando feita em grande quantidade apresenta problemas de homogeneidade e reprodutibilidade. Sendo assim, para propósitos que necessitem de pouca quantidade de nanopartículas, essa metodologia é eficiente. Entretanto, visando aplicar essas nanopartículas em catálise, fica inviável visto que a síntese dessas nanoesferas leva à suspensões muito diluídas, e para catalisar reações orgânicas (que em geral são feitas na escala de mmols) há uma necessidade por quantidade considerável de nanopartículas, mesmo sendo utizadas em escala subestequiométrica.

Em busca de uma solução que pudesse contornar esse problema, recorremos à literatura. Pierre-Yves Silverte colaboradores publicaram em 1997 no *J. Mater.*

Chem uma metodologia na qual eles prepararam nanoesferas de prata em etileno glicol, a qual leva a obtenção de uma suspensão de nanoesferas de Ag aproximadamente 10 vezes mais concentradas quando comparada com a metodologia feita com citrato de sódio.[85]

Para preparação dessas novas nanopartículas, PVP 10000 (10 g) foi dissolvido em 75 mL de etileno glicol à temperatura ambiente, a essa solução foram adicionados 400 mg de $AgNO_3$ (2,4 mmol). A suspensão foi mantida sob agitação a temperatura ambiente até total solubilização do $AgNO_3$. Então o sistema foi aquecido até 120 ºC à uma constante de aquecimento de 1 ºC min^{-1}, a reação foi mantida sob agitação e aquecimento por mais 1,5 hora após atingir a temperatura final. Terminado esse período o meio foi resfriado à temperatura ambiente e diluído com água destilada até completar 250 mL. A solução resultante foi estocada a 5 ºC até ser utilizada.

A caracterização desse material mostra que as nanopartículas formadas são bastante homogêneas, com tamanho médio das nanopartículas de 29,45 ±2,75 nm. (Figura 28).

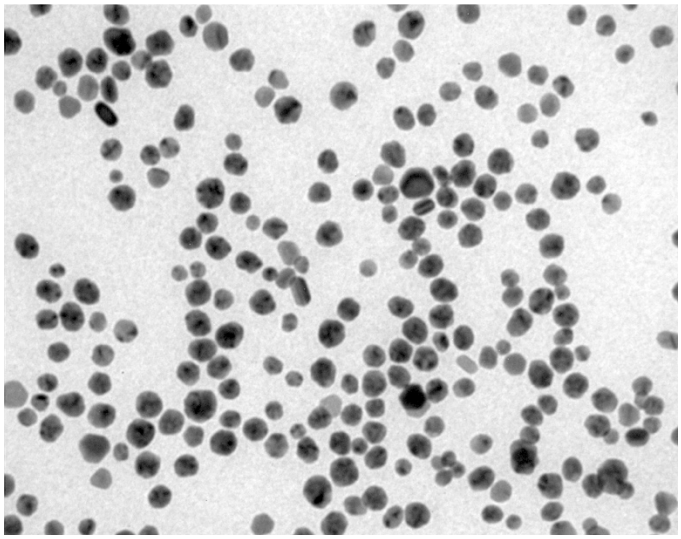


Figura 28. *Imagens MET de nanoesferas de Ag preparadas em etilenoglicol.*

As análises de ICP OES nos mostra que pela metodologia utilizando PVP 10000 é obtido, ao término da reação, uma suspensão com concentração 2,8 vezes maior quando comparada com a metodologia do citrato de sódio. (**Tabela 8**)

Tabela 08. *Resultados de ICP OES das esferas de Ag produzidas em etilenoglicol.*

Metodologia	Ag (mg/L)	Ag (mmol/L)
Citrato de sódio	73,90	0,68
PVP 10000	212,24	1,97

O espectro de UV-vis dessas esferas de prata mostra uma banda fina em 410 nm de acordo com a homogeneidade no tamanho e forma das nanopartículas. (Figura 29)

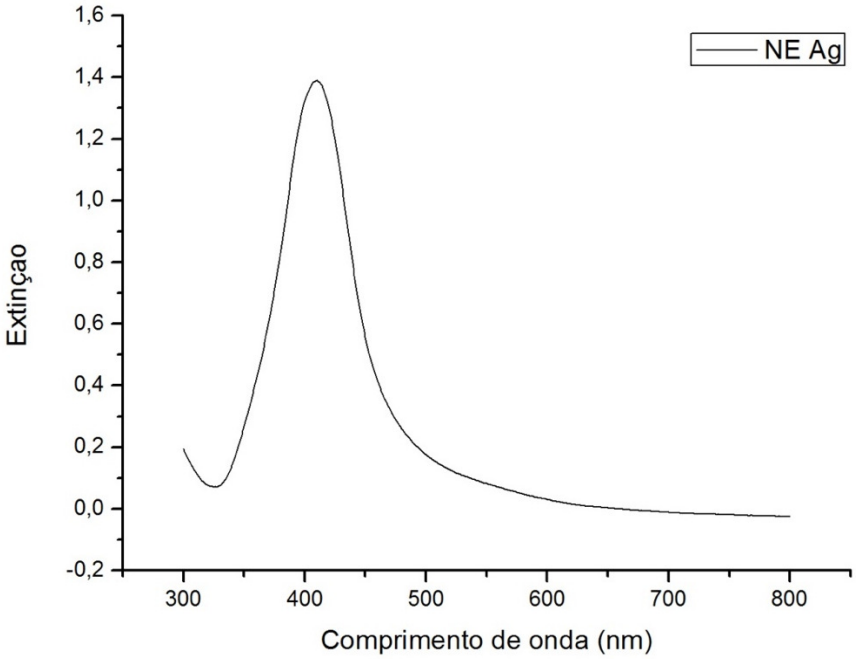


Figura 29. *Espectro de UV-vis das nanoesferas de Ag produzidas pelo método do poliol.*

Com base nesses resultados procuramos adaptar essa nova suspensão de nanoesferas para produzir nanocascas de AgAu. Novos testes foram realizados, nos quais 27,8 mL da suspensão de nanoesferas foram adicionadas a 500 mL de uma solução de PVP 55000 (1 mg/mL), a essa mistura foi adicionado: A) 100 mL de uma solução de $AuCl_4^-$, B) 200 mL de uma solução de $AuCl_4^-$, C) 300 mL de uma solução de $AuCl_4^-$, D) 400 mL de uma solução de $AuCl_4^-$, os resultados desses testes estão apresentados na Figura 30.

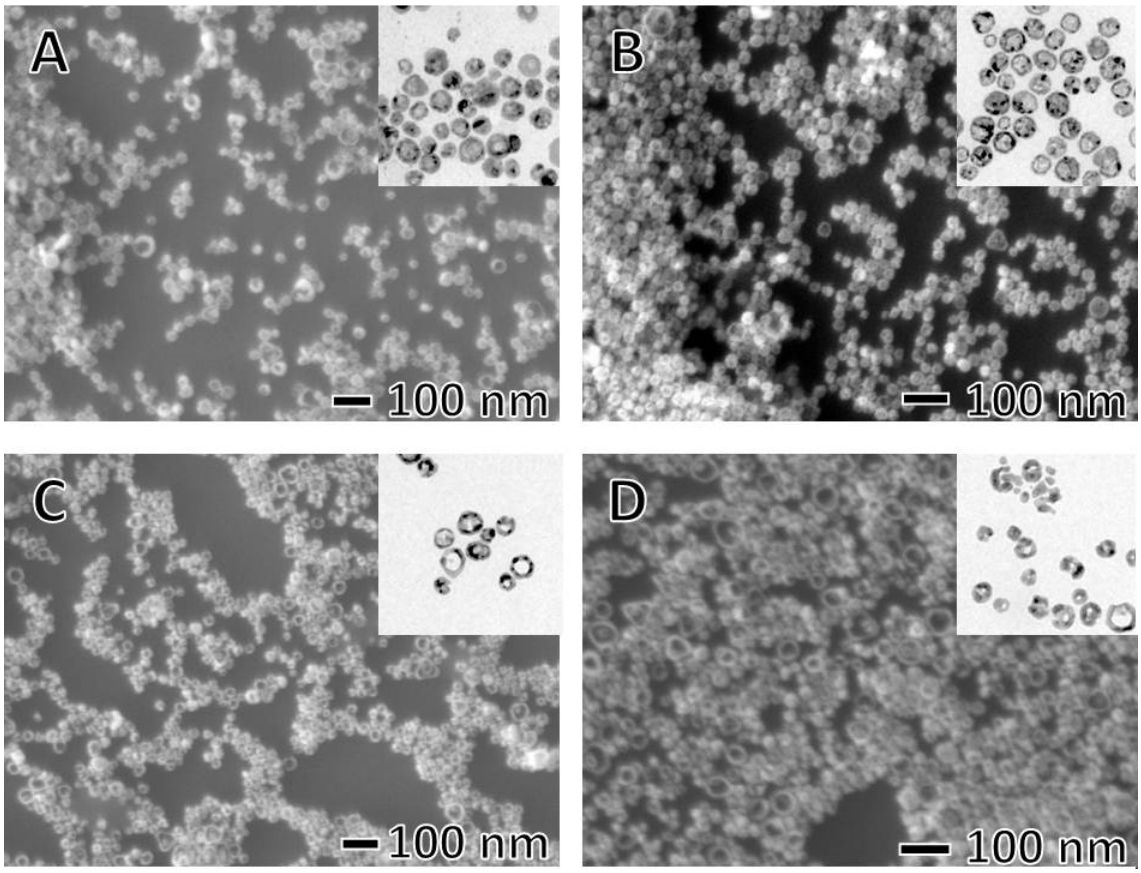
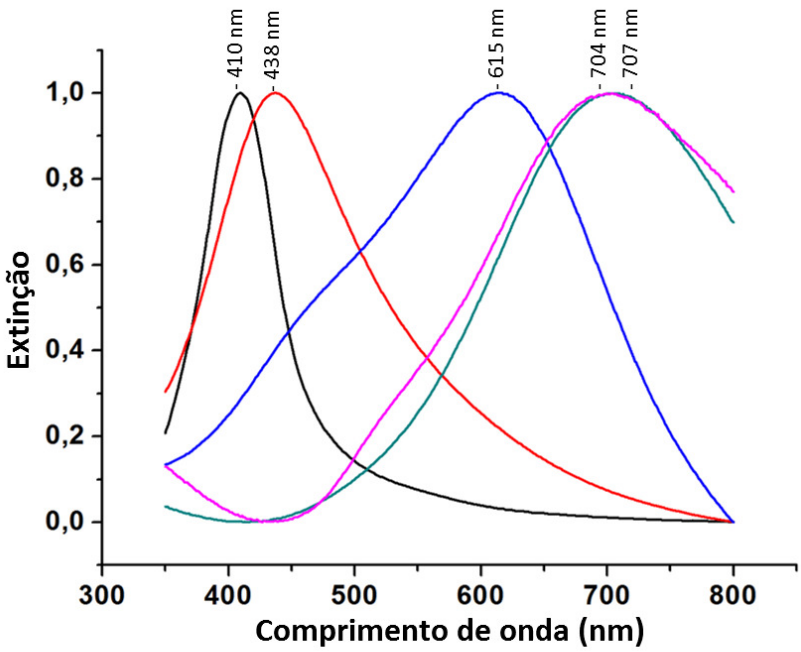


Figura 30. *A) Nanocascas produzidas a partir da adição de 100 mL de $AuCl_4^-$ 0,2 mM. B) Nanocascas produzidas a partir da adição de 200 mL de $AuCl_4^-$ 0,2 mM. C) Nanocascas produzidas a partir da adição de 300 mL de $AuCl_4^-$ 0,2 mM. D) Nanocascas produzidas a partir da adição de 400 mL de $AuCl_4^-$ 0,2 mM.*

Além do processo de *dealloying*, que é claramente observado pelas imagens de microscopia, ao realizar uma análise do tamanho médio de partícula é observado um leve acrécimo no diâmetro da nanoestrutura quando 100 mL de $AuCl_4^-$ são adicionados à suspensão, a nanoesfera de Ag, que apresentava um tamanho de 29,45 ±2,75 nm, passa a ter 31,75 ±4,91 nm, o que indica em deposição do ouro sobre a superfície da nanoesfera de Ag (Figura 30A). Quando um maior teor deAu é adicionado (Figura 30B), na qual podemos observer uma nanocasca homogênea, a qual apresenta um diâmetro de 32,32 ±3,11 nm. Na Figura 30C, quando as nanocascas começam a apresentar orifícios na parede, o diaâmetro médio das nanoestruturas é de 31,40 ±4,95 nm. E por fim, quando um maior teor de Au é adicionado na nanoesfera de Ag (Figura 30D), a morfologia e o tamanho ficam bastante variadas, apresentando um diâmetro médio de 30,14 ±4,67 nm.

Essas amostras foram analisadas por UV-vis mostrando um deslocamento da banda à medida que maior quantidade de Au foi adicionada como pode ser observado na Figura 31.



Ag NPs, $Ag_{91}Au_{9}$, $Ag_{68}Au_{32}$, $Ag_{60}Au_{40}$ e $Ag_{57}Au_{43}$.

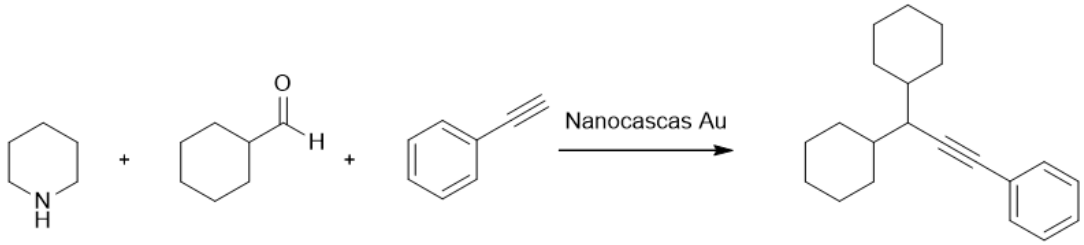
Figura 31. *Espectro de UV-vis das nanocascas de AgAu obtidas usando como template as nanoesferas de Ag produzidas em etilenoglicol.*

A análise de ICP OES das novas nanocascas preparadas nos leva aos resultados apresentados na Tabela 09.

Tabela 09 *– Analise de ICP OES RADIAL das nanocasca de Au com diferentes composições.*

Vol. (mL) $AuCl_4^-$	Au (mg/L)	Ag (mg/L)	Au % massa	Ag % massa	Au (mmol/L)	Ag (mmol/L)	Au % mol	Ag % mol
$Ag_{93}Au_{7}$	4,0	14,5	21,62	78,38	0,020	0,134	12,99	87,01
$Ag_{82}Au_{18}$	6,7	22,9	22,64	77,36	0,034	0,212	13,82	86,18
$Ag_{78}Au_{22}$	10,9	17,5	38,38	61,62	0,055	0,162	25,35	74,65
$Ag_{66}Au_{34}$	12,1	11,9	50,41	49,58	0,061	0,110	35,67	64,33

O potencial catalítico das nanoestruturas obtidas utilizando como templates as nanoesferas de Ag obtidas pelo método do poliol foram investigadas. Porém para esse novo estudo foi utilizado cicloexanaldeído, piperidina e fenilacetileno como reação modelo (Esquema 10). Embora essa não tenha sido o composto que apresentou melhor rendimento quando preparada inicialmente, porém não leva à formação de subprodutos (como o benzaldeído que leva a formação da chalcona), ou seja, não é reação paralela competindo com a reação principal que possa estar mascarando a atividade catalítica da nanocasca.



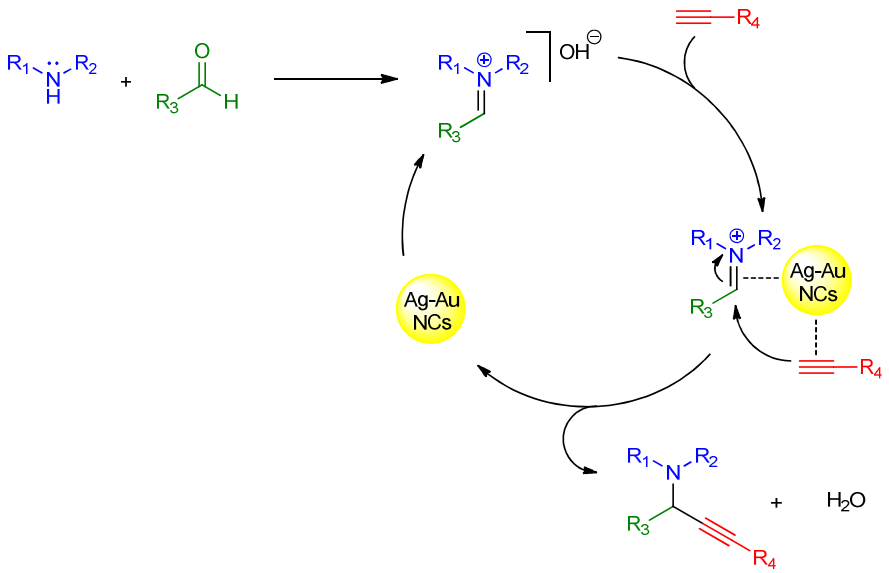
Esquema 10. *Reação modelo para investigar capacidade catalítica das nanocasca.*

As quatro nanocascas obtidas, apresentaram diferentes composições de AgAu e foram empregadas como catalisador na reação de acoplamento tricomponente separadamente. Para isso 300 mL da suspensão inicial foram centrifugados e as nanopartículas suspendidas em 10 mL de água destilada (em cada caso). A suspensão foi desaerada o meio aquecido a 90º C e os reagentes adicionados. A mistura foi mantida sob aquecimento e agitação por 12 horas, então a reação foi extraída e purificada.

Tabela 10. *Rendimentos obtidos com diferentes catalisadores.*

Balão	Au (mol% na reação)	Ag (mol% na reação)	Rendimento (%)
1	0,60	4,02	30
2	1,02	6,36	60
3	1,65	4,86	37
4	1,86	3,33	25

Os resultados apresentados na Tabela 10 nos mostram que entre as cascas obtidas utilizando os templates de Ag obtidos pelo método do PVP, apresentam melhor atividade catalítica, aquelas que apresentam a composição média $Ag_{82}Au_{18}$.



Esquema 11. *Mecanismo proposto para ação das nanocascas de AgAu no ciclo catalítico.*

No mecanismo proposto para ação as nanocacas no ciclo catalítico, primeiramente ocorre a reação entre a piperidina e o ciclohexanoaldeído, levando à formação do sal de imínium correspondente, mecanismo, o qual, é bastante conhecido e reportado em literatura.[86,87] Uma vez que esse sal é formado, seu

sistema π é capaz de interagir com a superfície da nanopartícula, assim como o sistema π do fenilacetileno. Neste momento ocorre a aproximação de ambas as moléculas, o que facilita o ataque nucleofílico do carbono do fenilacetileno no carbono ligado diretamente ao nitrogênio do sal de imínium. Após esse ataque é formado a propargilamina correspondente, a qual se desprende da nanopartícula deixando-a disponível para entrar novamente no ciclo catalítico.

O mecanismo proposto sugere que não há mudança no estado de oxidação dos metais presentes na nanopartícula, ou seja, a estrutura da nanocasca deve se manter inalterada durante o processo catalítico e deve apresentar a mesma morfologia ao término da reação.

Para verificar se este fato é verdadeiro, após a preparação das propargilaminas as nanopartículas foram devidamente lavadas e analisadas por MEV. Os resultados obtidos, fornecerem respaldo ao mecanismo proposto, pois as nanocascas $Ag_{68}Au_{32}$ não apresentaram mudanças significatícas na morfologia antes e após a reação. (Figura 32)

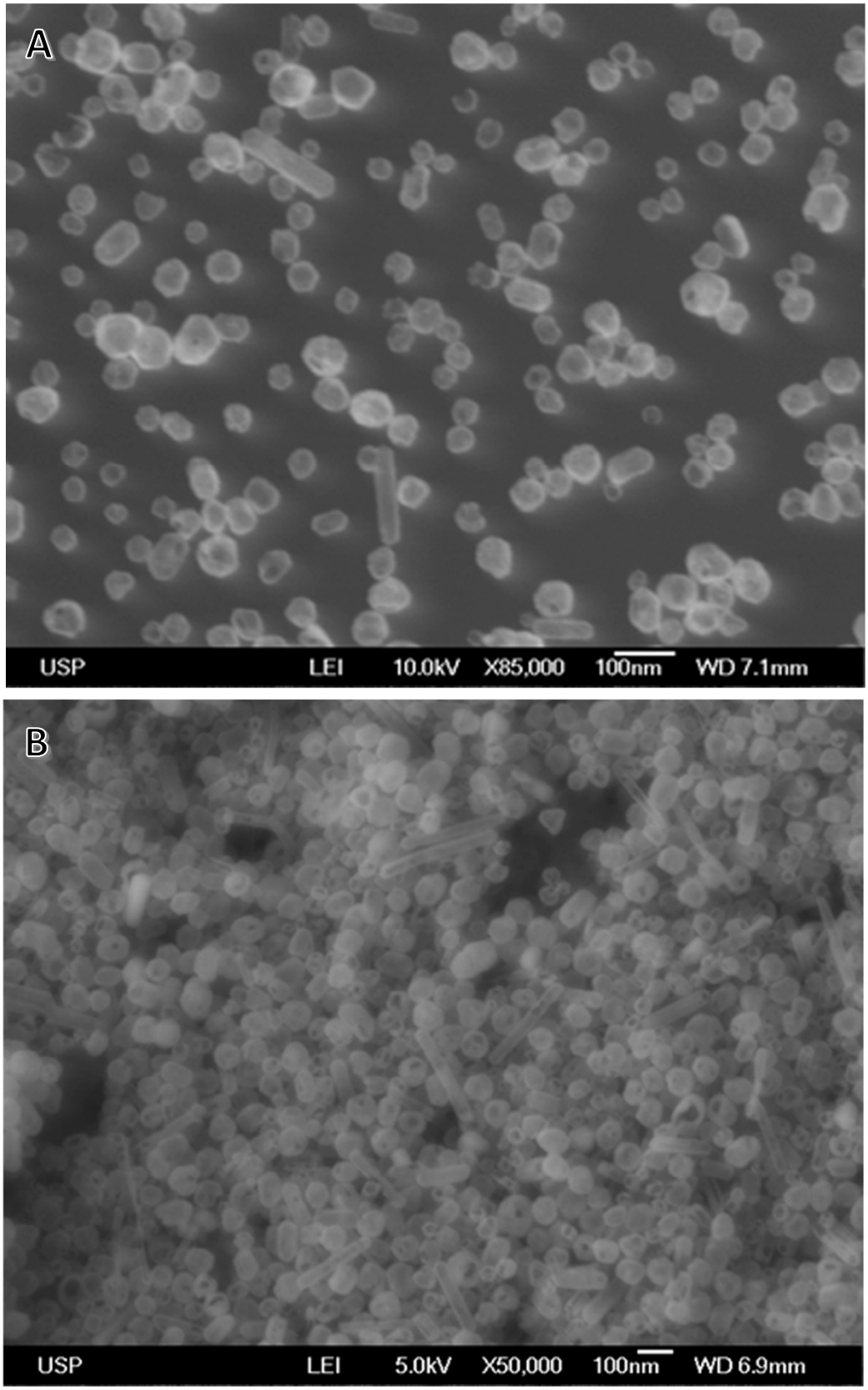


Figura 32. *A) Nanocascas de $Ag_{82}Au_{18}$ antes (A) e após (B) a reação de acoplamento A^3.*

Embora este estudo ajude a entender o mescanimo de ação das nanopartículas como catalisadores da reação, não explica o efeito atípico de catálise, no qual quanto maior o teor de Au empregado na reação, aumenta a catálise até um certo ponto e depois essa atividade catalítica começa a decair até quase se igualar com a da nanoesfera de Ag (Figura 33).

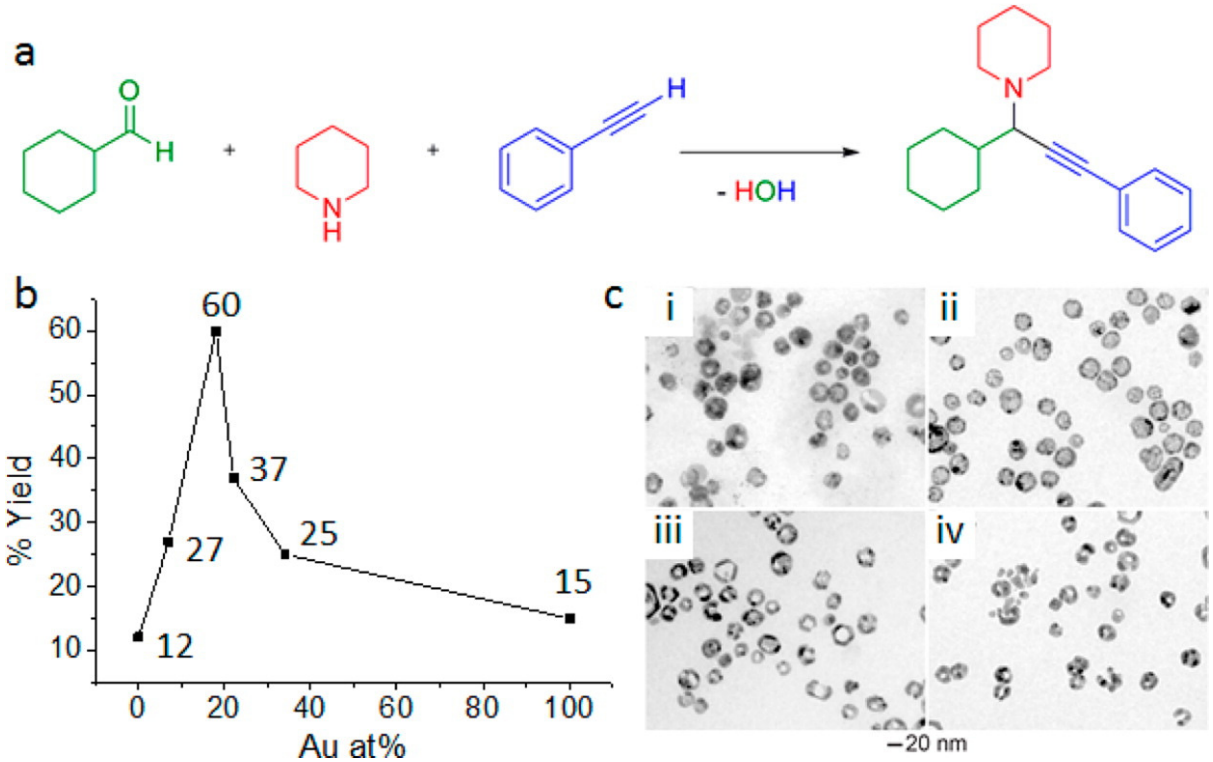


Figura 33. *Nanopartículas bimetálicas de AgAu aumentam o rendimento na formação de propargilaminas. (A) Reação de acoplamento tricomponente para a formação de propargilaminas. (b) Rendimento das propargilaminas em finção da composição dos nanocatalisadores demonstrando o melhor desempenho da nanocasca com 18 % de ouro na sua composição. (c) Imagens de TEM das nanopartícullas de ouro sintetizadas correspondendo à (i)* $Ag_{93}Au_{7}$*, (ii)* $Ag_{82}Au_{18}$*, (iii)* $Ag_{78}Au_{22}$*, and (iv)* $Ag_{66}Au_{34}$*.*

O rendimento da reação de preparação das propargilaminas em função da porcentagem de Au nas partículas de AgAu está apresentado na Figura 33B. Todas as partículas bimetálicas e ocas produzem rendimentos superiores às respectivas nanopartículas correspondentes monometálicas e maciças de Ag e Au. Esta observação pode ser relacionada à uma mudança na estrutura eletrônica gerada devido a formação de uma liga bimetálica entre Au e Ag, ou ao aumento da área de superfície relacionado a formação de estruturas ocas e porosas como mostrado na Figura 33C. No entanto, um fato inesperado nesses resultados, é a formação de um pico máximo de rendimento de 60 % quando o catalisador possui em sua composição de 18% de Au (Figura 33B). As imagens de transmissão mostram que o tamanho e morfologia das nanopartículas são relativamente similares entre todas as estruturas mesmo com diferentes composições bimetálicas (Figura 33C), fato o qual sugere que o pico catalítico observado não explica a influência do tamanho, forma ou área das respectivas nanopartículas na atividade catalítica das mesmas. A variação composicional mostrou afetar intensamente a atividade catalítica em ligas de nanopartículas de Pt[88,89] e que Ag forma soluções sólidas e missíveis em uma ampla faixa de composições. Os parâmetros de energia de rede cristalina para Au é apenas 0,2% maior do que para Ag. Desta forma, técnicas como difração de raio-X, difração de elétrons e microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução, são incapazes de distinguir uma estrutura monometálica, uma liga ou uma nanopartícula compósita para um sistema de Au e Ag. A espectroscopia de UV-visível[90] e espectroscopia fotoeletrônica de raio-X (XPS)[91] tem sido utilizada para elucidar a composição da superfície de nanopartículas bimetálicas mas não promove informações sobre o local de distribuição dos elementos ou a variação das ligas no interior volumétrico das nanopartículas.

