

Eloah Latocheski

**ESTUDOS DA FORMAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE
PALÁDIO POR TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS DE RAIOS X
E SUAS APLICAÇÕES EM CATÁLISE DE REAÇÕES
ORGÂNICAS**

Dissertação submetida ao Programa de
Pós Graduação em Química da
Universidade Federal de Santa Catarina
para a obtenção do Grau de Mestre em
Química.

Orientador: Prof. Dr. Josiel Barbosa
Domingos

Florianópolis
2017

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

Latocheski, Eloah

Estudos da formação de nanopartículas de paládio por técnicas espectroscópicas de raios X e suas aplicações em catálise de reações orgânicas / Eloah Latocheski ; orientador, Josiel Barbosa Domingos - SC, 2017.

96 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Programa de Pós-Graduação em Química, Florianópolis, 2017.

Inclui referências.

1. Química. 2. Nanopartículas de paládio. 3. Catálise. 4. Espectroscopia de raios X. 5. Heck Matsuda. I. Domingos, Josiel Barbosa . II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

Este trabalho é dedicado à Alauci Maria Latocheski, minha mãe, que virou estrela antes de ver esse sonho, que sonhamos juntas, tornar-se realidade.

AGRADECIMENTOS

À minha família, cujo amor, união e apoio me permitiram seguir com meus objetivos até nos momentos mais difíceis. Ao meu pai, que tornou tudo possível e mais fácil, e à minha mãe, por ter sido maravilhosa. A meus irmãos e sobrinho, que me deixaram dividir alegrias e dores.

Ao Rodrigo, pelo amor, apoio e, principalmente, pela paciência.

Ao professor Josiel, pela orientação, confiança e parceria.

À Aline, que não só iniciou esse trabalho, mas também me iniciou na química. Por toda paciência, confiança e carinho.

Ao Bruno, pelos XASs, TEMs, mas, principalmente, por todos os ensinamentos, ideias e ajudas. E por compartilhar comigo a empolgação dos assuntos relacionados à química, ou não...

Ao Deonildo, pela amizade, conversas e abraços.

Aos colegas de LaCBio, pelas discussões e cafés.

Ao Marcelo, pela ajuda nas reações de HM.

Aos amigos do LabEqs: Thuany, Marina, João, Marília, Nati e Paola, pelo carinho e por todos os momentos de descontração.

Ao professor Tarasankar Pal, pelas contribuições e discussões.

Aos membros da banca, pelas contribuições e disponibilidade.

Aos professores e demais funcionários do Departamento de Química, pelos conhecimentos compartilhados e convivência diária.

Ao LCME, LNLS e LNNano, onde grande parte deste trabalho foi desenvolvido.

À UFSC, CNPq, CAPES e FAPESC.

RESUMO

Este trabalho consiste no estudo de preparação de nanopartículas de paládio (Pd-NPs) monodispersas a partir de um método acessível, reprodutível e de baixo custo. O estudo foi realizado por meio do acompanhamento cinético da formação dessas nanopartículas (NPs) por técnicas *in situ*, suas caracterizações e aplicação na catálise de reações orgânicas. As Pd-NPs foram preparadas em meio aquoso e temperatura ambiente pela redução de sais de paládio, tendo como agente redutor o iodeto de potássio, na presença de polivinilpirrolidona (PVP) como agente estabilizante. Os efeitos da variação nas concentrações dos reagentes foram avaliados durante a formação das Pd-NPs, por técnicas de Espalhamento de Raios X a Baixos Ângulos (SAXS) *in situ*, Espectroscopia de Absorção de Raios X Próximo à Borda (XANES) e Espectroscopia de Estrutura Fina de Absorção de Raios X (EXAFS). Esses estudos evidenciaram a dependência do tamanho final da NP com a velocidade de redução, bem como a influência de um complexo equilíbrio entre espécies de I e Pd, levando à formação de intermediários no mecanismo de reação. As Pd-NPs foram caracterizadas também por técnicas de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM), Espectroscopia de Absorção Atômica (AAS) e Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS). As Pd-NPs foram aplicadas, de forma bem sucedida, como catalisadores da reação de redução do *p*-nitrofenol (NIP) e também para a reação de acoplamento carbono-carbono (C-C) de Heck-Matsuda (HM). As reações de HM catalisadas pelas Pd-NPs foram realizadas em temperatura ambiente, sem a necessidade de base e atmosfera inerte, para dois substratos distintos: 3-butenonitrilo e estireno, e em ambos os casos foram alcançados bons rendimentos. Além disso, variando-se as condições reacionais, como, por exemplo, o solvente, fez-se possível alcançar a seletividade para produtos com isomeria do tipo *E*. A reação de HM também foi estudada por SAXS e se observou que, durante a reação, ocorrem alterações no tamanho das Pd-NPs, indicando a lixiviação de átomos de paládio para o meio e, a partir disso, o meio de atuação das Pd-NPs na catálise dessa reação pôde ser ilustrado.

Palavras-chave: Nanopartículas. Paládio. Heck-Matsuda.

ABSTRACT

The present work consists in the study of the monodisperse palladium nanoparticles (Pd-NPs) preparation employing an environmentally friendly, reproducible and accessible method. The study was carried out by means of the kinetic evaluation of the nanoparticle (NP) formation applying *in situ* techniques, their characterization and application in organic reactions catalysis. The Pd-NPs were synthesized in aqueous medium and room temperature, through the reduction of palladium salts using potassium iodide as reducing agent, in the presence of polyvinylpyrrolidone (PVP) as a stabilizing agent. The effect of the reagents concentration were evaluated during the formation of the Pd-NPs applying spectroscopic techniques such as *in situ* Small Angle X-Ray Scattering (SAXS), X-Ray Absorption Near-Edge Spectroscopy (XANES) and Extended X-Ray Absorption Fine-Structure Spectroscopy (EXAFS). These studies showed the dependence of the final nanoparticle size with the rate of the reduction, as well as the influence of the complex equilibrium between I⁻ and Pd species, leading to the formation of intermediate entities in the reaction mechanism. The Pd-NPs were also characterized by Transmission Electron Microscopy (TEM), Atomic Absorption Spectroscopy (AAS) and X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). The Pd-NPs were successfully used as catalyst for the *p*-nitrophenol (NIP) reduction reaction and for the Heck-Matsuda (HM) carbon-carbon (C-C) coupling reaction. The HM reactions catalyzed by the Pd-NPs were performed in room temperature and in the absence of base and inert atmosphere, for two different substrates: allyl cyanide and styrene, in both cases good yields were achieved. Furthermore, by varying the experimental conditions, as solvent for example, the selectivity for the *E* isomer was accomplished. The HM reaction was also evaluated by SAXS and it showed that, during the reaction course, the particles' size varies, indicating leaching of palladium atoms to the reaction medium because of that, the Pd-NPs' mode of action could be illustrated .

Keywords: Nanoparticles. Palladium. Heck-Matsuda.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Ilustração da diminuição percentual de átomos na superfície com o aumento do raio. Adaptada da referência 23.	26
Figura 2. Ilustração dos métodos físico (acima) e químico (abaixo) de síntese de M-NPs. Adaptada da referência 24.	26
Figura 3. Representação das formas de estabilização de NPs a) eletrostática, b) estérica e c) eletroestérica.	28
Figura 4. Diagrama teórico da concentração do monômero em função do tempo para o mecanismo proposto por LaMer. Adaptado da referência 44.	29
Figura 5. Mecanismo de nucleação, crescimento e aglomeração de M-NPs proposto por Finke e coautores. Adaptado da referência 49.	30
Figura 6. Componentes de um equipamento de SAXS. Adaptado da referência 59.	32
Figura 7. a) Ilustração da subtração de <i>background</i> para soluções. b) Ilustração da decomposição do perfil de espalhamento em duas componentes de forma e estrutura. Adaptada da referência 9.	33
Figura 8. Espectro de XAS para um complexo proteico de Fe(II), evidenciando as duas regiões espectrais do XANES e EXAFS. Adaptado da referência 72.	35
Figura 9. Representação da energia potencial em função da coordenada de reação para reação não catalisada e catalisada. Adaptada da referência 81. ...	36
Figura 10. Mecanismo de catálise para nanopartículas de paládio em reações de acoplamento C-C. Adaptado da referência 10.	38
Figura 11. Ciclo catalítico geral da reação de HM proposto por Matsuda. Adaptado da referência 110.	40
Figura 12. Modelo do porta amostra utilizados para as análises de XAS.	46
Figura 13. Espectros de XPS para a região do paládio das Pd-NPs isoladas nas diferentes concentrações de KI: a) Pd025K, [KI] = 2,5 mmol L ⁻¹ , b) Pd100K, [KI] = 10,0 mmol L ⁻¹ , c) [KI] = Pd150K 15,0 mmol L ⁻¹	52
Figura 14. Exemplo de uma curva de espalhamento ajustada pela contribuição dos modelos de Esfera e Beaucage.	55
Figura 15. Cinéticas de crescimento das Pd-NPs para os estudos da variação da concentração de KI, sendo [PVP] = 20 mmol L ⁻¹ e [Pd(OAc) ₂] = 10 mmol L ⁻¹ mantidas constantes. a) [KI] = 2,5 mmol L ⁻¹ , b) [KI] = 5,0 mmol L ⁻¹ , c) [KI] = 7,5 mmol L ⁻¹ , d) [KI] = 10,0 mmol L ⁻¹ , e) [KI] = 15,0 mmol L ⁻¹ , f) [KI] = 50,0 mmol L ⁻¹	56
Figura 16. Cinéticas de crescimento da Pd-NPs na variação da concentração de Pd(OAc) ₂ , sendo [KI] = 50 mmol L ⁻¹ . a) [Pd(OAc) ₂] = 1,0 mmol L ⁻¹ e [PVP] = 2,0 mmol L ⁻¹ , b) [Pd(OAc) ₂] = 5,0 mmol L ⁻¹ e [PVP] = 10,0 mmol L ⁻¹ , c) [Pd(OAc) ₂] = 15,0 mmol L ⁻¹ e [PVP] = 30,0 mmol L ⁻¹ , d) [Pd(OAc) ₂] = 25,0 mmol L ⁻¹ e [PVP] = 50,0 mmol L ⁻¹	57
Figura 17. Cinéticas de crescimento da nanopartículas na variação da concentração de Na ₂ PdCl ₄ , sendo [KI] = 50,0 mmol L ⁻¹ . a) [Na ₂ PdCl ₄] = 5,0 mmol L ⁻¹ e [PVP] = 10,0 mmol L ⁻¹ , b) [Na ₂ PdCl ₄] = 10,0 mmol L ⁻¹ e [PVP] = 20,0 mmol L ⁻¹ , c) [Na ₂ PdCl ₄] = 15,0 mmol L ⁻¹ e [PVP] = 30,0 mmol L ⁻¹	58

Figura 18. Número de partículas normalizado em função do tempo de reação. Exibindo para as condições [KI] = 2,5 mmol L ⁻¹ ; [Pd(OAc) ₂] = 10 mmol L ⁻¹ ; [PVP] = 20 mmol L ⁻¹ .	59
Figura 19. Variação do diâmetro final em função da concentração de KI. (Pd(OAc) ₂ = 10 mmol L ⁻¹ ; [PVP] = 20 mmol L ⁻¹).	60
Figura 20. Micrografias de TEM para os estudos da variação da concentração de KI, sendo [PVP] = 20 mmol L ⁻¹ e [Pd(OAc) ₂] = 10 mmol L ⁻¹ mantidas constantes. a) [KI] = 2,5 mmol L ⁻¹ , b) [KI] = 5,0 mmol L ⁻¹ , c) [KI] = 7,5 mmol L ⁻¹ , d) [KI] = 10,0 mmol L ⁻¹ , e) [KI] = 15,0 mmol L ⁻¹ , f) [KI] = 50,0 mmol L ⁻¹ .	60
Figura 21. Diâmetro final em função da concentração de precursor de paládio ([KI] = 50 mmol L ⁻¹ ; [PVP]:[Pd] = 2).	62
Figura 22. Espectro de XANES normalizado para a variação de concentração de KI na formação de Pd-NPs. Ao lado, espectro de XANES para comparação das Pd-NPs preparadas <i>in situ</i> com a folha de paládio.	64
Figura 23. Combinação linear obtida a partir dos espectros de XANES mostrando a conversão de Pd ²⁺ (círculos vermelhos) em Pd-NPs (círculos pretos).	65
Figura 24. Espectros de EXAFS e respectivos ajustes para variação de KI, conforme Tabela 1. a) padrão de Pd(OAc) ₂ ; b) 2,5 mmol L ⁻¹ de KI; c) 5 mmol L ⁻¹ de KI; d) 7,5 mmol L ⁻¹ de KI; e) 10 mmol L ⁻¹ de KI; f) 15 mmol L ⁻¹ de KI; g) 50 mmol L ⁻¹ de KI; h) Pd-NPs redispersas i) padrão de folha de Pd. Para a variação de KI, as concentrações de Pd(OAc) ₂ e PVP foram fixadas e iguais a 10 mmol L ⁻¹ e 20 mmol L ⁻¹ , respectivamente.	66
Figura 25. Transformada de Fourier dos espectros de EXAFS e respectivos ajustes para variação de KI, conforme Tabela 1. a) padrão de Pd(OAc) ₂ ; b) 2,5 mmol L ⁻¹ de KI; c) 5 mmol L ⁻¹ de KI; d) 7,5 mmol L ⁻¹ de KI; e) 10 mmol L ⁻¹ de KI; f) 15 mmol L ⁻¹ de KI; g) 50 mmol L ⁻¹ de KI; h) Pd-NPs redispersas i) padrão de folha de Pd. Para a variação de KI, as concentrações de Pd(OAc) ₂ e PVP foram fixadas e iguais a 10 mmol L ⁻¹ e 20 mmol L ⁻¹ , respectivamente.	67
Figura 26. Número de coordenação médio (N) nas Pd-NPs, preparadas com Pd(OAc) ₂ , em função da concentração inicial de KI obtidos no tratamento dos espectros de EXAFS.	70
Figura 27. Exemplo dos perfis cinéticos obtidos na redução do NIP.	71
Figura 28. Distribuição de tamanho das Pd-NPs em diferentes condições e meio reacional.	75
Figura 29. Ciclo catalítico proposto para a reação de HM catalisada por Pd-NPs.	76

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Concentrações finais dos reagentes na síntese das Pd-NPs com variação na concentração de KI.	47
Tabela 2. Concentrações finais dos reagentes na síntese das Pd-NPs com variação na concentração de Pd(OAc) ₂	47
Tabela 3. Concentrações finais dos reagentes na síntese das Pd-NPs com variação na concentração de Na ₂ PdCl ₄	48
Tabela 4. Concentração final dos reagentes nas cinéticas de redução do NIP.	48
Tabela 5. Porcentagem em massa de paládio nas Pd-NPs isoladas, preparadas com Pd(OAc) ₂ na variação de concentração de KI.	51
Tabela 6. Composição média das Pd-NPs analisadas por XPS, em percentual atômico.	52
Tabela 7. Energia de ligação e concentração percentual relativa às espécies de Pd ⁰ e Pd ^{δ+} nas diferentes amostras de Pd-NPs.	53
Tabela 8. Número de coordenação médio, distância ao vizinho mais próximo e fator de Debye-Waller para a variação da concentração inicial de KI na síntese de Pd-NPs.	69
Tabela 9. Constantes de velocidade k_{obs} para a reação de redução do NIP em diferentes concentrações de KI utilizadas na síntese das Pd-NPs.	72
Tabela 10. Seletividade obtida na reação de HM entre o SD-Br e o 3-butenonitrilo para diferentes catalisadores e solventes testados.	73
Tabela 11. Condições reacionais e resultados obtidos na reação de HM entre SD-Br e estireno.	74

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1. Representação genérica de uma reação de Heck-Matsuda. Adaptada da referência 111.	40
Esquema 2. Esquema reacional da síntese do tetrafluoroborato de 4- bromobenzenodiazônio.....	49
Esquema 3. Reações e equilíbrios envolvidos na formação das Pd-NPs.	63
Esquema 4. Esquema reacional da redução do NIP por NaBH ₄ catalisada por Pd-NPs.....	70
Esquema 5. Reação de Heck-Matsuda entre tetrafluoroborato de 4- bromobenzenodiazônio e 3-butenonitrila e prováveis produtos.....	73
Esquema 6. Reação de Heck-Matsuda entre Br-SD e estireno e prováveis produtos.....	74

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- AAS – Espectroscopia de absorção atômica
Au-NPs – Nanopartículas de ouro
C-C – Ligação carbono-carbono
dba – Dibenzilidenoacetona
Eq. – Equivalente
EXAFS – Espectroscopia de estrutura fina estendida de absorção de raios X
HM – Heck-Matsuda
 k_{obs} – Constante de velocidade observada
LCA – Análise por combinação linear
M-NPs – Nanopartículas metálicas
NIP – *p*-nitrofenol
NPs – Nanopartículas
Pd-NPs – Nanopartículas de paládio
Pt-NPs – Nanopartículas de platina
PVP – Polivinilpirrolidona
RMN ¹H – Ressonância magnética nuclear de hidrogênio
RPM – Rotações por minuto
SAXS – Espalhamento de raios X a baixo ângulo
SD – Sal de diazônio
SD-Br – Tetrafluoroborato de 4-bromobenzenodiazônio
t.a. – Temperatura ambiente
TEM – Microscopia eletrônica de transmissão
UV-Vis – Espectrofotometria na região do ultravioleta e visível
WAXS – Espalhamento de raios X em ângulo alto
XAFS – Espectroscopia de absorção de estrutura fina
XANES – Espectroscopia de absorção de raios X próximo à borda
XAS – Espectroscopia de absorção de raios X
XPS – Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X
 λ_{max} – Comprimento de onda máximo

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	23
2 REVISÃO DA LITERATURA	25
2.1 NANOTECNOLOGIA E NANOPARTÍCULAS METÁLICAS ...	25
2.2 SÍNTESE DE M-NPs	26
2.3 CINÉTICA DE FORMAÇÃO DE M-NPs.....	29
2.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE M-NP	31
2.4.1 Espalhamento de raios X a baixos ângulos (SAXS)	31
2.4.2 Espectroscopia de absorção de raios X (XAS)	34
2.5 ATIVIDADE CATALÍTICA DE M-NP.....	36
2.5.1 Pd-NP aplicadas na reação de Heck-Matsuda	39
3 OBJETIVOS	43
4 PARTE EXPERIMENTAL	45
4.1 REAGENTES E MATERIAIS	45
4.2 SÍNTESE DAS Pd-NPs.....	46
4.3 CINÉTICAS DE REDUÇÃO DO NIP	48
4.4 REAÇÕES DE HECK-MATSUDA	48
4.4.1 Síntese do sal de diazônio.....	48
4.4.2 Reação de Heck-Matsuda	49
4.4.3 Estudo das Pd-NPs na reação de Heck-Matsuda por SAXS ..	50
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	51
5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS Pd-NPs	51
5.2 ESTUDOS CINÉTICOS DE CRESCIMENTO DAS Pd-NPs.....	54
5.3 APLICAÇÃO DAS Pd-NPs EM CATÁLISE.....	70
5.3.1 Redução do NIP catalisada por Pd-NPs	70
5.3.2 Reações de HM catalisadas por Pd-NPs.....	72
5.3.3 Avaliação do modo de ação das Pd-NPs na reação de HM.....	74
6 CONCLUSÕES	77
7 REFERÊNCIAS	79
8 ANEXOS	93

1 INTRODUÇÃO

Uma das áreas da ciência e da tecnologia que vem recebendo muito destaque é a “nanoquímica”.¹ Apesar de tratar-se de uma ciência recente – de cerca de cinco décadas –, seu amplo desenvolvimento culminou com o prêmio Nobel de Química de 2016, quando Sauvage, Stoddart e Feringa foram laureados pelo desenvolvimento de “nanomáquinas”.² O principal motivo pelo qual o estudo de materiais na escala nano atrai tanto interesse deve-se à grande versatilidade de suas aplicações e propriedades, como, por exemplo, ópticas, magnéticas e catalíticas.^{3;4}

Do ponto de vista ecológico, o uso de nanopartículas metálicas (M-NPs) para catálise de reações químicas são interessantes pela facilidade de reutilização, seletividade e alta eficiência.⁵ Todavia, para sua síntese ainda se costumam aplicar métodos drásticos, com reagentes tóxicos e caros.⁶ Outro desafio para a síntese de nanopartículas é a capacidade de se controlar o tamanho e dispersidade das partículas sem sofrer com sua instabilidade em suspensão. Com a finalidade de compreender e modelar esses parâmetros, destaca-se o interesse nos estudos cinéticos e mecanísticos de formação de NPs.⁷

Visando ao estudo da formação de NPs em suspensão, as técnicas de aplicação *in situ* se sobressaem. E, dentre elas, destacam-se o espalhamento de raios X e a espectroscopia de absorção de raios X (XAS).⁸ A popularização de ambas as técnicas para a caracterização de M-NPs foi ocasionada pelo desenvolvimento e melhorias nas fontes de radiação síncrotron com alto fluxo de energia e nos detectores recentemente implantados.⁹ Essas técnicas são importantes, já que fornecem informações como tamanho, forma, dispersidade, estado de oxidação e número de coordenação, sem a necessidade de isolar as M-NPs, evitando assim alterações em suas propriedades.