A técnica de microscopia de transmissão de alta resolução por varredura (STEM) possibilita mapear a variação composicional em um determinado ponto. O emprego de espectroscopia de EDX de alta eficiência, acoplado com STEM, permetiu a obtenção de imagens de alta resolução de nanopartículas de AgAu com diferentes composições e tamanhos inferiores à 20 nm (Figura 34).

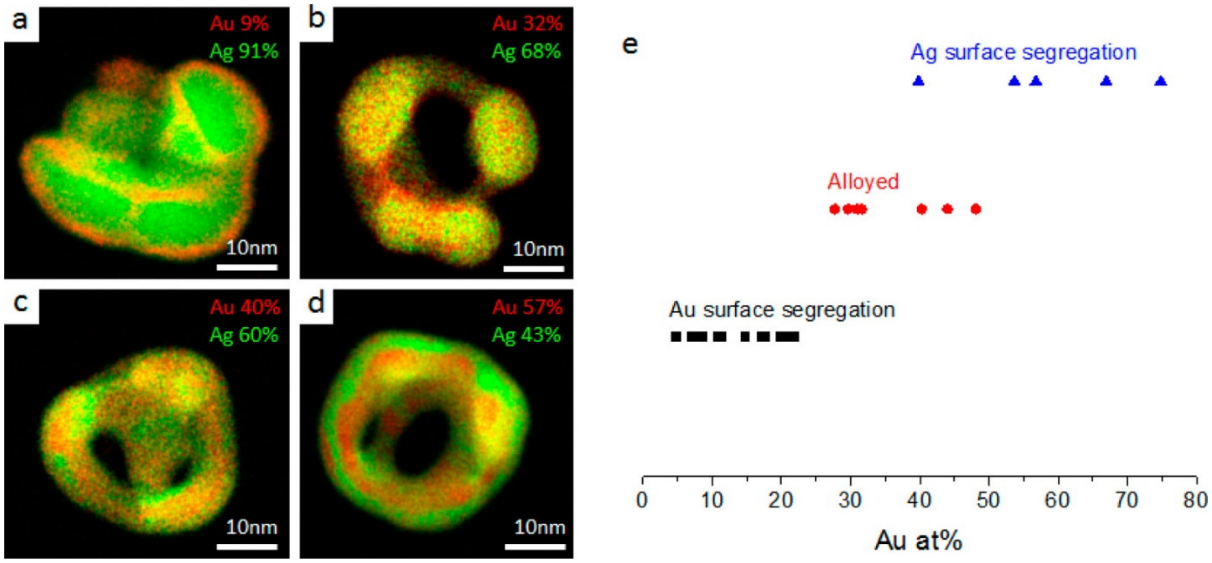


Figura 34. *Mapeamento de STEM EDX mostrando o comportamento da inversão de segregação na superfície para nanopartículas de AgAu à medida que o teor de Au é aumentado na nanoestrutura. Os mapas de EDX para populações representativas de nanopartículas com estequiometria média (a)* $Ag_{93}Au_{7}$*, (b)* $Ag_{82}Au_{18}$*, (c)* $Ag_{78}Au_{22}$*, e (d)* $Ag_{66}Au_{34}$*.*

Estas imagens foram a primeira observação de uma reversão na segregação da superfície em nanopartículas individuais, relacionada ao aumento do teor total de Au na nanopartícula. Nanopartículas com menores teores de Au (composição média de $Ag_{93}Au_{7}$) possuem um superfície com uma espessura de aproximadamente 1 nm de Au enquanto que muitas nanopartículas com maiores teores de Au ($Ag_{66}Au_{34}$) exibem uma superfície na qual a prata está segregada. As nanopartículas com uma

composição intermediária de Au, a qual apresenta uma composição média de $Ag_{82}Au_{18}$ mostram uma homogeniedade continua em relação à distribuição de ambos os metais pela nanoestrutura. Nanopartículas com compossição media de $Ag_{78}Au_{22}$ também apresentaram uma liga homogênea entre os metais, exceto por uma pequena fração de prata que segregou para superfície. Esse comportamento de segregação aprarente para cada nanopartícula, é bem correlacionado com a quantidade real de ouro medida pela soma do espectro de EDX (Figura 34 e).

Para compreender melhor o comportamento de segregação de superfície das nanoparticulas, tomogramas de EDX foram comparados entre uma nanopartícula exibindo segregação prata na superfície com outra a qual mostra evidência de grande quantidade de ouro na superfície.

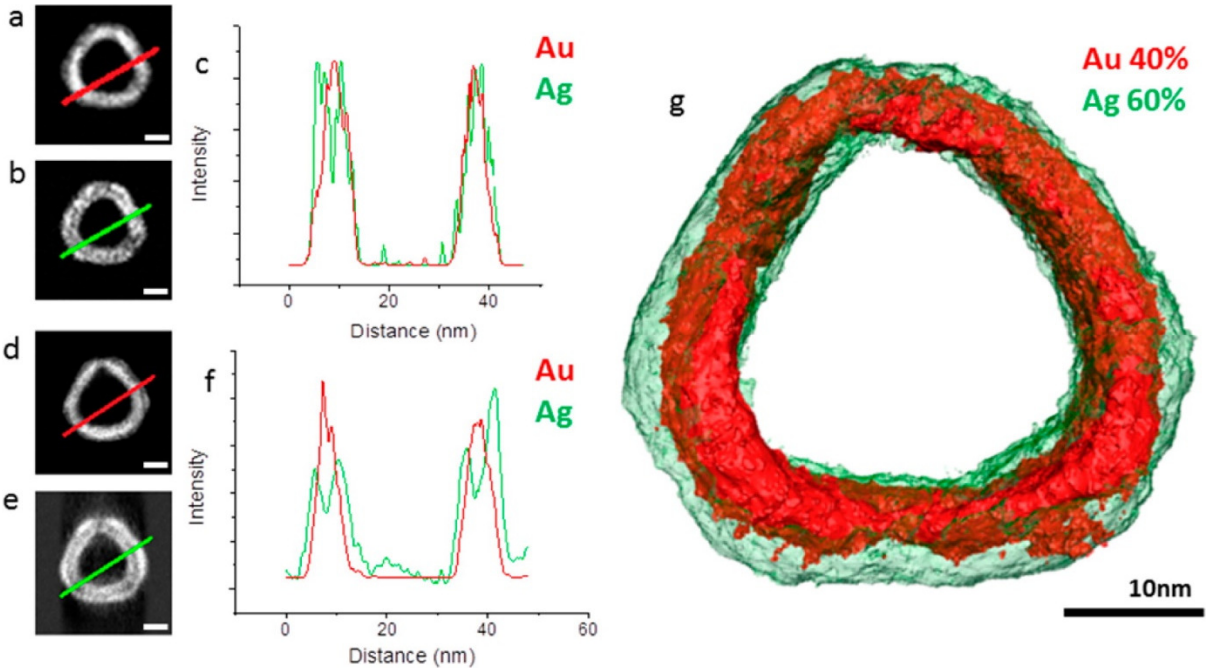


Figura 35. *Mapeamento químico 3D da nanopartícula de AgAu com grande quantidade de Au, mostrando a segregação da prata na superfície. O mapeamento EDX bidimencional mostra a distribuição de (a) Au e (b) Ag. (c) Variação composicional extraída da direita para a esquerda dos mapeamentos 2D na posição das linhas mostradas na figura a e b. Mapeamento EDX 2D extraído dos tomogramas mostrando a distribuição de de (d) Au e (e) Ag. (f) Variação composicional extraída da direita para a esquerda das porções 2D apresentadas na figura (d) e (e). (g) Visualização dos tomogramas de Au (vermelho) e Ag (verde) mostrando a segregação de prata para a superfície A barra de escala para as figuras a,b,d e e são de 10 nm.*

A segregação de superfície da Ag na nanopartícula revela uma camada superficial relativamente uniforme com cerca de 2 nm de espessura (Figura 35D,E). O perfil composicional a partir da linha da tomografia (Figura 35F) revela os benefícios que a análise tridimencional da nanopartícula proporciona, demonstrando com maior

clareza a superfície segregada em comparação com os perfis obtidos a partir dos dados de duas dimensões (Figura 35C).

A soma do processamento do espectro de EDX revelou uma composição média de partícula para $Ag_{60}Au_{40}$ o qual está apresentado na Figura 34, valor o qual está próximo da composição média de toda a amostra ($Ag_{66}Au_{34}$). A Figura 34F mostra uma visualização da superfície do Au e da Ag juntas, que demonstram claramente a segregação superfície de Ag. Em contraste, a tomografia de uma nanopartícula obtida da amostra baixo teor de ouro ($Ag_{93}Au_{7}$) mostra claramente a evidência de uma camada fina de ouro, não homogênea, na superfície com espessura de aproximadamente 1 nm. (Figura 36)

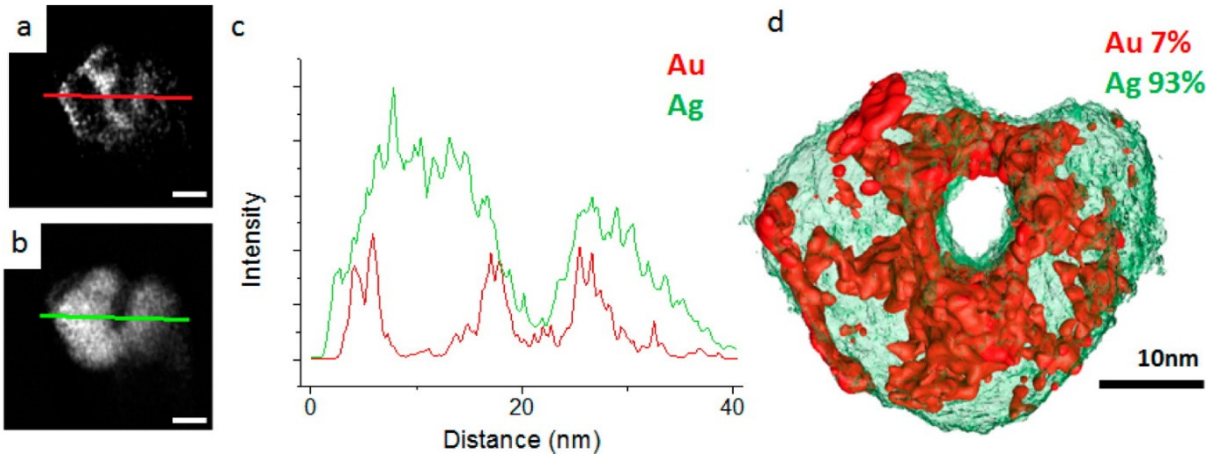


Figura 36. *Tomograma de EDX das nanopartículas com a média composição de $Ag_{93}Au_{7}$. Segregação de superfície de Au pode ser vista na porção através da tomografia Au. Segregação de superfície de Au é observada apesar de parecer ser uma fina superfície de Ag sobre o Au. (d) Visualização da superfície do Au (vermelho) e Ag (verde) exibindo a segregação superfície do Au. As barras de escala em a e b são de 10 nm.*

O mapeamento da composição 2D e 3D do dados tomográficos mostram uma clara inversão na composição da superfície para estas partículas como o conteúdo Au é aumentado. Estudos experimentais e teóricos anteriores, os quais empregam baixa resolução espacial, tem sugerido que as partículas são homogeneamente ligadas (devido à menor energia de ligação de AgAu em comparação à ligação AuAu ou AgAg[92,93,94,95]) ou possuir Ag segregado na superfície como resultado de menores valores de energia de superfície deste elemento.[96]

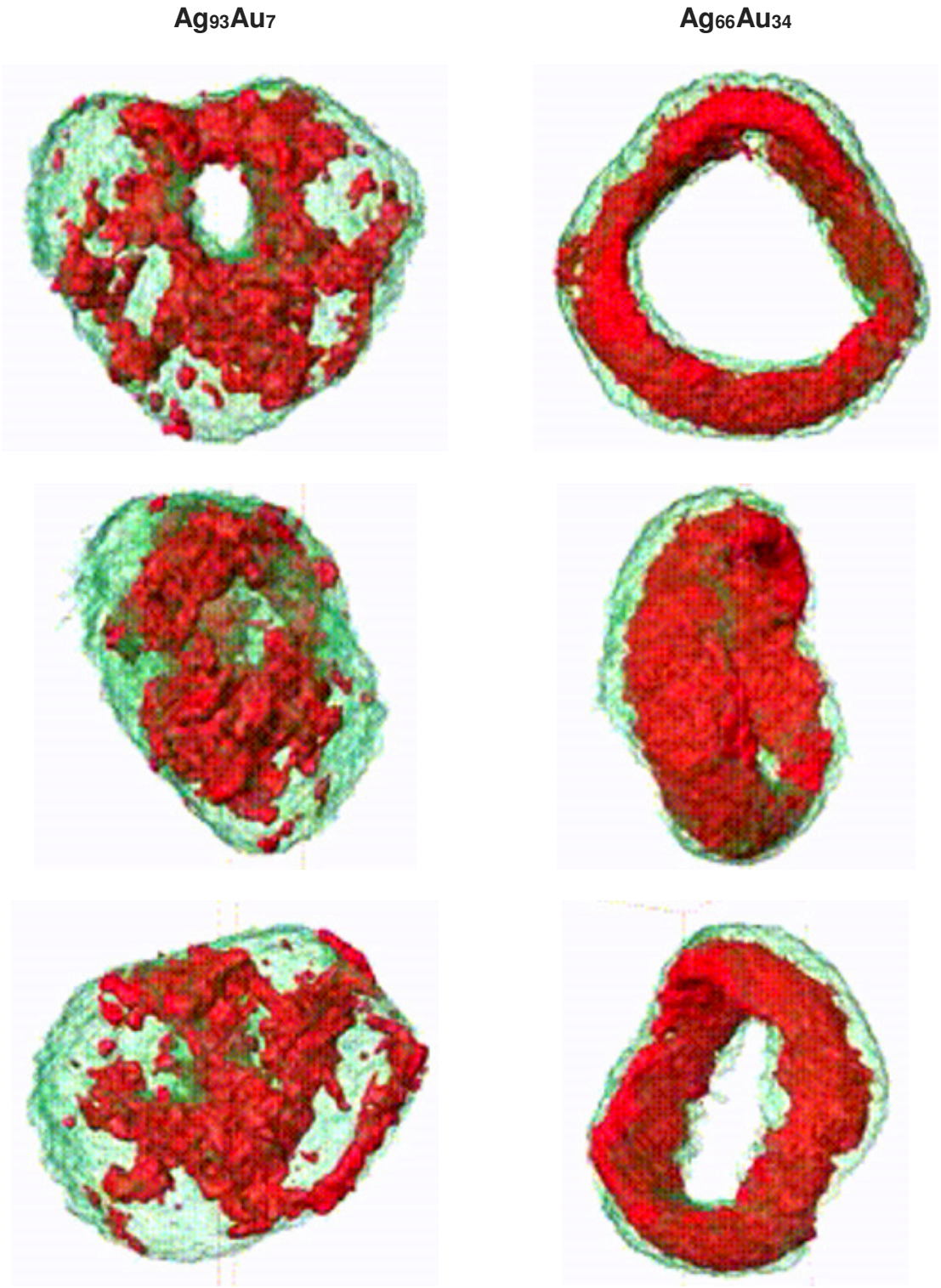


Figura 37. *Imagens tridimensionais de uma nanopartícula $Ag_{93}Au_7$ e outra com a composição $Ag_{66}Au_{34}$.*

Os resultados apresentados demonstram que a distribuição de Ag e Au, em nanopartículas, depende fortemente da composição da partícula. Em baixo teor de Au (<18 %) a substituição galvânica inicialmente passa a fornecer Au para substituição de Ag na superfície, formando um revestimento não contínuo de Au. À medida que mais Au é substituído por Ag, há um aumento da força motriz para minimizar a energia de ligação intermetálica e a energia de superfície da partícula que produz uma liga. Finalmente, em concentrações mais elevadas de Au, ocorre a segregação de Ag para a superfície. O rendimento máximo catalítico é observado com 18 % de Au, no qual as partículas alteram a superfície de segregação para uma liga homogênea (Figura 34 b).

Isto é consistente com a observação de que o Au proporciona um maior rendimento do que a Ag em reações de acoplamento A^3.[97] Pode ser considerado que a maior eletronegatividade do Au em comparação com a Ag permita que os elétrons sejam transferido da Ag para o Au, aumentando a densidade eletrônica na superfície, em comparação ao que poderia ser encontrado em sistemas de Ag ou Au monometálicos e este fato melhora a ativação da ligação C-H de alquinos. Nossos resultados fornecem observação em 3D de uma inversão na segregação entre Ag e o Au, o qual foi observado pela primeira vez.

Esta abordagem não se limita às reções de substituição galvânicas, mas pode ser aplicada a nanomateriais sintetizados através de outras rotas sejam elas de processos químicos e/ou físicos. Há outros exemplos de sistemas de bimetálicos que mostraram um pico no desempenho catalítico para uma composição específica. Na ausência de informação composicional adequada, um pico na atividade específica tem sido atribuído unicamente a uma alteração na composição da nanopartícula.[98]

Os resultados apresentados neste trabalho demonstram que a segregação de partículas bimetálicas é influenciada pela rota sintética empregada e não é simples de prever. Além disso, os resultados experimentais deste estudo fornecem evidência experimental direta de que a segregação superfície em nanoescala pode influenciar as propriedades de nanopartículas. A abordagem poderia ser extendida ao analisar a importância de diferentes geometrias e formas e a dependência das facetas presentes em diferentes geometrias. Este entendimento é fundamental para o a compreensão da síntese de nanopartículas e suas respectivas atividades catalíticas.

Após compreender como o sistema funciona e qual a característica de cada nanopartícula com diferentes teores de Au e Ag, foram realizados quatro testes para determinar a quantidade ideal de catalisador para realizar a catálise (Tabela 8):

Teste 1: 100 mL da nanopartícula $Ag_{82}Au_{18}$ suspendidas em 10 mL de água destilada.
Teste 2: 200 mL da nanopartícula $Ag_{82}Au_{18}$ suspendidas em 10 mL de água destilada.
Teste 3: 300 mL da nanopartícula $Ag_{82}Au_{18}$ suspendidas em 10 mL de água destilada.
Teste 4: 400 mL da nanopartícula $Ag_{82}Au_{18}$suspendidas em 10 mL de água destilada.

Tabela 11. *Resultados obtidos empregando diferentes quantidades de nanocasca* $Ag_{82}Au_{18}$ *na reação de acoplamento A³.*

Teste	Au (mol %)	Ag (mol %)	Rendimento %
1	0,34	2,12	7
2	0,68	5,40	31
3	1,02	6,36	60
4	1,36	8,48	63

Pode-se concluir pelos resultados apresentados na Tabela 11 que 300 mL de amostra (1,02 mol % de Au) é a quantidade ideal de catalisador para realizar a reação, mas do que essa quantidade de catalisador não acrescenta de forma significativa nos no rendimento da reação.

Definido qual a quantidade de catalisador ideal para realizar a catálise e de posse de uma metodologia de preparação de nanopartícula cuja síntese em larga escala é reprodutível e confiável, além das moléculas preparadas anteriormente com as primeiras nanocascas de ouro, outras moléculas foram produzidas, isoladas e analisadas através dessa metodologia. (Figura 38)

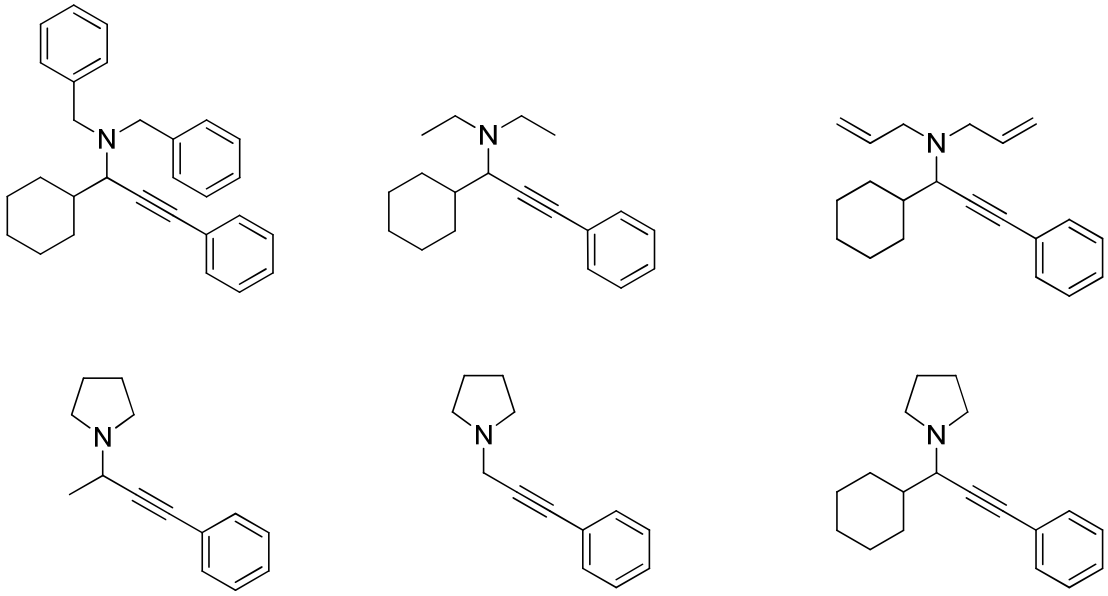


Figura 38. *Moléculas de acoplamento tricomponente*.

Foi observado, que com essa nova classe de moléculas que o emprego de estruturas com menor número de carbonos como materiais de partida leva a melhor formação do produto, visto que o solvente o solvente do meio reacional é a água, ou seja, um solvente bastante polar. Quando são utilizadas moléculas com muitos átomos de carbono em sua estrutura, acredita-se que o substrato sai de fase e não

interage mais com as nanopartículas. Assim o catalisador não está em contato com os substratos para efetuar a catálise.

Esse fato pode ser claramente observado no caso do emprego da difenilamina. Como está apresentado no cromatograma gasoso do meio reacional (Figura 39), temos um pico majoritário em 13 minutos e os demais picos não ultrapassam 10 % na amostra. Esse sinal majoritário refere-se à amina de partida, indicando que não houve nem formação do produto de redução do sal de imínio correspondente.

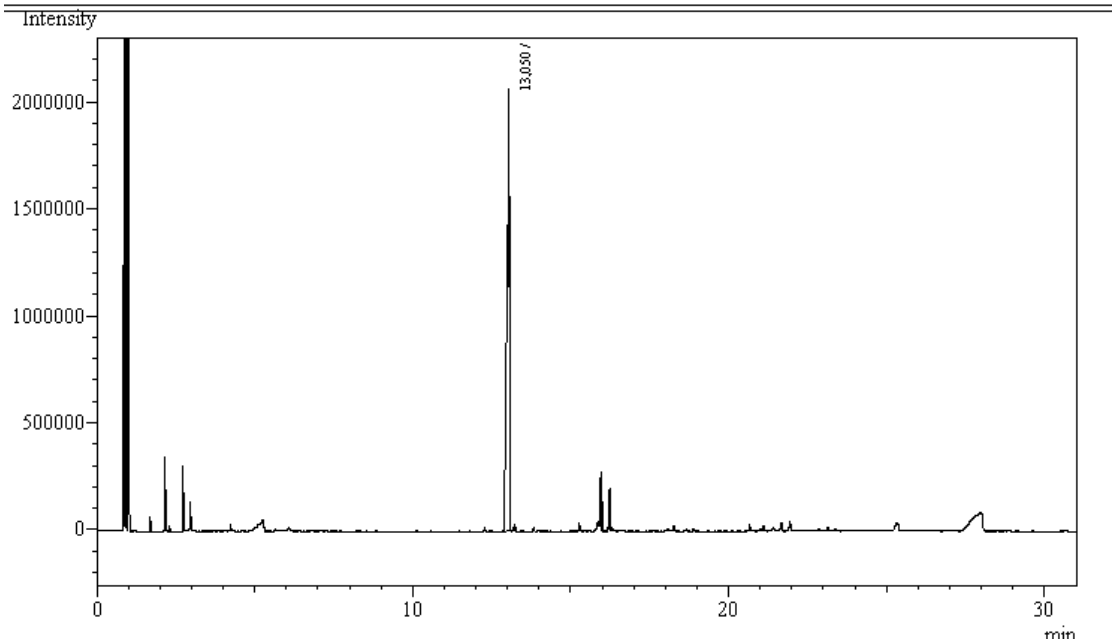
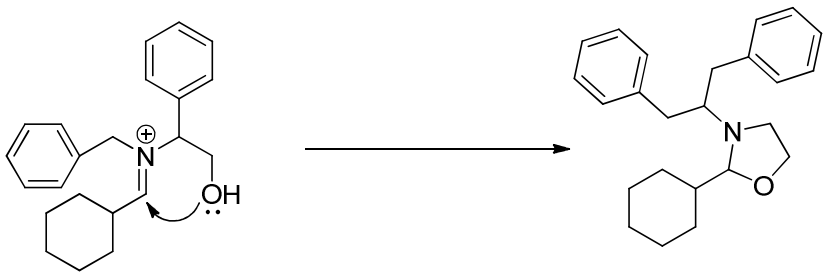


Figura 39. *Cromatograma do meio reacional da reação quando a amina empregada é dibenzilamina.*

Quando utiliza-se (*S*)-2-(benzilamino)-1-feniletanol como fonte de amina, cicloexanaldeído e fenilacetileno, ocorreu uma ciclização intramolecular, com o oxigênio da hidroxila o qual ataca o sal de imínio levando ao produto mostrado no Esquema 12. Ou seja, o sal de imínio formado e fechamento do anel ocorre rapidamente.



Esquema 12. *Fechamento de anel de cinco membros.*

Por outro lado, como mencionado anteriormente, quando precursores com menor número de carbono são utilizados, a reação apresenta-se mais eficiente. Como exemplo temos a preparação do produto de A^3 cujos precursores são paraformaldeido, pirrolidina e fenilacetileno. (Figura 40)

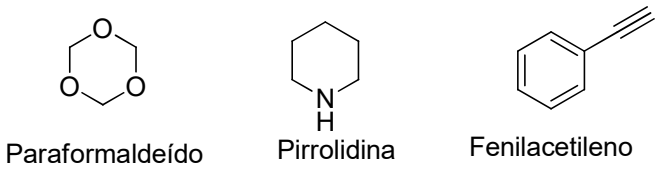


Figura 40. *Estruturas do paraformaldído, pirrolidina e fenilacetileno.*

Pelo cromatograma (Figura 41) é possível observar que o meio reacional é bastante limpo. Temos com tempo de retenção 11min, um sinal bastante intenso, o qual pelo espectro de massas (Figura 42) mostra ser o produto desejado.

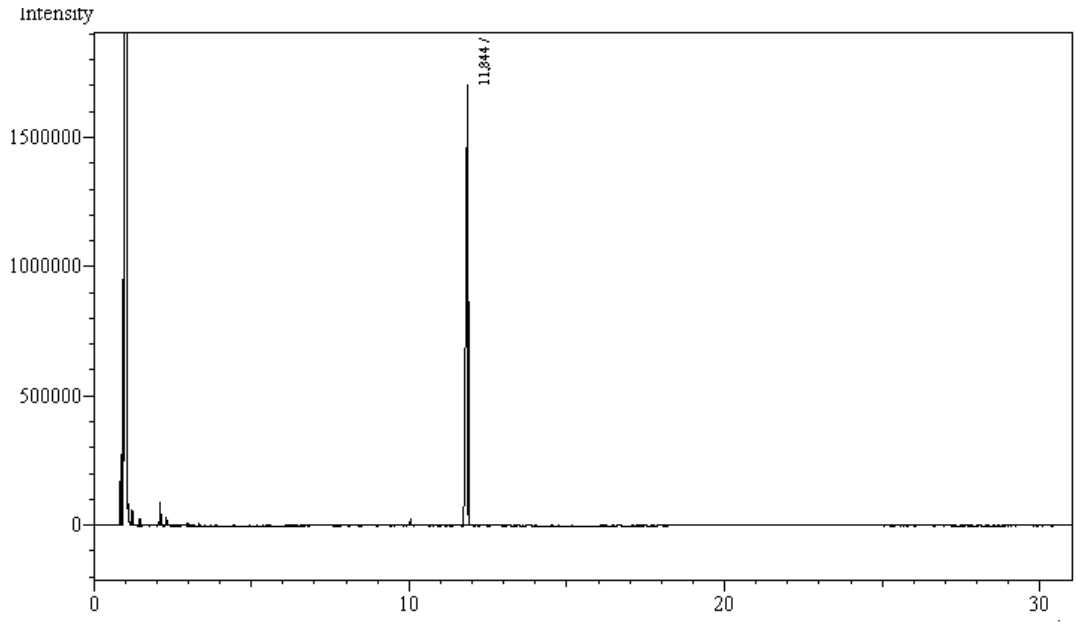


Figura 41. *Cromatograma do meio reacional de A³ cujos precursores são paraformaldeido, pirrolidina e fenilacetileno.*

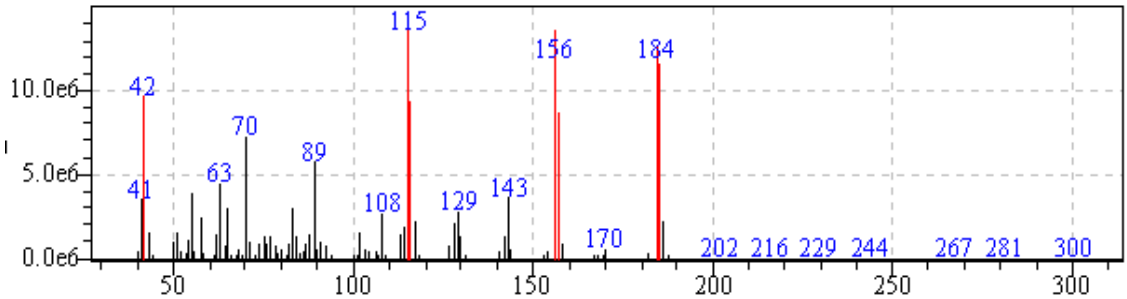


Figura 42. *Espectro de massas do produto de A³ cujos precursores são paraformaldeido, pirrolidina e fenilacetileno..*

EMPREGO DAS NANOCASCAS DE AGAU EM RESSONÂNCIA PLASMÔNICA DE SUPERFÍCIE

Nanopartículas de Ag e Au interagem fortemente com a luz dependendo do ambiente, tamanho e morfologia. Os campos elétricos ocilantes de uma radiação eletromagnética incidente interage com os elétrons livres e geram uma oscilação concertada dos elétrons de superfície, esta oscilação próxima em ressonância com a frequência da luz visível insidente sobre as nanopartículas.

Para nanopartículas pequenas, com dimensões inferiores a 30 nm, a ressonância plasmônica de superfície causa uma absorção da luz na porção azul-verde do espectro (~525 nm), neste momento a luz vermelha (~700 nm) é refletida, conferindo esta coloração à suspenção. À medida que o tamanho da partícula aumenta, o comprimento de onda, relacionado a absorção da ressonância plasmônica de superfície, desloca-se para ondas mais longas, até o ponto aque a cor vermelha é absorvida e a cor azul é refletida. (Figura 43 e Tabela 12)

Figura 43. *Variação de cor de suspensões contendo Au NPs em função do tamanho das nanopartículas.*

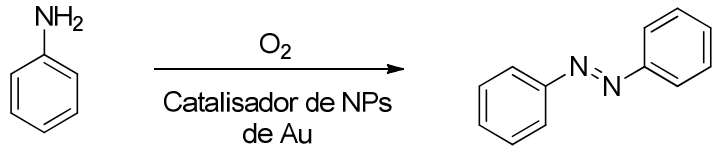
Tabela 12. *Pico de extinção da ressonância plasmônica de superfície para Au NPs em função do diâmetro.*

Diametro (nm)	NP/mL	Pico da RPS (nm)
5	$5,47 \times 10^{-13}$	515-520
10	$5,98 \times 10^{-12}$	515-520
15	$1,64 \times 10^{-12}$	520
20	$6,54 \times 10^{-11}$	524
30	$1,79 \times 10^{-11}$	526
40	$7,15 \times 10^{-10}$	530
50	$3,51 \times 10^{-10}$	535
60	$1,96 \times 10^{-10}$	540
80	$7,82 \times 10^{-9}$	553
100	$3,84 \times 10^{-9}$	572

Essa propriedade pode proporcionar aplicações muito interessantes para essas nanopartículas, incluindo a intensificação na mediação de processos catalíticos. Nesse caso, a oscilação plasmônica pode gerar calor localizado e/ou promover processos de transferência de carga na interface metal-molécula

Neste contexto decidiu-se invertigar como as nanocascas de AgAu poderiam se comportar sob a inscidencia de luz para promover transformações orgânicas em sistemas aquosos. Grirrane e colaboradoradores reportaram que a formação seletiva de compostos aromáticos azo a níveis de preparação ou industriais requer quantidades estequiométricas de metais de transição prejudiciais ao meio ambiente.[101] Os autores, mostram que as nanopartículas de Au suportado em dióxido

de titânio (TiO_2) e de dióxido de cério(CeO_2) nanoparticulado catalisam a oxidação aeróbica de anilinas aromáticos de compostos azóicos aromáticos com rendimentos acima de 98%, sob condições suaves de reação. Au em TiO_2 também pode agir como um catalisador redutivo para aceder diretamente a partir do composto nitroaromáticos através de uma reação de duas etapas, *one-pot*. O processo catalítico é eficiente para síntese de compostos azo aromáticos simétricos, e ainda uma variedade de compostos azóicos aromáticos assimétricos. (Esquema 13).

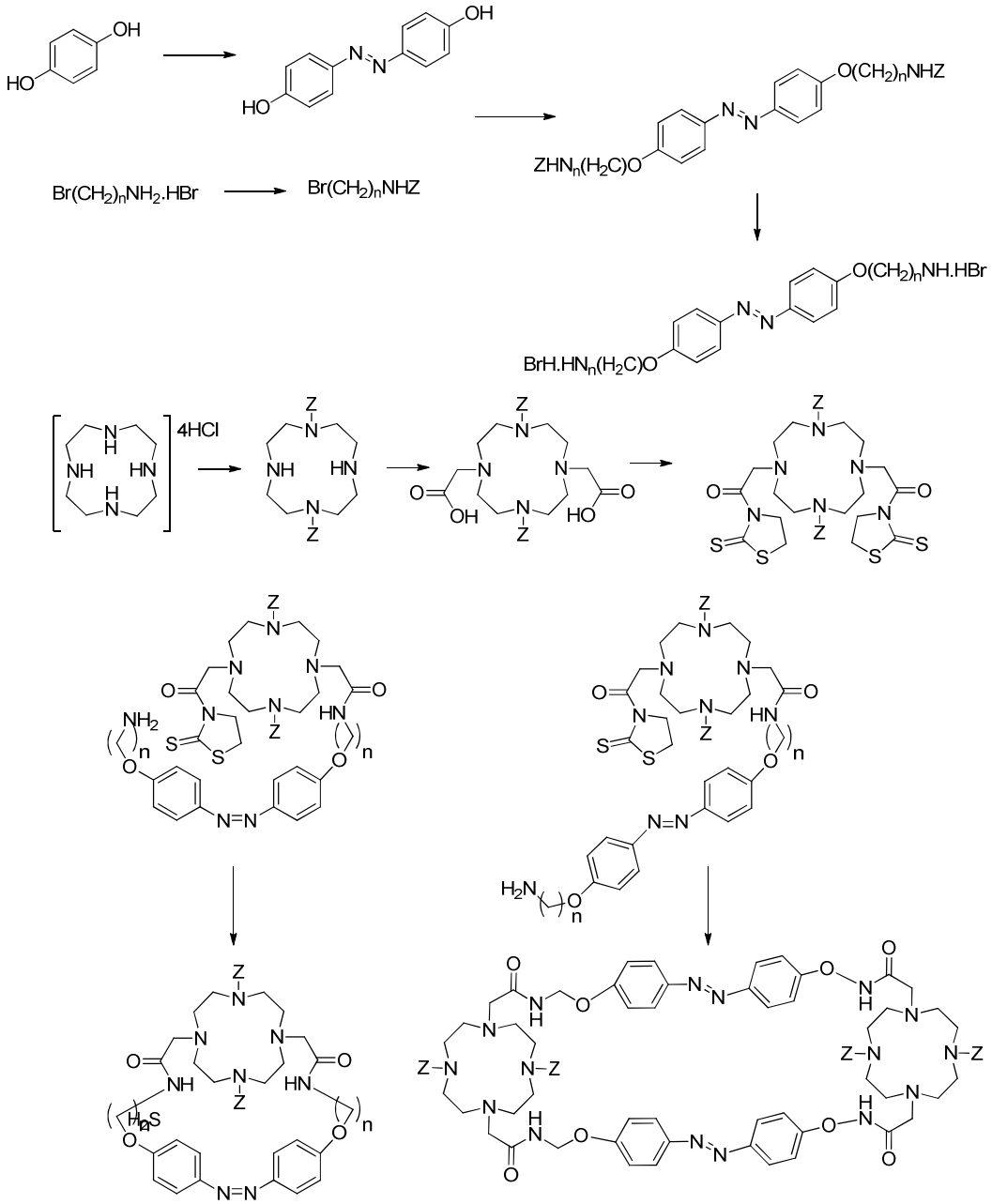


Esquema 13. *Preparação de azocomposto catalisado por nano partículas de Au.*

É reportado em literatura ap preparação de compostos contendo 1,4,7,10-tetraazaciclododecanos e unidades azobenzênicas.[102] Compostos cíclicos, os quais contém 1,4,7,10-tetraazaciclododecano e unidades de azobenzeno, foram sintetizados seletivamente sob irradiação UV (entre 330 nm e 380 nm) e na ausência de luz. Síntese dependeu do comprimento de onda da irradiação de luz e o comprimento das cadeias metileno do ligante entre as unidades de azobenzeno. Um estudo de RMN e os espectros de UV-vis indicaram que as propriedades dessas moléculas estão intimamente relacionadas com a sua flexibilidade estrutural.

Para a preparação deste composto foi preparada uma mistura de KOH, *p*-nitrofenol, e água. O meio foi aquecido a 120 °C e deixado em repouso durante 1 h. Posteriormente elevou-se a temperatura para 195-200 °C, neste momento a reação iniciou-se vigorosamente levando à formação de um líquido viscoso com cor castanha com o despreendimento de um grande número de bolhas. Após o término da reação, os produtos foram dissolvidos em água. A solução vermelho-escura foi acidificada

com HCl concentrado até atingir o pH 3, então foi extraída com éter etílico. Os extratos etílicos foram combinados e secos em Na_2SO_4 durante a noite. Após esse período o meio éter foi removido até à secura do meio sob pressão reduzida. O resíduo foi recristalizado a partir de uma solução 50% (v/v) de etanol e água levando a formação de cristais amarelos do azocomposto. (Primeira etapa do Esquema 14)



Esquema 14. *Síntese total para preparação de 1,4,7,10-tetraazaciclododecanos e unidades azobenzênicas.*

Além das condições drásticas de reação, o produto também é difícil de isolar, e o rendimento é muito baixo, sendo em torno de 43%. Diante deste quadro, direcionaos os estudos, para a preparação de azocompostos catalisados com com radiação UV, na presença de nanocatalisadores de Ag, Au e AgAu, para verificar o potencial catalítico desses nanomaterias com e sem a irradiação de luz UV, com diferentes comprimentos de onda.

Neste contexto, foi realizado um estudo para verificar a capacidade catalítca das nanocascas de AgAu para a preparação de azocompostos, buscando uma alternativa de síntese mais branda e ambientalmente amigável. Em um primeiro momento foi realizada a preparação do padrão do azocomposto, como decrito em literatura, para que fosse possível ter uma referência para acompanhamento das reações catalisadas por nanopartíclas irradiadas por luz. De posse desse padrão foi realizado o espectro de UV-vis, do *p*-nitrofenol e do azocomposto sinteticamente preparado. Na Figura 44 pode-se observar o espectro do *p*-nitrofenol com máximo de absorção em 317 nm (curva preta) e o espectro do azocomposto com máximo de absorção em 400 nm (curva vermelha).

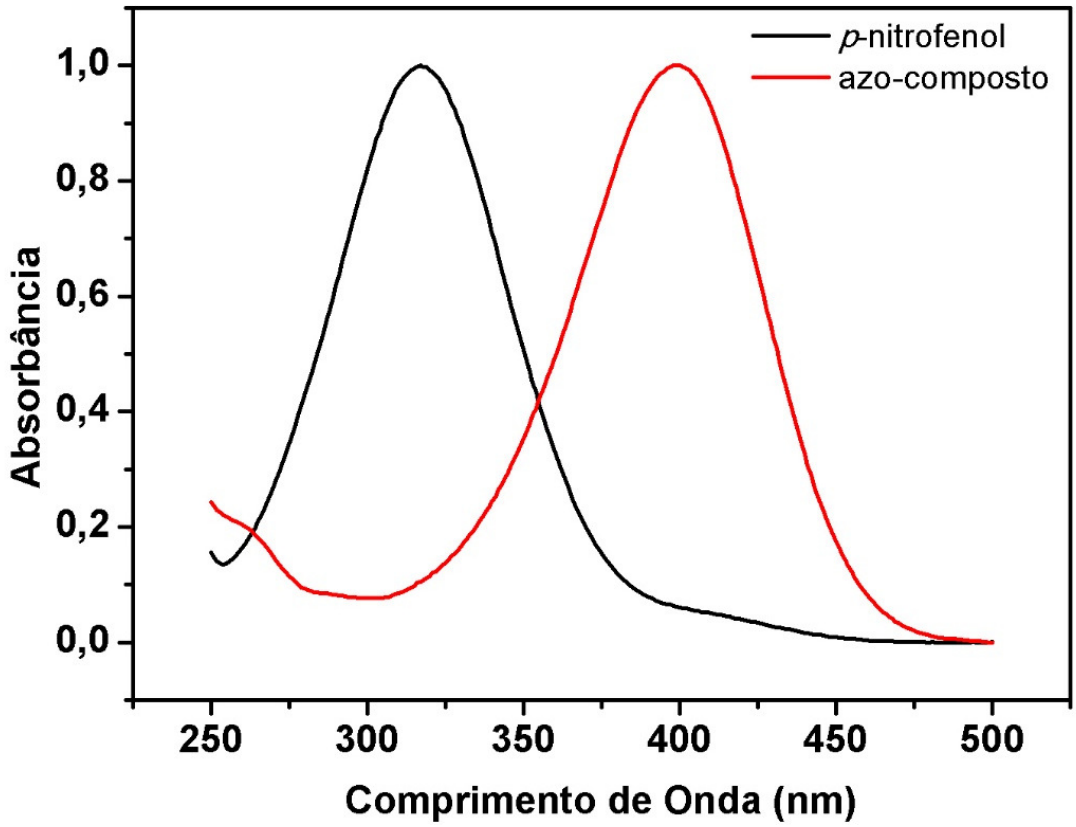
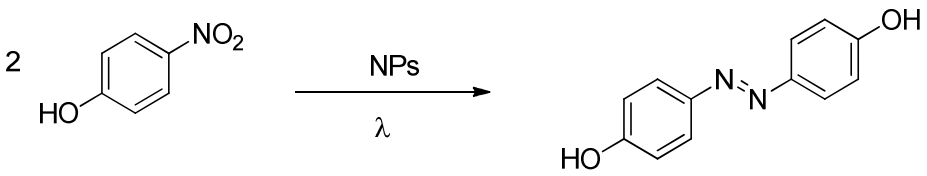


Figura 44. *Espectro de absoção do p-nitrofenol (preto) e do azo-composto (vermelho).*

Desta forma, *p*-nitrofenol foi adicionado em meio aquoso e uma série de testes foram realizados. O meio foi deixado sob agitação sem presença de nenhum catalisador e sem irradiação de luz; a solução foi deixada sob agitação com irradiação de luz de diferentes comprimentos de onda, sem a presença de catalisadores; o meio foi deixado sob agitação com a presença de catalisadores sem a irradiação de luz; o meio foi deixado sob agitação na presença de catalisdadores com irradiação de luz em diferentes comprimentos de onda. Os nanocatalisadores empregados foram nanoesferas de Ag e Au e as nanocascas $Ag_{92}Au_{8}$, $Ag_{82}Au_{18}$, $Ag_{78}Au_{22}$ e $Ag_{66}Au_{33}$.



Esquema 15. Formação de azocomposto a patir de *p*-nitrofenol catalisado por nanopartículas e radiação UV.

As reações foram conduzidas por um período de 24 horas e foram constantemente monitoradas pos espectrometria de Uv-vis. O primeiro teste realizado foi para verificar se a reação de formação do azocomposto é expontânea, ou seja, se ela ocorre sem auxílio de catálise ou temperatura. Para isso, *p*-nitrofenol foi deixado sob agitação sem a presença de luz nem de catalisador por 24 horas. Ao termino deste período o meio foi analisado para verificar se houve a formação de algum composto diferente do *p*-nitrofenol. Pelos resultados apresentados na Figura 45, pode-se observar que não hove mudança significativa no perfil do espectro, ou seja, não houve formação signicante de nenhum produto.

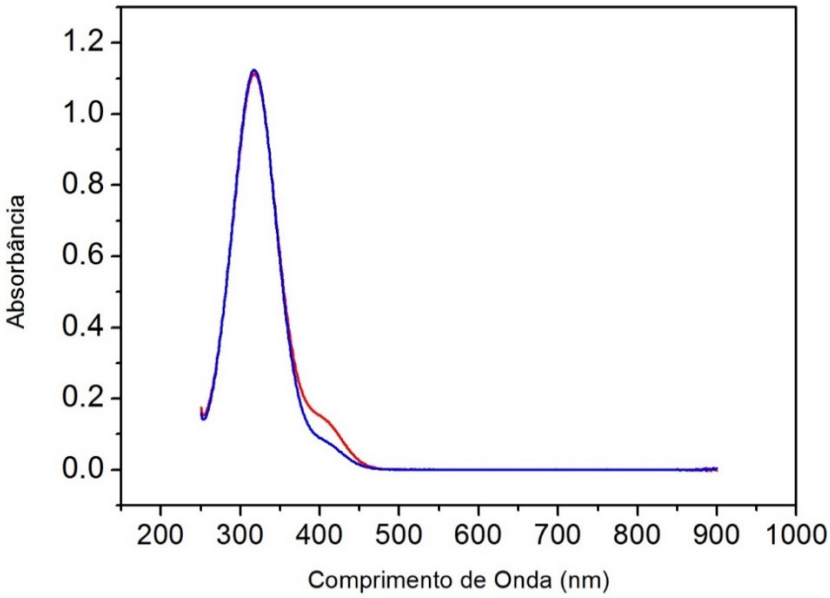


Figura 45. *Espectro de UV-vis da solução de p-nitrofenol em solução aquosa no tempo zero (azul) e após 24 horas de reação (vermelho).*

O segundo teste realizado, a fim de estudar a reação de formação do composto azo, foi preparar a solução de *p*-nitrofenol e conduzir a reação na presença de luz branca sem a presença de catalisador, para verificar se alguma transformação ocorre (Figura 46).

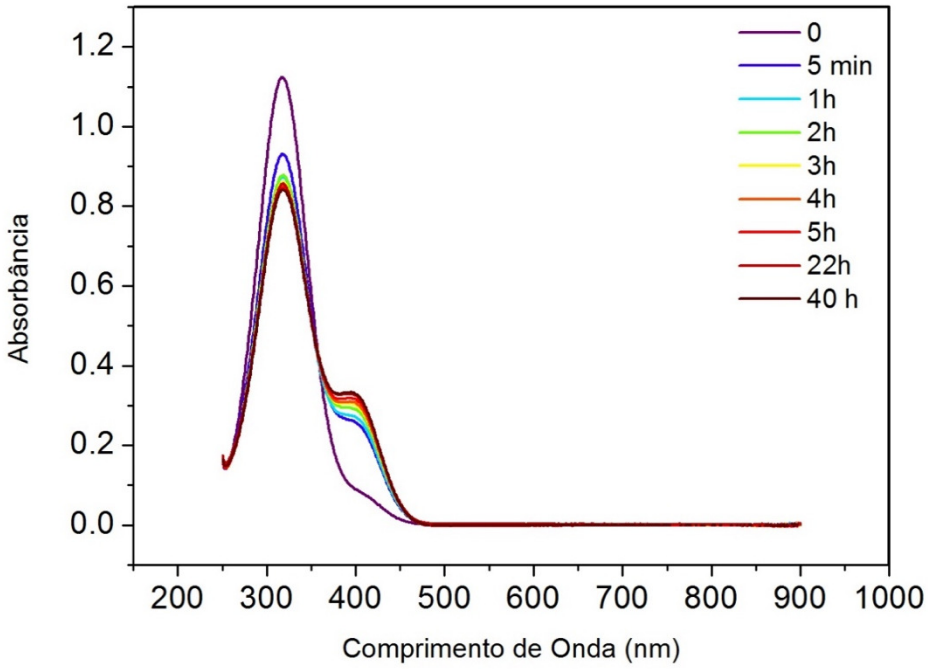


Figura 46. *Reação do p-nitrofenol sem a presença de catalisador com irradiação de luz.*

Visto que houve a formação de uma pequena quantidade do azocomposto (pico em 400 nm), a reação foi monitorada por 40 horas, para observar se o material de partida não seria convertido na sua totalidade no produto. No entanto, pode-se observar que após quatro horas de reação, o sistema entrou em equíbrio e nenhuma alteração significativa foi realizada. Provavelmente, a formação de pequena quantidade do produto está mais relacionada ao calor produzido pela luz do que pela incidência de radiação.

Para verificar se as nanopartículas possuem alguma influência na catálise foi realizado um teste no qual apenas as nanopartículas foram adicionadas ao meio

reacional sem a incidência de luz. O meio foi mantido sob agitação por 40 horas, para verificar a capacidade catalítica das nanopartículas. Os resultados estão apresentados na Figura 47. Pelo perfil do espectro é possível observar que embora tenha ocorrido uma transformação no no meio reacional não houve uma conversão significativa do reagente em produto.

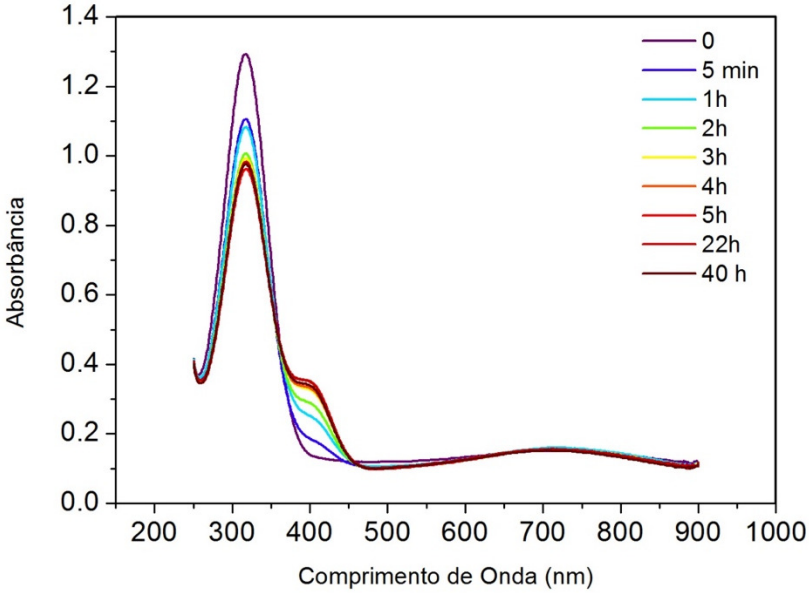
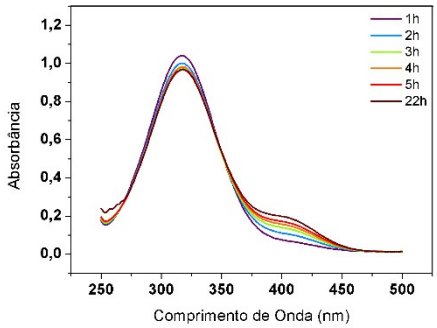
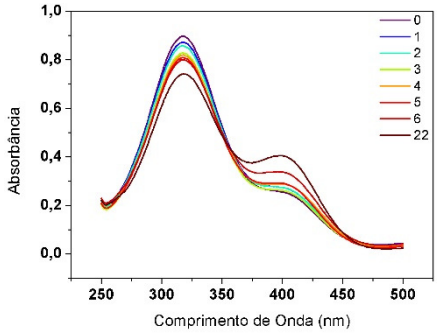


Figura 47. *Reação para preparação do azo-composto sem incidência de luz na presença de nanopartículas.*

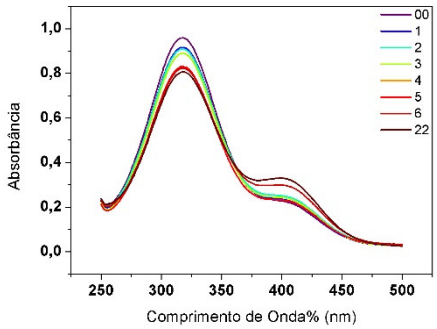
Os primeiros testes foram conduzidos sob a inscidência de luz emitida por uma lâmpada de LED branca de 6 W. Alinhados os padrões pré-estabelecidos empregados nos testes iniciais, foi irradia luz por um perído de 40 horas na solução de *p*-nitrofenol e $NaBH_4$. Essa iradiação foi realizada em três sistemas distintos. Sem a presença de nanopartículas o qual foi considerado o branco. Com a presença das nanoesferas de Ag, com nanoesferas de Au e com as nanocascas de $Ag_{93}Au_7$, $Ag_{82}Au_{18}$, $Ag_{78}Au_{22}$ e $Ag_{66}Au_{34}$. Os resultados estão apresentados na Figura 48.