Unindo-se à outra grande área de interesse na química, M-NPs vêm sendo aplicadas em reações de acoplamento carbono-carbono (C-C).¹⁰ Essas reações ganharam destaque com Heck, laureado com o prêmio Nobel de 2010, que colocou o paládio em evidência na química orgânica sintética.¹¹

Dentre as reações de acoplamento C-C derivadas da reação de Heck, talvez a menos explorada até hoje seja a reação de Heck-Matsuda. Apesar de sua simplicidade reacional, pouco se sabe sobre a reação de HM catalisada por M-NPs e, por consequência, sabe-se menos ainda sobre o mecanismo de ação desses catalisadores.¹²

Sendo assim, este trabalho objetiva o desenvolvimento de um método verde para a síntese de Pd-NPs, bem como a investigação da formação por técnicas de espectroscopia de raios X, além da aplicação das Pd-NPs na catálise de reações orgânicas e, ainda, o preenchimento das lacunas resultantes da ausência de estudos que envolvem o modo de ação do catalisador nanoparticulado em reações de HM.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 NANOTECNOLOGIA E NANOPARTÍCULAS METÁLICAS

Nanotecnologia pode ser definida como a ciência de manipulação da matéria na escala nanométrica, de modo que novas propriedades possam ser descobertas e novos produtos produzidos.¹³ Considera-se o marco inicial da nanotecnologia a palestra proferida por Richard Feynman em 1959, na qual ele exaltava a profusão de possibilidades proveniente do processo de nanominiaturização.¹⁴ Hoje, no entanto, sabe-se que a obtenção de produtos nanométricos é muito mais complexa do que a simples miniaturização de estruturas maiores.

Ao se comparar estruturas macrométricas e nanométricas, observa-se que as propriedades inerentes à composição, sofrem alterações. Objetos nanoscópicos estão muito mais sujeitos aos efeitos de flutuações térmicas e estatísticas, e por esse motivo a sua obtenção é um processo mais delicado do que a miniaturização.¹⁵

Por outro lado, esses efeitos dão origem a novas propriedades muito relevantes. Como exemplo, nanopartículas metálicas (M-NPs) adquirem propriedades ópticas, magnéticas e catalíticas inéditas, as quais têm aplicações nas áreas de materiais, eletrônicos, biológicos, entre outros.³ Por causa dessa versatilidade em suas aplicações, produtos utilizando nanotecnologia se tornam interessantes para aplicação industrial em larga escala e, por isso, já vêm sendo incorporados. Inclusive, estima-se que em 2020 o valor global de mercado associado às indústrias de nanotecnologia alcançará US\$ 75 bilhões.¹⁶

Quando dispersas em solventes, nanopartículas metálicas formam suspensões coloidais, uma vez que a faixa de tamanho dessas partículas está compreendida entre 1 nm e 1 μm .¹⁷ Acredita-se que uma das consequências mais importantes do tamanho reduzido das NPs, principalmente para catálise, é a maximização da área superficial.¹⁸ Para NPs esféricas, o raio é inversamente proporcional à razão superfície/volume. Desse modo, quanto menor a partícula, maior a porcentagem de átomos na superfície, conforme ilustrado pela Figura 1.

No quesito da catálise, destacam-se as M-NPs que constituem sistemas de alta seletividade e eficiência.⁵ Por este motivo, M-NPs já foram aplicadas com sucesso em diversas reações, tais como hidrogenação,^{19;20} oxidação,²¹ acoplamento C-C e,¹⁰ mais recentemente, na clivagem de ligações.²²

Figura 1. Ilustração da diminuição percentual de átomos na superfície com o aumento do raio. Adaptada da referência 23.

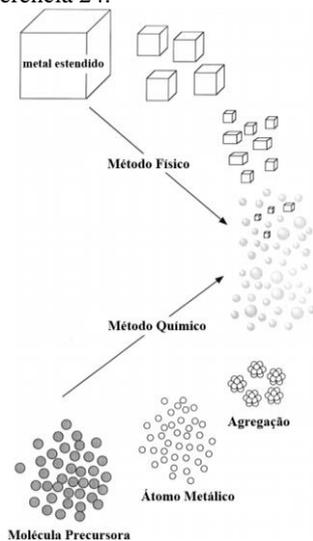


Número de camadas	1	2	3	4	5
Número de átomos na NP	M ₁₃	M ₅₅	M ₁₄₇	M ₃₀₉	M ₅₆₁
Número de átomos na superfície	92%	76%	63%	52%	45%

2.2 SÍNTESE DE M-NPs

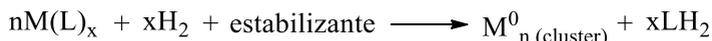
Existem dois métodos pelas quais M-NPs podem ser preparadas, esquematizadas na Figura 2. O primeiro deles, chamado de método físico, consiste na subdivisão de metais estendidos, e o segundo, chamado de método químico, ocorre com o crescimento de partículas atômicas obtidas a partir de precursores metálicos iônicos ou moleculares.⁴ As M-NPs preparadas pelo método químico, de modo geral, apresentam tamanho menor e são mais monodispersas que as obtidas com o método físico. Sua etapa mais importante é evitar que o crescimento prossiga, sendo então o controle da agregação essencial para a síntese.²⁴

Figura 2. Ilustração dos métodos físico (acima) e químico (abaixo) de síntese de M-NPs. Adaptada da referência 24.



O método químico pode ainda ser subdividido em quatro categorias principais:²⁵

1) Decomposição de precursores organometálicos: precursores metálicos de valência baixa ou de valência zero são decompostos em reações organometálicas simples, como quebra de ligações carbono-metal e hidrogenólise, na presença de um agente estabilizante.²⁶ As reações ocorrem tipicamente na presença de H₂ ou CO e dão origem a *clusters* de átomos metálicos,²⁷ conforme a reação abaixo:

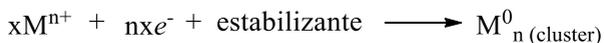


2) Química de vapor metálico: o metal é vaporizado e este vapor atômico é condensado por um líquido frio que contém o agente estabilizante. Quando resfriado, os átomos dissolvidos constituem a nanopartícula. Se o líquido é capaz de atuar como estabilizante, o vapor metálico pode condensar com o vapor do solvente, originando uma matriz sólida.²⁸

3) Síntese eletroquímica: método desenvolvido na década de 90 por Reetz,²⁹ cujo processo é constituído de cinco etapas:²⁵

1. Dissolução oxidativa do ânodo de metal de sacrifício.
2. Migração dos íons metálicos para o cátodo.
3. Formação reductiva de átomos de valência zero do metal no cátodo.
4. Nucleação e crescimento nas partículas metálicas.
5. Interrupção do crescimento e estabilização das M-NPs pelos estabilizantes.

4) Redução de sais precursores de metais de transição: um dos métodos mais clássicos, desenvolvido por Michael Faraday em 1857.³⁰ Um agente redutor é adicionado, na presença de um agente estabilizante, ao precursor metálico:

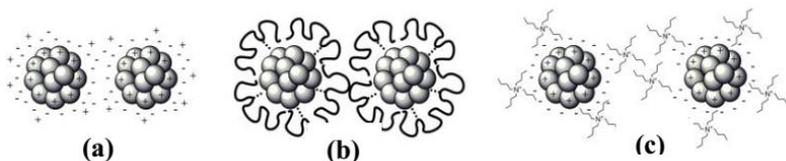


Nesse caso, o tamanho final das M-NPs depende de diversos fatores, por exemplo, concentração, temperatura e tempo de reação, além do tipo de estabilizante, do sal metálico e do agente redutor.²⁵

Agentes estabilizantes são utilizados porque M-NPs apresentam alta energia superficial, por isso são termodinamicamente instáveis em solução e tendem à agregação. Eles atuam via três mecanismos distintos, mostrados na Figura 3: (a) estabilização eletrostática, a qual ocorre quando cargas resultantes de íons adsorvidos na superfície da NP repelem outras partículas; (b) estabilização estérica, causada por moléculas

volumosas, como polímeros, que exercem um efeito protetor nas partículas; e (c) estabilização eletroestérica, que é resultante da combinação dos dois efeitos anteriores, exercido por moléculas volumosas e carregadas, como líquidos iônicos.³¹

Figura 3. Representação das formas de estabilização de NPs a) eletrostática, b) estérica e c) eletroestérica.



O precursor metálico pode afetar a síntese de M-NPs de diversas formas. Por exemplo, Yu e Xu demonstraram a diferença entre a utilização de K_2PtCl_6 e K_2PtCl_4 na formação das nanopartículas de platina (Pt-NPs).³² A síntese com K_2PtCl_4 apresenta problemas de reprodutibilidade causados pela rápida hidrólise do precursor de Pt(II) em meio aquoso. Outros trabalhos observaram também que a escolha do precursor metálico pode afetar a forma e a presença de poros nas NPs.^{33;34}

Outro efeito importante originado pelo precursor metálico é resultante do seu potencial de redução. A força motriz da etapa de redução do metal é a diferença entre os potenciais redox das duas reações de meia-cela, ΔE . Ou seja, o ΔE é a variação entre o potencial redox do metal e do redutor. Sendo assim, um aumento no ΔE favorece a reação e leva à formação de mais núcleos e, por consequência, à obtenção de partículas menores.³⁵

O agente redutor tem grande influência na síntese das M-NPs, já que seu potencial de redução também determina quão rápido acontece a reação com o metal. Desse modo, o agente redutor pode influenciar a cinética de nucleação na formação das M-NPs tornando-se fator determinante para o tamanho das partículas e sua dispersidade.³⁶

Dentre os agentes redutores mais utilizados se destacam o boroidreto de sódio,³⁷ o hidrogênio molecular,³⁸ a hidrazina,³⁹ o ácido ascórbico.⁴⁰ No entanto, eles apresentam algumas desvantagens, como o fato de serem caros e inflamáveis, além de trazerem riscos à saúde ou exigirem condições mais drásticas de reação.⁶ Desta forma, dentre os grandes desafios atuais para a síntese de M-NPs estão a utilização de reagentes menos tóxicos, solventes que não causam prejuízos ao meio

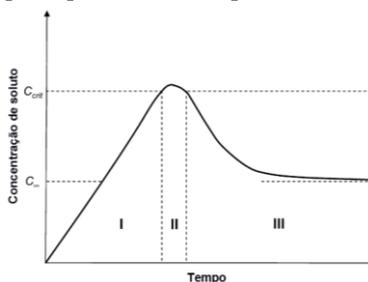
ambiente e utilização de materiais renováveis como meio de aproximação dos conceitos da química verde.⁴¹

2.3 CINÉTICA DE FORMAÇÃO DE M-NPs

Estudos cinéticos de nucleação e crescimento de M-NPs em solução é um campo de crescente interesse na nanociência.⁷ Conhecida a importância do tamanho e forma das NPs, controlar estas propriedades com uniformidade torna-se um objetivo importante. Uma das formas de se alcançar esse domínio é compreender o mecanismo e a cinética de formação dessas partículas.⁷

O primeiro mecanismo de nucleação e crescimento de NPs foi proposto por LaMer no início da década de 50.^{42;43} LaMer estudou sóis de enxofre a partir da decomposição do tiosulfato de sódio, na qual primeiro ocorre a formação de espécies de enxofre livres e depois a formação dos sóis em solução. O mecanismo de nucleação e crescimento proposto por ele pode ser dividido em três etapas, destacadas na Figura 4: I) Há um aumento rápido da concentração dos monômeros (enxofre elementar) em solução; II) ocorre a nucleação instantânea (*burst-nucleation*) que imediatamente reduz a concentração dos monômeros na solução e encerra o processo de nucleação; III) Inicia-se o processo de crescimento, que é controlado pela difusão dos átomos de enxofre na solução.

Figura 4. Diagrama teórico da concentração do monômero em função do tempo para o mecanismo proposto por LaMer. Adaptado da referência 44.



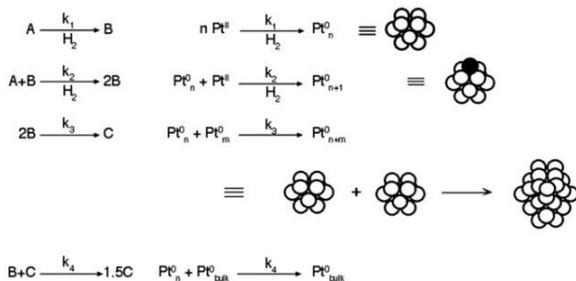
O amadurecimento de Ostwald, descrito em 1900, também pode ser aplicado para M-NPs. O crescimento é resultante da mudança de solubilidade da NP, de acordo com o seu tamanho. Devido à alta solubilidade e energia superficial de partículas menores em solução, elas

se redissolvem e favorecem ainda mais o crescimento das partículas maiores.⁴⁵

Em 1951, Turkevich e coautores. estudaram a formação de nanopartículas de ouro (Au-NPs).⁴⁶ Os autores observaram que o crescimento obedecia a uma lei exponencial e propuseram um mecanismo constituído das seguintes etapas: um período de indução, seguido de um rápido aumento no número de partículas e, uma rápida redução da velocidade de crescimento.

Levou cerca de 50 anos para o surgimento de uma nova contribuição de relevância para mecanismo de formação de M-NPs. Em 1997, Finke e Watzky propuseram que o mecanismo para a redução de sais metálicos com H₂ consiste em duas etapas: a primeira, uma lenta e contínua nucleação, e a segunda, um rápido crescimento superficial autocatalítico não controlado pela difusão.⁴⁷ Um mecanismo geral para formação de NPs de metais de transição foi descrito incluindo uma terceira etapa de aglomeração e,⁴⁸ ainda mais recentemente, acrescentou-se uma quarta etapa: aglomeração autocatalítica.^{49;50} A Figura 5 ilustra o mecanismo de quatro etapas.

Figura 5. Mecanismo de nucleação, crescimento e aglomeração de M-NPs proposto por Finke e coautores. Adaptado da referência 49.



O modelo de Finke-Watzky foi aplicado por Wojnicki e coautores no estudo cinético de nucleação e crescimento de Pd-NPs obtidas a partir da redução de um complexo de Pd²⁺ com ácido ascórbico.⁵¹ Foi observado que o mecanismo consiste em duas etapas: redução do Pd²⁺ a partículas metálicas, correspondendo à nucleação e um rápido crescimento autocatalítico. Observou-se que a etapa de nucleação é lenta e depende da força iônica e da temperatura, enquanto a etapa de crescimento é rápida e dependente apenas da concentração. Como foi observado a influência de parâmetros experimentais no crescimento, os autores afirmam ser

possível o controle de tamanho das Pd-NPs mediante a manipulação destes parâmetros.

2.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE M-NP

Um dos principais fatores que impulsionaram o rápido desenvolvimento da nanotecnologia foi o aprimoramento de técnicas de caracterização, como os microscópios de alta resolução.⁵² Químicos, bem como demais cientistas, tiveram que se familiarizar com técnicas até então dominadas exclusivamente por físicos e passaram a incorporar seus conhecimentos de princípios fundamentais.⁵³ Outro exemplo é a crescente evolução nas últimas décadas de técnicas baseadas em radiação síncrotron e suas diversas aplicações na caracterização de materiais nanoestruturados.⁵⁴

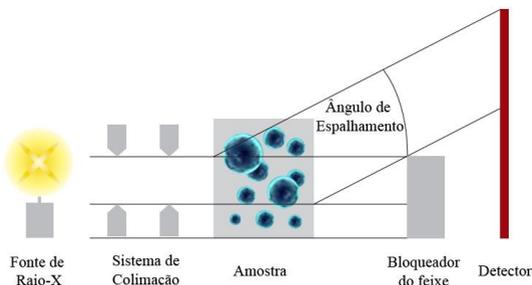
2.4.1 Espalhamento de raios X a baixos ângulos (SAXS)

O espalhamento de raios X a baixos ângulos é uma técnica utilizada para o estudo das características estruturais e físicas de materiais na faixa de tamanho correspondente a colóides, por meio da caracterização da forma e tamanho médio das partículas.⁵⁵ Qualquer forma de espalhamento é definida por uma lei de reciprocidade, que fornece uma relação inversa entre o ângulo de espalhamento e o tamanho da partícula.⁵⁶

Nos últimos anos, o desenvolvimento das fontes de raios X de alta energia permitiu uma maior difusão da utilização do SAXS para pesquisa de nanopartículas.⁸ O SAXS tem algumas vantagens quando comparado com outras técnicas *ex-situ* como a microscopia eletrônica de transmissão (TEM), por exemplo. SAXS não é limitado à preparação de amostra que pode levar a alterações como agregação; não sofre interferência do analisador, que pode escolher amostras melhores e mascarar resultados; apresenta resultados estatisticamente mais confiáveis; além da possibilidade de ser realizada *in situ*, o que confere ao resultado a garantia de uma análise sem interferentes.^{9;57;58}

Os componentes básicos de qualquer equipamento de SAXS são mostrados na Figura 6. A fonte irradia a amostra e o detector mede a radiação espalhada pela amostra em uma faixa de ângulos. O sistema de colimação estreita o feixe e define a posição de ângulo zero. O bloqueador evita a intensa incidência do feixe sobre o detector, para que intensidade do espalhamento não seja ofuscada.⁵⁹

Figura 6. Componentes de um equipamento de SAXS. Adaptado da referência 59.

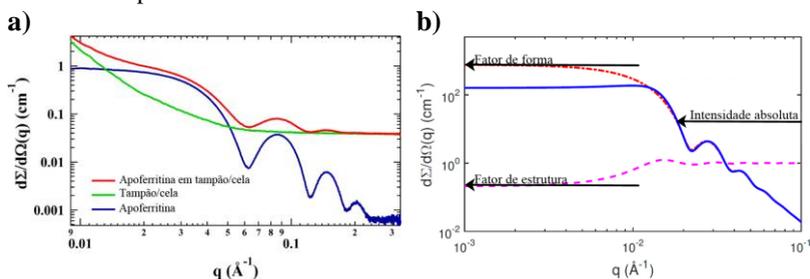


Em um experimento típico, a amostra é exposta a raios X de um comprimento de onda específico que interage com os elétrons do material. Uma parte da radiação é absorvida e a outra é espalhada elasticamente de $0 - 5$ graus, de modo a produzir uma distribuição de intensidade média, que é coletada pelo detector.⁵⁵ Quando o feixe incide sobre uma suspensão coloidal, parte da radiação é espalhada para ângulos muito baixos, enquanto na escala atômica o espalhamento ocorre para ângulos altos.⁹ Isso ocorre porque a dimensão de coloides ($1 \text{ nm} - 100 \text{ nm}$) é muito grande se comparada com o comprimento de onda dos raios X (geralmente $\text{CuK}\alpha = 1,54 \text{ \AA}$) e, assim, o ângulo de observação do espalhamento é correspondentemente baixo.⁵⁶

Após o sinal ser coletado no detector, algumas correções são realizadas, tais como correção de linearidade, de distorção de imagem e subtração da corrente escura. Então, cada pixel da imagem de SAXS é convertido no ângulo de espalhamento 2θ ou no vetor de espalhamento q . Realiza-se também a subtração do *background*, da cela e do solvente, conforme ilustrado pela Figura 7a, em sistema composto por apoferritina (12 nm), em solução tampão, utilizando uma cela de quartzo.⁹

Esses tratamentos levam aos perfis mostrados na Figura 7, que podem, então, ser decompostos em duas componentes distintas: o fator de forma e o fator de estrutura. O fator de forma determina o perfil da curva e fornece informações relacionadas às propriedades médias das partículas individuais, como tamanho e forma (cilindro, elipsoide, cubo, etc.) e o fator de estrutura descreve a relação entre as partículas.⁸

Figura 7. a) Ilustração da subtração de *background* para soluções. b) Ilustração da decomposição do perfil de espalhamento em duas componentes de forma e estrutura. Adaptada da referência 9.



A relevância dessas informações, aliada à capacidade de obtenção de dados com resolução temporal na ordem de até picosegundos,^{60;61;62} tornou o SAXS uma ferramenta ideal para a elucidação dos mecanismos das reações de formação de NPs.⁶³

Em 2011, um trabalho publicado por Harada e coautores demonstrou, via SAXS *in situ*, a formação de nanopartículas de ródio e paládio sintetizadas por fotorredução. Foram avaliados a evolução do raio médio, o número de partículas, a distribuição de tamanho das partículas e o volume total das partículas formadas. Esses parâmetros evidenciaram um mecanismo constituído de três fases: redução-nucleação autocatalítica, nucleação-crescimento e crescimento baseado no amadurecimento de Ostwald limitado por difusão.⁶⁴

Korner e coautores,⁶⁵ utilizando um sistema de SAXS acoplado a um UV-Vis conseguiram observar quatro etapas distintas no crescimento de Au-NPs (Au-NPs): 1) nucleação instantânea (*burst nucleation*) de uma solução supersaturada do monômero Au(0), 2) amadurecimento de Ostwald e crescimento rápido das NPs, 3) reação dos monômeros com as partículas existentes e diminuição da velocidade de crescimento e 4) estagnação do crescimento devido à diminuição na concentração de Au(0) em equilíbrio com as Au-NPs.