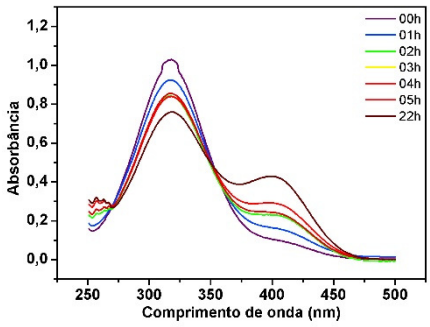
Nanoesferas de Ag



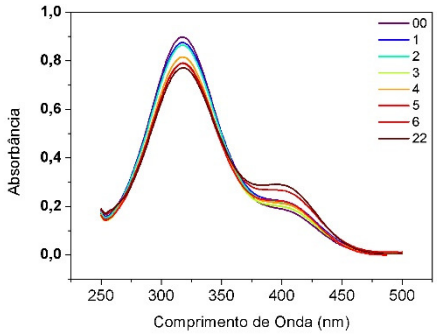
Nanoesferas de Au



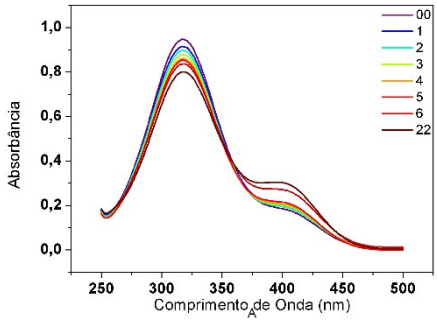
Nanopartícula $Ag_{93}Au_{7}$



Nanopartícula $Ag_{82}Au_{18}$



Nanopartícula $Ag_{78}Au_{22}$



Nanopartícula $Ag_{66}Au_{34}$

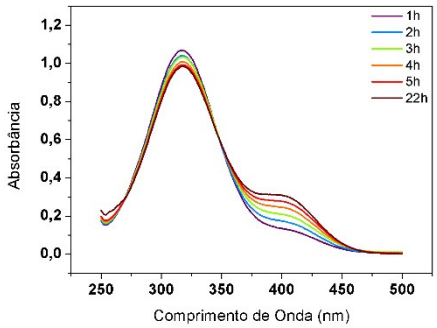
Figura 48. *Resultdos de espectroscopia de UV-vis para a catálise prasmônica conduzida por irradiação de luz branca na conversão do p-nitrofenol no azocomposto.*

Pelos resultados obtidos foi possível observar que o único sistema que mostrou uma conversão mais significativa é aquele no qual foi empregada a nanocasca

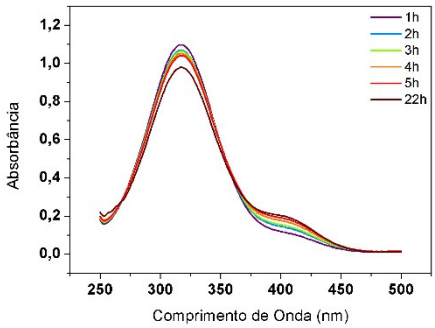
$Ag_{82}Au_{18}$. Embora não tenha sido uma conversão considerável, ou seja, que apresentasse um bom rendimento, mostrou que esse sistema pode promover a catálise plasmônica. Neste contexto decidiu-se realizar testes com radiação focada em uma determinada faixa do espectro.

No primeiro estudo realizado, empregando radiação com uma uma faixa restrita do espectro de UV-vis, utilizou-se uma lâmpada de LED verde de 6W, o qual emite uma radiação que encontra-se entre 500 à 570 nm. A análise espectrofotométrica foi realizada no tempo zero, ou seja, antes de submeter o meio reacional à radiação. Após essa análise o meio reacional foi introduzido em uma câmera fechada, na qual colocou-se a lâmpada de LED e foi deixada sob radiação sem agitação nem aquecimento. Nas primeiras cinco horas, a cada hora o meio foi análise por espectrometria de UV-vis. Após 22 horas realisou-se a última análise da solução.

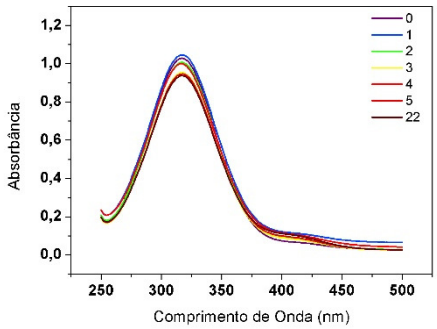
Nos espectros obtidos, pode-se observar que não houve mudança significativa na reação para nenhuma das nanopartículas. Pode-se concluir que que o comprimento de onda emitido pela luz verde não influência na catálise plasmônica para esse sistema.



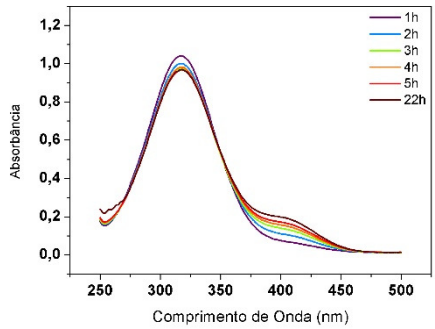
Nanoesferas de Ag



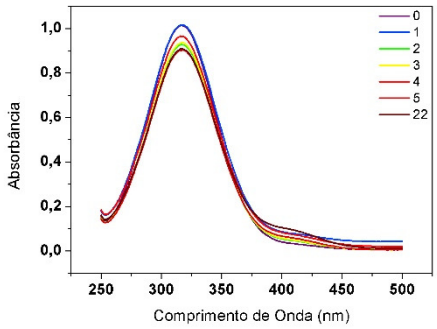
Nanoesferas de Au



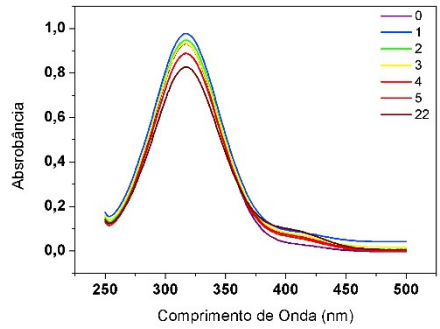
Nanopartícula $Ag_{93}Au_{7}$



Nanopartícula $Ag_{82}Au_{18}$



Nanopartícula $Ag_{78}Au_{22}$



Nanopartícula $Ag_{66}Au_{34}$

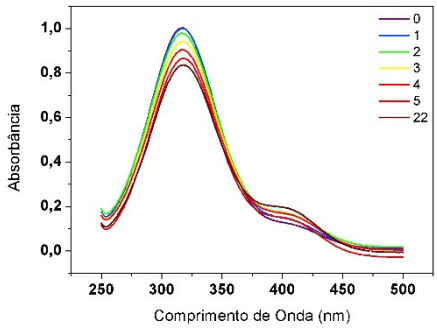
Figura 49. *Resultados de espectroscopia de UV-vis para a catálise plasmônica conduzida por irradiação de luz verde (500-570 nm) na conversão do p-nitrofenol no respectivo azocomposto.*

Posteriormente foi realizado o mesmo experimento, porém empregando LED de 6W vermelha, o qual emite uma radiação que encontra-se entre 620 e 760 nm.

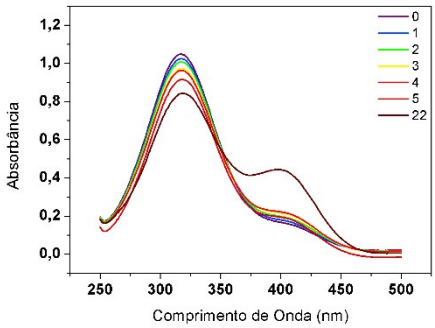
Assim como realizado nos testes com luz verde, realizou-se uma análise espectrofotométrica no tempo zero. Após essa análise o meio reacional foi introduzido na câmera fechada, com a lâmpada de LED e foi deixada sob radiação sem agitação nem aquecimento. Nas primeiras cinco horas, a cada hora o meio foi analisado por espectrometria de UV-vis. Após 22 horas realizou-se a última análise da solução.

Nesse experimento, para a nanopartículade Ag não houve nenhuma alteração. Ou seja, a catálise não ocorreu. Quandou empregou-se a nanoesfera de Au, observou-se uma leve alteração no espectro, porém não muito significativa, a qual mostra que uma pequena quantidade produto foi formada. As nanocascas $Ag_{93}Au_{7}$, $Ag_{82}Au_{18}$ e $Ag_{66}Au_{34}$ mostratam uma leve atividade catalítica, porém assim como o Au não foi significativo odo pornto de vista de conversão de reagente em produto.

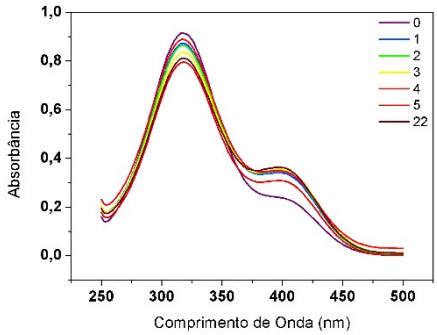
No entanto a nanopartícula, cuja composição é $Ag_{78}Au_{22}$, teve um excelente desempenho na atividade catalítica quando irradia luz no comprimento de onda de 620 à 760 nm, referente ao comprimento de onda da cor vermelha. Esse fato comprova que a ressonância plasmônica de superfície é eficiente para promover a catálise nesse sistema.



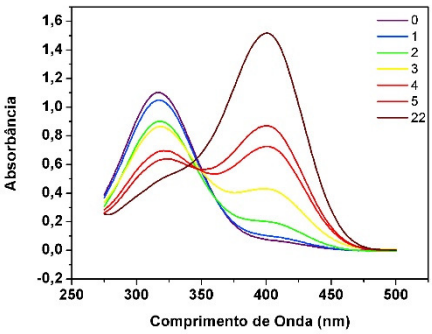
Nanoesferas de Ag



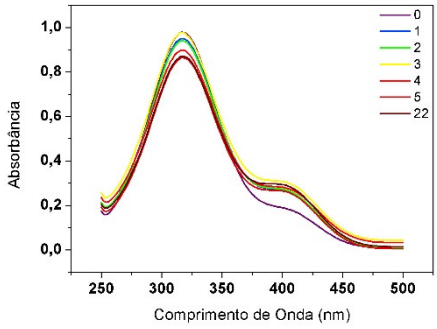
Nanoesferas de Au



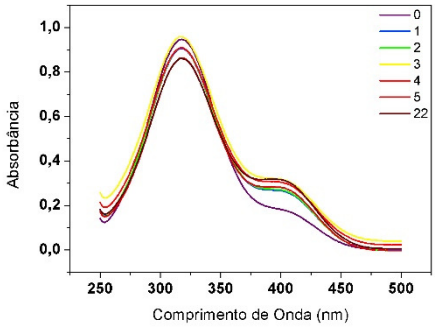
Nanopartícula $Ag_{93}Au_{7}$



Nanopartícula $Ag_{82}Au_{18}$



Nanopartícula $Ag_{78}Au_{22}$

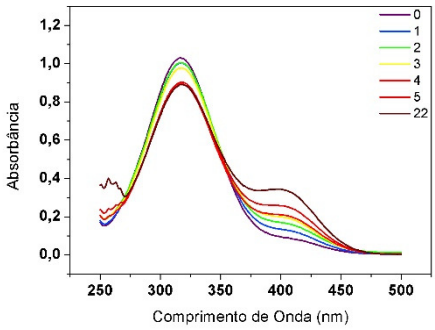


Nanopartícula $Ag_{66}Au_{34}$

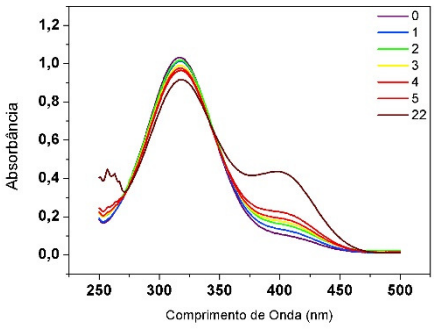
Figura 50. *Resultdos de espectroscopia de UV-vis para a catálise plasmônica conduzida por irradiação de luz vermelha na conversão do p-nitrofenol no azocomposto.*

Finalizando, utilizou-se uma lâmpada LED de 6W azul, o qual emite uma radiação que encontra-se entre 450 e 500 nm. Assim como realizado nos testes com

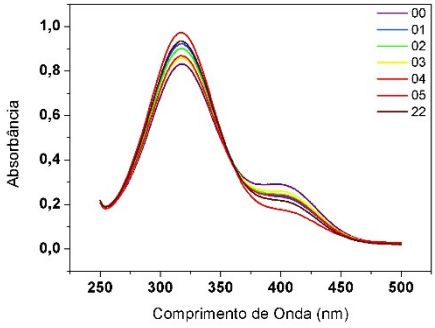
luz verde, vermelha e branca realizou-se uma análise espectrofotométrica no tempo zero. Após essa análise o meio reacional foi introduzido na câmera fechada, com a lâmpada de LED e foi deixada sob radiação sem agitação nem aquecimento.



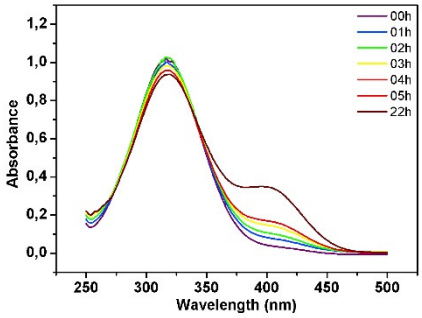
Nanoesferas de Ag



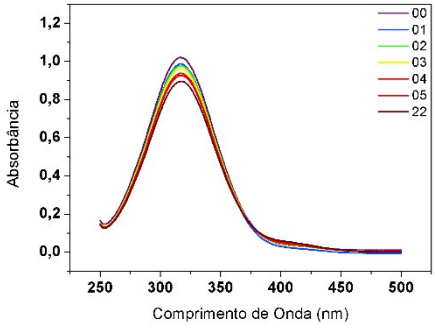
Nanoesferas de Au



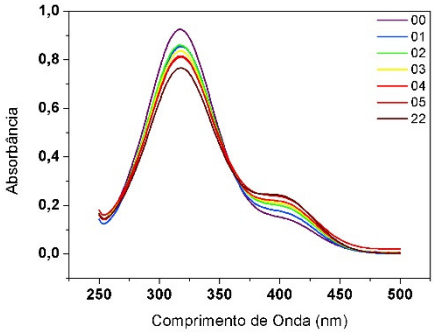
Nanopartícula $Ag_{93}Au_{7}$



Nanopartícula $Ag_{82}Au_{18}$



Nanopartícula $Ag_{78}Au_{22}$



Nanopartícula $Ag_{66}Au_{34}$

Figura 51. *Resultdos de espectroscopia de UV-vis para a catálise plasmônica conduzida por irradiação de luz azul (450-500) na conversão do p-nitrofenol no azocomposto*

Em uma análise comparativa entre o desempenho da catálise quando empregamos a nanocasca $Ag_{82}Au_{18}$, a qual foi a nanopartícuma que levou à obtenção dos melhores resultados, pode-se observar que quando o meio reacional foi irradia com luz branca (Figura 48), houve uma transformação considerável no perfil do espectro, porém não muito significativa como conversão de produtos em reagentes. Como a luz branca contém todos os comprimentos de onda do espectro visível, esse resultado foi um indicativo de que provavelmente alguma faixa específica de comprimento de onda estava promovendo a catálise.

Utilizou-se então lâmparas com os comprimentos de onda de 450-500 nm (azul), 500-570 (nm) verde e 620-760 nm (vermelho). A lâmpada verde não promoveu nenhuma catalálise, de modo que o espectro se manteve quase inalterado por todo o período que foi realizado o experimento, apresentando um perfil similar do teste de referência realizado, no qual foi irradiado luz no meio reacional sem a presença de nanopartículas.

Para comprimento de onda correspondente a luz azul, nas primeiras horas não houve nenhuma mudança significativa. No entanto após 22 h horas de reação ocorreu formação do produto, porém em pequena quantidade. Desta forma a radiação de luz azul promoveu uma transformação no meio reacional, não é o comprimento de onda ideal para realizar a catálise.

A radiação de luz vermelha se mostrou eficiente para catalisar a formação de produto. Nas primeiras horas de reação foi possível observar o decaimento da banda referênte ao *p*-nitrofenol e aumento na intensidade da banda do composto azo. Após 22 hora quase todo *p*-nirofenol foi convertido no produto.

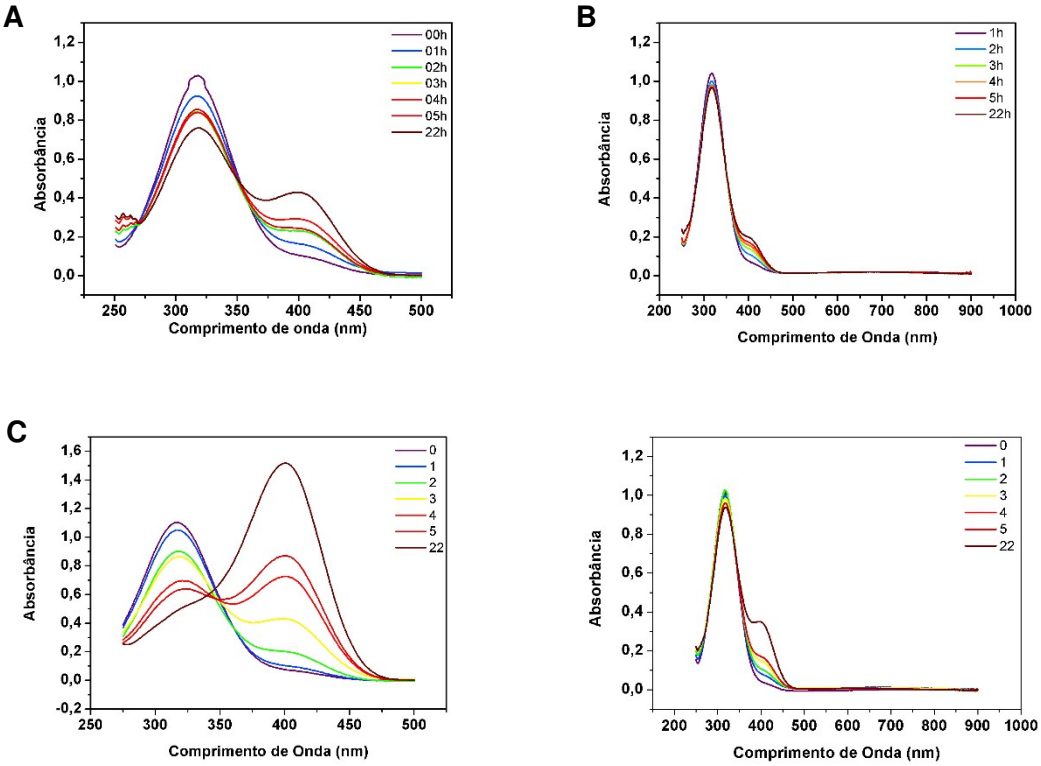


Figura 52. *Espectro de UV-vis do acompanhamento da catálise para preparação do azocomposto promovida pela nanopartícula* $Ag_{82}Au_{18}$ *sob radiação de luz A) branca; B) verde; C) vermelha e D) azul.*

A falta de um padrão analítico do produto e sobreposição das bandas de cada um dos compostos (produto e reagente) inviabilizou a quantificação de cada um dos compostos (reagente e produto). Desta forma essa etapa do trabalho baseou-se em uma analise qualitativa para comprovação da propriedade da catálise plasmônica das cascas de Ag_xAu_y produzidas no estudo. Esses resultados preliminares mostram um grande potencial das nanocascas para processos catalíticos plasmônicos.

CONCLUSÕES PARCIAIS DO CAPÍTULO 4

O método no qual é empregado citrato de sódio como agente redutor para produção de nanoesferas de Ag mostrou-se bastante eficiente quando realizado em pequena escala, levando a obtenção de nanopartículas com forma esféria bem definida e com tamanho uniforme. As esferas produzidas por esse método podem ser empregadas como *templates* para formação de cascas bimetálicas de AgAu. A composição dessas cascas pode ser controlada através da quantidade do precursor de $AuCl_4^-$ adicionado. As cascas obtidas são estáveis quando armezenadas em suspenção aquosa e podem ser empregadas como catalisadores em transformações orgânicas como a reação de acoplamento tricomponente. No entanto, como reações orgânicas são realizadas em escala de mmols à mols, é necessário possuír uma quantidade conveniente de catalisador, mesmo utilizando-o em escala subestequiométrica. Neste contexto, é necessário realizar o aumento de escala da produção de nanocasca e consequentemente um aumento de escala da produção de nanoesfera. As esferas de Ag produzidas pelo método de citrato não se comportam de forma ideal quando preparadas em grande quantidade, o que levou à produção de cascas sem uniformidade e comprometeu a capacidade catalítica da nanopartícula. Como alternativa foi possível produzir esferas de Ag utilizando PVP e etileno glicol. Por essa metodologia, foi possível produzir quantidade suficiente de cascas bimetálicas de AgAu, com tamanho e forma vastante uniforme. Estas podem ser empregadas como catalisadores para a reação de acoplamento tricomponente de forma eficiente. As partículas se mostraram estáveis no decorrer da reação e podem ser recuperadas ao final do processo.

Ao realizar um estudo da distribuição metálica nas diferentes cascas produzidas ($Ag_{92}Au_8$, $Ag_{82}Au_{18}$, $Ag_{78}Au_{22}$ e $Ag_{66}Au_{33}$), observou-se uma inversão de

segregação de Ag e Au na nanoestrutura. Nas nanopartículas com maiores quantidades de Ag, o Au deposita-se sob a superfície formando uma camada fina desse metal, a medida que aumenta o teor de Au ocorre a formação de uma liga metálica, na qual ambos os metais estão uniformemente misturados e em teores muito elevados de Au, Ag é seguegrada par a superfície da nanoparticula. Os resultatos experimentais obtidos mostram que esta segregração, nas nanopartículas bimetálicas, influência diretamente a performance catalítica do catalisador. Tanto para a reação de redução quanto para a reação de acoplamento carbono-carbono, há um máximo de atividade catalítica e em ambos os casos esse máximo ocorre quando são empregadas as nanocascas $Ag_{82}Au_{18}$, as quais, formam uma liga perfeita entre o ouro e prata, indicando forte cinergia entre os metais. Quando estas cascas são empregadas como catalisadores para transformações orgânicas, maiores rendimentos e conversões são obtidos, além do aumento da cinética de reação.

Além da catálise orgânica convencional, as nanocascas também foram empregadas como catalisadores plasmônicos, induzindo a formação de azocomposto quando determinados comprimentos são inscididos no meio reacional, principalmente para os comprimentos de onde de 620 a 760 nm, referentes-se à luz vermelha. Por análise de UV-vis, foi possível observar que com a incidência de luz vermelha e emprego das nanocascas $Ag_{82}Au_{18}$, qualitativamente, houve uma alta conversão do *p*-nitrofenol em azocomposto. Esses resultados indicam que as cascas podem ter um grande potencial para aplicação em processos catalíticos mediados pela excitação plasmônica.

CAPÍTULO 5. NANOCASCAS DE AgPd

RESULTADO E DISCUSSÃO

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS NANOCASCAS DE AGPD

O Pd é um dos metais mais empregados em catálise para transformações orgânicas, tanto em desenvolvimento de pesquisas do ponto de vista acadêmico como em processos industriais para prepação dos mais variados compostos, para diferentes finalidades. No entanto, Pd é um metal de alto valor agregado, e mesmo em quantidades catalícas, aumenta muito o custo de um processo.

Considerando que Pd é muito eficiente em catálise orgânica, mas seu custo é muito alto, associa-lo à um metal menos nobre é uma alternativa promissora para reduzir custos. Além disso, visto que, grande parte das transformações promovidas pelo Pd são de natureza heterogênea, obter compostos à base de Pd na escala nanométrica otimiza a quantidade de átomos de paládio disponíveis para realizar a catálise, ou seja, aumenta a quantidade se sítios catalíticos.

Com o intuito de reduzir o tamanho de partícula e associar o paládio à um metal com custo mais acessível, essa etapa do trabalho visou a preparação de nanocascas de AgPd para posteriormente aplica-las como catalisador em síntese orgânica. O estudo teve início com a preparação dos *templates* de prata para posteriormente submete-los às reações de substituição galvânica levando à formação de nanopartículas ocas. Para isso, usou-se o método poliol para a sua síntese como discutido no Capítulo 4 (Figura 53).