Em outro trabalho com Au-NPs, Chen e coautores⁵⁸ utilizaram simultaneamente SAXS, espalhamento de raios X a ângulos altos (WAXS) e UV-Vis para estudar a nucleação e crescimento das NPs e ainda comparar os resultados experimentais com a teoria clássica de nucleação. O crescimento é observado em função das principais variáveis como concentração, temperatura, quantidade de ligante e influência de cossolventes. O resultado observado indica a rápida formação de

pequenos núcleos, seguido do crescimento lento limitado por reações superficiais, até o consumo total do precursor.

Polte e coautores aplicaram análises combinadas de SAXS e XANES para obter informações *in situ* da formação de nanopartículas de ouro sintetizadas pela metodologia clássica com citrato. O resultado evidenciou um mecanismo de quatro etapas: formação rápida de pequenos núcleos, coalescência dos núcleos em partículas maiores, crescimento lento das partículas limitado pela velocidade de redução do precursor de ouro e subsequente redução rápida, concluindo com o consumo total do precursor.⁵⁷

Assim, como no trabalho referido acima, associar o SAXS a técnicas de espectroscopia de absorção de raios X (XAS) tem, na última década, recebido muito destaque para o estudo da formação de NPs^{66,67} e ainda para a caracterização de catalisadores.^{68,69}

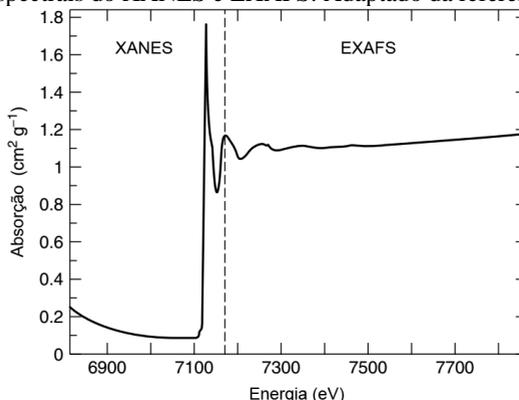
2.4.2 Espectroscopia de absorção de raios X (XAS)

Em um experimento de absorção de raios X, a amostra é irradiada, assim como no SAXS, com raios X de energia definida. A diferença, no entanto, é que a resposta de interesse é a absorção e não o espalhamento dessa energia. A parte dos raios X que é absorvida causa a excitação ou ejeção de um elétron do caroço.⁷⁰

XAS é a medida dessas transições dos elétrons do caroço do metal para o LUMO do estado excitado e para o contínuo.⁷¹ No primeiro caso, para o estado excitado, a faixa de energia é limítrofe à borda de excitação, por isso, a técnica recebe o nome de espectroscopia de absorção de raios X próximo à borda (XANES). Quando a energia é superior à borda de excitação e o elétron é ejetado completamente, para o contínuo a técnica é conhecida como espectroscopia de estrutura fina de absorção de raios X (EXAFS).⁷²

A diferenciação entre XANES e EXAFS no espectro é mostrada na Figura 8. Na prática, entretanto, a região do XANES é aplicada para a obtenção de informações referentes à estrutura eletrônica e geometria. Da região do EXAFS se obtêm parâmetros estruturais quantitativos.

Figura 8. Espectro de XAS para um complexo proteico de Fe(II), evidenciando as duas regiões espectrais do XANES e EXAFS. Adaptado da referência 72.



Devido à dependência da energia da borda de excitação do elétron com o estado de valência do átomo excitado, o XANES tem grande valor na elucidação do número de oxidação médio dos metais.⁷² Quando um elemento apresenta um estado de valência mais alto, mais energia é necessária para excitar um elétron de seu caroço.⁷³ Assim, um deslocamento para maior energia de borda indica um aumento no estado de oxidação do elemento.

Em alguns casos, a região anterior à borda pode fornecer informações sobre o ambiente eletrônico e geometria estrutural do átomo.⁷⁴ O estudo dos padrões espectrais para essa região pré-borda pode ser muito importante na determinação do número de coordenação e simetria de complexos metálicos.⁷⁵

Em mais um trabalho de Polte e coautores, foi observado via XANES que a redução e nucleação do ácido tetracloroáurico por boroidreto de sódio acontece em menos de 200 ms na formação de Au-NPs.⁷⁶ Em um estudo subsequente,⁷⁷ o XANES foi essencial para a confirmação da etapa de crescimento autocatalítico das Au-NPs. Para tanto, após a conclusão da síntese, uma nova quantidade de precursor foi adicionada, e a análise de XANES evidenciou a rápida redução e conversão estequiométrica total do sal de ouro resultante do mecanismo de autocatálise superficial.

Em 2010, Yao e coautores utilizaram XAFS *in situ* e em fluxo contínuo para avaliar a cinética de nucleação do AuCl_4^- em solução aquosa.⁷⁸ Os resultados de XAFS mostraram, pela diferença entre comprimentos de ligação, que o intermediário parcialmente reduzido AuCl_3 se combina ao longo das ligações alongadas Au-Au para formar

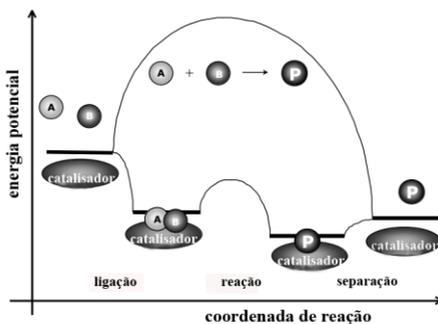
aglomerados do complexo Au_nCl_{n+x} em vez de aglomerados de Au_n^0 . Ainda se observou que este complexo é importante para retardar o processo seguinte de crescimento e induzir a coalescência.

A formação e o crescimento de pontos quânticos também foram estudados via XAFS e SAXS em 2011 por Caetano e coautores.⁷⁹ A formação de nanopartículas de ZnO por meio da reação de hidrólise-condensação de precursores de zinco induzidas por KOH foi investigada pela combinação de XAFS/UV-Vis/SAXS. Observou-se, então, as seguintes etapas: 1) nucleação/crescimento dos pontos quânticos de ZnO que ocorrem via consumo de cerca de 52% do oxi-acetato de zinco; 2) crescimento de agregados de ZnO e subsequente coalescência das partículas iniciais; 3) crescimento de agregados fractais, ocorre em equilíbrio químico em uma condição de estado estacionário; 4) equilíbrio do estado estacionário é perturbado, e origina uma nucleação e crescimento secundários de ZnO-NPs, além do crescimento contínuo dos agregados fractais.

2.5 ATIVIDADE CATALÍTICA DE M-NP

O catalisador pode ser definido como um componente que converte reagentes em produtos, por meio de etapas elementares, nas quais o catalisador participa, sendo regenerado a sua forma original ao final de cada ciclo. O catalisador altera a cinética da reação sem interferir em sua termodinâmica.⁸⁰ A reação se torna mais rápida como consequência da diminuição da energia de ativação, conforme ilustrado pela Figura 9.

Figura 9. Representação da energia potencial em função da coordenada de reação para reação não catalisada e catalisada. Adaptada da referência 81.



Além de atuar na velocidade da reação, os catalisadores apresentam outras vantagens: por não ser consumido no processo, uma quantidade muito pequena é utilizada;⁸² são capazes de controlar com seletividade o produto formado;⁸³ podem ser recuperados e reutilizados.⁸⁴

Seus atributos tornam os catalisadores muito valiosos, principalmente para a indústria a qual utiliza majoritariamente catálise heterogênea. A utilização de catalisadores é tão frequente em processos industriais que se estima que um terço do produto interno bruto americano envolve reações catalisadas em alguma etapa da cadeia de produção.⁸⁵

Em larga escala, os catalisadores metálicos estão entre os mais utilizados.⁸⁶ Por exemplo, óxidos em reações de transferência de prótons, paládio e platina em reações de hidrogenação, prata em reações de oxidação.⁸⁷

Os catalisadores são classificados como homogêneos ou heterogêneos. Catalisador heterogêneo é aquele que não é solubilizado, portanto a catálise ocorre numa fase separada da solução, geralmente na superfície do catalisador. Um catalisador homogêneo está dissolvido no meio reacional, sendo o ácido o principal exemplo.⁸⁸ Em ambos os casos, algumas desvantagens podem ser observadas: a catálise heterogênea, em muitos casos, requer condições mais drásticas,⁸⁹ e a catálise homogênea dificulta a recuperação do catalisador.⁸⁴

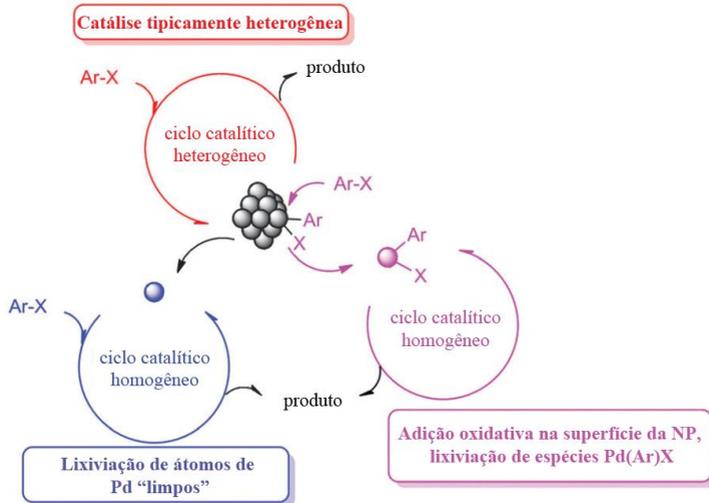
A catálise por M-NPs é um campo que, apesar de estar em seu estágio inicial, tem avançado nas últimas décadas.⁹⁰ O principal motivo de interesse é a grande área superficial por volume e a alta energia superficial, que tornam os átomos da superfície muito mais ativos.⁹¹ Além disso, NPs podem ser funcionalizadas, por exemplo, com moléculas quirais que possibilitam sínteses estereosseletivas,⁹² podem também ser suportadas possibilitando o reuso do catalisador⁹³ ou ainda modelar a seletividade mediante o controle de forma das NPs.⁹⁴

A catálise por M-NPs é considerada a fronteira entre as duas formas de catálise.⁹⁵ NPs podem atuar como catalisadores homogêneos fornecendo uma superfície para a realização da reação, ou ainda, fornecendo espécies ativas para a catálise por meio de lixiviação de átomos ou íons para a solução.⁹⁶

Para a reação de acoplamento C-C catalisada por Pd-NPs, por exemplo, os principais mecanismos de ação do catalisador estão representados na Figura 10. As NPs podem atuar como catalisadores heterogêneos com reações acontecendo na superfície da M-NP ou ainda como catalisadores homogêneos. A catálise homogênea por NPs ainda pode ocorrer de dois modos distintos: lixiviação de átomos “limpos” de paládio de valência zero e catálise homogênea com participação da

superfície em que ocorre uma adição oxidativa na superfície da M-NP, seguida da lixiviação da espécie Pd(Ar)X para o meio.¹⁰

Figura 10. Mecanismo de catálise para nanopartículas de paládio em reações de acoplamento C-C. Adaptado da referência 10.



Devido ao seu apelo universal e ecológico, facilidade para estudos cinéticos e a imprescindibilidade das M-NPs para formação de produtos,⁹⁷ a reação de redução em meio aquoso do *p*-nitrofenol (NIP) com boroidreto de sódio e M-NPs é considerada uma reação modelo para se estudar a eficiência do processo de catálise por M-NPs.⁹⁸ Por esses motivos, existem diversos estudos envolvendo esse sistema. Dentre eles, destaca-se o de Wunder e coautores,⁹⁹ que comprovaram a participação da superfície na reação. Além disso, demonstraram que para a redução do NIP pode-se aplicar o modelo catalítico de Langmuir-Hinshelwood que considera a adsorção do NIP e do BH₄⁻ na superfície das M-NPs, onde acontece a reação que é seguida pela dessorção do produto 4-aminofenol.

Signori e coautores estudaram a cinética de redução do NIP para diversos sistemas de Ag-NPs estabilizadas por polietilenoimina derivatizada com grupos alquílicos e etanólicos.³⁷ Para todos os sistemas, foi observado tempo de indução que pôde ser correlacionado com a resistência de difusão do substrato pelo suporte polimérico. Já a velocidade de reação foi atribuída também à concentração local de substrato, resultante do efeito hidrofóbico. Desse modo, o sistema mais hidrofóbico, por interagir melhor com o NIP, apresentou os melhores

parâmetros catalíticos e, assim, evidenciou a relevância da natureza do agente estabilizante para a catálise.

Em um trabalho de Elias e coautores, a formação de Ag-NPs foi estudada em função de sua atividade catalítica na redução do NIP.¹⁰⁰ Por meio de análise multivariada, variaram-se as condições de síntese das NPs que foram aplicadas na reação. Os parâmetros catalíticos obtidos *in situ* foram utilizados como resposta para a seleção do sistema catalítico ideal. As investigações cinéticas mostraram a importância da quantidade do agente estabilizante na etapa de adsorção dos substratos na superfície das Ag-NPs e, por consequência, na atividade catalítica.

Um outro exemplo de reação catalisada por NPs via ciclo tipicamente heterogêneo é a hidrogenação. Pushkarev e coautores estudaram a hidrogenação do furfural com Pt-NPs suportadas em sílica.¹⁰¹ Os resultados evidenciaram que a forma e tamanho dessas partículas influenciam diretamente os parâmetros catalíticos como a taxa de *turnover*, por exemplo. Além disso, os resultados de seletividade foram mais satisfatórios para partículas menores, atestando novamente a importância da maximização da área superficial. Em outro trabalho, Banerjee e coautores estudaram, via espectrometria de massas *in situ*, reações de acoplamento cruzado catalisadas por Pd-NPs, redução do NIP por Pd-NPs/Ag-NPs e oxidação da glicose por Au-NPs.¹⁰² Os resultados indicaram que o processo de lixiviação do metal não é importante para o prosseguimento das reações, pois a catálise ocorre, de fato, na superfície.

Por outro lado, Briggs e coautores apresentaram evidências de catálise homogênea com lixiviação de átomos da Pd-NP na reação de Stille.¹⁰³ Análises de EXAFS mostraram alterações no número de coordenação do paládio, bem como alterações no tamanho das Pd-NPs medidas por SAXS. Todos os resultados obtidos foram consistentes com a proposta de lixiviação dos átomos de Pd mais desordenados durante a etapa de adição oxidativa do haleto de arila.

Apesar de muito se investigar, os mecanismos de ação das M-NPs na catálise continuam obscuros e contestados. No entanto, seus estudos se fazem necessários uma vez que a elucidação de mecanismos na escala atômica é importante para se projetar catalisadores de forma racional e alcançar melhores atividades em condições sustentáveis.¹⁰³

2.5.1 Pd-NPs aplicadas na reação de Heck-Matsuda

Atualmente, é indiscutível para a comunidade científica a relevância das contribuições de Heck por sua química intrigante, versátil e imprevisível.¹⁰⁴ A aplicação do paládio como catalisador para reações

de acoplamento carbono-carbono possibilitou a síntese de muitos produtos inéditos e ainda de forma muito eficiente.¹⁰⁵ Por esses motivos, essa reação ganhou destaque e também notáveis derivações, como é o caso da reação de Matsuda, que introduziu sais de diazônio (SD) às reações de Heck, que ficou conhecida como Heck-Matsuda (HM).¹⁰⁶

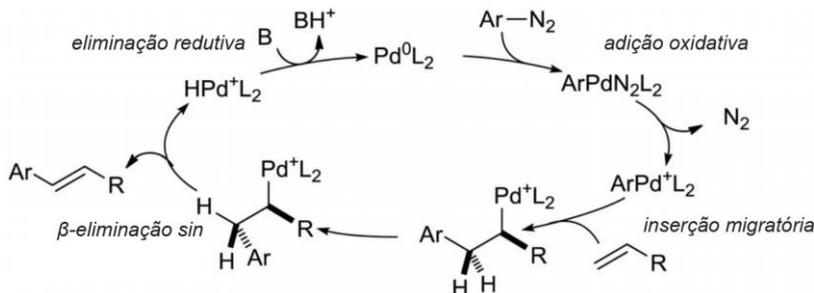
Tradicionalmente, conforme mostra o Esquema 1, a reação de Matsuda consiste na arilação de olefinas com sais de arenodiazônio catalisadas por espécies de paládio de valência zero.^{107;108;109} Apesar de ser a reação de Heck menos explorada, a reação de HM tem a vantagem de ser realizada em condições mais brandas, alcançar maiores conversões e minimizar perda de catalisadores.¹¹⁰

Esquema 1. Representação genérica de uma reação de Heck-Matsuda. Adaptada da referência 111.



De modo geral, o ciclo catalítico da reação de HM, mostrado na Figura 11, consiste em quatro etapas: adição oxidativa, inserção migratória ou carbopaladação, β -eliminação *sin* e eliminação redutiva.^{109;110} Apesar das semelhanças com reações de haletos de harila e paládio, a reação de HM com SD ocorre via mecanismo polar-catiônico. Isso é resultante da labilidade da ligação Pd-N₂, que facilmente se ioniza após a adição oxidativa e forma uma espécie de paládio catiônica.¹¹⁰ A proposta de Heck do envolvimento da espécie catiônica de paládio foi corroborada por Correia e coautores na investigação do mecanismo da reação por espectroscopia de massas.¹¹²

Figura 11. Ciclo catalítico geral da reação de HM proposto por Matsuda. Adaptado da referência 110.



A catálise homogênea é majoritariamente utilizada para reações de HM, sendo as principais fontes de paládio o $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ^{113;114;115;116} e o $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$.^{117;118;119} Catalisadores homogêneos de paládio, no entanto, além do valor elevado, são difíceis de recuperar ao final da reação, tendem a formar precipitados e a perder atividade catalítica.¹²⁰

De modo a contornar esses inconvenientes, em alguns estudos realizados, aplicaram-se catalisadores heterogêneos com o uso de paládio suportado,^{121;122} obtendo bons resultados, principalmente com Pd/C.^{123;124} Embora o catalisador não tenha sido reciclado, a taxa de lixiviação foi muito menor e, portanto, o método pode ser considerado ambientalmente mais seguro do que utilizando catálise homogênea.¹¹¹ O catalisador, no entanto, sofreu um decréscimo de atividade.¹²²

Como forma de prevenir a aglomeração, possibilitar a recuperação e obter uma melhor atividade catalítica, pode-se aplicar paládio na forma de nanopartículas.¹²⁵ Com esse objetivo, Xiao e coautores utilizaram Pd-NPs suportadas em carbometilcelulose na reação de HM.¹² Com condições brandas, bons rendimentos foram obtidos, além de possibilitar a recuperação do catalisador.

De forma semelhante, Gholinejad aplicou Pd-NPs suportadas em agarose para realização de reações de HM a 40 °C e obtendo rendimentos de até 90%. A reutilização do catalisador foi testada e bem sucedida para três reações consecutivas.

Gaikwad e Pore demonstraram um método para arilação de olefinas com SD em água e temperatura ambiente.¹²⁶ A reação foi catalisada por Pd-NPs formadas *in situ* e na ausência de base. Além de excelentes rendimentos, os autores observaram também alta estereosseletividade para os produtos formados.

Sendo os trabalhos supramencionados alguns dos principais estudos envolvendo reações de HM e nanopartículas, pode-se afirmar que pouco foi explorado. Além disso, pouco se conhece sobre o mecanismo de ação desses catalisadores nessa reação.

3 OBJETIVOS

Os objetivos centrais deste trabalho são a preparação de nanopartículas de paládio por meio de um novo método verde, o estudo cinético da formação dessas NPs por técnicas *in situ*, bem como a sua aplicação na catálise de reações orgânicas. Para tanto, algumas metas foram estabelecidas:

- desenvolvimento de um método simples para preparação das Pd-NPs em meio aquoso, temperatura ambiente e na ausência de atmosfera inerte, utilizando KI como agente redutor;
- estudo da influência da concentração dos reagentes na cinética da formação e no tamanho final das Pd-NPs, mediante técnicas *in situ* de espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS), espectroscopia de absorção de raios X próximo à borda (XANES) e espectroscopia de estrutura fina de absorção de raios X (EXAFS);
- caracterização das Pd-NPs por microscopia de transmissão eletrônica (TEM), espectrometria de absorção atômica (AAS) e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS);
- avaliação catalítica das Pd-NPs frente à reação de redução do p-nitrofenol e reação de acoplamento carbono-carbono Heck-Matsuda.

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 REAGENTES E MATERIAIS

Na preparação das NPs utilizou-se polivinilpirolidona (PVP, 55000 g mol⁻¹) Sigma Aldrich, tetracloropaladato de sódio (Na₂PdCl₄) Sigma Aldrich, acetato de paládio (Pd(OAc)₂) Sigma Aldrich, iodeto de potássio (KI) Nuclear e acetonitrila PA Vetec.

Nos testes catalíticos foram utilizados estireno (Sigma Aldrich), alilonitrila (Sigma Aldrich), *p*-bromoanilina (Sigma Aldrich), nitrito de sódio (Sigma Aldrich), tetrafluoroborato de sódio (Sigma Aldrich), ácido clorídrico, éter etílico, etanol (Vetec), acetona (Quimidrol), *p*-nitrofenol (Riedel) e borohidreto de sódio (Sigma Aldrich).

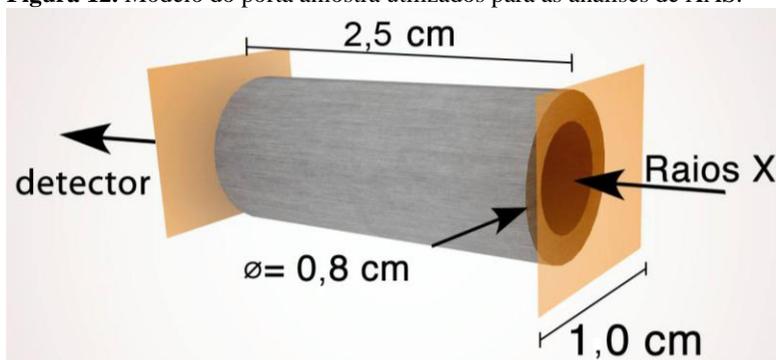
Todos os reagentes foram utilizados conforme recebidos, sem purificação prévia. Em todos os experimentos utilizou-se água deionizada em um destilador/deionizador TKA Smart2Pure.

As cinéticas de formação e tamanhos das NPs foram determinados por espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS) na linha SAXS1 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), em Campinas. As suspensões de NPs foram inseridas na célula assim que preparadas, iniciando-se as leituras. A célula é composta por duas janelas de mica, separadas por 1 mm, normal ao feixe, sob vácuo e temperatura controlada.¹²⁷

As análises de microscopia foram obtidas no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da UFSC, em um microscópio eletrônico de transmissão JEOL JEM-1011 operando a 100 kV. As amostras para microscopia foram preparadas sem etapa prévia de isolamento, depositando alíquotas de 4 µL da amostra sobre grids de cobre recobertos com *formvar*, o foi o excesso removido com papel absorvente.

As análises de XAS foram realizadas na linha XDS do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), em Campinas. Os espectros foram obtidos no modo transmissão com três câmaras de ionização utilizando um monocromador de cristal duplo de Si (311) e um espelho de foco toroidal. Uma folha padrão de paládio foi utilizada para calibrar a energia de todas as leituras. De cinco a dez espectros foram coletados para otimizar a razão ruído/sinal. Cada espectro foi obtido na faixa de 24150-25400 eV, sendo 2-6 segundos cada ponto, no modo transmissão. O porta amostra utilizado consiste num tubo de alumínio selado com kapton em ambos os lados, ilustrado pela Figura 12, e os dados foram coletados cerca de 30 minutos após a mistura dos reagentes.

Figura 12. Modelo do porta amostra utilizados para as análises de XAS.



As análises de XPS foram realizadas em um espectrômetro de fotoelétrons excitados por raios X, modelo K-Alpha Thermo Scientific, no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano), em Campinas.

As análises de absorção atômica foram realizadas na Central de Análises no Departamento de Química da UFSC, em um espectrômetro de absorção atômica com atomização por chamas (FAAS) modelo Z-8239 Polarized Zeeman da marca Hitachi. Ainda na Central de Análises, foram realizadas as análises de espectrometria de ressonância magnética nuclear em um espectrômetro Bruker modelo AC 200.

As cinéticas de redução do NIP foram acompanhadas em microplacas transparentes de 96 poços da marca Kartell, no espectrofotômetro UV-Vis Spectramax Plus 384, Molecular Devices, a 25 °C.

4.2 SÍNTESE DAS Pd-NPs

A síntese das Pd-NPs consistiu na adição de água a um tubo de centrífuga, seguido da adição de uma solução aquosa de PVP e da solução do precursor metálico Na_2PdCl_4 ou $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ em acetonitrila. Após aproximadamente 10 minutos, adicionou-se uma solução aquosa de iodeto de potássio. A suspensão tornou-se marrom escura instantaneamente. Para alguns experimentos utilizou-se as Pd-NPs isoladas, e esse procedimento foi realizado com adição de acetona, avolumando a solução para 40 mL e levando a centrífuga por 15 minutos, a 6500 RPM. Após remoção do sobrenadante, o sólido correspondente as Pd-NPs foi seco no forno a aproximadamente 80 °C.

Inicialmente, utilizou-se como precursor metálico o $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, com variação do agente redutor KI. As concentrações finais dos reagentes foram variadas conforme a Tabela 1.

Tabela 1. Concentrações finais dos reagentes na síntese das Pd-NPs com variação na concentração de KI.

Amostra	[Pd(OAc) ₂] (mmol L ⁻¹)	[PVP] (mmol L ⁻¹)	[KI] (mmol L ⁻¹)
Pd025K	10	20	2,5
Pd050K	10	20	5,0
Pd075K	10	20	7,5
Pd100K	10	20	10,0
Pd150K	10	20	15,0
Pd500K	10	20	50,0

A concentração de precursor metálico também foi variada, sendo mantida constante a concentração de KI e, constante também a razão Pd:PVP. As concentrações finais encontram-se na Tabela 2.

Tabela 2. Concentrações finais dos reagentes na síntese das Pd-NPs com variação na concentração de Pd(OAc)₂.

Amostra	[Pd(OAc) ₂] (mmol L ⁻¹)	[PVP] (mmol L ⁻¹)	[KI] (mmol L ⁻¹)
VPd1	1	2	50,0
VPd5	5	10	50,0
VPd10	10	20	50,0
VPd15	15	30	50,0
VPd25	25	50	50,0

Variou-se também o tipo de precursor metálico. Assim, se repetiu a variação de precursor de paládio sendo o $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ substituído por Na_2PdCl_4 , conforme Tabela 3.

Tabela 3. Concentrações finais dos reagentes na síntese das Pd-NPs com variação na concentração de Na_2PdCl_4 .

Amostra	$[\text{Na}_2\text{PdCl}_4]$ (mmol L ⁻¹)	[PVP] (mmol L ⁻¹)	[KI] (mmol L ⁻¹)
TCPd1*	1	2	50,0
TCPd5	5	10	50,0
TCPd10	10	20	50,0
TCPd15	15	30	50,0
TCPd25*	25	50	50,0

*Amostras precipitaram durante a síntese.

4.3 CINÉTICAS DE REDUÇÃO DO NIP

As cinéticas de redução do *p*-nitrofenol (NIP) foram realizadas variando-se as Pd-NPs com diferentes quantidades de iodeto. Devido à formação e interferência de bolhas de hidrogênio molecular proveniente da degradação do borohidreto, cada experimento foi realizado em octuplicata, utilizando-se uma coluna inteira da placa de micropratos. As cinéticas foram conduzidas a 25 °C, no comprimento de onda máximo do *p*-nitrofenolato ($\lambda_{\text{max}} = 400 \text{ nm}$, $\epsilon = 13600 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), e acompanhadas por cerca de seis tempos de meia-vida da reação.

Inicialmente se adicionou a água, seguido da solução de NIP e Pd-NPs. Introduziu-se a placa no espectrofotômetro, agitou-se o sistema, e então se adicionou o NaBH_4 dando início às leituras. As concentrações finais dos reagentes estão demonstradas na Tabela 4.

Tabela 4. Concentração final dos reagentes nas cinéticas de redução do NIP.

Reagente	Concentração final (mmol L ⁻¹)
NIP	0,088
Pd-NPs	0,00125
NaBH_4	88

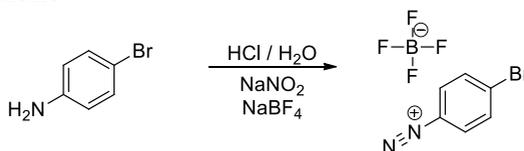
4.4 REAÇÕES DE HECK-MATSUDA

4.4.1 Síntese do sal de diazônio

Em um erlenmeyer, adicionou-se a anilina (1,7203 g, 0,010 mol), 2,5 mL de água e 2,5 mL de HCl. Após 20 minutos sob agitação, o sistema

foi resfriado a $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, e uma solução de NaNO_2 (0,013 mol em 1,8 mL de H_2O) foi adicionada lentamente, sendo a temperatura mantida abaixo de $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Após de 10 minutos, a solução de NaBF_4 (0,014 mol em 3 mL de água) foi adicionada para a formação de precipitado, conforme Esquema 2. Após a precipitação cessar, adicionou-se éter etílico e o precipitado foi filtrado em funil de Buchner. O sólido foi dissolvido em acetona e filtrado novamente. Adicionou-se, então, éter etílico ao filtrado e, após resfriamento em banho de gelo, o precipitado formado foi filtrado e seco em bomba de vácuo.

Esquema 2. Esquema reacional da síntese do tetrafluoroborato de 4-bromobenzenodiazônio.



4.4.2 Reação de Heck-Matsuda

4.4.2.1. Reação de Heck-Matsuda com 3-butenonitrila

A um balão de reação contendo o solvente, adicionou-se o tetrafluoroborato de 4-bromobenzenodiazônio (0,2708 g, 1 mmol), 3-butenonitrila (80,5 μL , 1 mmol) e 10 mol% do catalisador, que pode ser o $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, PdCl_2 ou Pd-NPs . Para uma das reações, também se adicionou a base NaOAc (0,2461 g, 3 mmol). A reação foi conduzida à temperatura ambiente, sob agitação e acompanhada por cromatografia de camada delgada.

Ao término da reação, a mistura reacional foi filtrada utilizando uma camada de celite e lavada com diclorometano. A fase orgânica foi lavada com etanol:água (1:1) e solução saturada de cloreto de sódio. À fase orgânica adicionou-se Na_2SO_4 anidro, e então foi filtrada e o solvente removido por destilação a pressão reduzida para obtenção dos produtos.

4.4.2.2. Reação de Heck-Matsuda com estireno

Em um balão contendo o solvente (etanol/água) adicionou-se o sal de diazônio, o estireno e 10 mol% de Pd-NPs . A quantidade dos reagentes foi variada, bem como o solvente. Em todos os casos a reação foi realizada

na ausência de base, à temperatura ambiente e sob agitação. Para definir o tempo de reação, realizou-se cromatografia de camada delgada.

Ao final da reação, o solvente foi removido por destilação a pressão reduzida. O material restante foi redisperso em acetona e centrifugado por 15 minutos a 6000 RPM. O sobrenadante foi retirado e a acetona foi removida por destilação a pressão reduzida. Ao sólido adicionou-se CH_2Cl_2 para extração em funil de extração com água e solução saturada de NaCl. Após separar a fase orgânica, adicionou-se sulfato de magnésio anidro, filtrou-se, e, após nova destilação a pressão reduzida do solvente, obteve-se o produto.

4.4.3 Estudo das Pd-NPs na reação de Heck-Matsuda por SAXS

Para verificar o comportamento das Pd-NPs ao longo da reação de HM, foram realizadas medidas de tamanho por SAXS em diferentes condições reacionais. Assim, após 24 horas de reação, removeu-se uma alíquota do meio reacional para realização da medida de tamanho das Pd-NPs. Também foram analisadas as Pd-NPs na presença do sal de diazônio e na presença do 3-butenonitrilo. Em ambos os casos, o solvente utilizado foi o mesmo da reação (etanol:água, 1:1).

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

O método de preparação das Pd-NPs teve como base um trabalho prévio no qual se observou a redução do paládio (II) a paládio (0), na presença de um líquido iônico piridínico cujo contra-íon era iodeto, na ausência de agente redutor.¹²⁸ Propôs-se então que o iodeto estava atuando como agente redutor do paládio. Motivados pela possibilidade de utilizar um reagente acessível, verde e atóxico na síntese de M-NPs, optou-se por explorar mais profundamente a atuação do iodeto na síntese das Pd-NPs.

5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS Pd-NPs

As Pd-NPs foram caracterizadas por AAS, XPS e TEM. A análise de absorção atômica foi realizada para quantificar o paládio nas Pd-NPs isoladas e verificar se a variação na concentração de KI alteraria esse percentual. Para isso, as Pd-NPs foram preparadas nas condições demonstradas na Tabela 1. e isoladas conforme descrito na metodologia. Os resultados dos percentuais em massa de paládio nas Pd-NPs encontram-se na Tabela 5.

Tabela 5. Porcentagem em massa de paládio nas Pd-NPs isoladas, preparadas com Pd(OAc)₂ na variação de concentração de KI.

Amostra	[KI] (mmol L ⁻¹)	Pd (%)
Pd025K	2,5	15,2
Pd050K	5,0	12,3
Pd075K	7,5	14,6
Pd100K	10,0	15,0
Pd150K	15,0	20,6
Pd500K	50,0	-

Observa-se que, de modo geral, as Pd-NPs contêm a mesma quantidade de paládio, em torno de 15%. A Pd500K consiste no sistema com as menores partículas (inferiores a 2 nm) e, sabendo que para a centrifugação a velocidade angular é inversamente proporcional ao raio das partículas,¹²⁹ essas Pd-NPs não puderam ser isoladas. Portanto, as análises que exigiam o isolamento das Pd-NPs não foram realizadas para esse sistema.

Análises de XPS também foram realizadas para três sistemas diferentes de Pd-NPs, com concentrações diferentes de KI. Os resultados de composição média percentual encontram-se na Tabela 6.

Tabela 6. Composição média das Pd-NPs analisadas por XPS, em percentual atômico.

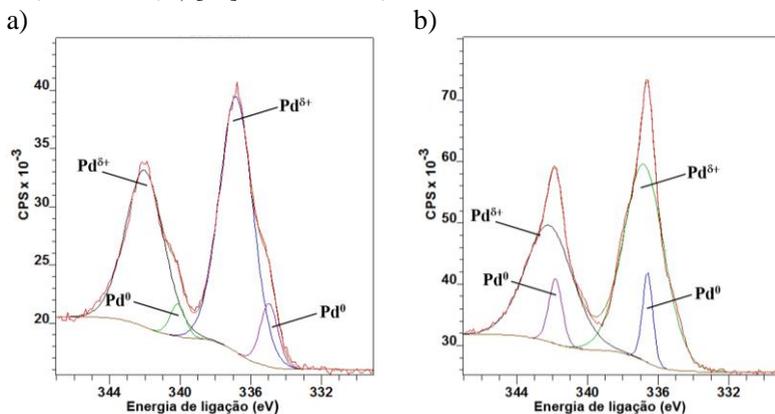
Amostra	I _{3d}	C _{1s}	O _{1s}	N _{1s}	Pd _{3d}
Pd150K	0,67	82,68	12,38	2,83	0,99
Pd100K	3,84	81,90	-	9,43	4,84
Pd025K	1,58	85,82	-	10,09	2,50

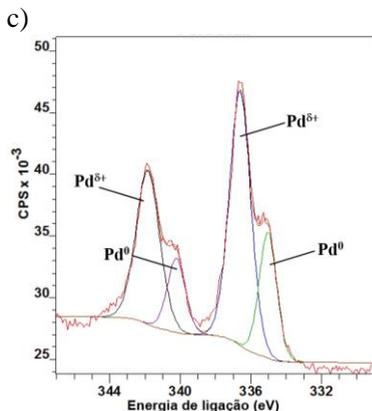
Os resultados mostraram que todos os sistemas contêm uma quantidade do elemento iodo. O fato do iodeto não ter sido removido durante a lavagem, corrobora com as hipóteses de que o iodeto atua também na estabilização das Pd-NPs.¹²⁸ Os espectros de varredura do XPS encontram-se nos anexos.

Acredita-se que todas as amostras contêm oxigênio, todavia, para os dois últimos sistemas da Tabela 6, com o sinal ruidoso, não foi possível quantificar o percentual desse elemento.

Espectros de XPS também foram obtidos para a região espectral do paládio como demonstrado na Figura 13 que ilustra os espectros obtidos e suas respectivas deconvoluções.

Figura 13. Espectros de XPS para a região do paládio das Pd-NPs isoladas nas diferentes concentrações de KI: a) Pd025K, [KI] = 2,5 mmol L⁻¹, b) Pd100K, [KI] = 10,0 mmol L⁻¹, c) [KI] = Pd150K 15,0 mmol L⁻¹.





Para todos os espectros, a deconvolução mostrou quatro picos, dos quais os de menor energia correspondentes a Pd 3d_{5/2} e os de maior energia correspondentes a Pd 3d_{3/2}. Considerando-se que as energias de ligação do paládio aumentam com o aumento do estado de oxidação, evidenciou-se a presença de Pd^{δ+} e Pd⁰, todavia este último em menor quantidade. Em aproximadamente 335 e 340 eV estão os picos referentes ao Pd⁰, e em aproximadamente 337 e 342 eV os picos do paládio oxidado.¹³⁰ Os resultados de energia e concentração percentual estão dispostos na Tabela 7.

Tabela 7. Energia de ligação e concentração percentual relativa às espécies de Pd⁰ e Pd^{δ+} nas diferentes amostras de Pd-NPs.

Amostra	Energia de ligação (eV)		Concentração atômica relativa (%)	
	Pd 3d _{5/2}	Pd 3d _{3/2}	Pd ⁰	Pd ^{δ+}
Pd025K	336,6	341,8	34,9	65,1
	336,8	342,3		
Pd100K	336,8	341,6	18,9	81,1
	335,1	342,0		
Pd150K	336,2	340,2	12,0	88,0
	335,0	341,8		

5.2 ESTUDOS CINÉTICOS DE CRESCIMENTO DAS Pd-NPs

As Pd-NPs foram preparadas conforme descrição na metodologia e imediatamente inseridas no porta amostras, iniciando-se a coleta das curvas de SAXS. Para cada cinética, foram obtidas aproximadamente 20 curvas de espalhamento. A intensidade de espalhamento, dada por $I(q)$, de uma solução isotrópica de NPs em uma matriz, cuja densidade eletrônica é constante, e após a normalização do espalhamento causado pelo solvente é dada pela equação 1:

$$I(q) = N \times P(q) \times S(q) \quad (\text{Equação 1})$$

sendo N o número de partículas por volume, $P(q)$ o fator de forma de uma partícula individual e $S(q)$ o fator relacionado a interferência das partículas proveniente de correlações de longo alcance.

No caso de sistemas muito diluídos, o $S(q) \sim 1$. Então, $I(q)$ é reduzido à função do fator de forma $P(q)$ das partículas na dispersão.

Para a região de alto q ($0,5 - 5 \text{ nm}^{-1}$), correspondente à forma e tamanho, aplicou-se o modelo de esfera. Assim, a equação 1 pode ser convertida na equação 2:

$$I_{esfera}(q, R) = K^2(q, R, \Delta\eta) \quad (\text{Equação 2})$$

sendo R o raio da esfera e K dado pela equação 3:

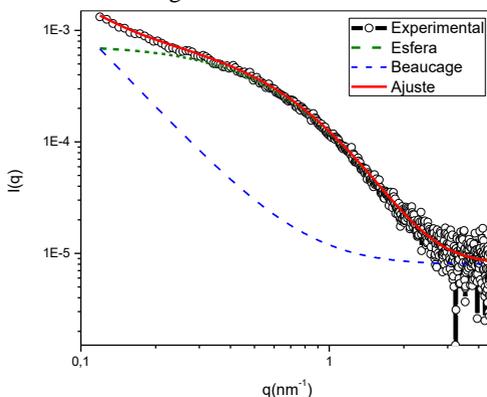
$$K(q, R, \Delta\eta) = \frac{4}{3} \pi R^3 \Delta\eta \frac{\text{sen } qR - qR \cos qR}{(qR)^3} \quad (\text{Equação 3})$$

Já na região de baixo q ocorre o espalhamento causado pela desordem do polímero, referente aos aglomerados.¹³¹ Essa região foi, portanto, modelada de acordo com o equacionamento de Beaucage:

$$\begin{aligned}
 I_{Beaucage}(q) \approx & G \exp\left(-\frac{Q^2 R_g^2}{3}\right) \\
 & + B \exp\left(-\frac{Q^2 R_{sub}^2}{3}\right) \left(\frac{[\operatorname{erf}(q k R_g / \sqrt{6})]^6}{q}\right)^P \\
 & + G_s \exp\left(-\frac{q^2 R_s^2}{3}\right) \\
 & + B_s \left(\frac{[\operatorname{erf}(q k_s R_s / \sqrt{6})]^3}{q}\right)^{P_s} \quad (\text{Equação 4})
 \end{aligned}$$

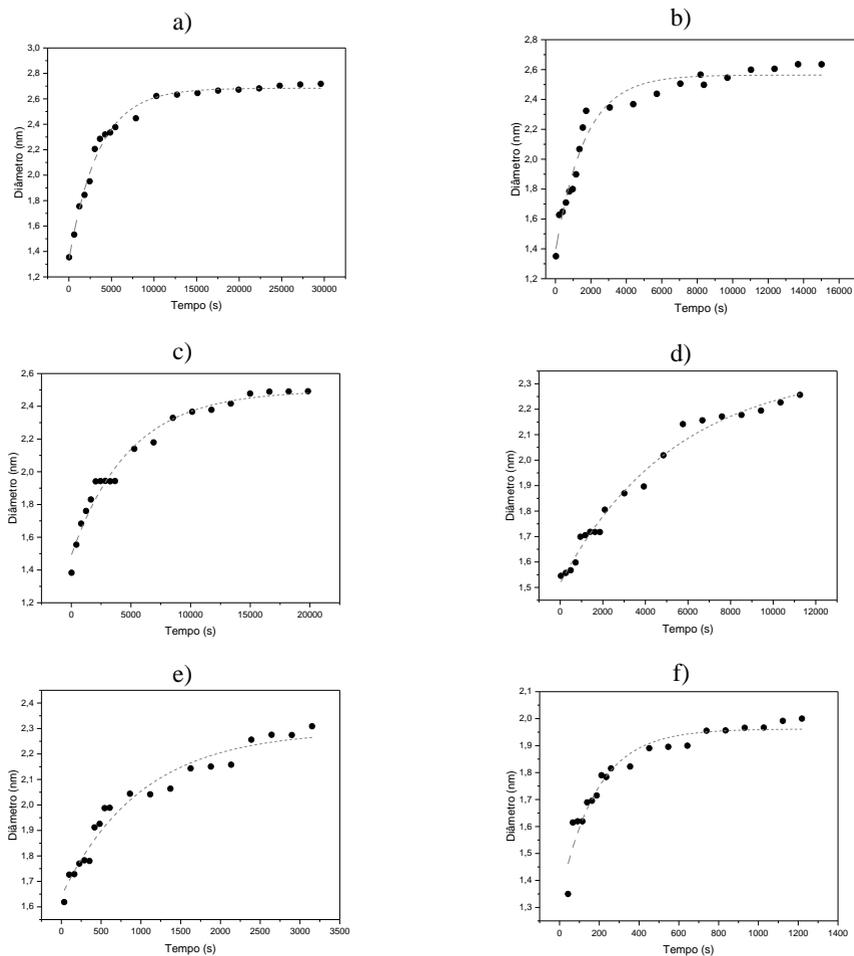
A Figura 14 retrata um exemplo de uma das curvas de espalhamento ajustada pelos dois modelos, onde os pontos brancos representam os dados experimentais, a linha verde o ajuste de esfera, a linha azul o ajuste de Beaucage e a linha em vermelho a resultante das duas contribuições.