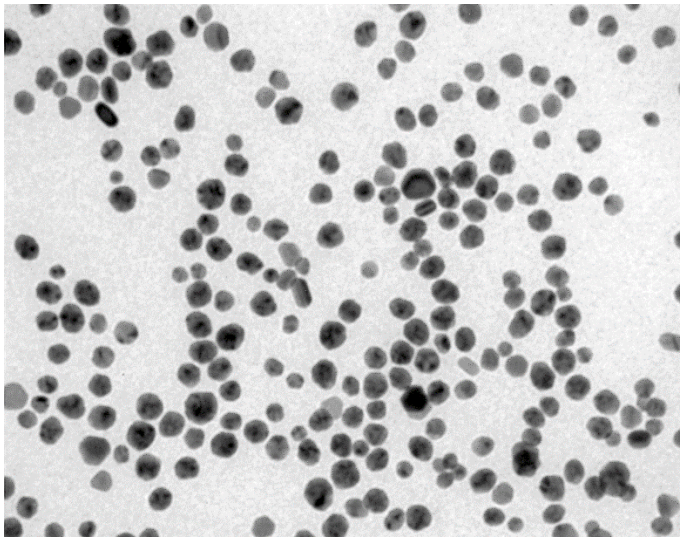


Figura 53. *Nanoesferas de Ag preparadas pelo método poliol.*

É possível observar que as NPs Ag produzidas apresentam forma esférica com tamanho relativamente monodisperso, com 32,89 ± 3,79 nm de diâmetro. Essas nanoesferas de Ag foram empregadas como *template* de sacrifício para reação de substituição galvânica com $PdCl_4^{2-}{}_{(aq)}$ para a produção de nanocascas de AgPd. Com a finalidade de controlar a composição química das cascas produzidas várias reações foram realizadas empregando 2,0 mL de uma solução de $PdCl_4^{2-}{}_{(aq)}$ com diferentes concentrações de acordo com as seguintes equações:

$$2Ag_{(s)} + PdCl_4^{2-}{}_{(aq)} \rightarrow Pd_{(s)} + 2Ag^{+}{}_{(aq)} + 4Cl^{-}{}_{(aq)} \qquad (1)$$

A Figura 54A-F mostra as imagens de TEM das nanocascas de AgPd obtidas pela reação galvânica entre a suspenção de NPs Ag e 2,0 mL de uma solução de $PdCl_4^{2-}{}_{(aq)}$ 0,2 mM (A); 0,4 mM (B); 0,6 mM (C); 1,0 mM (D); 2,0 mM (E) e 3,0 mM (F), respectivamente.

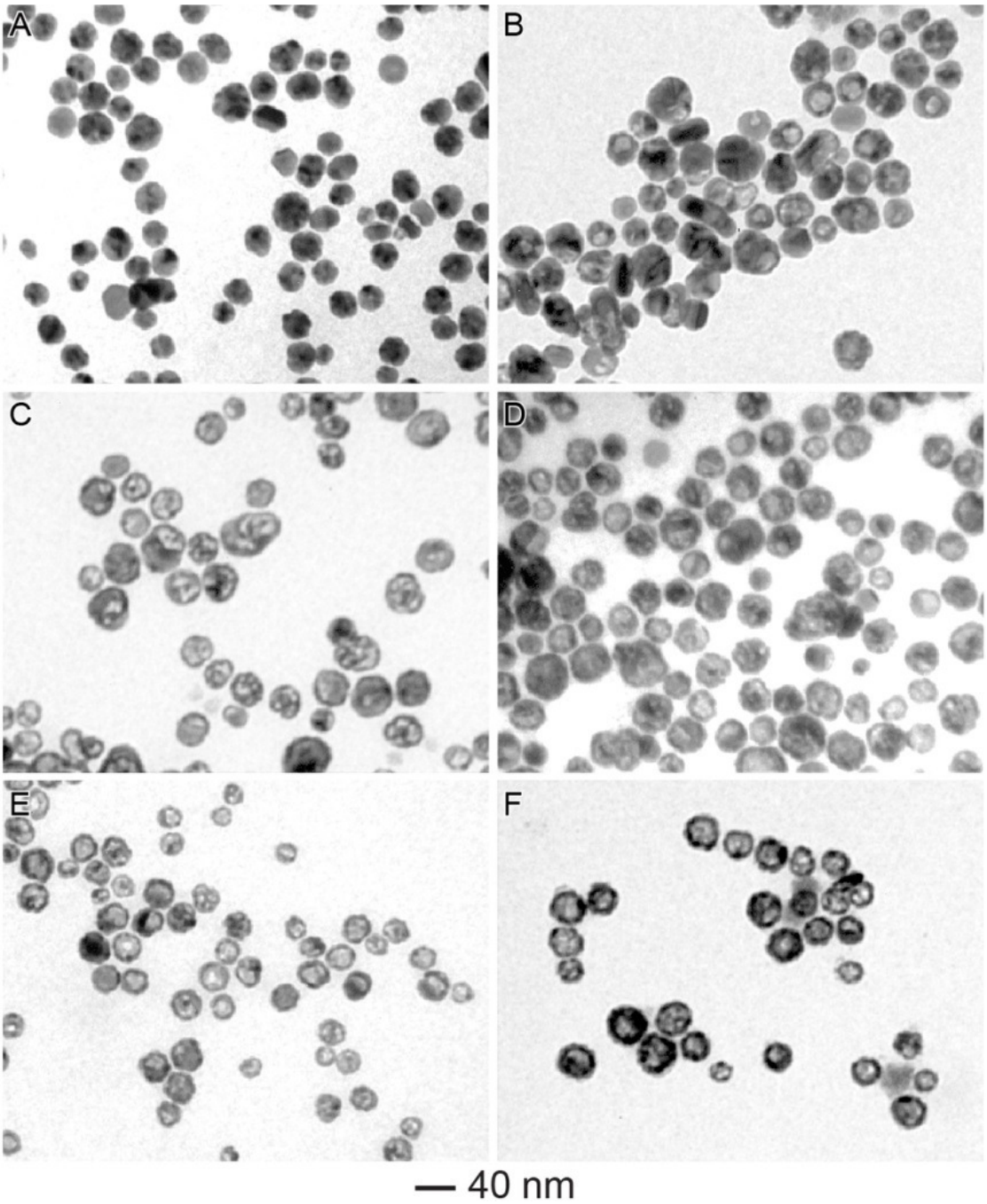


***Figura 54.**. Imagens de TEM de NCs AgPd obtidas pela reação galvânica entre as NPs Ag e 2 mL de uma solução de $PdCl_4^{2-}{}_{(aq)}$ com diferentes concentrações: (A) 0,2 mM; (B) 0,4 mM; (C) 0,6 mM; (D) 1,0 mM; (E) 2,0 mM; (F) 3,0 mM.*

Depois da adição de 2,0 mL de 0,2 mM $PdCl_4^{2-}{}_{(aq)}$ (Figura 54A), o início da deposição de Pd sobre a superfície das NPs Ag pode ser observada como indicado

por um pequeno aumento no tamanho das nanopartículas para 36,93 ± 5,21 nm. Nessa etapa, a presença de pequenos orifícios também pode ser observada na superfície de algumas nanopartículas de Ag, devido ao início da reação galvânica. Quando a concentração de $PdCl_4^{2-}{}_{(aq)}$, empregada nessa reação, aumenta para 0,4 mM, tanto a formação de orifícios na superfície quanto à formação de interiores vazios foi observada devido ao aumento da oxidação da Ag e dissolução das NPs Ag. Nessa etapa o diâmetro aumentou para 46,34 ± 8,35 nm (Figura 54 B), que pode estar associado à deposição de Pd. À medida que a concentração de $PdCl_4^{2-}{}_{(aq)}$ aumenta para 0,6 mM, as nanopartículas de AgPd ficam vazias levando a morfologia de uma nanocascas (Figura 54C). A espessura da parede das nanocascas corresponde a ~5,99 nm e o diâmetro da nanopartícula é de 46,43 ± 5,32 nm. A morfologia de nanocascas também é observada para as amostras obtidas pela reação entre NPs Ag e 1,0; 2,0 e 3,0 mM $PdCl_4^{2-}{}_{(aq)}$ (Figura 54D-F). Nesses exemplos, não há mudanças significativas na morfologia que possam ser detectadas através das técnicas empregadas. O tamanho das NCs AgPd na Figura 53D-F corresponde a 46,35 ± 9,37; 47,10 ± 3,51 e 47,03 ± 5,31, respectivamente.

As porcentagens atômicas de Pd e Ag obtidas por FAAS para as amostras apresentadas na Figura 54 A–F estão apresentadas na Tabela 13. Nossos resultados mostram que a percentagem atómica de Pd aumentou com o aumento da concentração de $PdCl_4^{2-}{}_{(aq)}$ empregados na reação galvânica. Especificamente, as porcentagens atômicas de Pd correspondem a 12, 17, 27, 37, 48 e 67% para os produtos mostrados na Figura 3A-F, respectivamente. Portanto, as amostras obtidas pela reação galvânica empregando 0,2; 0,4; 0,6; 1,0; 2,0 e 3,0 mM $PdCl_4^{2-}{}_{(aq)}$ foram denotadas por $Ag_{88}Pd_{12}$, $Ag_{83}Pd_{17}$, $Ag_{73}Pd_{27}$, $Ag_{63}Pd_{37}$, $Ag_{52}Pd_{48}$ e $Ag_{33}Pd_{67}$, respectivamente. Estes resultados indicam que, apesar de não haver alterações

morfológicas visiveis, quando empregadas concentrações iguais ou maiores do que 0,6 mM nas reações galvânicas, o teor de Pd na estrutura da nanopartícula bimetálica pode aumentar até 67 mol%.

Tabela 13 *– Análise de FAAS para as nanocascas de Ag_xPd_y.*

$[PdCl_4]^{2-}$ empregado na reação galvânica	**Ag (mol %)**	**Pd (mol %)**	**Amostra**
0.2	88	12	$Ag_{88}Pd_{12}$
0.4	83	17	$Ag_{83}Pd_{17}$
0.6	73	27	$Ag_{73}Pd_{27}$
1.0	63	37	$Ag_{63}Pd_{37}$
2.0	52	48	$Ag_{52}Pd_{48}$
3.0	33	67	$Ag_{33}Pd_{67}$

A Figura 55 mostra os espectros no UV-VIS de extinção para as nanoesferas de Ag e nanocascas de $Ag_{88}Pd_{12}$, $Ag_{83}Pd_{17}$, $Ag_{73}Pd_{27}$, e $Ag_{63}Pd_{37}$. As nanoesferas de Ag apresentam uma banda centrada em 410 nm atribuída à ressonância plasmônica de superfície característica da Ag com aproximadamente 30 nm de tamanho.[103] A intensidade desta banda diminuiu gradualmente como o aumento do teor de Pd na estrutura e à medida que a partícula se torna oca. A diminuição da intensidade de sinal é acompanhada por um pequeno desvio para a região do vermelho bem como o alargamento da banda. Estas observações estão de acordo com a oxidação progressiva Ag e dissolução das NPs como o aumento do teor de Pd durante a reação galvânica.[104]

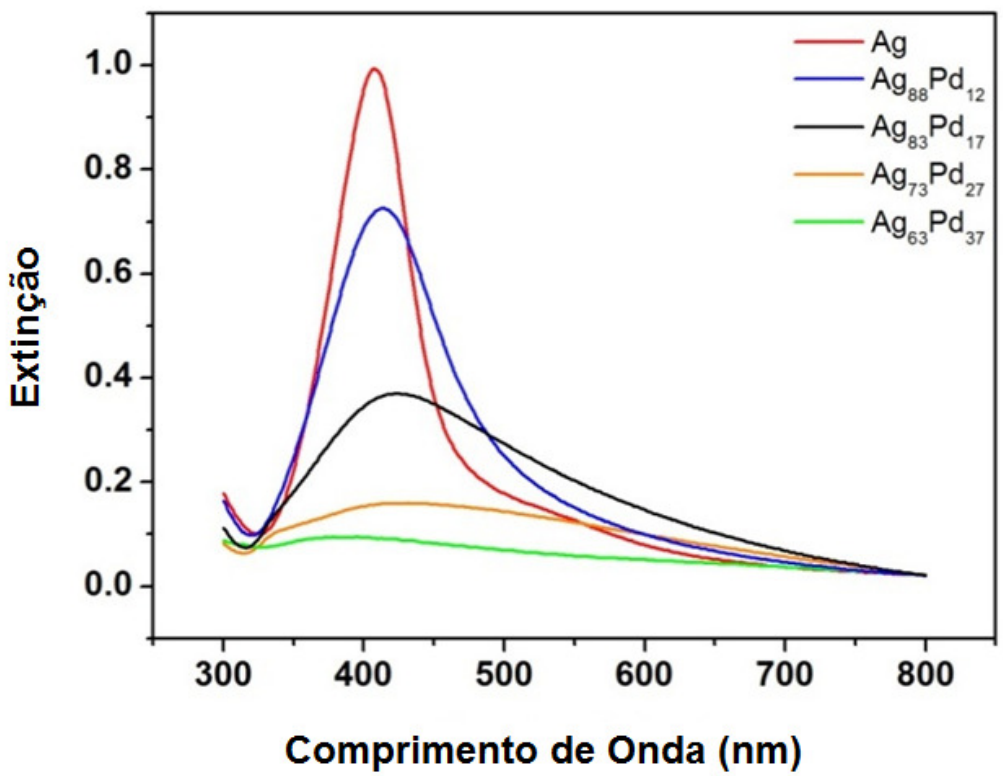


***Figura 55.**. Espectro de UV-VIS de extinção das nanoesferas de Ag (linha vermelha) e nanocascas $Ag_{88}Pd_{12}$ (linha azul) $Ag_{83}Pd_{17}$ (linha preta), $Ag_{73}Pd_{27}$ (linha laranja) e $Ag_{63}Pd_{37}$ (linha verde).*

.

EMPREGO DE NANOCASCAS DE AGPD COMO CATALIZADORES PARA A REDUÇÃO DO P-NITROFENOL

Após a síntese das nanocascas de AgPd com estruturas e composições controladas, voltamos nossa atenção para a investigação de suas atividades catalíticas em função destes parâmetros. O primeiro exemplo, o qual se baseou na redução do 4-nitrofenol a 4-aminofenol utilizando como agente redutor boroidreto de sódio como uma reação modelo, de maneira análoga ao que foi descrito no Capítulo 4.[105,106] A Figura56A-E mostra os gráficos de $\ln(C_t/C_0)$ e os espectros de absorção (inserções) em função do tempo registado à temperatura ambiente para Ag, $Ag_{73}Pd_{27}$, $Ag_{63}Pd_{37}$, $Ag_{52}Pd_{48}$ e $Ag_{33}Pd_{67}$ (Figura 56A-E, respectivamente).

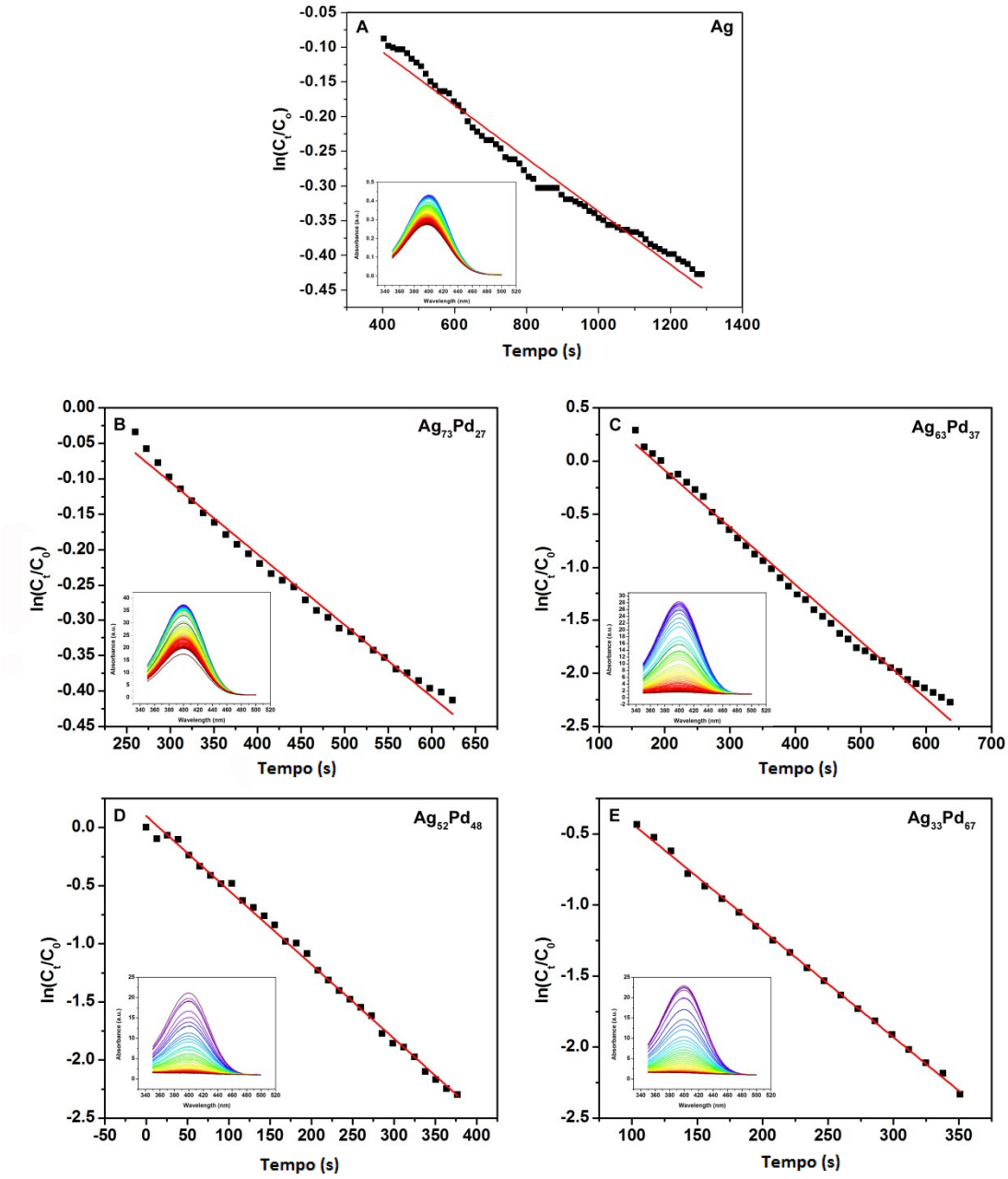


***Figura 56**. Gráficos de $\ln(C_t/C_0)$ como função de tempo registrado a temperatura ambiente para nanoesferas de Ag (A) e nanocascas de AgPd obtidas depois da adição de 0,6 mM (B), 1,0 mM (C), 2,0 mM (D) e 3,0 mM (E) da solução do precursor de Pd, respectivamente. As constantes de velocidade (k) foram calculadas pelo coeficiente linear das curvas (mostrado em vermelho). As inserções (A-E) mostram o espectro de absorção no UV-VIS em função do tempo.*

Pode ser observado que, após de um período de indução, a reação é iniciada e pode ser descrita por uma equação de velocidade de primeira ordem (segmento em vermelho). As constantes de velocidade (k) calculadas como uma função da porcentagem molar de Pd estão representadas na Tabela 14 e Figura 57A, cofrespondendo a 0,00139, 0,00191, 0,00618 e 0,00810 s^{-1} para as nanocascas $Ag_{73}Pd_{27}$, $Ag_{63}Pd_{37}$, $Ag_{52}Pd_{48}$ e $Ag_{33}Pd_{67}$, respectivamente. Estes resultados mostram um aumento da atividade catalítica para todas as nanocascas relativamente as nenoesferas de Ag iniciais (0.00038 s^{-1}). É importante notar que as investigações catalíticas foram realizadas utilizando a mesma concentração de NPs (~1,8 × 10^{11} partículas/mL). Esta concentração foi calculada a partir da concentração inicial da suspensão de nanoesferas de Ag e supondo que as partículas não foram perdidas durante a síntese e o isolamento/purificação das NCs AgPd. Portanto, o aumento detectado na atividade catalítica pode ser relacionado com o aumento no teor de Pd nas amostras (como Pd tem uma atividade catalítica maior do que Ag para a redução de 4-nitrofenolato). No entanto, é importante notar que não foi observado um aumento linear da atividade catalítica (k) em função da porcentagem molar de Pd nas NCs, indicando que ambas as variações de composição e estrutura são importantes para o aumento observado nas atividades catalíticas das NCs AgPd para a redução do 4-nitrofenolato.

***Tabela 14**. Porcentagens em massa Pd obtidos por espectroscopia de absorção atômica e constantes de velocidade (k) obtidas a partir da Figura 56.*

Amostra	Pd mol%	*k* (s^{-1})
Ag NPs	-	0.00038
$Ag_{73}Pd_{27}$	1.94	0.00139
$Ag_{63}Pd_{37}$	2.40	0.00191
$Ag_{52}Pd_{48}$	4.73	0.00618
$Ag_{33}Pd_{67}$	9.71	0.00810

A Figura 57B mostra as curvas referentes ao TOF (*turnover frequency*), calculado a partir dos dados catalíticos para as NCs $Ag_{33}Pd_{67}$, $Ag_{63}Pd_{37}$ e $Ag_{73}Pd_{27}$ (traços preto, vermelho e azul, respectivamente). TOF é o número de ciclos catalíticos completos por unidade de tempo, em outras palavras, definido como o número de moléculas de um produto específico produzidas por sítio catalítico e por unidade de tempo. Neste estudo, o TOF foi calculado pela quantidade molar de 4-nitrofenolato consumido, na reação, dividido pela quantidade, em mols, de paládio utilizado para a catálise (mol) em funçao do tempo (s^{-1}). Pode-se observar que os valores de TOF aumentam com o aumento do teor de Pd nas NCs AgPd, desta forma a atividade catalítica aumenta com o aumento do teor de Pd. Para as nanopartículas de $Ag_{73}Pd_{27}$, as quais possuem a morfologia de nanocasca, o TOF máximo (TOF_{max}) correspondeu a 11 s^{-1}, que foi alcançado em 455 s. Este resultado indica que um máximo de 11 moléculas do substrato podem ser convertidas por segundo com este catalisador. Foi detectado um aumento no TOF_{max} de 23 s^{-1} quando são empregados, na catálise, as partículas com o teor molar de Pd de 37 % ($Ag_{63}Pd_{37}$). No entanto, foi observado um

aumento significativo no TOF_{max} para 130 s^{-1} para as NCs $Ag_{33}Pd_{67}$, mostrando que a casca com 67% em mol de Pd possuem maior atividade catalítica.

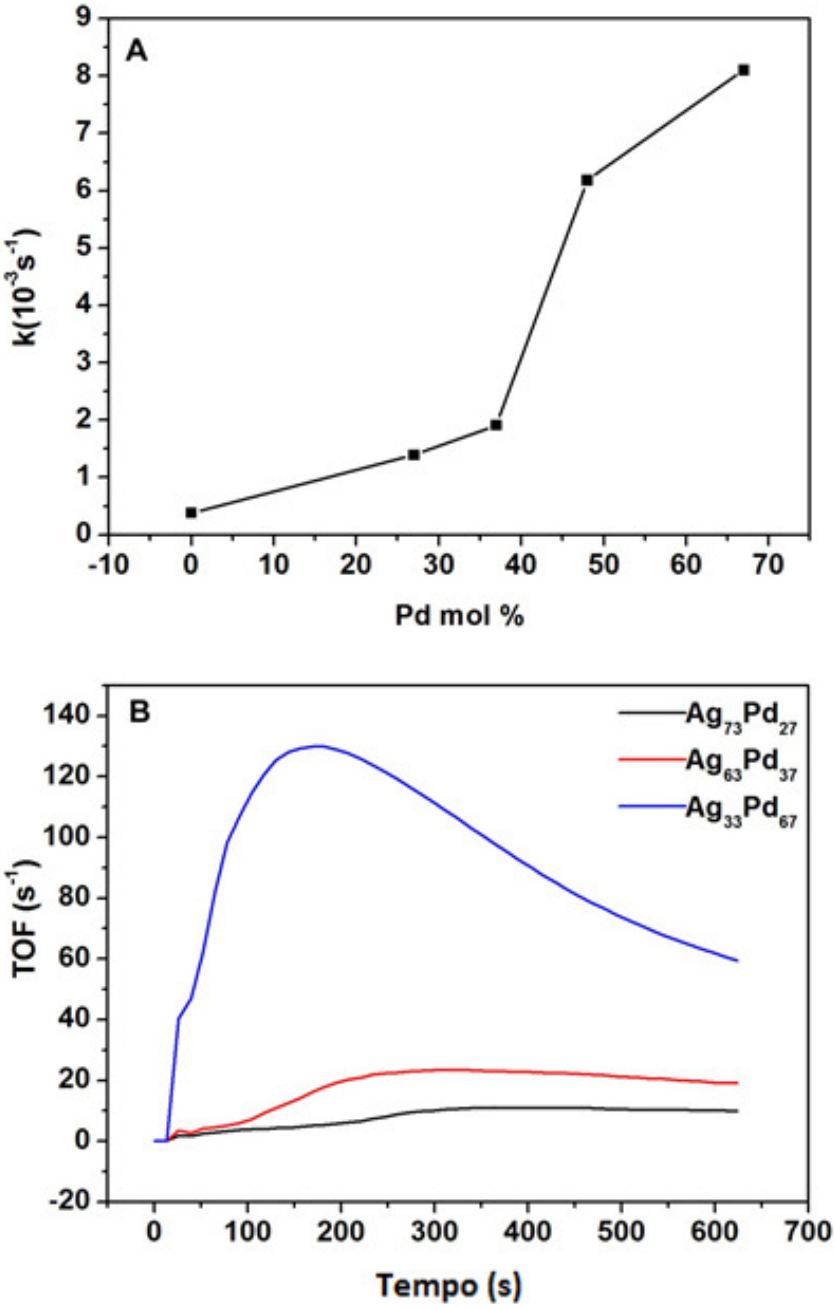


Figura 57. *A) Constantes de velocidades calculadas para a redução do 4-nitrofenol com $NaBH_4$ catalisada pelas NPs Ag NPs e NCs $Ag_{73}Pd_{27}$, $Ag_{63}Pd_{37}$, $Ag_{52}Pd_{48}$ e $Ag_{33}Pd_{67}$. B) Gráfico ilustrando os valores de TOF para $Ag_{73}Pd_{27}$, $Ag_{63}Pd_{37}$ e $Ag_{33}Pd_{67}$ (linhas preta, vermelha e azul, respectivamente).*

EMPREGO DAS NANOCASCAS DE AGPD EM REAÇÃO DE ACOPLAMENTO C-C

Após a investigação das atividades catalíticas das NPs de Ag e NCs AgPd em função da composição e estrutura para a redução do 4-nitrofenolato, voltamos nossa atenção para a investigação das atividades catalíticas em relação à reação de Suzuki, que compreende o acoplamento entre iodobenzeno e ácido fenilborônico, conforme ilustrado na Figura 58A. Utilizou-se água como solvente, a reação foi conduzida a 90 ºC por 10 min, empregando 8 mol% de Pd, como a quantidade ideal do metal para a catálise (em relação ao iodobenzeno). A Figura 58B mostra a porcentagem de conversão do 1,1'-bifenil como uma função do teor de Pd no catalisador. Primeiramente, nenhuma conversão foi detectada quando nanoesferas de Ag foram empregadas como catalisador (Pd mol% foi igual a zero). Curiosamente, quando a porcentagem de Pd em mol na nanoestrutura aumentou para 27 e 37 (NCs $Ag_{73}Pd_{27}$ $Ag_{63}Pd_{37}$), a conversão correspondeu a 35 e 100%, respectivamente. As nanocascas de $Ag_{52}Pd_{48}$ e $Ag_{33}Pd_{67}$ também apresentaram 100% de conversão sob estas condições. Assim, nas condições utilizadas, a atividade catalítica para o acoplamento de Suzuki foi fortemente dependente da composição das NCs AgPd. Verificou-se que uma conversão de 100% pode ser atingida quando a porcentagem de Pd nas NCs AgPd é de 37%. É importante notar que, nas condições experimentais reportadas, nenhum produto Suzuki foi observado quando $PdCl_4^{2-}$ é empregando como catalisador. Nossos resultados mostram que a associação de Pd com um metal menos nobre como Ag pode ser uma abordagem eficaz para a síntese de nanomateriais com boas atividades catalíticas em relação ao acoplamento de Suzuki em água, em 10 minutos, com 37% molar de Pd na nanoestrutura, levando à conversão de 100%.