Figura 14. Exemplo de uma curva de espalhamento ajustada pela contribuição dos modelos de Esfera e Beaucage.



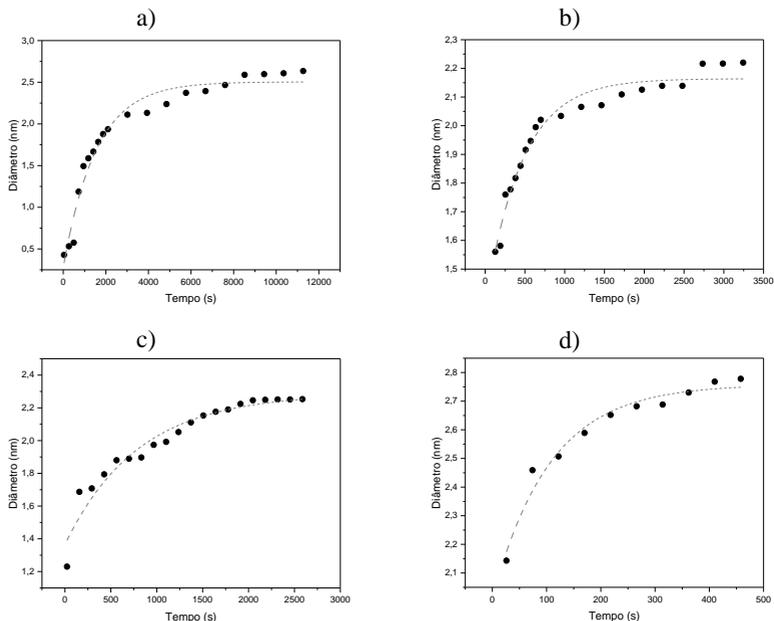
Inicialmente foram avaliadas, via SAXS, as cinéticas de formação das Pd-NPs sintetizadas a partir da redução do Pd(OAc)₂, variando-se a concentração do agente redutor KI. Os perfis cinéticos são mostrados na Figura 15.

Figura 15. Cinéticas de crescimento das Pd-NPs para os estudos da variação da concentração de KI, sendo $[PVP] = 20 \text{ mmol L}^{-1}$ e $[Pd(OAc)_2] = 10 \text{ mmol L}^{-1}$ mantidas constantes. a) $[KI] = 2,5 \text{ mmol L}^{-1}$, b) $[KI] = 5,0 \text{ mmol L}^{-1}$, c) $[KI] = 7,5 \text{ mmol L}^{-1}$, d) $[KI] = 10,0 \text{ mmol L}^{-1}$, e) $[KI] = 15,0 \text{ mmol L}^{-1}$, f) $[KI] = 50,0 \text{ mmol L}^{-1}$.



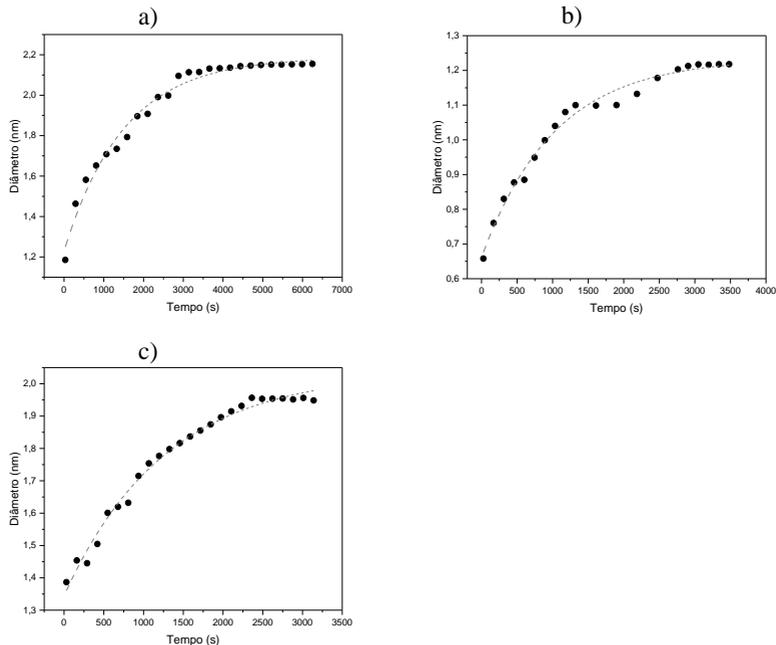
A Figura 16 mostra as cinéticas de formação das Pd-NPs nas quais a concentração inicial de $Pd(OAc)_2$ foi variada. Neste caso, optou-se por fixar a concentração de KI e a razão KI:PVP.

Figura 16. Cinéticas de crescimento da Pd-NPs na variação da concentração de Pd(OAc)₂, sendo [KI] = 50 mmol L⁻¹. a) [Pd(OAc)₂] = 1,0 mmol L⁻¹ e [PVP] = 2,0 mmol L⁻¹, b) [Pd(OAc)₂] = 5,0 mmol L⁻¹ e [PVP] = 10,0 mmol L⁻¹, c) [Pd(OAc)₂] = 15,0 mmol L⁻¹ e [PVP] = 30,0 mmol L⁻¹, d) [Pd(OAc)₂] = 25,0 mmol L⁻¹ e [PVP] = 50,0 mmol L⁻¹.



Para verificar a influência do sal de paládio precursor, repetiram-se as condições das cinéticas contidas na Figura 16, no entanto, com a utilização de Na₂PdCl₄ como fonte do metal,

Figura 17. Cinéticas de crescimento da nanopartículas na variação da concentração de Na_2PdCl_4 , sendo $[\text{KI}] = 50,0 \text{ mmol L}^{-1}$. a) $[\text{Na}_2\text{PdCl}_4] = 5,0 \text{ mmol L}^{-1}$ e $[\text{PVP}] = 10,0 \text{ mmol L}^{-1}$, b) $[\text{Na}_2\text{PdCl}_4] = 10,0 \text{ mmol L}^{-1}$ e $[\text{PVP}] = 20,0 \text{ mmol L}^{-1}$, c) $[\text{Na}_2\text{PdCl}_4] = 15,0 \text{ mmol L}^{-1}$ e $[\text{PVP}] = 30,0 \text{ mmol L}^{-1}$.



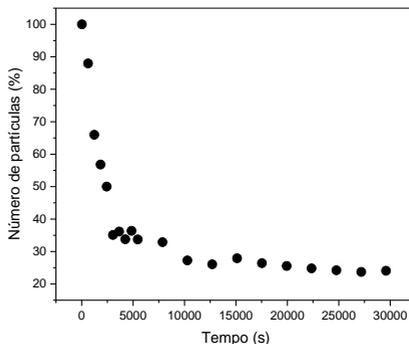
De modo geral, todos os perfis cinéticos evidenciam as mesmas características, diferindo apenas no tempo necessário para estabilizar o tamanho. A linha pontilhada consiste em um ajuste exponencial de primeira ordem aplicado para auxiliar a visualização do padrão entre as análises.

Na primeira medida as Pd-NPs já apresentam em torno de 1,0 nm e dispersidade (σ/d) alta (cerca de 30%). Com o passar do tempo, o diâmetro das Pd-NPs aumenta e a dispersidade diminui até atingir média final de aproximadamente 15%. Este comportamento foi observado para todos os sistemas investigados, independentemente do sal de paládio utilizado e das concentrações dos reagentes.

O perfil do número de partículas em função do tempo (Figura 18), também obtido a partir dos ajustes das curvas de SAXS, exibe na primeira medida um ponto de máximo, que decresce até estabilizar em seu valor mínimo.

Os dados supracitados indicam uma etapa rápida de nucleação, evidenciada pela formação dos núcleos já nas primeiras leituras, seguido de uma etapa lenta de crescimento na qual os núcleos se agregam, indicado pela queda no número de partículas.⁵⁷

Figura 18. Número de partículas normalizado em função do tempo de reação. Exibindo para as condições $[KI] = 2,5 \text{ mmol L}^{-1}$; $[Pd(OAc)_2] = 10 \text{ mmol L}^{-1}$; $[PVP] = 20 \text{ mmol L}^{-1}$.

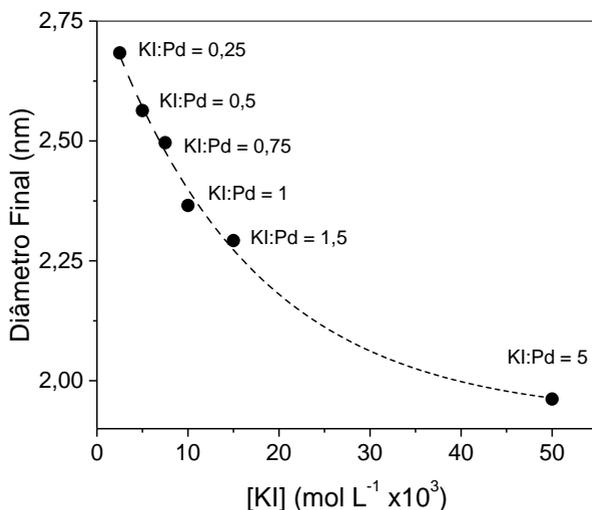


A importância de um agente estabilizante também foi avaliada. Para tanto, variou-se novamente a concentração de KI, contudo, na ausência do PVP ou qualquer outro agente estabilizante. As curvas de espalhamento obtidas, entretanto, não puderam ser ajustadas devido à alta dispersidade, que se aproximou de 1,0. Assim, não foi possível atribuir um tamanho médio de diâmetro para as partículas e, assim, evidenciou-se a imprescindibilidade do agente estabilizante para estreitar a distribuição de tamanho, bem como para a obtenção de um sistema mais organizado.

O efeito da concentração de KI no diâmetro final das Pd-NPs também foi avaliado, e o perfil resultante é mostrado na Figura 19. Com esse objetivo, a concentração de KI foi variada e as concentrações de $Pd(OAc)_2$ e de PVP foram mantidas constantes. Como resultado, observou-se que o aumento na concentração de KI leva à formação de partículas menores. Observando ainda o tempo total das cinéticas (eixo x dos gráficos da Figura 15) pode-se inferir que o aumento na concentração de KI aumenta a velocidade da reação, o que também leva à formação de partículas menores. Tais resultados estão de acordo com a premissa de que uma etapa de redução mais rápida resulta na formação de muitas sementes pequenas e, desse modo, partículas menores também são formadas.⁶³ Onde a concentração de KI é mínima, um número menor de

sementes é formado no início, e a partícula sofre um crescimento autocatalítico sobre as sementes, proporcionando partículas maiores ao final da reação.⁴⁵

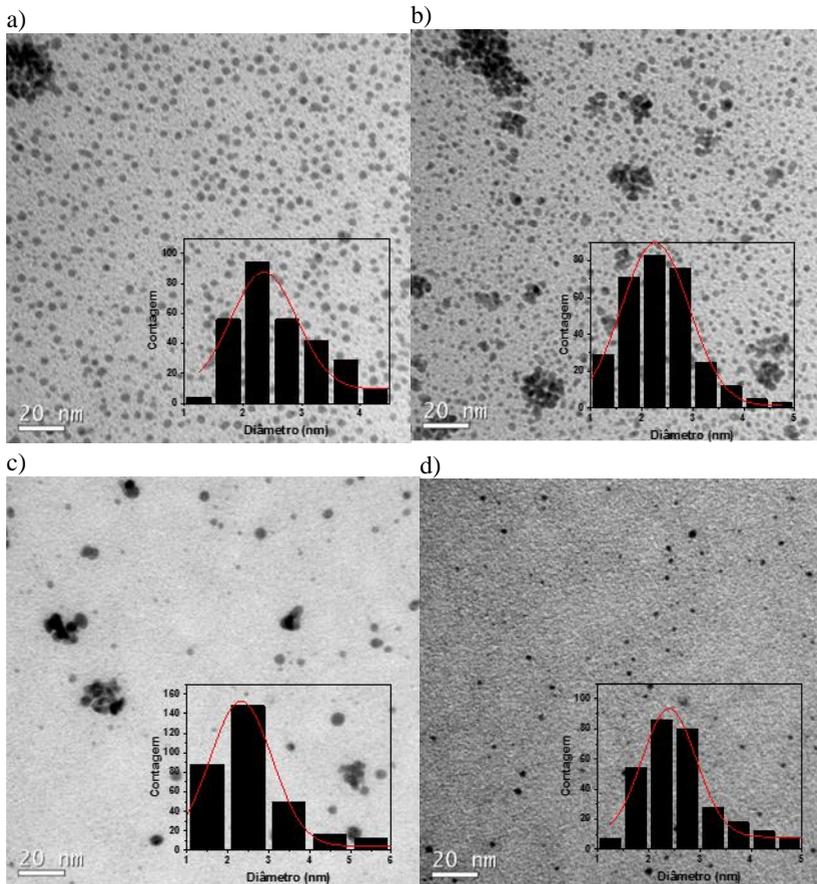
Figura 19. Variação do diâmetro final em função da concentração de KI. ($\text{Pd}(\text{OAc})_2 = 10 \text{ mmol L}^{-1}$; $[\text{PVP}] = 20 \text{ mmol L}^{-1}$).

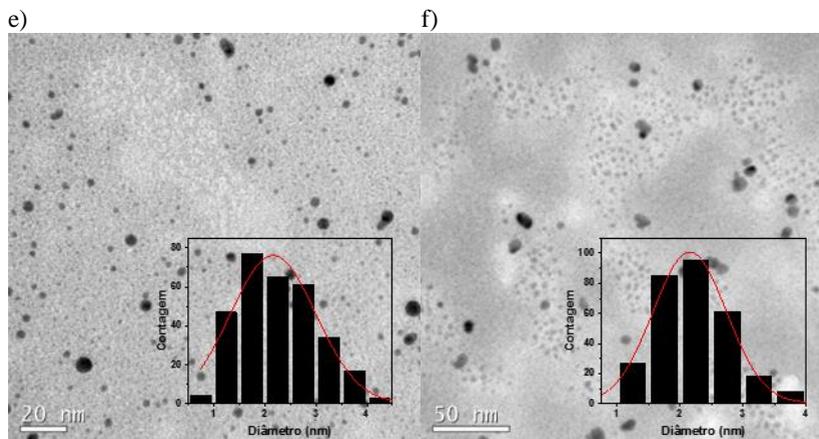


O tamanho final, bem como a forma das partículas, também foram avaliadas por microscopia eletrônica de transmissão. Para assegurar que o crescimento havia sido concluído, os grids foram preparados com o tempo reacional aproximado da última leitura de SAXS. As micrografias encontram-se na Figura 20.

Figura 20. Micrografias de TEM para os estudos da variação da concentração de KI, sendo $[\text{PVP}] = 20 \text{ mmol L}^{-1}$ e $[\text{Pd}(\text{OAc})_2] = 10 \text{ mmol L}^{-1}$ mantidas

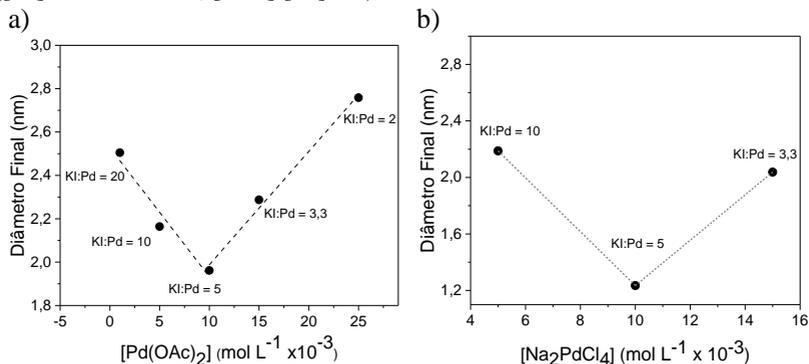
constantes. a) $[KI] = 2,5 \text{ mmol L}^{-1}$, b) $[KI] = 5,0 \text{ mmol L}^{-1}$, c) $[KI] = 7,5 \text{ mmol L}^{-1}$, d) $[KI] = 10,0 \text{ mmol L}^{-1}$, e) $[KI] = 15,0 \text{ mmol L}^{-1}$, f) $[KI] = 50,0 \text{ mmol L}^{-1}$.





A variação da concentração de precursor de paládio em função do diâmetro (Figura 21) mostrou um ponto de mínimo para ambos os complexos metálicos testados, $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ e Na_2PdCl_4 . Esse ponto de inversão no comportamento inicial deve indicar uma alteração no mecanismo de formação das Pd-NPs. É importante salientar que o ponto de mínimo foi observado na mesma concentração de paládio, independente do precursor metálico.

Figura 21. Diâmetro final em função da concentração de precursor de paládio ($[\text{KI}] = 50 \text{ mmol L}^{-1}$; $[\text{PVP}]:[\text{Pd}] = 2$).



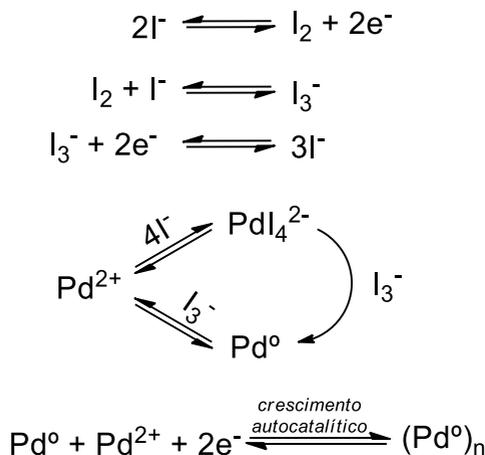
Quando a concentração de Pd^{2+} é mínima e a razão Pd:KI é máxima, a formação do complexo PdI_4^{2-} deve ser favorecida. Este complexo apresenta um potencial de redução de 0,2279 V,¹³² ao passo que o potencial de redução do Pd^{2+} é de 0,951 V.¹³³ Desse modo, a

redução do complexo PdI_4^{2-} é mais lenta e, portanto, leva à formação de partículas maiores. A medida que a concentração de Pd^{2+} aumenta, a velocidade de redução também aumenta, facilitada pelo aumento no potencial de redução. Por consequência, partículas menores são formadas. Após o ponto de mínimo, a razão KI:Pd é consideravelmente baixa, e o iodeto pode ser considerado escasso para que ocorra a formação do complexo, então ocorre preferencialmente a redução do Pd^{2+} em vez da formação do PdI_4^{2-} .

Pode-se então afirmar que a velocidade da reação de redução é limitada pela concentração inicial de iodeto e que a formação das sementes é também limitada, e a etapa de crescimento autocatalítico se torna favorecida, o que leva as partículas a se tornarem maiores novamente, conforme demonstrado no Esquema 3. Sendo assim, observa-se que, além da concentração dos reagentes, a razão KI:Pd é determinante para o tamanho final das Pd-NPs, uma vez que influencia os diversos equilíbrios envolvidos da formação do produto.

Os resultados da variação de KI parecem contraditórios com o que foi observado na variação do sal de paládio. No entanto, se considerar as diferentes razões KI:Pd para ambos os experimentos, observa-se que a Figura 19 está contida na Figura 21.a após o ponto de inversão. Sendo assim, se a concentração de KI fosse aumentada ainda mais, um ponto de inversão no gráfico da Figura 19 também seria esperado.

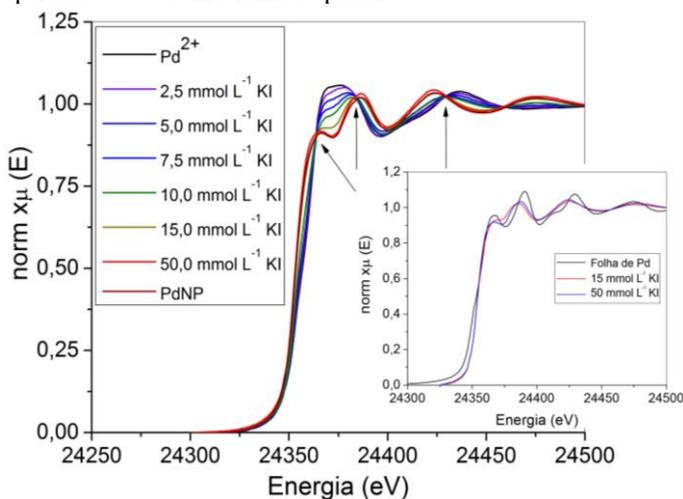
Esquema 3. Reações e equilíbrios envolvidos na formação das Pd-NPs.



A influência da concentração inicial de KI na formação das Pd-NPs também foi estudada por técnicas de espectroscopia de absorção de raios X. Os espectros de XANES (Figura 22) mostram a conversão de espécies de Pd²⁺ em Pd-NPs, evidenciada pelos pontos isobásticos em destaque. Esse experimento foi repetido nas mesmas concentrações da Figura 19, sendo a concentração de KI variada e, Pd(OAc)₂ e PVP mantidas constantes (10 mmol L⁻¹ e 20 mmol L⁻¹ respectivamente).

Os espectros de 15,0 mmol L⁻¹ e 50,0 mmol L⁻¹ foram colocados em destaque na Figura 22 para que, quando comparados com a folha de paládio, facilitem a visualização da diferença entre a altura dos picos. As setas foram incluídas para evidenciar os primeiros pontos isobásticos. Neste experimento, utilizou-se a concentração inicial de Pd(OAc)₂ igual a 10 mmol L⁻¹. A redução na altura dos picos indica uma contração da rede cristalina causada pela formação das NPs.¹³⁴

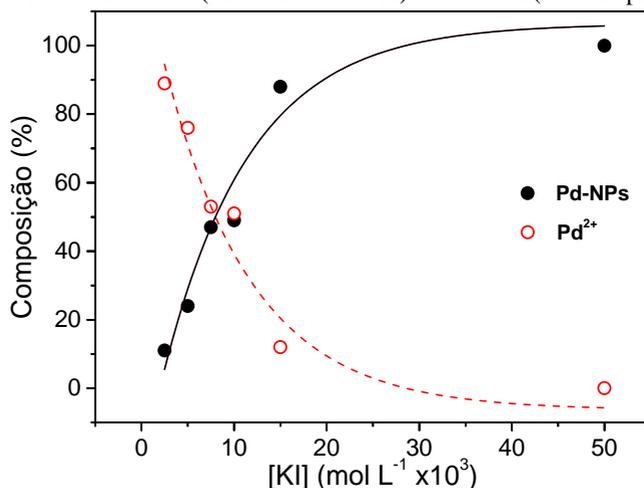
Figura 22. Espectro de XANES normalizado para a variação de concentração de KI na formação de Pd-NPs. Ao lado, espectro de XANES para comparação das Pd-NPs preparadas *in situ* com a folha de paládio.



A presença dos pontos isobásticos também permitiu a realização de uma análise por combinação linear (LCA),¹³⁵ que consiste em construir uma biblioteca com padrões e, por meio de cálculos computacionais, somar os padrões em várias combinações lineares até encontrar aquelas que se ajustam melhor aos dados experimentais.⁷⁰ A LCA de diversos espectros de padrões diferentes fornece uma estimativa da quantidade de cada componente dos padrões na amostra.

Para este estudo foram utilizados os padrões de Pd-NPs e Pd(OAc)₂, exibida na Figura 23. Aumentando a concentração de KI, a quantidade de Pd²⁺ diminui, e a quantidade de Pd-NPs aumenta. Isso é um indicativo de que quanto maior a concentração de KI, mais rápido o Pd²⁺ é reduzido. Uma vez que nas maiores concentrações de KI as menores Pd-NPs são formadas, confirma-se novamente a premissa de que uma etapa de redução mais rápida fornece partículas menores.

Figura 23. Combinação linear obtida a partir dos espectros de XANES mostrando a conversão de Pd²⁺ (círculos vermelhos) em Pd-NPs (círculos pretos).



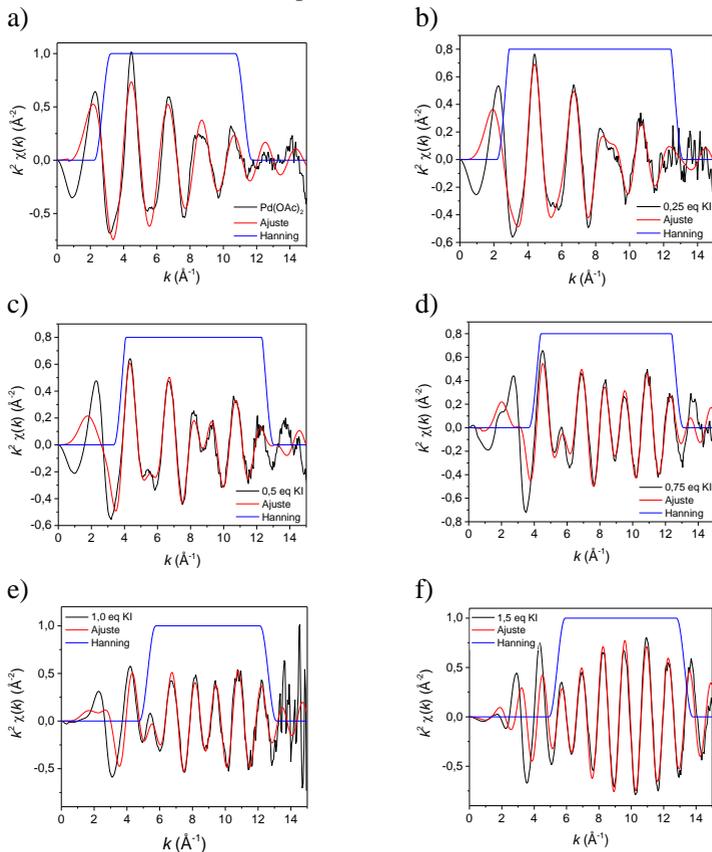
Dados de XAS também foram obtidos na região do EXAFS (Figura 24 e

Figura 25) e processados utilizando o software Artemis com a equação FEFF,¹³⁶ usando a função k^2 -ponderado (k^2 -weighted) numa abordagem de primeira camada. A multiplicação do $\chi(k)$ por k^2 é realizada para uniformizar e amplificar o sinal, que pode ser muito baixo em alguns casos.⁷⁰ Para os cálculos de FEFF, estruturas cristalinas de folha de paládio e Pd(OAc)₂¹³⁷ foram utilizadas. Para o tratamento das ligações Pd-O, os quatro átomos de oxigênio coordenados ao átomo central de paládio foram considerados como tendo a mesma contribuição, com o número de coordenação médio próximo a 4.

As faixas ajustadas de Δk e ΔR correspondem às demarcações em azul no gráfico, equivalente às janelas de Hann (Hanning). Funções de janela, como janela de Hann, são utilizadas para que os dados sejam

suprimidos nas extremidades da região escolhida, para se aplicar o ajuste.⁷⁰

Figura 24. Espectros de EXAFS e respectivos ajustes para variação de KI, conforme Tabela 1. a) padrão de Pd(OAc)₂; b) 2,5 mmol L⁻¹ de KI; c) 5 mmol L⁻¹ de KI; d) 7,5 mmol L⁻¹ de KI; e) 10 mmol L⁻¹ de KI; f) 15 mmol L⁻¹ de KI; g) 50 mmol L⁻¹ de KI; h) Pd-NPs redispersas i) padrão de folha de Pd. Para a variação de KI, as concentrações de Pd(OAc)₂ e PVP foram fixadas e iguais a 10 mmol L⁻¹ e 20 mmol L⁻¹, respectivamente.



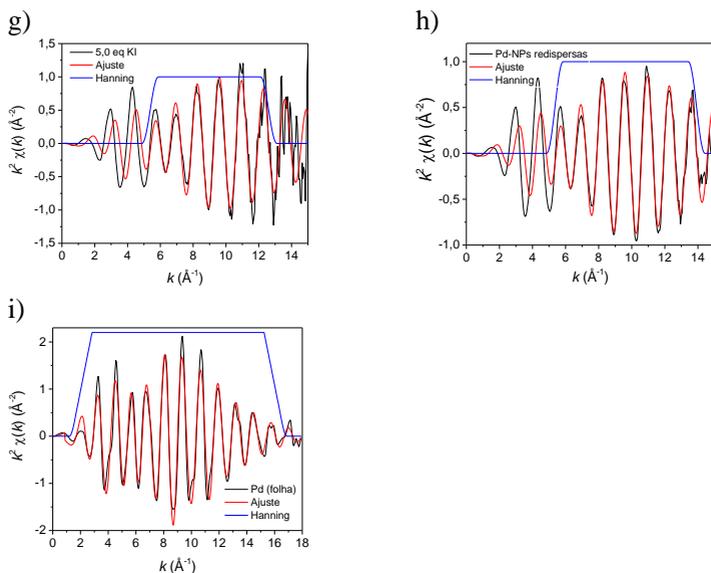
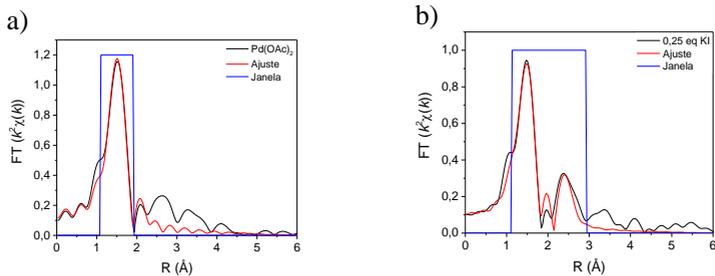
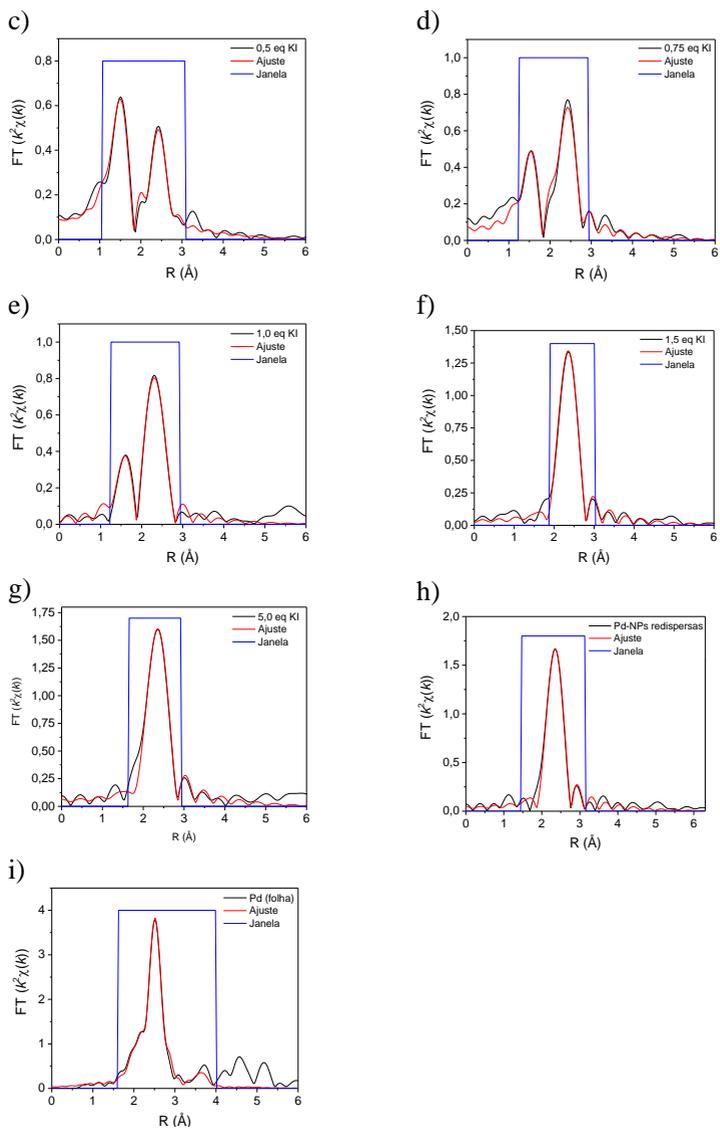


Figura 25. Transformada de Fourier dos espectros de EXAFS e respectivos ajustes para variação de KI, conforme Tabela 1. a) padrão de $\text{Pd}(\text{OAc})_2$; b) $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ de KI; c) 5 mmol L^{-1} de KI; d) $7,5 \text{ mmol L}^{-1}$ de KI; e) 10 mmol L^{-1} de KI; f) 15 mmol L^{-1} de KI; g) 50 mmol L^{-1} de KI; h) Pd-NPs redispersas i) padrão de folha de Pd. Para a variação de KI, as concentrações de $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ e PVP foram fixadas e iguais a 10 mmol L^{-1} e 20 mmol L^{-1} , respectivamente.





A Tabela 8 contém os comprimentos de ligação R , número de coordenação N e o fator de Debye-Waller σ^2 extraídos dos ajustes dos

dados de EXAFS. Todos os valores apresentam boa correspondência (fator R) com o modelo cristalográfico.

Observa-se que o número de coordenação Pd-Pd ($N_{\text{Pd-Pd}}$) aumenta e o número de coordenação Pd-O diminui. O valor absoluto do N_{Pd} , no entanto, é sempre próximo a quatro, indicando que a medida que o paládio perde sua interação com o oxigênio ele passa a interagir com outros átomos de paládio.

A distância média de ligação entre Pd-I ($R_{\text{Pd-I}} = 2,60 \text{ \AA}$)¹³⁸ é muito semelhante a distância interatômica entre os átomos de paládio nas NPs, de aproximadamente 2,66 Å. Por esse motivo, as ligações Pd-I foram omitidas dos cálculos.

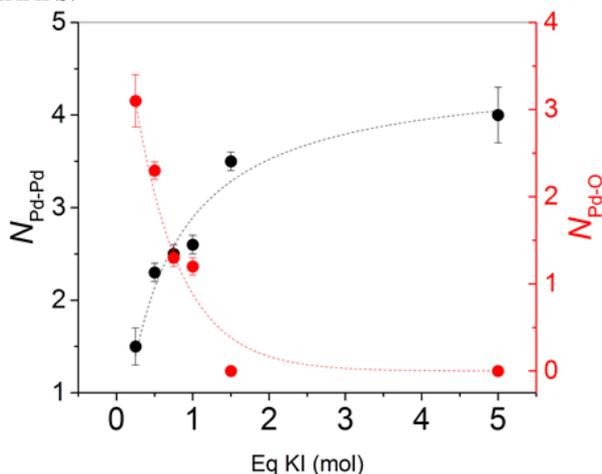
As distâncias de ligação $R_{\text{Pd-Pd}}$ obtidas são menores do que os valores atribuídos previamente para Pd-NPs suportadas em ZnO_2 ,^{139;140} e para Pd-NPs suportadas em Al_2O_3 e SiO_2 .¹³⁰ No entanto, Lin e coautores observaram valores semelhantes num sistema com Pd-NPs sem suporte.¹³⁴ Assim, a distância de ligação deve ser influenciada pela presença de suportes para as Pd-NPs. Nesse caso, a ausência de suportes e o uso de NPs em suspensão, tornam possível a obtenção de valores diferentes de $R_{\text{Pd-Pd}}$. Além disso, valores de comprimento de ligação menores são esperados devido à contração na rede cristalina resultante da formação de nanopartículas.¹³⁴

Tabela 8. Número de coordenação médio, distância ao vizinho mais próximo e fator de Debye-Waller para a variação da concentração inicial de KI na síntese de Pd-NPs.

Amostra	$N_{\text{Pd-Pd}}$	$R_{\text{Pd-Pd}}$ (Å)	$\sigma^2_{\text{Pd-Pd}}$ (Å ²)	$N_{\text{Pd-O}}$	$R_{\text{Pd-O}}$ (Å)	$\sigma^2_{\text{Pd-O}}$ (Å ²)
Pd(OAc) ₂	-	-	-	4,17 ± 0,16	1,98 ± 0,01	0,0028 ± 0,0003
0,25 eq KI	1,5 ± 0,2	2,71 ± 0,01	0,0084 ± 0,0001	3,1 ± 0,3	1,97 ± 0,01	0,0024 ± 0,0005
0,50 eq KI	2,3 ± 0,1	2,68 ± 0,01	0,0075 ± 0,0002	2,3 ± 0,1	1,97 ± 0,01	0,0023 ± 0,0004
0,75 eq KI	2,5 ± 0,1	2,67 ± 0,01	0,0053 ± 0,0003	1,3 ± 0,1	1,96 ± 0,01	0,0007 ± 0,0007
1,00 eq KI	2,6 ± 0,1	2,67 ± 0,01	0,0046 ± 0,0001	1,2 ± 0,1	1,98 ± 0,01	0,0007 ± 0,0003
1,50 eq KI	3,5 ± 0,1	2,66 ± 0,01	0,0037 ± 0,0002	-	-	-
5,0 eq KI	4,0 ± 0,3	2,66 ± 0,01	0,0031 ± 0,0003	-	-	-
Pd-NP redispersa	3,5 ± 0,2	2,66 ± 0,01	0,0030 ± 0,0002	-	-	-
Pd (folha)	12,0	2,74 ± 0,01	0,0059 ± 0,0001	-	-	-

O número de coordenação N para a variação da concentração inicial de KI apresentou um perfil, exibido na Figura 26, semelhante ao observado para a cinéticas e combinação linear do XANES (Figura 23). Os valores de N e o tamanho médio de partícula se relacionam de forma adequada com os valores calculados para um cuboctaédrico de face centrada, fazendo-se uso dos números mágicos.¹⁴¹

Figura 26. Número de coordenação médio (N) nas Pd-NPs, preparadas com $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, em função da concentração inicial de KI obtidos no tratamento dos espectros de EXAFS.



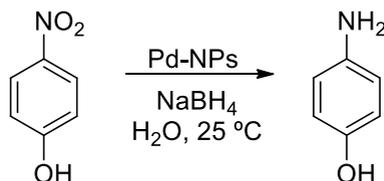
5.3 APLICAÇÃO DAS Pd-NPs EM CATÁLISE

5.3.1 Redução do NIP catalisada por Pd-NPs

A utilização de iodeto para a preparação de Pd-NPs gerou dúvidas com respeito à eficácia dessas partículas aplicadas na catálise, uma vez que se tem exemplos em que haletos podem atuar envenenando a superfície do catalisador e reduzindo drasticamente sua atividade catalítica.^{21;142}

Para investigar se as Pd-NPs preparadas poderiam ser aplicadas como catalisadores, utilizou-se a reação modelo de redução do NIP (Esquema 4). Não só a influência da presença de iodeto nos catalisadores foi verificada, mas também o efeito da sua concentração. Para tanto, variou-se a quantidade de KI utilizada na síntese prévia do catalisador.

Esquema 4. Esquema reacional da redução do NIP por NaBH_4 catalisada por Pd-NPs.



O progresso da reação foi acompanhado por espectroscopia de UV-Vis, pelo desaparecimento da banda do *p*-nitrofenolato em um comprimento de onda de 400 nm, cuja lei de velocidade é dada pela Equação 5.

$$V = k[NIP][NaBH_4][Pd-NPs] \quad (\text{Equação 5})$$

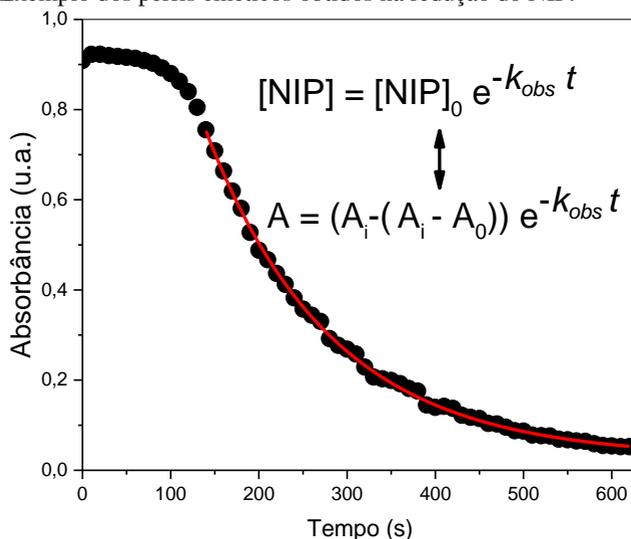
As concentrações dos reagentes foram utilizadas conforme Tabela 4, de modo que o $NaBH_4$, com excesso de 1000 e considerando que a concentração do catalisador não se altera no curso da reação, permitisse a reação a aproximação de pseudo-primeira ordem conforme a Equação 6.

$$V = k_{obs}[NIP] \quad (\text{Equação 6})$$

$$\text{sendo } k_{obs} = k[NaBH_4][Pd-NPs]$$

Os sistemas catalíticos com diferentes concentrações de KI foram comparados pela constante de velocidade k_{obs} . Essa constante foi obtida a partir do tratamento dos perfis cinéticos com a equação de cinética de primeira ordem, como exemplificado pela Figura 27.