Embora todas as investigações de acoplamento de Suzuki foram realizadas empregando 8 mol% de Pd (em relação ao iodobenzeno), uma diferença significativa na porcentagem de conversão foi observada (Figura 58). É plausível que esta diferença esteja relacionada com as diferentes composições das NCs AgPd. É possível supor que as NCs AgPd que são mais ricas em Pd deve permitir uma exposição maior Pd na superfície. Curiosamente, em vez que ver um aumento na porcentagem de conversão com o aumento de Pd nas NCs AgPd, os nossos resultados mostraram que a 37% de Pd nas NCs AgPd foram suficientes para alcançar a conversão de 100% do produto na reação de Suzuki sob as condições empregadas.

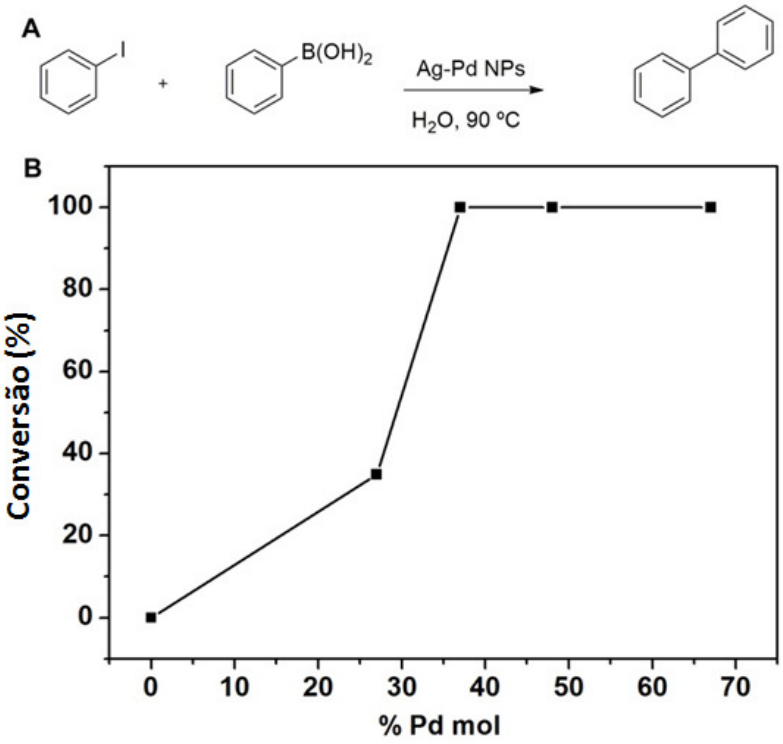


Figura 58. *(A) Acoplamento de Suzuki entre ácido fenilborônico e iodobenzeno catalisado por NCs Ag_xPd_{x-1}. (B) Porcentagem de conversão para a formação de 1,1'-bifenil como função da porcentagem molar de Pd presente nas nanocascas de AgPd.*

O mecanismo de acoplamento de Suzuki catalisado por nanomateriais baseados em Pd é um assunto em debate (catálise heterogênea ou homogênea). Foi proposto que o mecanismo para a catálise homogênea envolve a ciclo entre as espécies de Pd^0 e Pd^{2+}, em que NCs atuam como um reservatório de Pd. Neste caso, de forma semelhante ao que tem sido proposto para os catalisadores de complexos de Pd homogêneos, Pd é lixiviado a partir da superfície das NCs AgPd e são oxidados para Pd^{2+} por adição oxidativa do haleto de arila.[107] O Pd em solução é, então, devolvido para o estado de valência zero depois da catálise na etapa de eliminação redutiva, que pode permanecer no ciclo catalítico ou depositar na superfície das nanopartículas (mecanismo proposto está apresentado na Figura 59).

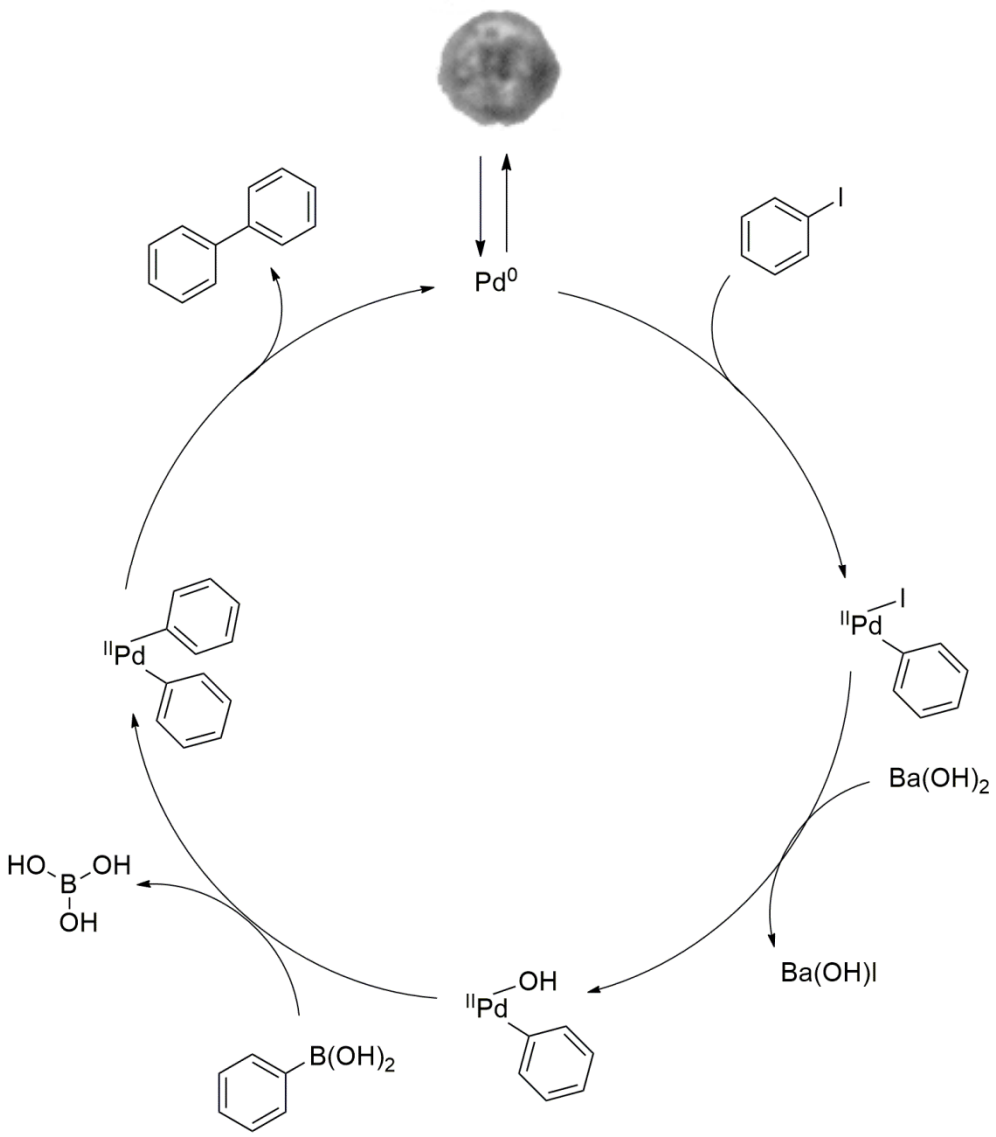


***Figura 59**. Proposta mecanística para o acoplamento de Suzuki entre iodobenzeno e ácido fenilborônico catalisado pelas nanocascas de AgPd.*[108]

As imagens SEM das nanocascas de AgPd após o acoplamento de Suzuki mostram a perda da morfologia de nanocasca de AgPd. Podemos observar a deposição de NPs de Pd isoladas (Figura 60B). Isto está de acordo com a lixiviação de Pd das NCs AgPd e a sua redeposição, após o ciclo catalítico.

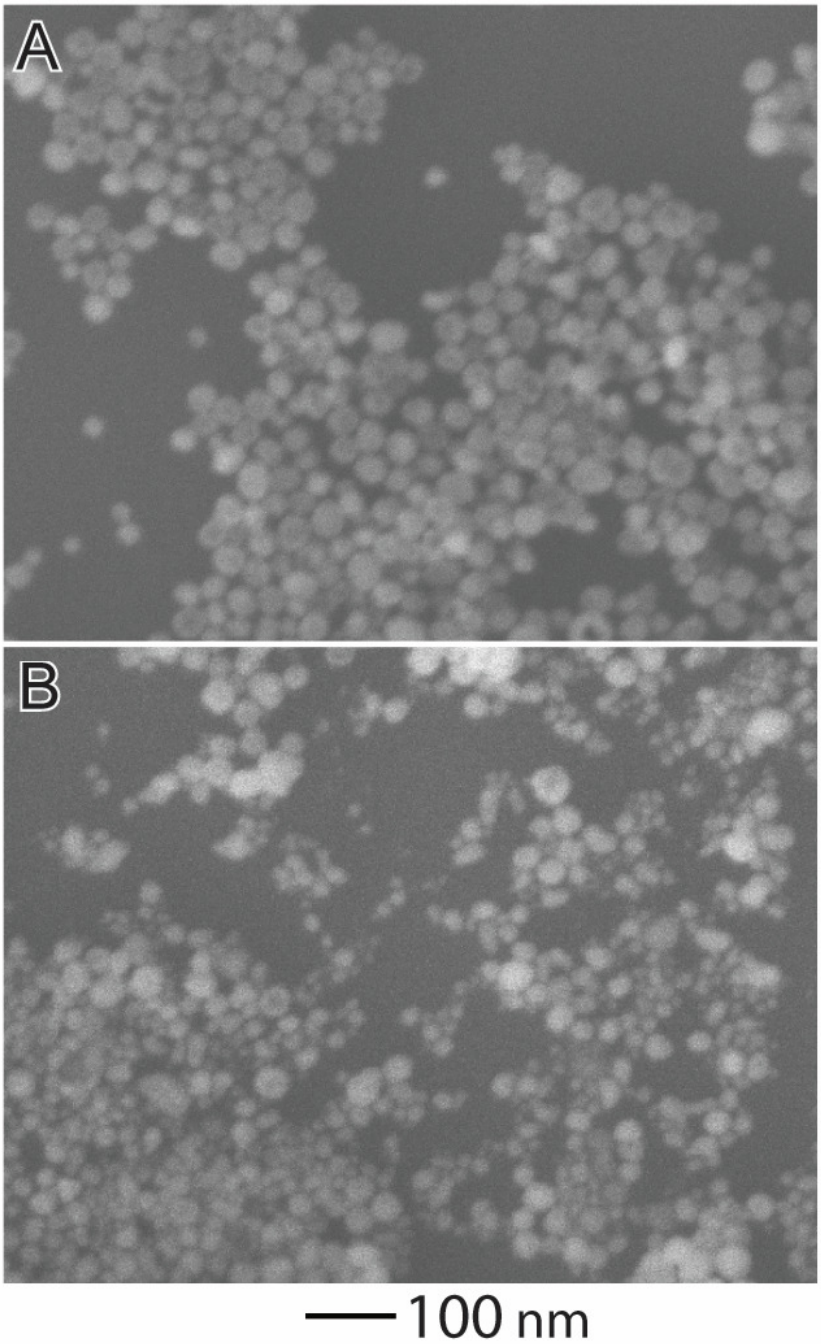


Figura 60. *Imagens MEV para as nanocascas de $Ag_{63}Pd_{37}$: (A) antes e (B) depois da reação de acoplamento Suzuki*

CONCLUSÕES PARCIAIS DO CAPÍTULO 5

Neste capítulo foi desenvolvido uma estratégia fácil, versátil e ambientalmente amigável para a síntese de nanocascas AgPd, com estruturas bem definidas e composições controladas. A metodologia foi baseada na utilização de nanoesferas de Ag como *template* de sacrifício na reação de substituição galvânica com $PdCl_4^{2-}{}_{(aq)}$. A síntese das nanocascas de AgPd em que a porcentagem molar de Pd variou de 12 para 67%. A atividade catalíticas das nanocascas de AgPd como uma função da sua composição foi investigada em relação dois tipos de reações: a redução de *p*-nitrofenol com $NaBH_4$ e o acoplamento de Suzuki entre iodobenzeno e ácido fenilborônico. Os dados obtidos mostraram que, as constantes de velocidades e taxa de TOF aumentaram o aumento do teor de Pd nas nanocascas de AgPd, levando em consideração a reação de redução do *p*-nitrofenol. Para a reação de formação de ligação carbono-carbono, no caso, acoplamento de Suzuki, uma conversão de 100% foi conseguida quando a porcentagem molar de Pd nas nanocascas AgPd correspondeu a 37%. Estes resultados mostram que o controle sobre a composição desempenha um papel importante na otimização da atividade catalítica dos catalisadores à base de paládio e que as diferentes classes de reações podem apresentar uma dependência distinta da composição.

CAPÍTULO 6. NANOCASCAS DE AgPt

RESULTADO E DISCUSSÃO

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS NANOCASCAS DE AGPT

Assim como o Pd, a Pt também é um metal amplamente utilizado como catalisador em síntese orgânica e apresenta alto valor agregado. Em um estudo análogo ao conduzido com o Pd (Capítulo 5), foi realizado para a preparação de nanocascass de AgPt. As nanoesferas de prata sintetizadas pelo método do PVP (Figura 27) foram empregadas na substituição galvânica entre nanoesferas de Ag e $PtCl_6^{2-}{}_{(aq)}$ a fim de produzir nanocascas bimetálicas contendo Ag e Pt com composições definidas de acordo com a seguinte equação:

$$4Ag_{(s)} + PtCl_6^{2-}{}_{(aq)} \rightarrow 4Ag^{+}{}_{(aq)} + Pt_{(s)} + 6Cl^{-}{}_{(aq)}$$

A mesma quantidade de nanoesferas de Ag foi utilizada em todas as reações e o volume da solução de $PtCl_6^{2-}{}_{(aq)}$, foi 2,0 mL, variando apenas a concentração do precursor de Pt (de 0,2 mM a 4 Mm). Observou-se um aumento de substituição galvânica à medida que a solução de $PtCl_6^{2-}{}_{(aq)}$ adicionada na reação teve sua concentração aumentada, consequentemente o teor de platina na estrutura também aumentou levando a formação de estruturas ocas quando 2,0 mL de $PtCl_6^{2-}{}_{(aq)}$, com uma concentração igual ou maior que 0,8 mM é adicionado ao meio reacional (Figura 61A-H).

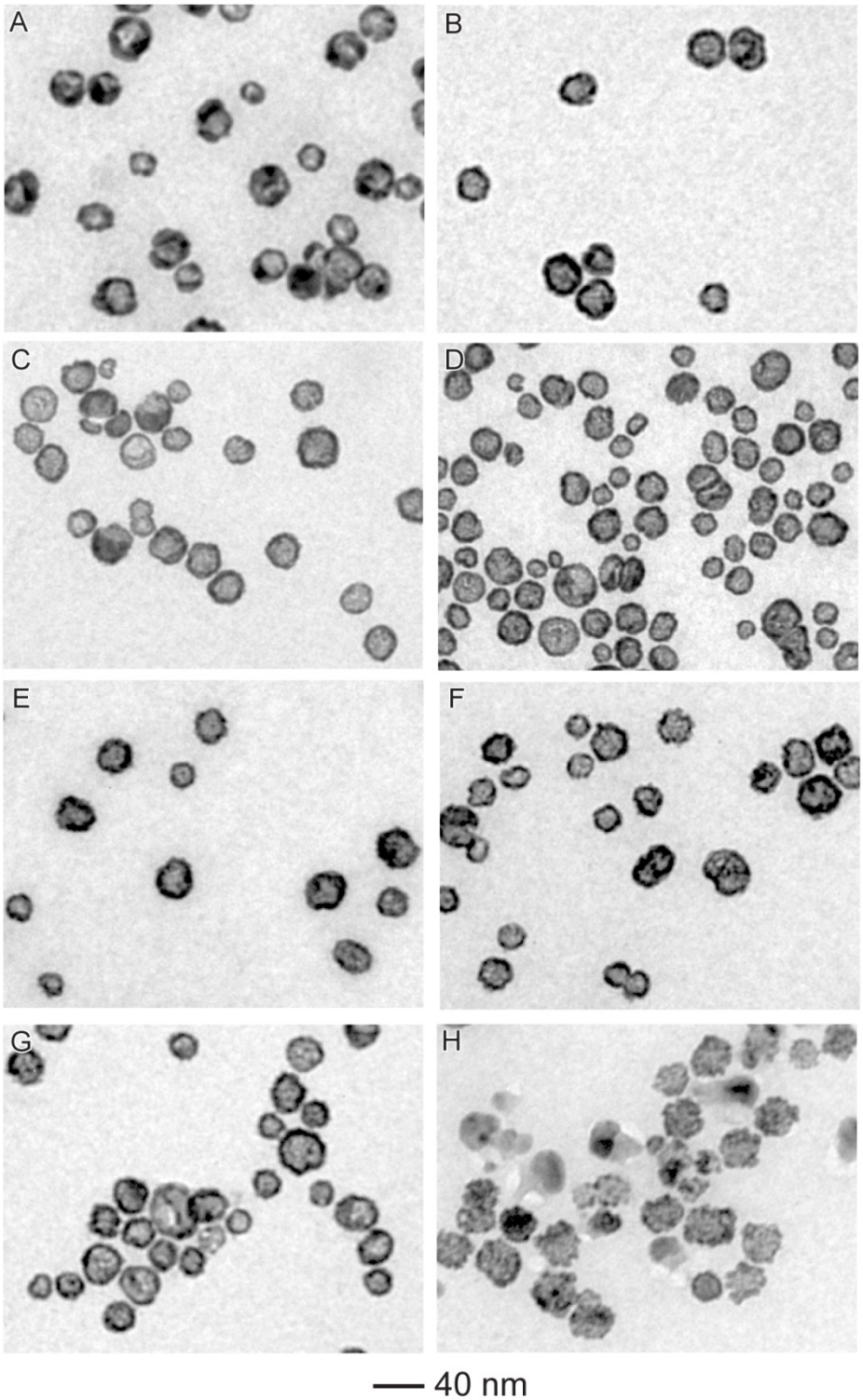


Figura 61. *Imagens de MET para as NCs de AgPt obtidas pela reação galvânica entre Ag e 2 mL de* $PtCl_6^{2-}{}_{(aq)}$ *0,2mM (A), 0,4mM (B), 0,8mM (C), 1,0mM (D), 1,5mM (E), 2,0mM (F), 3,0mM (G), 4,0mM (H).*

As porcentagens atômicas de Pt e Ag foram obtidas por ICP-OES para as amostras apresentadas na Figura 61A-H estão descritas na Tabela 15. Nossos resultados mostram que a porcentagem atômica de Pt aumentou com o aumento da concentração de $PtCl_6^{2-}{}_{(aq)}$ empregada na reação galvânica. Especificamente, as porcentagens atômicas Pt corresponderam a 7, 15, 21, 22, 30, 41, 51 e 56% para os produtos mostrados na Figura 61A-H, respectivamente. Portanto, as amostras obtidas pela reação galvânica empregando 0,2; 0,4; 0,8; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0 e 4,0; mM $PtCl_6^{2-}{}_{(aq)}$ foram denotados por $Ag_{93}Pt_7$, $Ag_{85}Pt_{15}$, $Ag_{79}Pt_{21}$, $Ag_{78}Pt_{22}$, $Ag_{70}Pt_{30}$, $Ag_{59}Pt_{41}$, $Ag_{49}Pt_{51}$ e $Ag_{44}Pt_{56}$, respectivamente. Estes resultados indicam que, apesar de não haver alterações morfológicas visíveis, quando empregadas concentrações iguais ou maiores do que 0,8 mM nas reações galvânicas, o teor de Pt na estrutura da nanopartícula bimetálica pode aumentar até 56 mol % (Tabela 15).

Tabela 15. *Analise de ICP-OES para as nanocascas de AgPt*

$[PtCl_6]^{2-}$ empregado na reação galvânica	**Ag (mol %)**	**Pt (mol %)**	**Amostra**
0,2	93	7	$Ag_{93}Pt_7$
0,4	85	15	$Ag_{85}Pt_{15}$
0,8	79	21	$Ag_{79}Pt_{21}$
1,0	78	22	$Ag_{78}Pt_{22}$
1,5	70	30	$Ag_{70}Pt_{30}$
2,0	59	41	$Ag_{59}Pt_{41}$
3,0	49	51	$Ag_{49}Pt_{51}$
4,0	44	56	$Ag_{44}Pt_{56}$

A Figura 62 mostra os espectros de extinção no UV-VIS para as nanoesferas de Ag e nanocascas de $Ag_{93}Pt_7$, $Ag_{85}Pt_{15}$, $Ag_{79}Pt_{21}$ e $Ag_{78}Pt_{22}$. As nanoesferas de Ag apresentam uma banda centrada em 410 nm atribuída à ressonância plasmônica de superfície característica de NPs de Ag com aproximadamente 30 nm de tamanho.[44] A intensidade desta banda diminuiu gradualmente como o aumento do teor de Pt na estrutura à medida que a partícula se torna oca. A diminuição da intensidade de sinal é acompanhada do alargamento da banda. Estas observações estão de acordo com a oxidação progressiva Ag e dissolução das NPs como o aumento do teor de Pt durante a reação galvânica.[45]

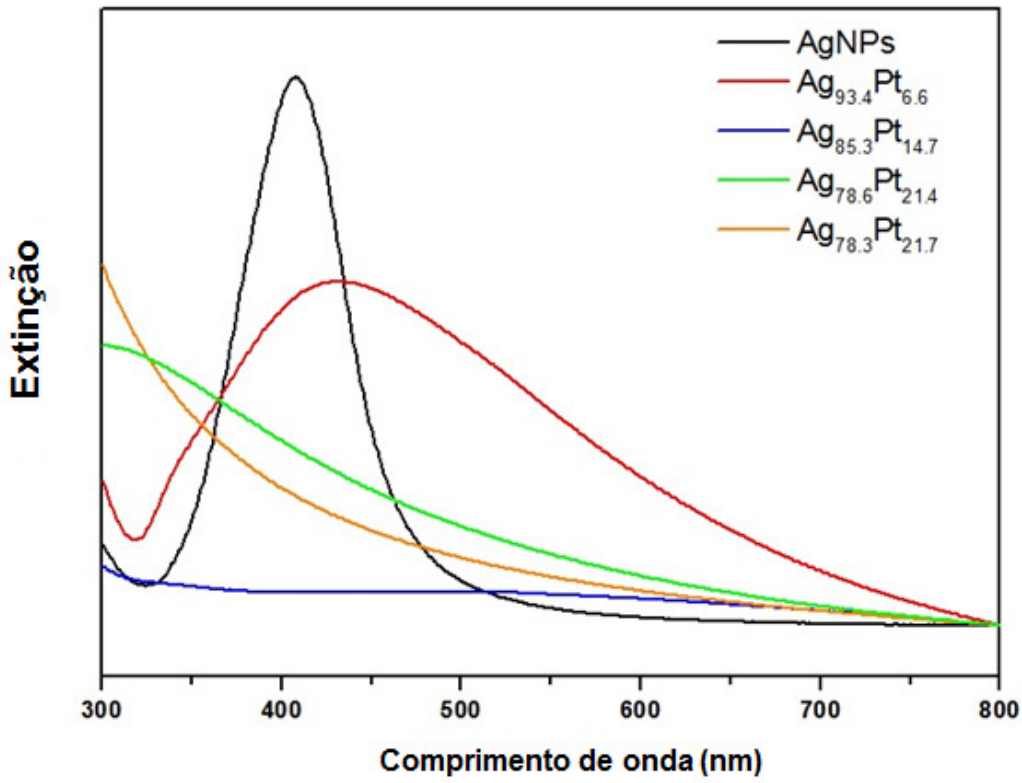


Figura 62. *Espectro de extinção no UV-VIS para nanoesferas de Ag (linha preta) e NCs $Ag_{93}Pt_7$ (linha vermelha) $Ag_{85}Pt_{15}$ (linha azul), $Ag_{79}Pt_{21}$ (linha verde) e $Ag_{78}Pt_{22}$ (linha amarela).*

Após a síntese das nanosferas Ag e nanocascas de AgPt com estruturas e composições controladas, voltamos a nossa atenção para a investigação de suas atividades catalíticas em função destes parâmetros. As atividades catalíticas foram verificadas através da reação de redução do 4-nitrofenol a 4-aminofenol utilizando como agente redutor boroidreto de sódio como uma reação modelo, assim como foi feito para AgAu e AgPd. Também foram realizados testes catalíticos para oxidação do limoneno, monitorado por cromatografia gasosa. Ambos os testes foram realizados com sucessos e presentaram resultados promissores. No entando esses testes catalíticos foram realizados por outros membros em nosso grupo (Doutorando Thenner Silva Rodrigues e Doutorando Anderson Gabriel Marques da Silva) os quais deram continuidade ao estudo.

CONCLUSÕES PARCIAIS DO CAPÍTULO 6

Com o intuito de preparar nano cascas de AgPt com estruturas bem definidas e composições controladas, foi empregado $PtCl_6^{2-}{}_{(aq)}$ como precursor de Pt e nanoesferas de Ag como *template de sacrifício*. A síntese de nanocascas de AgPt as porcentagen de Pt variou de 7 a 56% foi realizada com sucesso. As nanocascas de AgPt apresentaram resultados promissores como catalisadores para a reação de redução do *p*-nitrofenol a *p*-aminofenol e para a oxidação do limoneno, testes realizados em colaboração com outros membros do nosso grupo. Estes resultados mostram que o controle sobre a composição desempenha um papel importante na otimização da atividade catalítica dos catalisadores à base de platina, em que as diferentes classes de reações podem apresentar uma dependência de composição distinta.

CAPÍTULO 7. NANOCASCAS TRIMETÁLICAS DE AgAuPt

RESULTADO E DISCUSSÃO

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS NANOCASCAS DE AGAUPT

Esta etapa do estudo teve como objetivo o desenvolvimento de nanoestruturas polimetálicas contendo interiores vazios com tamanho, forma e composição bem definidas e controladas. Em especial, teve-se o interesse na obtenção de nanocascas compostas por prata, ouro e platina (AgAuPt) para aplicações em catálise frente a uma reação modelo. A primeira etapa do trabalho focou na síntese e caracterização de nanoesferas de Ag apresentando diâmetro entre 20-40 nm. Posteriormente as nanoesferas de Ag foram utilizadas como *templates* de sacrifício na reação de substituição galvânica sequencial com íons $AuCl_4^-$ e $PtCl_6^{2-}$ para produzir as respectivas nanoestruturas vazias (nanocascas) do tipo AgAuPt (Figura 63). Na última etapa do trabalho, as nanocascas de AgAuPt foram testadas como catalisadores heterogêneos. Em especial, as investigações foram conduzidas com a reação de redução do *p*-nitrofenol como um sistema modelo.