Figura 27. Exemplo dos perfis cinéticos obtidos na redução do NIP.



A partir desse ajuste, foram obtidos os valores das constantes de velocidade k_{obs} para a reação de redução do NIP, cujos valores médios encontram-se na Tabela 9, juntamente com a quantidade de KI utilizada na síntese das Pd-NPs.

Tabela 9. Constantes de velocidade k_{obs} para a reação de redução do NIP em diferentes concentrações de KI utilizadas na síntese das Pd-NPs.

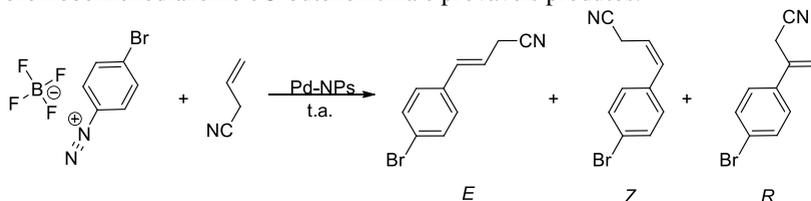
[KI] (mmol L ⁻¹)	$k_{obs} \times 10^3$ (s ⁻¹)
2,5	3,91 ± 0,98
5,0	11,13 ± 0,92
7,5	2,83 ± 0,10
10,0	5,14 ± 0,18
15,0	8,02 ± 0,30
50,0	6,57 ± 0,27

Os resultados acima não mostram nenhuma relação da velocidade da reação com a concentração de KI utilizada na síntese das Pd-NPs, pelo que é possível afirmar não haver envenenamento da superfície do catalisador por espécies derivadas do iodeto nesta reação. Além disso, as constantes de velocidade obtidas apresentam valores muito satisfatórios se comparados com estas mesmas constantes obtidas em trabalhos prévios^{143;144} e utilizadas quantidades muito pequenas de catalisador.

5.3.2 Reações de HM catalisadas por Pd-NPs

Visando à aplicação das Pd-NPs em reações de acoplamento carbono-carbono e devido à baixa incidência desses estudos na literatura, optou-se pela reação de Heck-Matsuda. Para tanto, realizou-se uma série de reações entre o SD-Br e a 3-butenonitrila (Esquema 5), conforme descrito no procedimento experimental, a fim de se obter condições otimizadas de reação. Para as reações catalisadas por Pd-NPs utilizou-se o catalisador preparado com 15,0 mmol L⁻¹ de KI (Pd150K), por se tratar da melhor condição correspondente às menores NPs possíveis de isolar.

Esquema 5. Reação de Heck-Matsuda entre tetrafluoroborato de 4-bromobenzenodiazônio e 3-butenonitrila e prováveis produtos.



A Tabela 10 exhibe as condições e os resultados obtidos para seletividade da reação. Nos itens 1 e 2, com sais de paládio, na ausência de base, não ocorreu reação. Utilizando as Pd-NPs em uma mistura 2:1 de acetonitrila e etanol (item 3), ocorreu a formação dos três produtos com rendimento isolado do produto majoritário igual a 65%. Com Pd-NPs em etanol (item 4), apenas o produto *E* foi formado com rendimento de 70%. Os produtos foram caracterizados por RMN de ^1H . Dados espectroscópicos: (200 MHz, CDCl_3): δ 3,29 (dd, $J=5,6$; 1,7 Hz) 6,06 (dt, $J=15,8$; 5,6 Hz) 6,69 (d, $J=15,8$ Hz) 7,24 (d, $J=8,4$ Hz) 7,47 (d, $J=8,4$ Hz). Os espectros encontram-se na Figura A4 – A7 do anexo.

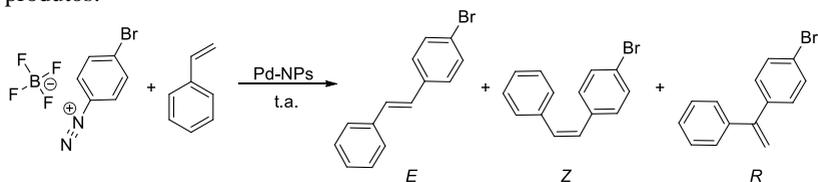
A aplicação das Pd-NPs como catalisador, além de bons rendimentos e seletividade, eliminou a necessidade de utilização da base na reação, tornando o método ainda mais eficiente.

Tabela 10. Seletividade obtida na reação de HM entre o SD-Br e o 3-butenonitrilo para diferentes catalisadores e solventes testados.

Itens	Catalisador	Solvente	Seletividade (E:Z:R)
1	$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	Acetonitrila	-
2	PdCl_2	Acetonitrila	-
3	Pd-NPs	Acetonitrila/Etanol (2:1)	93:4:3
4	Pd-NPs	Etanol:Água (1:1)	100:0:0

Sendo o resultado mais satisfatório obtido com Pd-NPs e mistura de etanol e água como solvente, optou-se por testar um novo substrato na condição escolhida. Para tanto, devido à simplicidade estrutural e relevância na literatura, o estireno foi a olefina selecionada. Reagiu-se então o SD-Br com estireno, conforme exposto na seção experimental e demonstrado no Esquema 6.

Esquema 6. Reação de Heck-Matsuda entre Br-SD e estireno e prováveis produtos.



Com o estireno de substrato, variou-se a quantidade molar de SD-Br e o solvente. Como resultado, obteve-se diminuição do tempo de reação e aumento de rendimento, demonstrado pela Tabela 11. No item 2, sendo a única alteração a razão molar dos reagentes, alcançou-se um rendimento de 72% e redução do tempo reacional para 8 horas. Já no item 3, sendo a reação realizada em etanol exclusivamente, o rendimento alcançou 70% em 8 horas de reação.

Tabela 11. Condições reacionais e resultados obtidos na reação de HM entre SD-Br e estireno.

Item	SD-Br (mmol)	Estireno (mmol)	Solvente	Tempo (h)	Rendimento (%) ^a
1	0,25	0,25	Etanol:água (1:1)	24	50
2	0,325	0,25	Etanol:água (1:1)	8	72
3	0,325	0,25	Etanol	8	70

^a Rendimento isolado após purificação por cromatografia sobre sílica gel.

É importante salientar que, em todos os casos, três produtos podem ser formados. No entanto, apenas a formação do isômero *E* foi observada para todos os experimentos. O produto foi caracterizado por RMN de ¹H. Dados espectroscópicos: (400 MHz, CDCl₃): δ = 7,00 (d, *J* = 16,0 Hz, 1H), 7,07 (d, *J* = 16,0 Hz, 1H), 7,21-7,27 (m, 1H), 7,33-7,36 (m, 4H), 7,44-7,49 (m, 4H). Os espectros encontram-se nas Figuras A8 e A9 do anexo.

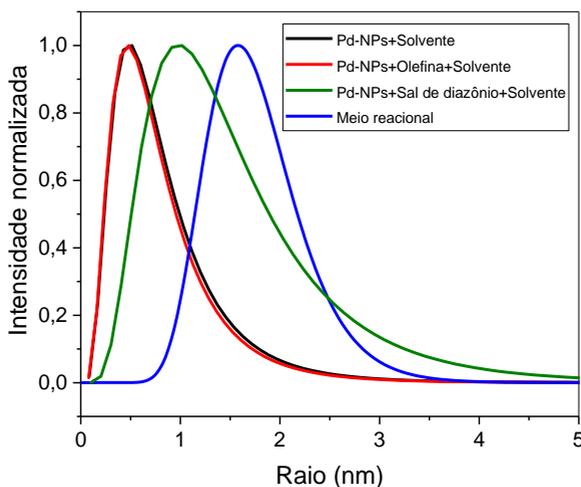
Ressalta-se ainda que todos os resultados para as reações catalisadas pelas Pd-NPs foram obtidos na ausência de base, evidenciando mais uma vantagem na utilização de catálise por NPs em substituição ao sal de paládio.

5.3.3 Avaliação do modo de ação das Pd-NPs na reação de HM

Para compreender o comportamento das Pd-NPs no meio reacional e sua ação na catálise, o tamanho das Pd-NPs foi medido por SAXS na

presença de diferentes combinações dos reagentes. A partir do tratamento das curvas de espalhamento obtidas, fez-se possível a comparação das distribuições de tamanho do raio nas Pd-NPs, conforme mostra a Figura 28. Observou-se que na presença da olefina, as Pd-NPs não sofrem alterações. Na presença do sal de diazônio e no meio reacional, no entanto, as curvas de distribuição de tamanho das Pd-NPs aumentam de tamanho.

Figura 28. Distribuição de tamanho das Pd-NPs em diferentes condições e meio reacional.



O crescimento das Pd-NPs, bem como o alargamento da distribuição de tamanho das partículas no meio reacional e na presença do SD-Br pode ser justificado pela ocorrência de lixiviação de átomos de paládio para o meio reacional.¹⁴⁵ Assim, átomos que se desprendem de partículas menores sofrem um processo de amadurecimento de Ostwald e se incorporam nas partículas maiores tornando o tamanho médio das Pd-NPs ainda maior e mais polidisperso.¹⁴⁶

O fato de a lixiviação ocorrer apenas na presença do sal de diazônio se justifica como uma forma análoga do que foi observado por Reetz e coautores para a reação de Heck.¹⁴⁷ As Pd-NPs sofrem uma adição oxidativa dos átomos da superfície entre a ligação C-Br do bromobenzeno e se desprendem na forma de Pd²⁺. Para reação de HM, todavia, o paládio se coordena ao anel aromático na posição do N₂⁺.^{107;109;112}

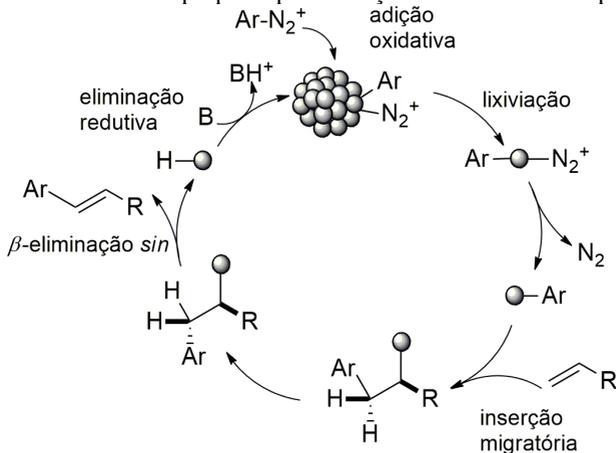
Uma vez que, para iniciar o ciclo catalítico, se faz necessária a etapa de adição oxidativa pelo SD-Br, as Pd-NPs devem atuar

majoritariamente como um reservatório da forma ativa do paládio.^{147;148} Sendo assim, a velocidade da reação pode ser limitada pela etapa de lixiviação.¹⁴⁹ Esse efeito foi confirmado quando se aumentou a razão molar do SD-Br no item 2 da Tabela 11. O aumento da concentração do sal de diazônio resulta em uma maior quantidade de paládio lixiviado que, por consequência, acelera a reação, cujo tempo reduziu de 24 h para 8 h.

Ainda, considerando-se os três principais meios de ação de M-NPs catalíticas descritos por Balanta e coautores,¹⁰ os estudos via SAXS direcionam a reação de HM nessas condições para um mecanismo específico. O mecanismo heterogêneo é descartado devido à influência dos átomos lixiviados na velocidade da reação, já que se observou que o agente causador da lixiviação (SD-Br), quando em maior quantidade, acelera a reação. O mecanismo homogêneo com lixiviação de átomos de valência zero de paládio também não se aplica, uma vez que na presença do solvente e da olefina não ocorre lixiviação. Nesse caso, evidências indicam que o mecanismo de catálise predominante é o homogêneo com participação da superfície.

No ciclo catalítico proposto na Figura 29, o sal de arenodiazônio sofre uma etapa de adição oxidativa na superfície da Pd-NPs. O átomo de paládio oxidado é então lixiviado para o meio reacional na forma de um complexo Ar-Pd-N_2^+ , que então elimina N_2 . A espécie resultante sofre uma inserção migratória da olefina que se rearranja e sofre uma β -eliminação *syn*. A seguir, ocorre a eliminação redutiva que retorna o paládio à sua valência inicial que pode então se incorporar novamente a uma nanopartícula, preferencialmente maior.

Figura 29. Ciclo catalítico proposto para a reação de HM catalisada por Pd-NPs.



6 CONCLUSÕES

Neste trabalho foi desenvolvido um método eficiente e consistente com os princípios da química verde para a síntese de Pd-NPs. O iodeto de potássio apresentou-se um excelente agente redutor, uma vez que sua atuação pode ser modelada para a obtenção do controle de tamanho das Pd-NPs. Além disso, o KI requer condições brandas de reação para reduzir o Pd²⁺ e ainda é capaz de fornecer estabilização eletrostática às Pd-NPs.

O estudo cinético da formação das Pd-NPs mostrou que as concentrações dos reagentes afetam diretamente o tamanho final das partículas, uma vez que atuam principalmente na velocidade de redução e no mecanismo da reação. Sendo assim, a formação de partículas de tamanhos diferentes pode ser obtida mediante controle da quantidade de sementes formadas e da velocidade da etapa de nucleação.

A combinação de diferentes técnicas de XAS mostraram-se essenciais para a compreensão e elucidação das estruturas e espécies formadas *in situ*. Quanto às Pd-NPs isoladas, as técnicas de XPS e AAS foram imprescindíveis para a quantificação e identificação das espécies de paládio.

Os testes catalíticos de redução do NIP comprovaram que as Pd-NPs apresentam grande potencial para reações de catálise heterogênea superficial e que as espécies de I⁻ presentes na superfície da NP não envenenam o catalisador, já que as constantes de velocidade observadas não apresentam relação com a quantidade de iodeto utilizada na síntese da Pd-NPs.

A aplicação das Pd-NPs para a catálise da reação de HM revelaram bons rendimentos em condições reacionais excelentes, uma vez que a base e atmosfera inerte foram dispensadas. Além disso, solventes mais verdes tiveram os melhores resultados. A seletividade obtida via combinações de solventes também foi uma prerrogativa deste trabalho.

A utilização da técnica de SAXS para o estudo das Pd-NPs durante a reação de acoplamento foi eficiente, de forma que experimentos muito simples permitiram a obtenção de dados essenciais para a elucidação do meio de ação do catalisador na reação de HM.

7 REFERÊNCIAS

- 1 FELDHEIM, D. L.; FOSS, C. A. **Metal nanoparticles : synthesis, characterization, and applications**. New York: Marcel Dekker, 2002.
- 2 LEIGH, D. A. Genesis of the Nanomachines: The 2016 Nobel Prize in Chemistry. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 55, n. 47, p. 14506-14508, 2016.
- 3 DANIEL, M.-C.; ASTRUC, D. Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-Related Properties, and Applications toward Biology, Catalysis, and Nanotechnology. **Chemical Reviews**, v. 104, n. 1, p. 293-346, 2004.
- 4 BÖNNEMANN, H.; RICHARDS, RYAN M. Nanoscopic Metal Particles – Synthetic Methods and Potential Applications. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2001, n. 10, p. 2455-2480, 2001.
- 5 ASTRUC, D. Transition-metal Nanoparticles in Catalysis: From Historical Background to the State-of-the Art. In: (Ed.). **Nanoparticles and Catalysis**: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008. p.1-48.
- 6 MAKAROV, V. V. et al. “Green” Nanotechnologies: Synthesis of Metal Nanoparticles Using Plants. **Acta Naturae**, v. 6, n. 1, p. 35-44, Jan-Mar 2014.
- 7 FINNEY, E. E.; FINKE, R. G. Nanocluster nucleation and growth kinetic and mechanistic studies: A review emphasizing transition-metal nanoclusters. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 317, n. 2, p. 351-374, 2008.
- 8 INGHAM, B. X-ray scattering characterisation of nanoparticles. **Crystallography Reviews**, v. 21, n. 4, p. 229-303, 2015.
- 9 LI, T.; SENESI, A. J.; LEE, B. Small Angle X-ray Scattering for Nanoparticle Research. **Chemical Reviews**, 2016/04/07 2016.
- 10 BALANTA, A.; GODARD, C.; CLAVER, C. Pd nanoparticles for C–C coupling reactions. **Chemical Society Reviews**, v. 40, n. 10, p. 4973, 2011.
- 11 WU, X.-F. et al. From Noble Metal to Nobel Prize: Palladium-Catalyzed Coupling Reactions as Key Methods in Organic Synthesis. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 49, n. 48, p. 9047-9050, 2010.
- 12 XIAO, J. et al. Carboxymethylcellulose-supported palladium nanoparticles generated in situ from palladium(II) carboxymethylcellulose as an efficient and reusable catalyst for ligand- and base-free Heck-Matsuda and Suzuki-

- Miyaura couplings. **Applied Organometallic Chemistry**, v. 29, n. 9, p. 646-652, 2015.
- 13 CHENG, H. N. et al. Nanotechnology Overview: Opportunities and Challenges. v. 1220, p. 1-12, 2016.
- 14 HOCELLA, M. F. There's plenty of room at the bottom: nanoscience in geochemistry. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 66, n. 5, p. 735-743, 2002.
- 15 ARIGA, K. et al. Nanoarchitectonics: a new materials horizon for nanotechnology. **Mater. Horiz.**, v. 2, n. 4, p. 406-413, 2015.
- 16 MULVANEY, P.; WEISS, P. S. Have Nanoscience and Nanotechnology Delivered? **ACS Nano**, v. 10, n. 8, p. 7225-7226, 2016.
- 17 MEWIS, J.; WAGNER, N. J. **Colloidal suspension rheology**. Cambridge ; New York: Cambridge University Press, 2012.
- 18 VOLLATH, D. **Nanomaterials : an introduction to synthesis, properties and application**. Weinheim: Wiley-VCH ; [Chichester : John Wiley, distributor], 2008.
- 19 SCHIMPF, S. et al. Supported gold nanoparticles: in-depth catalyst characterization and application in hydrogenation and oxidation reactions. **Catalysis Today**, v. 72, n. 1-2, p. 63-78, 2002.
- 20 ZHAO, M.; CROOKS, R. M. Homogeneous Hydrogenation Catalysis with Monodisperse, Dendrimer-Encapsulated Pd and Pt Nanoparticles. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 38, n. 3, p. 364-366, 1999.
- 21 OH, H. Selective Catalytic Oxidation of CO: Effect of Chloride on Supported Au Catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 210, n. 2, p. 375-386, 2002.
- 22 LIAO, F. et al. PdFe nanoparticles as selective catalysts for C–C cleavage in hydrogenolysis of vicinal diol units in biomass-derived chemicals. **Catal. Sci. Technol.**, v. 5, n. 2, p. 887-896, 2015.
- 23 AIKEN, J. D.; FINKE, R. G. A review of modern transition-metal nanoclusters: their synthesis, characterization, and applications in catalysis. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 145, n. 1-2, p. 1-44, 1999.
- 24 TOSHIMA, N.; YONEZAWA, T. Bimetallic nanoparticles—novel materials for chemical and physical applications. **New Journal of Chemistry**, v. 22, n. 11, p. 1179-1201, 1998.

- 25 PACHÓN, L. D.; ROTHENBERG, G. Transition-metal nanoparticles: synthesis, stability and the leaching issue. **Applied Organometallic Chemistry**, v. 22, n. 6, p. 288-299, 2008.
- 26 AMIENS, C. et al. Organometallic approach for the synthesis of nanostructures. **New Journal of Chemistry**, v. 37, n. 11, p. 3374, 2013.
- 27 FUKUOKA, A. et al. Synthesis of organo(siloxo)platinum and -palladium complexes and preparation of supported nanoclusters by facile ligand reduction. **Inorganica Chimica Acta**, v. 294, n. 2, p. 266-274, 1999.
- 28 K. J. KLABUNDE, G. Y., E. J. ZUCKERMAN, B. J. TAN, S. ANTRIM, P. M. SHERWOOD. Living colloidal metal particles in non-aqueous solvents as precursors for thin films by Chemical Liquid Deposition (CLD). Gold Coating on Glass, Metals, Silicon, and Organic Polymers Employing Organic and Fluororganic Solvents. **European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry**, v. 29, p. 227-260, 1992.
- 29 REETZ, M. T.; HELBIG, W. Size-Selective Synthesis of Nanostructured Transition Metal Clusters. **Journal of the American Chemical Society**, v. 116, n. 16, p. 7401-7402, 1994.
- 30 FARADAY, M. The Bakerian Lecture: Experimental Relations of Gold (and Other Metals) to Light. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London**, v. 147, n. 0, p. 145-181, 1857.
- 31 KRAYNOV, A.; E, T. Concepts for the Stabilization of Metal Nanoparticles in Ionic Liquids. 2011.
- 32 YU, Y.-T.; XU, B.-Q. Shape-controlled synthesis of Pt nanocrystals: an evolution of the tetrahedral shape. **Applied Organometallic Chemistry**, v. 20, n. 10, p. 638-647, 2006.
- 33 AU, L.; LU, X.; XIA, Y. A Comparative Study of Galvanic Replacement Reactions Involving Ag Nanocubes and AuCl₂⁻ or AuCl₄⁻. **Advanced Materials**, v. 20, n. 13, p. 2517-2522, 2008.
- 34 WOOK LEE, Y.; KIM, M.; WOO HAN, S. Shaping Pd nanocatalysts through the control of reaction sequence. **Chemical Communications**, v. 46, n. 9, p. 1535, 2010.
- 35 GOIA, D. V.; MATIJEVIĆ, E. Preparation of monodispersed metal particles. **New Journal of Chemistry**, v. 22, n. 11, p. 1203-1215, 1998.