Nesta etapa do trabalho, focou-se em endereçar estes aspectos através do desenvolvimento de nanocascas trimetálicas de AgAuPt. Vale a pena ressaltar que nanoestruturas de Au tem se mostrado ativas como catalisadores para várias reações de oxidação de monóxido de carbono (CO), alcoóis, glicerol, glucose, olefinas e esterificação de aldeídos.[23] Já nanoestruturas de Pt tem mostrado uma habilidade distinta para várias reações de oxidação, hidrogenação, desidrogenação e hidrodescloração. Nanoestruturas de Pt são também amplamente empregadas em eletrocatálise tanto para reações de redução de oxigênio quanto oxidação de álcool em células combustíveis com alimentação direta de metanol. Nanopartículas de Pt, por exemplo, constituem catalisador atualmente empregado em células combustíveis

comerciais. Neste sentido, a redução do teor de Pt empregado nestes dispositivos é fundamental para economicamente viável.

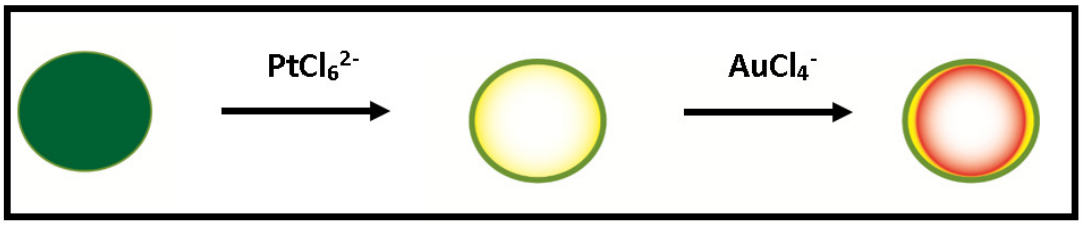


Figura 63. *Nanocascas trimetálicas produzidas a partir da utilização de nanoesferas de Ag como templates de sacrifício na reação de substituição galvânica com íons* $AuCl_4^{2-}$ *e* $PtCl_6^{2-}$*.*

As reações envolvidas são na síntese de nanoestruturas de AgAuPt através do processo de substituição galvânica sequencial entre Ag e $AuCl_4^-$, $PtCl_6^{2-}$, são:

$$3Ag_{(s)} + [AuCl_4]^-_{(aq)} \rightarrow Au_{(s)} + 3Ag^+_{(aq)} + 4Cl^-_{(aq)}$$

$$4Ag_{(s)} + [PtCl_6]^{2-}_{(aq)} \rightarrow Pt_{(s)} + 4Ag^+_{(aq)} + 6Cl^-_{(aq)}$$

Para a reação galvânica, 5 mL de uma suspensão aquosa contendo as nanoestruturas de Ag (10 mM) e PVP (5 mg) foi transferida para um balão de fundo redondo de 50 mL com agitação magnética a 100 ºC. Para a preparação das cascas trimetálicas de AgAuPt diferentes concentrações de uma solução aquosa contendo $PtCl_6^{2-}$ (0,2; 0,4; 0, e 0,8 mM) foram adicionados gota-a-gota e a mistura reacional será deixada para reagir a 100 ºC por 10 min.. Em seguida, a cada teste realizado com Pt, foram adicionados diferentes concentrações de uma solução aquosa contendo $AuCl_4^-$ (0.2, 0.4, 0.6 e 0.8 mM). Desta forma, condições reacionais serão sistematicamente investigadas e otimizadas para possibilitar o controle composicional

e estrutural das nanoestruturas produzidas. Finalmente, a mistura reacional foi centrifugada para o isolamento das nanocascas geradas. Os produtos foram lavados através de ciclos sucessivos de centrifugação e decantação 2 vezes com solução saturada de $NaCl_{(aq)}$ e 3 vezes com água para a remoção de qualquer $AgCl_{(s)}$ formado e excesso de PVP. Vale ressaltar que nos procedimentos descritos, parâmetros como a temperatura, concentração e os volumes empregados foram sistematicamente avaliados para a otimização desta rota sintética.

O estudo teve início com a preparação dos *templates* de prata para posteriormente submete-los às reações de substituição galvânica levando à formação de nanopartículas ocas como descrito nos Capítulos 4-6. Essas nanoesferas de Ag foram empregadas como *template* de sacrifício para reação de substituição galvânica, a fim de preparar nanoestruturas trimetálicas. Em um primeiro momento, buscou preparar estururas do tipo $Ag_xAu_yPt_z$, para isso à suspensão de nanoesferas de Ag foi adicionado um volume fíxo da solução do precursor de Pt com diferentes concentrações. Após 1 hora da adição de Pt, foi adicionado o precursor de Au, também em diferentes concentrações para obter uma proporção entre os metais distinta.

A estratégia na ordem de adição dos metais é de fundamental importância para uma boa performance na reação de substituição galvânica. Como pode ser observado na tabela abaixo o potencial de redução da Ag é menor que do Au que é menor do que da Pt, desta forma adicionando primeiramente Pt à suspensão de nanoesferas de Ag, sabe-se que os íons de Pt irão se reduzir oxidando os átomos de Ag, no entando ao adicionar o Au, como o potencial de redução de Au é menor do que da Pt, sabe-se que a diferença de potencial entre Au e Pt, não permite que o Au oxide a Pt, garantindo, desta forma, seletividade na reação de oxirredução, fazendo com que

os íons de $AuCl_4^-$, oxidem apenas Ag, não compromentendo o teor de Pt já inserido na nanoestrutura. (Tabela 16)

Tabela 16. *Potenciais de redução padrão para Ag,* $AuCl_4^-$ *e* $PtCl_6^{-2}$

Reação	***Eº*/V**
$Ag^+(aq) + e^- \rightarrow Ag(s)$	0.7996
$AuCl_4^-(aq) + 3e^- \rightarrow Au(s) + 4Cl^-(aq)$	1,002
$PtCl_6^{2-}(aq) + 2e^- \rightarrow Pt(s) + 6Cl^-(aq)$	1,18

Como foram adicionadoa soluções com diferentes concentraçãos de $PtCl_6^{2-}$ e $AuCl_4^-$, obteve-se nanocascas trimetálicas com diferentes proporções entre os metais presentes. Os metais foram quantificados por ICP OES, os resultados estão apresentados na Tabela 17.

Tabela 17. *Análises de ICP-OES para as nanocascas trimetálicas obtidas através da reação galvânica sequencial.*

Concentração da Solução	Ag (%)	Au (%)	Pt (%)	NP
Au0,2 Pt0,8	80	5	15	$Ag_{80}Au_{5}Pt_{15}$
Au0,2 Pt0,2	82	8	10	$Ag_{82}Au_{8}Pt_{10}$
Au0,2 Pt0,6	76	8	16	$Ag_{76}Au_{8}Pt_{16}$
Au0,2 Pt0,4	79	9	12	$Ag_{79}Au_{9}Pt_{12}$
Au0,4 Pt0,8	76	9	15	$Ag_{76}Au_{9}Pt_{15}$
Au0,4 Pt0,2	84	10	6	$Ag_{84}Au_{10}Pt_{6}$
Au0,4 Pt0,4	78	13	9	$Ag_{78}Au_{13}Pt_{9}$
Au0,4 Pt0,6	71	14	15	$Ag_{80}Au_{5}Pt_{15}$
Au0,6 Pt0,8	76	14	11	$Ag_{76}Au_{14}Pt_{11}$
Au0,6 Pt0,4	79	15	6	$Ag_{79}Au_{15}Pt_{6}$
Au0,6 Pt0,2	79	17	4	$Ag_{79}Au_{17}Pt_{4}$
Au0,8 Pt0,6	74	18	8	$Ag_{74}Au_{18}Pt_{8}$
Au0,6 Pt0,6	68	21	11	$Ag_{68}A_{21}Pt_{11}$
Au0,8 Pt0,8	63	23	14	$Ag_{63}Au_{23}Pt_{14}$
Au0,8 Pt0,4	69	25	6	$Ag_{69}Au_{25}Pt_{6}$
Au0,8 Pt0,2	66	32	2	$Ag_{60}Au_{32}Pt_{2}$

Após a caracterização da composição química das nanocascas, as mesmas foram submetidas à análise de microscopia eletrônica de varredura para determinar se a forma da nanoestrutura não foi comprometida independente da quantidade de precursor adicionado (Figura 64).

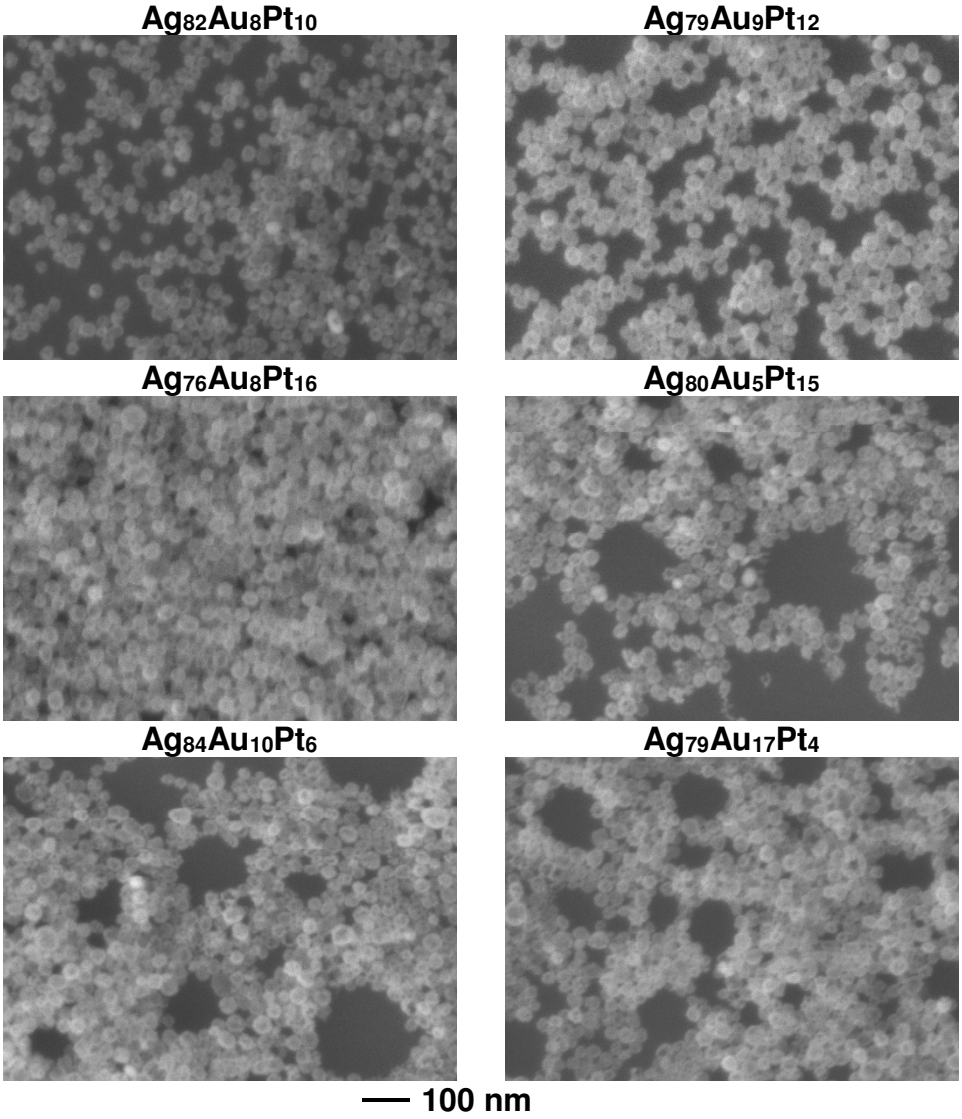


Figura 64. *Imagens MEV para nanocascas trimetálicas contendo as proporções metálicas:* $Ag_{82}Au_8Pt_{10}$, $Ag_{79}Au_9Pt_{12}$, $Ag_{76}Au_8Pt_{16}$, $Ag_{80}Au_5Pt_{15}$, $Ag_{84}Au_{10}Pt_6$ *e* $Ag_{79}Au_{17}Pt_4$

EMPREGO DE NANOCASCAS DE AGAUPT COMO CATALIZADORES PARA A REDUÇÃO DO *P*-NITROFENOL

Após a síntese de nanocascas de AgAuPt com morfologia e composições controladas, iniciamos a investigação de suas atividades catalíticas em função destes parâmetros frente a redução *p*-nitrofenol a *p*-aminofenol. Os gráficos representando

as performances catalíticas para os distintos grupos de nanocascas, os quais foram separados pela concentração do precursor de Au adicionado à reação de substituição galvânica (0,2; 0,4; 0,6 e 0,8 mmol/L), estão apresentados na Figura 65A-D.

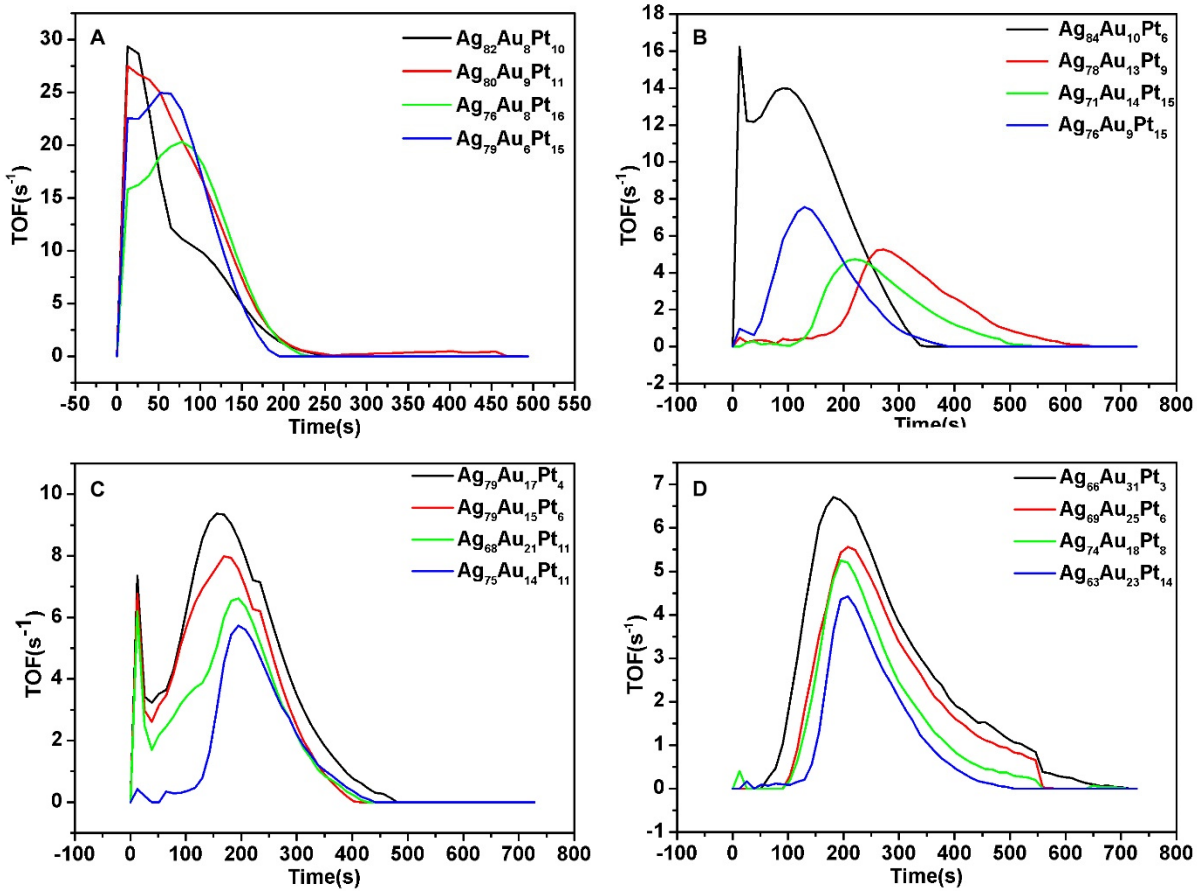


Figura 65. *Gráficos apresentando os TOFs obtidos para o emprego de nanocascas trimetálicas de AgAuPt para catálise da redução do p-nitrofenol.*

Para as nanocascas trimetálicas que apresentam uma razão molar de aproxiadamente 1,3 à 20 entre Pt e Au encontramos os maiores valores de TOFs, podendo chegar à quase 30. No entanto, as nanocascas que apresentam valores menores que 1, esses valores decaem para TOFs que variam de 4 à 20.

Ao realizar um comparativo da performance catalítica das cascas trimetálicas e as cascas bimetálicas dos respectivos metais (AgAu e AgPt), pode-se observar que em uma determinada proporção entre os três metáis é possível ter uma sinergia a

qual leva à uma performance catalítica que supera as casca trimetálicas. Os graficos das performances catalíticas das cascas bimetálicas estão apresentados na Figura 66.

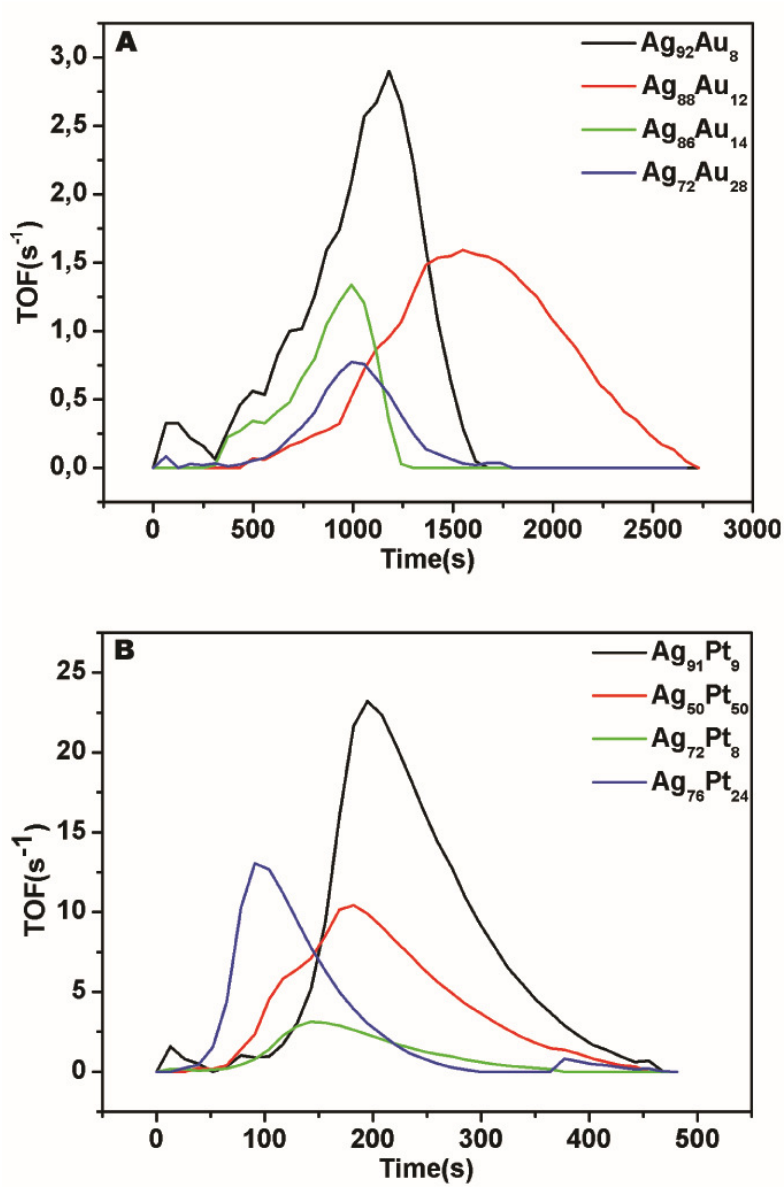


Figura 66. *Gráficos apresentando os TOFs obtidos para o emprego de nanocascas bimetálicas de AgAu e AgPt para catálise da redução do p-nitrofenol.*

As nanocascas trimetálicas cuja a composição é $Ag_{82}Au_8Pt_{10}$, apresentam um TOF superior ao obtido com qualquer casca bimetálica. Além disso, o *start time*, ou seja, o exato momento que a reação tem início, é praticamente no momento da adição

do catalizador ao meio reacional, enquanto para cascas bimetálicas a reação apenas tem início após 100 segundos da adição do catalisador.

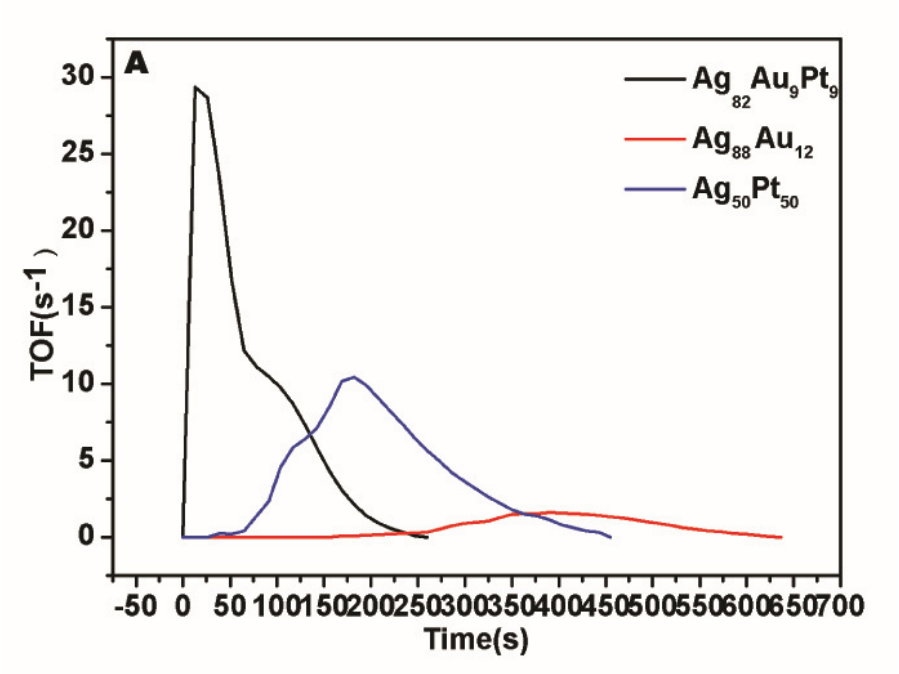


Figura 67. *Gráficos apresentandos os TOFs obtidos para o emprego de nanocascas bimetálicas de AgAu e AgPt e trimetálica de AgAuPt para catálise da redução do p-nitrofenol.*

CONCLUSÕES PARCIAIS DO CAPÍTULO 7

Neste capítulo foi demonstrado que a reação galvânica pode ser ainda adpatada para a obtenção de nanocascas trimetálicas através de uma estratégia fácil, versátil e ambientalmente amigável. Nesse caso, focamos em nanocascas AgAuPt com estruturas bem definidas e composições controladas. A metodologia foi baseada na utilização de nanoesferas de Ag como *template* de sacrifício na reação de substituição galvânica sequencial com $PtCl_6^{2-}{}_{(aq)}$ seguido da adição de $AuCl_4^{-}{}_{(aq)}$. A atividade catalíticas das nanocascas de AgAuPt como uma função da sua composição foi investigada frente a redução de *p*-nitrofenol com $NaBH_4$. Os dados obtidos mostraram que os valores de TOF calculados tem uma forte dependência da proporção entre os três metais na nanoestrutura, sendo que a casca que apresentou

melhor atividade catalítica é $Ag_{82}Au_{8}Pt_{10}$, levando em consideração um alto valor de TOF e baixo *Start Time*, estes resultados mostram que o controle sobre a composição desempenha um papel importante na otimização da atividade catalítica dos catalisadores à base de Ag Au e Pt, e a associação conveniente desses metais pode aumentar de forma significatíva as performances catalíticas.

CAPÍTULO 8. CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS

Nesta tese, demonstramos que a reação de substituição galvânica representa uma estratégia poderosa, promissora, simples, eficiente e versátil para a preparação de nanomateriais bimetálicos, ocos, com forma e composição definidas baseados em AgAu, AgPd, AgPt e AgAuPt usando nanoesferas de Ag como materiais de partida.

Devido à diferentes características dos diferentes metais empregados, a reação de substituição galvânica se compostou de maneira distinta em cada caso. Para o sistema AgAu, inicialmente foi depositado uma camada metálica do metal em questão sobre a nanoesfera de Ag, à medida que uma maior quantia de Au era incorporada na reação ocorreu a formação de uma amalgana, seguido de uma segregação de Ag para a superfície da nanopatícula. Esse comportamento, entre os diferentes teores de Au na nanocasta bimetálica de Ag, impactou diretamente nos resultados de performance catalítica para cada um dos sistemas estudos. A nanocasca, que se mostrou mais eficiente na tividade catalítica foi $Ag_{82}Au_{18}$, refente à nanopartículas cuja a estrutura metálica apresenta um sistema homogêneo entre os dois metais (com uma pequena fração de segregação de Au na superfície). Para os percursores de Pd e Pt, também houve uma forte correlação entre a morfologia e composição das nanocascas a medida que teor de precursos empregado na reação foi aumentada. Além disso, mostramos que a reação galvânica também pode ser estendida para a síntese de nanocascas com maior complexidade composicional, como por exemplo nanocascas trimetálicas. Isso foi realizado através da adição sequencial de diferentes precursores na mistura reacional de forma controlada.

Em todas as nanocascas, atividades catalíticas foram muito dependentes da composição, indicando que a reção galvânica é promissora para gerar nanomateriais com propriedades catalíticas otimizadas visando uma aplicação catalítica de interesse. Esses sistemas, após impregnação sobre uma variedade de óxidos

inorgânicos, tem o potencial para a geração de catalisadores apresentando atividades catalíticas planejadas e maximizadas para uma aplicação de interesse, não só restrita a nanocatálise, mas também a eletrocatálise e catálise plasmônica.

REFERÊNCIAS

[1] Vries, J. G.; Jackson, S. D. *Catal. Sci. Technol.*, **2012**, *2*, 2009.

[2](http://www.economist.com/blogs/dailychart/2011/05/world_gdp) acessado em 24/03/2012.

[3] Bell, A. T. *Science*, **2003**, *299*, 1688

[4] McNaught, A. D.; Wilkinson, A.; (1997). IUPAC — *Compendium of Chemical Terminology* (the "Gold Book"). versão interativa (em inglês). Versão on-line (**2006**) corrigida por Nic, Jirat, Kosata; update por A. Jenkins 2012-08-19 ver.2.3.2 2ª ed. (Oxford: Blackwell Scientific Publications). *ISBN 0-9678550-9-8*. *doi:10.1351/goldbook.C00876. Consultado em 2016-05-29*

[5] Roberts, M. W. *Catalysis Letters*, **2000**, *67*, 1.

[6] Santen, R. A.; Leeuwen, P. W. N. M.; Moulijn, J. A.; Averill, B. A. eds, "Catalysis: An Integrated Approach", Elsevier, Amsterdam, **1999**.

[7] (http://www.economist.com/blogs/dailychart/2011/05/world_gdp) acessado em 24/03/2012.

[8] Ma, Z.; Zaera, F. "Heterogeneous Catalysis by Metals" em *Encyclopedia of Inorganic Chemistry* **2006**, John Wiley & Sons, DOI: 10.1002/0470862106.ia084.

[9] Copÿret, C.; Chabanas, M.; Saint-Arroman,R. P.;Basset. J-M. *Angew. Chem. Int.*, **2003**, *42*, 156.

[10] http://web.uvic.ca/~mcindoe/423/homovshet.pdf - Acessado edm 12/07/2016.

[11] Ma, Z.; Zaera, F.; *Encyclopedia of Inorganic Chemistry,* Online , **2006** John Wiley & Sons, Ltd. DOI: 10.1002/0470862106.ia084

[12] Boudart, M.; Aldag, A,; Benson, J. E.; Dougharty, N. A,; Harkins, C. G. *J. Catal.* **1966,** *6,* 92.

[13] Boudart, M.; Djega-Mariadassou, G. *Kinetics of Heterogeneous Catalytic Reactions;* Princeton University Press: Princeton, **1984.**

[14] Boudart, M. *Chem. Rev.* **1995,** *95,* 661.

[15] Horvath, I. T.; Anastas, P. T. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2167

[16] a) Wang, D.; Li, Y. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 1044; b) Jellinek, J. *Faraday Discuss.* **2008**, *138*, 11.

[17] Astruc, D.; Lu, F.; Aranzaes, J. R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 7852.

[18] Heck, R.F. *J. Am. Chem. Soc.,* **1968**, *90*, 5518.

[19] Miyaura, N.; Suzuki, A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.,* **1979**, 866.

[23] a) Klingelhöfer, S.; Heitz, W;. Greiner, A.; Oestreich, S.; Förster, S.; Antonietti, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1997,** *119,* 10116; b) Walter, J.; Heiermann, J.; Dyker, G.; Hara, S.; Shioyama*y*, H. *Journal of Catalysis*, **2000,** *189***,** 449.

[24] a) Crudden, C. M.; Sateesh, M.; Lewis, R. *J. Am. Chem. Soc***. 2005**, *127*, 10045; b) Gaikwad, A. V.; Holuigue, A.; Thathagar, M. B.; Elshof, J. E.; Rothenberg, G. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 6908; c) Moreni-Man, M.; Pleixats, R. *Acc. Chem. Res*. **2003**, *36*, 638.

[25] a) Gallon, B. J.; Kojima, R. W.; Kaner, R. B.; Diaconescu, P. L. *Angew. Chem. Int. Ed*. **2007**, *46*, 7251 –7254; b) Kim, S.; Kim, M.; Lee, W. Y.; Hyeon, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7642; c) Magdesieva, T. V.; Nikitina, O. M.; Levitskya, O. A. ; Zinovyevab, V. A.; Bezverkhyyc, I.; Zolotukhinab, E. V.; Vorotyntsev, M.I A. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical,* **2012**, *353,* 50*;* d) Li, Y.; Hong, X. M.; Collard, D. M.; El-Sayed**,** M. A. *Org. Lett,* **2000**, *2*, 2385; e) Narayanan, R.; El-Sayed, M. A. *J. Phys. Chem. B,* **2004,** *108,* 8572; Narayanan, R.; El-Sayed, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**,

125, 8340; f) *Narayanan, R.; El-Sayed, M.A. Journal of Catalysis,* **2005***, 234*, *348; g)* Liu, L. S., J.; Kaifer, A. E. *Langmuir* **2003,** *19,* 483;

[26] R. F. Heck, J. P. Nolley Jr. *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, *90*, 5518.

[27] Miyaura, N.; Suzuki, A. *Chem. Commun.* **1979**, 866.

[28] a) Kartusch, C.; A van Bokhoven, J. *Gold Bulletin*, **2009**, *42*, 343; b) Kartusch, C.; Makosch, M.; Hungerbuehler, K.; van Bokhoven, J. A. *ChemCatChem,* **2012**, *4*, 236 c) Mohr, C.; Hofmeister, H.; Radnik, J.; Claus, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1905; d) Claus, P. *Applied Catalysis A: General*, **2005**, *291*, 22; e) Naito, S.; Tanimoto, M. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **1999**, *141*, 205; f) Wood, B. J.; Wise, H. *Journal of Catalysis*, **1966**, *5*, 135.

[29] a) Kidambi, S.; Bruening, M. L. *Chem. Mater.,* **2005**, *17,* 301; b) Huang, J.; Jiang, T.; Han, B.; Gao, H.; Chang, Y.; Zhao, G.; Wu, W. *Chem. Commun.*, **2003**, 1654; c) Harraz, F.A.; El-Hout, S.E.; Killa, H. M.; Ibrahim, I.A. *Journal of Catalysis,* 2012, *286*, 184; d) Ohde, H.; Wai, C. M.; Kim, H.; Kim, J.; Ohde, M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 4540; e) Chen, H.; Liua, H.; Liao, W.; Pana, H.; Waia, C. M.; Chiud, K.; Jen, J. *Applied Catalysis B: Environmental*, **2012**, *111,* 402.

[30] a) Török, B.; Kulkarni, A.; DeSousa, R.; Satuluri, K.; Török, M.; Surya Prakash, G. K. *Catal Lett,* **2011**, *141,* 1435; b) Tanga, Y.; Miaob, S.; Datyec, H. N. P. A.; Zhenga, X.; Shanksb, B. H. *Applied Catalysis A: General,* **2011**, *406,* 81; c) Alayoglu, S.; Aliaga, C.; Sprung, C.; Somorjai, G. A. *Catal Lett,* **2011**, *141*, 914 d) Schmidt, E.; Vargas, A.; Mallat, T.; Baiker, A. *J. Am. Chem. Soc*. **2009**, *131*, 12358; e) Manbeck, K. A.; Musselwhite, N. E.; Carl, L. M.; Kauffman, C.A.; Lyons, O. D.; Navin J. K.; Marsh, A. L. *Applied Catalysis A: General,* **2010**, *384*, 58.

[31] Hou, Z.; Theyssen, N.; Brinkmann, A.; Leitner, W. *Angew. Chem*. **2005**, *117*, 1370.

[32] Yamada, Y. M. A.; Arakawa, T.; Hocke, H.; Uozumi, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 704.

[33] a) Sinha, A. K.; Seelana, S.; Tsubotaa, S.; Harutab, M. *Topics in Catalysis*, **2004**, *29*, 3; b) Quintanilla, A.; García-Rodríguez, S.; Domíngueza, C.M.; Blascoa, S.; Casasa, J.A.; Rodrigueza, J. J. *Applied Catalysis B: Environmental,* **2012**, *111,* 81.

[34] a) Suramanee, P.; Poompradub S.; Rojanathanes, R.; Thamyongkit, P. *Catal. Lett.,* **2011**, *141*, 1677. b) Rodrigues, E. G.; Carabineiro, S. A.C.; Delgado, J. J.; Chen, X.; Pereira, M. F.R.; Órfão J. J. M. *Journal of Catalysis* , **2012**, *285*, 83.

[35] Dos Santos, A.; Wendler, E. P.: Macedo, A. INPI PI1004396-9 A2, **2012**.

[36] Worz, N.; Brandner, A.; Claus, P. *J. Phys. Chem. C*, **2009**, *114*, 1164.

[37] Xia, Y.; Xiong, Y.; Lim, B.; Skrabalak, S. E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 872.

[38] a) Lewis, L. N. *Chem. Rev*. **1993**, *93*, 2693; b) Somorjai, G. A. *Chem. Rev*. **1996**, *96*, 1223; c) Ertl, G. *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH: Weinheim, **2008**, 12.

[39] a) Davey, N. M.; Seymour, R. J. *Platinum Met. Rev*. **1985**, *29*, 2; b) Jeong, S.; Woo, K.; Kim, D.; Lim, S.; Kim, J. S.; Shin, H.; Xia, Y.; Moon, J. *Adv. Funct. Mater*. **2008**, *18*, 679.

[40] a) A special issue on magnetic recording materials in *MRS Bull.*, **1990**, *15*, 12; b) Murray, C. B.; Sun, S.; Doyle, H.; Betley, T. *MRS Bull*. **2001**, *26*, 985.

[41] a) West, J. L.; Halas, N. J. *Annu. Rev. Biomed. Eng.* **2003**, *5*, 285; b) Boisselier, E.; Astruc, D. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1759; c) Muthu, M. S.; Singh, S. *Nanomedicine* **2009**, *4*, 105.

[42] a) Murray, A.; Barnes, W. L. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 3771; b) Zia, R.; Schuller, J. A.; Chandran, A.; Brongersma, M. J. *Materials Today* **2006**, *9,* 20.

[43] Xia, Y.; Xiong, Y.; Lim, B.; Skrabalak, S. E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 872.

[44] a) Cortie, M. B.; McDonagh, A. M. *Chem. Rev.* **2011**, *6*, 3713; b) Wang, D.; Li, Y. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 1044, c) Jellinek, J. *Faraday Discuss.* **2008**, *138*, 11.

[45] a) Lim, B.; Jiang, M.; Camargo, P. H. C.; Cho, E. C.; Tao, J.; Lu, X.; Zhu, Y.; Xia, Y. *Science* **2009**, *324*, 1302; b) Adams, B. D.; Wei, W.; Li, S.; Millstone, J. E.; Banholzer, M. J.; Chen, X.; Xu, X.; Schatz, G. C.; Mirkin, C. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4210; c) Wu, G.; Nigro, S.; Chen, A.; *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6930; d) Krenke, T.; Duman, E.; Acet, M.; Wassermann, E. F.; Moya, X.; Manosa, L.; Planes, A. *Nature Mater.* **2005**, *4*, 450; e) Rodriguez, J. A.; Goodman, D. W. *Science* **1992**, *257*, 897.

[46] a) An, K.; Hyeon, T. *Nano Today* **2009**, *4*, 359; b) Lou, X. W.; Archer, L. A.; Yang, Z. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 3987.

[47] Wang, D.; Li, Y. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 1044.

[48] Jellinek, J. *Faraday Discuss.* **2008**, *138*, 11

[49] Lim, B.; Jiang, M.; Camargo, P. H. C.; Cho, E. C.; Tao, J.; Lu, X.; Zhu, Y.; Xia, Y. *Science* **2009**, *324*, 1302;

[50] D. S. Wang, Y. D. Li, *Adv. Mater.*, **2011**, *23*, 1044

[51] H. Zhang et al, *j. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 6078.

[52] Y. Kim, J. W. Hong, Y. W. Lee, M. Kim, D. Kim, W. S. Yun, S. W. Han. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, *49*, 10197

[53] B. Lim et al. *Science*, **2009**, *324*, 1302

[54] C. P. Bracey, P. R. Ellis, G. J. Hutchings, *Chem. Soc. Rev.,* **2009**, *38*, 2231.

[55] Caruso, F.; Caruso, R. A.; Mohwald, H. *Science* **1998**, *282*, 1111.

[56] a) Kim, D.; Park, J.; An, K.; Yang, N.-K.; Park, J.-G.; Hyeon, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 5812; b) Wang, X.; Fu, H.; Peng, A.; Zhai, T.; Ma, Y.; Yuan, F.; *et al.*, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1636; c) Xiong, Y.; Wiley, B.; Chen, J.; Li, Z.-Y.; Yin, Y.; Xia, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7913.

[57] Nam, M.; Shim, J. H.; Ki, H.; Choi, S.-I.; Lee, G.; Jang, J. K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9504.

[58] West, J. L.; Halas, N. J. *Annu. Rev. Biomed. Eng.* **2003**, *5*, 285.

[59] Boisselier, E.; Astruc, D. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1759

[60] Murray, A.; Barnes, W. L. *Adv. Mater.* **2007**, 19, 3771.

[61] a) Puntes, V. F.; Krishnan, K. M.; Alivisatos, A. P. *Science* **2001**, *291*, 2115; b) Cordente, N.; Respaud, M.; Senocq, F.; Casanove, M. J.; Amiens, C.; Chaudret, B. *Nano Lett*. **2001**, *1*, 565; c) Sun, S.; Murray, C. B.; Weller, D.; Folks, L.; Moser, A. *Science* **2000**, *287*, 1989; d) Park, S. J.; Kim, S.; Lee, S.; Khim, Z. G.; Char, K.; Hyeon, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8581;

[62] a) Cobley, C. M.; Xia, Y. *Mater. Sci. Eng. R* **2010**, *70*, 44; b) Lu, X.; Chen, J.; Skrabalak, S. E.; Xia, Y. *Proc. IMechE Part N: J. Nanoengineering and Nanosystems* **2008**, *221*, 1; c) Sun, Y.; Mayers, B. T.; Xia, Y. *Nano Letters* **2002**, *2*, 481; d) Sun, Y.; Mayers, B.; Xia, Y. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 641.

[63] a) Cobley, C. M.; Xia, Y. *Mater. Sci. Eng. R* **2010**, *70*, 44; b) Lu, X.; Chen, J.; Skrabalak, S. E.; Xia, Y. *Proc. IMechE Part N: J. Nanoengineering and Nanosystems* **2008**, *221*, 1; c) Sun, Y.; Mayers, B. T.; Xia, Y. *Nano Letters* **2002**, *2*, 481; d) Sun, Y.; Mayers, B.; Xia, Y. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 641.

[64] a) Skrabalak, S. E.; Chen, J.; Sun, Y.; Lu, X.; Au, L.; Cobley, C. M.; Xia, Y. *Acc. Chem. Res.***2008**, *41*, 1587. b) Skrabalak, S. E.; Au, L.; Li, X.; Xia, Y. *Nat. Protoc.* **2007**, *2*, 2182; c) Chen, J.; McLellan, J. M.; Siekkinen, A.; Xiong, Y.; Li, Z.-Y.; Xia, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14776.

[65] Nam, M.; Shim, J. H.; Ki, H.; Choi, S.-I.; Lee, G.; Jang, J.K. *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9504.

[66] a) Puntes, V. F.; Krishnan, K. M.; Alivisatos, A. P. *Science* **2001**, *291*, 2115; b) Cordente, N.; Respaud, M.; Senocq, F.; Casanove, M. J.; Amiens, C.; Chaudret, B. *Nano Lett*. **2001**, *1*, 565; c) Sun, S.; Murray, C. B.; Weller, D.; Folks, L.; Moser, A. *Science* **2000**, *287*, 1989; d) Park, S. J.; Kim, S.; Lee, S.; Khim, Z. G.; Char, K.; Hyeon, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8581;

[67] A. I. Henry, J. M. Bingham, E. Ringe, L. D. Marks, G. C. Schatz, R. P. Van Duyne, *J. Phys. Chem.,* **2011**, *115*, 9291.

[68] R. Narayanan, M. A. El –Sayed, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 7194.

[69] S. J. Guo, E. K. Wang, *Nano Today*, **2011**, *6*, 240.

[70] M. Crespo-Quesada, A. Yarulin, M. S. Jin, Y. N. Xia, L. Kiwi-Minsker, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 12787.

[71] C. H. Kuo, Y. C. Yang, S. Gwo, M. H. Huang. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 1052.

[72] Lide, D. L. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 90th Ed., CRC, **2009**.

[73] Xia, Y.; Xiong, Y.; Lim; Skrabalak, B. S. E. *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 62.

[74] Rodríguez-Lorenzo, L.; Álvarez-Puebla, R.A.; Abajo, F. J. G.; Liz-Marzán L. M. *J. Phys. Chem. C* **2010,** *114,* 7336.

[75] Brieger, G.; Nestrick T. J. *Chemical Reviews*, **1974,** *74***,** 567

[76] Vaidya, M. J.; Kulkarni, S. M.; Chaudhari, R. V. *Org. Proc. Res. Dev.*, **2003**, *7*, 202.

[77] Clayden J.; Greeves N.; Warren S.; Wothers P. *Organic Chemistry,*Ed.; Oxford Univ Press Usa: New York, **2004**, 597-600

[78] Ponec, V. Catalysis Reviews: Science and Engineering, **1975**, *11*, 41.

[79] Takata, L. M. S.; Gonçalves, A. C.; Ando, R. A.; Dos Santos, A.; Camargo, P.H. C. J. *Raman Spectrosc.*, **2012**, *43*, 712.

[80] Sun, Y.; Xia, Y. *Nano Lett.*, **2003**, *3*, 995.

[81] Petri, M. V.; Ando, R. A.; Camargo, P. H. C. *Chem. Phys. Lett.* **2012**, *531*, 188.

[82] Damato, T. C.; Oliveira, C. C. S.; Ando, R. A.; Camargo, P. H. C.; *Langmuir* **2013**, *29*, 1642.

[83] Kidwai, M.; Bansal, V.; Kumar, A.; Mozumdar, S. *Green Chem.* **2007**, *9*, 742.

[84] John Turkevich, *Gold Bulletin*, **1985**, *18*, 125.

[85] Silvert, P-Y; Urbinab R. H.andElhsissena, K. T. *J. Mater. Chem.*, **1997**, *7*, 293.

[86] Leonard, N. J.; Paukstelis, J. V. *J. Org. Chem.*, **1963**, *28*, 3021.

[87]Lutz F. Tietze, L. T.; Modi, A. *Med. Res. Rev.* **2000**, *20*, 304

[88] Cui, C.; Gan, L.; Heggen, M.; Rudi, S.; Strasser, P. *Nat. Mater.* **2013**, *12*, 765.

[89] Stamenkovic, V. R.; Mun, B. S.; Arenz, M.; Mayrhofer, K. J. J.; Lucas, C. A.; Wang, G.; Ross, P. N.; Markovic, N. M. *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 241.

[90] Chen, D. H.; Chen, C. J. *J. Mater Chem.*, **2002**, *12*, 1557.

[91] Wang, A. Q.; Chang, C. M.; Mou, C. Y. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*, 18860.

[92] Petri, M. V.; Ando, R. A.; Camargo, P. H. C. *Chem. Phys. Lett.* **2012**, *531*, 188.

[93] Sun, Y. G.; Xia, Y. N. J. *Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3892.

[94] Deng, L.; Hu, W.; Deng, H.; Xiao, S.; Tang, J. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115* , 11355.

[95] Wei, L. Y.; Qi, W. H.; Huang, B. Y.; Wang, M. P. *Comput. Mater. Sci.* **2013**, *69*, 374.

[96] Gong, H. R. *Mater. Chem. Phys.* **2010**, *123*, 326.

[97] Huang, B.; Yao, X.; Li, C.-J. *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 1528.

[98] Zhang, H.; Jin, M. S.; Wang, J. G.; Li, W. Y.; Camargo, P. H. C.; Kim, M. J.; Yang, D. R.; Xie, Z. X.; Xia, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 6078.

[101] Grirrane, A.; Corma, A.; García, H.; *Science,* **2008**, *322*, 1661.

[102] Wen-hao Wei, Takenori Tomohiro,* Masato Kodaka, and Hiroaki Okuno. *J. Org. Chem.* **2000**, *65,* 8979.

[103] Silvert, P-Y.; Herrera-Urbina, R.; Elhsissen, K. T. *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 293.

[104] Lu, X.; Chen, J.; Skrabalak, S. E.; Xia, Y. *J. Nanoengineering and Nanosystems* **2008**, *221*, 111.

[105] Petri, M. V.; Ando, R. A.; Camargo, P. H. C. *Chem. Phys. Lett.* **2012**, *531*, 188.

[106] Damato, T. C.; Oliveira, C. C. S.; Ando, R. A.; Camargo, P. H. C.; *Langmuir*, **2013**, *29*, 1642.

[107] Xu, J.; Wilson, A. R.; Rathmell, A. R.; Howe, J.; Chi, M.; Wiley, B. J. *ACS Nano*, **2011**, *5*, 6119.

[108] Wang, F.; Li, C.; Sun, L.-D.; Wu, H.; Ming, T.; Wang, J.; Yu, J. C.; Yan, C.-H. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *133*, 1106.

ANEXOS

SÚMULA CURRICULAR

DADOS PESSOAIS

Nome: Alexandra Macedo Wendler

Local e data de nascimento:Curitiba, 07 de dezembro de 1985.

EDUCAÇÃO

Colégio Positivo, Curitiba - PR, 2003

Universidade Federal de São Carlos, São Carlos - SP, 2007 – 2010.

Graduação em Química – Bacharelado.

FORMAÇÃO COMPLEMENTAR

Especialização em Dendrímeros na Universidade de Santiago de Compostela, Espanha, 2011

OCUPAÇÃO

Analista de Pesquisa & Desenvolvimento na empresa AQIA Quilica Industrial Ltda.

PUBLICAÇÕES

Artigos Completos

1. 13.592SLATER, THOMAS J. A.2014SLATER, THOMAS J. A. ; **Macedo, Alexandra** ; SCHROEDER, SVEN L. M. ; BURKE, M. GRACE ; O' ; CAMARGO,

PEDRO H. C. ; HAIGH, SARAH J. . Correlating Catalytic Activity of Ag-Au Nanoparticles with 3D Compositional Variations. Nano Letters , v. 14, p. 1921-1926, 2014.

2. 4.494ZANIN, FABIO G.2013ZANIN, FABIO G. ; **Macedo, Alexandra** ; ARCHILHA, MARCOS VINICIOS L.R. ; Wendler, Edison P. ; Dos Santos, Alcindo A. . A one-pot glycerol-based additive-blended ethyl biodiesel production: A green process. Bioresource Technology , v. 143, p. 126-130, 2013.

3. 4.457KISUKURI, CAMILA M.2013KISUKURI, CAMILA M. ; **Macedo, Alexandra** ; OLIVEIRA, CAIO C. S. ; CAMARGO, PEDRO H. C. ; ANDRADE, LEANDRO H. . Investigating the Influence of the Interface in Thiol-Functionalized Silver-Gold Nanoshells over Lipase Activity. Langmuir , v. 29, p. 15974-15980, 2013.

4. 2.332Gay, Bibiana M.2010Gay, Bibiana M. ; Luchese, Cristiane ; Nogueira, Cristina W. ; Wendler, P. ; **Macedo, Alexandra** ; Dos Santos, Alcindo A. . Antioxidant effect of functionalized alkyl-organotellurides: a study. Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry (Print) , v. 25, p. 467-475, 2010.

5. 1.129MACEDO A.2010**MACEDO A.**; Edison P. Wendler ; Alcindo A. Dos Santos ; Zukerman-Schpector, Julio ; Tiekink, Edward R. T. . Solvent-free catalysed synthesis of tetrahydrofuran odorants: The role of SiO2.p-TSA catalyst on the Prins-cyclisation reaction. Journal of the Brazilian Chemical Society (Impresso) , v. 21, p. 1563-1571, 2010.

6. 0.347MACEDO A.2010**MACEDO A.**; ZUKERMAN-SCHPECTOR, J. ; Wendler, Edison P. ; Alcindo A. Dos Santos ; Tiekink, Edward R. T. . 2-Cyclohexyl-4-

methyltetrahydropyran-4-ol.. Acta Crystallographica. Section E , v. 66, p. 1223-1322, 2010.

7. 0.546Francisco de Assis Marques2009Francisco de Assis Marques ; **MACEDO A.** ; Alcindo A. Dos Santos ; MAIA, B. H. S. ; Ventura M. U. . Response of Diabrotica speciosa (Coleoptera: Chrysomelidae) to 1,4-dimethoxybenzene and analogs in common bean crop. Brazilian Archives of Biology and Technology (Impresso) , v. 52, p. 1333-1340, 2009.

8. 1.31Zukerman-Schpector, Julio2008Zukerman-Schpector, Julio ; Dos Santos, Alcindo A. ; **MACEDO A.** ; Wendler, Edison P. ; Brito, Gilmar A. ; Tiekink, Edward R. T. . Crystal and molecular structures of three 2-substituted 4-methyloxan-4-ol derivatives studied by X-ray crystallography and by PM6 calculations. Zeitschrift für Kristallographie , v. 223, p. 471-477, 2008.

Resumos em Congressos

1. KISUKURI, C. M. ; CAMARGO, P. H. C. ; **Macedo, Alexandra** ; OLIVEIRA, C. C. S. ; Leandro Helgueira de Andrade . Immobilization of Burkholderia cepacia lipase on Au-Ag nanoparticles. In: Zing Biocatalysis Conference, 2012. Biocatalysis Conference Book of Abstracts, 2012. v. 1. p. 43-43.

2. MACEDO A.; Edison P. Wendler ; Almeida, F. ; Dos Santos, Alcindo A. ; CASS, Q. B. . Biodiesel and Diesel Additives Production Catalysed by an Ionic Liquid: A Full Atomic Economy Concept. In: The Brazilian Meetings on Organic Synthesis (BMOS), 2009, São Pedro. The Brazilian Meetings on Organic Synthesis (BMOS) -Book of Abstract, 2009. p. 169-169.

3. MACEDO A.; Edison P. Wendler ; Dos Santos, Alcindo A. . One-step A3 coupling using alkynols: A straightforward way for the synthesis of alkaloids. In: The Brazilian Meetings on Organic Synthesis (BMOS), 2009, São Pedro. The Brazilian Meetings on Organic Synthesis (BMOS) -Book of Abstract, 2009. p. 172-172.

4. MACEDO A.; Edison P. Wendler ; Alcindo A. Dos Santos . Reação de acoplamento A3: Uma estratégia direta para síntese de alcalóides. In: VIII CIC, 2009, São Carlos. Anais de eventos da UFSCar, 2009. v. 5. p. 1069-1069.

5. MACEDO A.; Edison P. Wendler ; Almeida, F. ; CASS, Q. B. ; Alcindo A. Dos Santos . Produção de biodiesel aditivado catalisada por líquido iônico: Um conceito de total economia atômica.. In: 17o Encontro da SBQ-Regional Interior Paulista, 2009, Araraquara. Livros de Resumos, 2009. p. 83-83.

6. MACEDO A.; Dos Santos, Alcindo A. ; Edison P. Wendler ; Gay, Bibiana M. ; Luchese, C. ; Nogueira, Cristina W. ; NOGUEIRA, C.W. . Antioxidant effect of functionalized alkyl-organotellurides: An study in vitro.. In: 4th Brazilian Symposium on Medicinal Chemistry, 2008, Porto de Galinhas. Abstract Book, 2008. p. R0481-1.

7. MACEDO A.; Francisco de Assis Marques ; Edison P. Wendler . Estudo da Complexação dos Compostos Oxazolínicos com Cloreto de Zinco. In: 14º Evinci, 2006. Livro de Resumos 14º. Curitiba: Editora UFPR, 2006. v. 1. p. 235-235.

8. MACEDO A.; Francisco de Assis Marques ; Edison P. Wendler . Cianooxazolinas na Síntese de Análogos do Homobaclofen. In: 13º Evinci, 2005, Curitiba. Livro de Resumos do 13º Evinci. Curitiba: Editora UFPR, 2005. v. 1. p. 214-214.

ARTIGOS