- 36 JANA, N. R.; GEARHEART, L.; MURPHY, C. J. Evidence for Seed-Mediated Nucleation in the Chemical Reduction of Gold Salts to Gold Nanoparticles. **Chemistry of Materials**, v. 13, n. 7, p. 2313-2322, 2001.
- 37 SIGNORI, A. M. et al. Formation of Catalytic Silver Nanoparticles Supported on Branched Polyethyleneimine Derivatives. **Langmuir**, v. 26, n. 22, p. 17772-17779, 2010.
- 38 EVANOFF, D. D.; CHUMANOV, G. Size-Controlled Synthesis of Nanoparticles. 1. "Silver-Only" Aqueous Suspensions via Hydrogen Reduction. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 37, p. 13948-13956, 2004.
- 39 WU, S.-H.; CHEN, D.-H. Synthesis and characterization of nickel nanoparticles by hydrazine reduction in ethylene glycol. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 259, n. 2, p. 282-286, 2003.
- 40 XIONG, J. et al. Synthesis of highly stable dispersions of nanosized copper particles using l-ascorbic acid. **Green Chemistry**, v. 13, n. 4, p. 900, 2011.
- 41 RAVEENDRAN, P.; FU, J.; WALLEN, S. L. Completely "Green" Synthesis and Stabilization of Metal Nanoparticles. **Journal of the American Chemical Society**, v. 125, n. 46, p. 13940-13941, 2003.
- 42 LAMER, V. K.; DINEGAR, R. H. Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols. **Journal of the American Chemical Society**, v. 72, n. 11, p. 4847-4854, 1950.
- 43 MER, V. K. L. Nucleation in Phase Transitions. **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 44, n. 6, p. 1270-1277, 1952.
- 44 SUGIMOTO, T. Underlying mechanisms in size control of uniform nanoparticles. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 309, n. 1, p. 106-118, 2007.
- 45 THANH, N. T. K.; MACLEAN, N.; MAHIDDINE, S. Mechanisms of Nucleation and Growth of Nanoparticles in Solution. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 15, p. 7610-7630, 2014.
- 46 TURKEVICH, J.; STEVENSON, P. C.; HILLIER, J. A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold. **Discussions of the Faraday Society**, v. 11, p. 55, 1951.
- 47 WATZKY, M. A.; FINKE, R. G. Transition Metal Nanocluster Formation Kinetic and Mechanistic Studies. A New Mechanism When Hydrogen Is the Reductant: Slow, Continuous Nucleation and Fast Autocatalytic

- Surface Growth. **Journal of the American Chemical Society**, v. 119, n. 43, p. 10382-10400, 1997.
- 48 HORNSTEIN, B. J.; FINKE, R. G. Transition-Metal Nanocluster Kinetic and Mechanistic Studies Emphasizing Nanocluster Agglomeration: Demonstration of a Kinetic Method That Allows Monitoring of All Three Phases of Nanocluster Formation and Aging. **Chemistry of Materials**, v. 16, n. 1, p. 139-150, 2004.
- 49 BESSON, C.; FINNEY, E. E.; FINKE, R. G. A Mechanism for Transition-Metal Nanoparticle Self-Assembly. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, n. 22, p. 8179-8184, 2005.
- 50 Nanocluster Nucleation, Growth, and Then Agglomeration Kinetic and Mechanistic Studies: A More General, Four-Step Mechanism Involving Double Autocatalysis. **Chemistry of Materials**, v. 17, n. 20, p. 4925-4938, 2005.
- 51 WOJNICKI, M.; FITZNER, K.; LUTY-BŁOCHO, M. Kinetic studies of nucleation and growth of palladium nanoparticles. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 465, p. 190-199, 2016.
- 52 BUNK, S. Better microscopes will be instrumental in nanotechnology development. **Nature**, v. 410, n. 6824, p. 127-129, 2001.
- 53 MAMALIS, A. G. Recent advances in nanotechnology. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 181, n. 1-3, p. 52-58, 2007.
- 54 MIRON, C.; PATANEN, M. Synchrotron-Radiation-Based Soft X-Ray Electron Spectroscopy Applied to Structural and Chemical Characterization of Isolated Species, from Molecules to Nanoparticles. **Advanced Materials**, v. 26, n. 46, p. 7911-7916, 2014.
- 55 BOLDON, L.; LALIBERTE, F.; LIU, L. Review of the fundamental theories behind small angle X-ray scattering, molecular dynamics simulations, and relevant integrated application. **Nano Reviews**, v. 6, n. 0, 2015.
- 56 GLATTER, O.; KRATKY, O. **Small angle x-ray scattering**. London: Academic Press, 1982.
- 57 POLTE, J. R. et al. Mechanism of Gold Nanoparticle Formation in the Classical Citrate Synthesis Method Derived from Coupled In Situ XANES and SAXS Evaluation. **Journal of the American Chemical Society**, v. 132, n. 4, p. 1296-1301, 2010.

- 58 CHEN, X. et al. Simultaneous SAXS/WAXS/UV-Vis Study of the Nucleation and Growth of Nanoparticles: A Test of Classical Nucleation Theory. **Langmuir**, v. 31, n. 42, p. 11678-11691, 2015.
- 59 SCHNABLEGGER, H.; SINGH, Y. **The SAXS Guide**. 3. Austria: Anton Paar, 2013. 124
- 60 PLECH, A. et al. Thermal dynamics in laser excited metal nanoparticles. **Chemical Physics Letters**, v. 401, n. 4-6, p. 565-569, 2005.
- 61 WU, H.; WANG, Z.; FAN, H. Stress-Induced Nanoparticle Crystallization. **Journal of the American Chemical Society**, v. 136, n. 21, p. 7634-7636, 2014.
- 62 SIEMS, A. et al. Thermodynamics of nanosecond nanobubble formation at laser-excited metal nanoparticles. **New Journal of Physics**, v. 13, n. 4, p. 043018, 2011.
- 63 POLTE, J. Fundamental growth principles of colloidal metal nanoparticles – a new perspective. **CrystEngComm**, v. 17, n. 36, p. 6809-6830, 2015.
- 64 HARADA, M.; TAMURA, N.; TAKENAKA, M. Nucleation and Growth of Metal Nanoparticles during Photoreduction Using In Situ Time-Resolved SAXS Analysis. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 29, p. 14081-14092, 2011.
- 65 KOERNER, H. et al. In Situ UV/Vis, SAXS, and TEM Study of Single-Phase Gold Nanoparticle Growth. **Chemistry of Materials**, v. 24, n. 6, p. 981-995, 2012.
- 66 NISHIMURA, S. et al. Role of base in the formation of silver nanoparticles synthesized using sodium acrylate as a dual reducing and encapsulating agent. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 13, n. 20, p. 9335, 2011.
- 67 CAETANO, B. L. et al. Mechanisms of SnO₂ Nanoparticles Formation and Growth in Acid Ethanol Solution Derived from SAXS and Combined Raman-XAS Time-Resolved Studies. **Chemistry of Materials**, v. 26, n. 23, p. 6777-6785, 2014.
- 68 ELLIS, P. J. et al. Evidence for the Surface-Catalyzed Suzuki-Miyaura Reaction over Palladium Nanoparticles: An Operando XAS Study. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 49, n. 10, p. 1820-1824, 2010.
- 69 GORLIN, Y. et al. In Situ X-ray Absorption Spectroscopy Investigation of a Bifunctional Manganese Oxide Catalyst with High Activity for

- Electrochemical Water Oxidation and Oxygen Reduction. **Journal of the American Chemical Society**, v. 135, n. 23, p. 8525-8534, 2013.
- 70 CALVIN, S.; FURST, K. E. **XAFS for everyone**. CRC Press, 2013. 427
- 71 YANO, J.; YACHANDRA, V. K. X-ray absorption spectroscopy. **Photosynthesis Research**, v. 102, n. 2-3, p. 241-254, 2009.
- 72 BENCZE, K. Z.; KONDAPALLI, K. C.; STEMMLER, T. L. X-Ray Absorption Spectroscopy. In: (Ed.). **Encyclopedia of Inorganic Chemistry** John Wiley & Sons, Ltd, 2008.
- 73 KUNZL, V. A linear dependence of energy levels on the valency of elements. **Collection of Czechoslovak Chemical Communications**, v. 4, p. 213-224, 1932.
- 74 SHULMAN, G. R. et al. Observations and interpretation of x-ray absorption edges in iron compounds and proteins. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 73, n. 5, p. 1384-1388, 1976.
- 75 WESTRE, T. E. et al. A Multiplet Analysis of Fe K-Edge 1s → 3d Pre-Edge Features of Iron Complexes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 119, n. 27, p. 6297-6314, 1997.
- 76 POLTE, J. R. et al. Nucleation and Growth of Gold Nanoparticles Studied via in situ Small Angle X-ray Scattering at Millisecond Time Resolution. **ACS Nano**, v. 4, n. 2, p. 1076-1082, 2010.
- 77 POLTE, J. et al. Mechanistic insights into seeded growth processes of gold nanoparticles. **Nanoscale**, v. 2, n. 11, p. 2463, 2010.
- 78 YAO, T. et al. Insights into Initial Kinetic Nucleation of Gold Nanocrystals. **Journal of the American Chemical Society**, v. 132, n. 22, p. 7696-7701, 2010.
- 79 CAETANO, B. L. et al. In Situ and Simultaneous UV-vis/SAXS and UV-vis/XAFS Time-Resolved Monitoring of ZnO Quantum Dots Formation and Growth. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 11, p. 4404-4412, 2011.
- 80 DUMESIC, J. A.; HUBER, G. W.; BOUDART, M. Principles of Heterogeneous Catalysis. 2008.
- 81 CHORKENDORFF, I.; NIEMANTSVERDRIET, J. W. **Concepts of modern catalysis and kinetics**. Weinheim ; [Cambridge]: Wiley-VCH, 2003.

- 82 ROTHENBERG, G. **Catalysis : concepts and green applications**. Weinheim, Allemagne: Wiley-VCH, 2008. xiii, 279 p.
- 83 SUIB, S. L. Selectivity in Catalysis. v. 517, p. 1-19, 1993.
- 84 BENAGLIA, M. **Recoverable and recyclable catalysts**. 1st ed. Oxford: Wiley, 2009.
- 85 BELL, A. T. The Impact of Nanoscience on Heterogeneous Catalysis. **Science**, v. 299, n. 5613, p. 1688-1691, 2003.
- 86 OSTAFIN, A. C. et al. **Metal Nanoparticles for Catalysis : Advances and Applications**. 1st.
- 87 KÖHLER, J. M. et al. Preparation of metal nanoparticles with varied composition for catalytical applications in microreactors. **Chemical Engineering Science**, v. 63, n. 20, p. 5048-5055, 2008.
- 88 ANSLYN, E. V.; DOUGHERTY, D. A. **Modern physical organic chemistry**. Sausalito, Calif.: University Science Books, 2006.
- 89 VICENTE, G.; MARTÍNEZ, M.; ARACIL, J. Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems. **Bioresource Technology**, v. 92, n. 3, p. 297-305, 2004.
- 90 MORENO-MAÑAS, M.; PLEIXATS, R. Formation of Carbon–Carbon Bonds under Catalysis by Transition-Metal Nanoparticles. **Accounts of Chemical Research**, v. 36, n. 8, p. 638-643, 2003.
- 91 NARAYANAN, R.; EL-SAYED, M. A. Catalysis with Transition Metal Nanoparticles in Colloidal Solution: Nanoparticle Shape Dependence and Stability. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 26, p. 12663-12676, 2005.
- 92 LIZ-MARZA, L. M.; KAMAT, P. V. **Nanoscale materials**. Boston ; London: Kluwer Academic Publishers, 2003.
- 93 MRÓWCZYŃSKI, R.; NAN, A.; LIEBSCHER, J. Magnetic nanoparticle-supported organocatalysts – an efficient way of recycling and reuse. **RSC Advances**, v. 4, n. 12, p. 5927, 2014.
- 94 LEE, I. et al. Tuning selectivity in catalysis by controlling particle shape. **Nature Materials**, v. 8, n. 2, p. 132-138, 2009.
- 95 ASTRUC, D.; LU, F.; ARANZAES, J. R. Nanoparticles as Recyclable Catalysts: The Frontier between Homogeneous and Heterogeneous

- Catalysis. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 44, n. 48, p. 7852-7872, 2005.
- 96 TABOR, C.; NARAYANAN, R.; EL-SAYED, M. A. Catalysis with Transition Metal Nanoparticles in Colloidal Solution: Heterogeneous or Homogeneous? In: RIOUX, R. (Ed.). **Model Systems in Catalysis: Single Crystals to Supported Enzyme Mimics**. New York, NY: Springer New York, 2010. p.395-414.
- 97 PRADHAN, N.; PAL, A.; PAL, T. Silver nanoparticle catalyzed reduction of aromatic nitro compounds. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 196, n. 2-3, p. 247-257, 2002.
- 98 ADITYA, T.; PAL, A.; PAL, T. Nitroarene reduction: a trusted model reaction to test nanoparticle catalysts. **Chem. Commun.**, v. 51, n. 46, p. 9410-9431, 2015.
- 99 WUNDER, S. et al. Kinetic Analysis of Catalytic Reduction of 4-Nitrophenol by Metallic Nanoparticles Immobilized in Spherical Polyelectrolyte Brushes. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 19, p. 8814-8820, 2010.
- 100 ELIAS, W. C. et al. Screening the Formation of Silver Nanoparticles Using a New Reaction Kinetics Multivariate Analysis and Assessing Their Catalytic Activity in the Reduction of Nitroaromatic Compounds. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 24, p. 12962-12971, 2014.
- 101 PUSHKAREV, V. V. et al. High Structure Sensitivity of Vapor-Phase Furfural Decarbonylation/Hydrogenation Reaction Network as a Function of Size and Shape of Pt Nanoparticles. **Nano Letters**, v. 12, n. 10, p. 5196-5201, 2012.
- 102 BANERJEE, S.; BASHEER, C.; ZARE, R. N. A Study of Heterogeneous Catalysis by Nanoparticle-Embedded Paper-Spray Ionization Mass Spectrometry. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 55, n. 41, p. 12807-12811, 2016.
- 103 BRIGGS, B. D. et al. Atomic-scale identification of Pd leaching in nanoparticle catalyzed C–C coupling: effects of particle surface disorder. **Chem. Sci.**, v. 6, n. 11, p. 6413-6419, 2015.
- 104 BELETSKAYA, I. P.; CHEPRAKOV, A. V. The Heck Reaction as a Sharpening Stone of Palladium Catalysis. **Chemical Reviews**, v. 100, n. 8, p. 3009-3066, 2000.

- 105 YIN; LIEBSCHER, J. Carbon–Carbon Coupling Reactions Catalyzed by Heterogeneous Palladium Catalysts. **Chemical Reviews**, v. 107, n. 1, p. 133-173, 2007.
- 106 ROGLANS, A.; PLA-QUINTANA, A.; MORENO-MAÑAS, M. Diazonium Salts as Substrates in Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions. **Chemical Reviews**, v. 106, n. 11, p. 4622-4643, 2006.
- 107 KIKUKAWA, K.; MATSUDA, T. Reaction of Diazonium Salts with Transition Metals. I. Arylation of Olefins with Arenediazonium Salts Catalyzed by Zero Valent Palladium. **Chemistry Letters**, v. 6, n. 2, p. 159-162, 1977.
- 108 KIKUKAWA, K. et al. Reaction of Diazonium Salts with Transition Metals. II. Palladium catalyzed Arylation of Ethylene with Arenediazonium Salts. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 52, n. 9, p. 2609-2610, 1979.
- 109 KIKUKAWA, K. et al. Reaction of diazonium salts with transition metals—III. **Tetrahedron**, v. 37, n. 1, p. 31-36, 1981.
- 110 TAYLOR, J. G.; MORO, A. V.; CORREIA, C. R. D. Evolution and Synthetic Applications of the Heck-Matsuda Reaction: The Return of Arenediazonium Salts to Prominence. **European Journal of Organic Chemistry**, v. 2011, n. 8, p. 1403-1428, 2011.
- 111 FELPIN, F.-X. et al. Recent advances in the Heck–Matsuda reaction in heterocyclic chemistry. **Tetrahedron**, v. 67, n. 16, p. 2815-2831, 2011.
- 112 SABINO, A. A. et al. Probing the Mechanism of the Heck Reaction with Arene Diazonium Salts by Electrospray Mass and Tandem Mass Spectrometry. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 43, n. 19, p. 2514-2518, 2004.
- 113 CACCHI, S. et al. Palladium-Catalyzed Hydroarylation of Alkynes with Arenediazonium Salts. **Organic Letters**, v. 10, n. 8, p. 1597-1600, 2008.
- 114 MACHADO, A. H. L. et al. The scope of the Heck arylation of enol ethers with arenediazonium salts: a new approach to the synthesis of flavonoids. **Tetrahedron Letters**, v. 50, n. 11, p. 1222-1225, 2009.
- 115 ARTUSO, E. et al. Arenediazonium o-benzenedisulfonimides as efficient reagents for Heck-type arylation reactions. **Tetrahedron**, v. 62, n. 13, p. 3146-3157, 2006.

- 116 SENGUPTA, S.; BHATTACHARYA, S. Heck reaction of arenediazonium salts: a palladium-catalysed reaction in an aqueous medium. **Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1**, n. 17, p. 1943, 1993.
- 117 CORREIA, C.; MEIRA, P.; MORO, A. Stereoselective Heck-Matsuda Arylations of Chiral Dihydrofurans with Arenediazonium Tetrafluoroborates; An Efficient Enantioselective Total Synthesis of (-)-Isoalthalactone. **Synthesis**, v. 2007, n. 15, p. 2279-2286, 2007.
- 118 KONNO, T. et al. A Novel Synthesis of Trifluoromethylated Multi-Substituted Alkenes via Regio- and Stereoselective Heck Reaction of (E)-4,4,4-Trifluoro-1-phenyl-2-buten-1-one. **Synlett**, v. 2006, n. 18, p. 3025-3028, 2006.
- 119 MASLLORENS, J. et al. The Heck-type arylation of allylic alcohols with arenediazonium salts. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 690, n. 16, p. 3822-3826, 2005.
- 120 ASTRUC, D. Palladium Nanoparticles as Efficient Green Homogeneous and Heterogeneous Carbon-Carbon Coupling Precatalysts: A Unifying View. **Inorganic Chemistry**, v. 46, n. 6, p. 1884-1894, 2007.
- 121 BRUNNER, H.; DE COURCY, N. L. C.; GENÊT, J.-P. Application of a new combination of palladium and CaCO₃ for an aerobic Heck reaction using arenediazonium-salts. **Tetrahedron Letters**, v. 40, n. 26, p. 4815-4818, 1999.
- 122 FELPIN, F.-X.; FOUQUET, E.; ZAKRI, C. Heck Cross-Coupling of Aryldiazonium Tetrafluoroborate with Acrylates Catalyzed by Palladium on Charcoal. **Advanced Synthesis & Catalysis**, v. 350, n. 16, p. 2559-2565, 2008.
- 123 STERN, T. et al. A Selective and Benign Synthesis of Functionalized Benzalacetones via Mizoroki-Heck Reaction Using Aryldiazonium Salts. **Advanced Synthesis & Catalysis**, v. 352, n. 11-12, p. 1983-1992, 2010.
- 124 BELLER, M.; KÜHLEIN, K. First Heck Reactions of Aryldiazonium Salts using Heterogeneous Catalysts. **Synlett**, v. 1995, n. 05, p. 441-442, 1995.
- 125 BELETSKAYA, I.; TYURIN, V. Recyclable Nanostructured Catalytic Systems in Modern Environmentally Friendly Organic Synthesis. **Molecules**, v. 15, n. 7, p. 4792-4814, 2010.
- 126 PORE, D.; GAIKWAD, D. Palladium-Nanoparticle-Catalyzed Matsuda-Heck Reaction in Water. **Synlett**, v. 23, n. 18, p. 2631-2634, 2012.

- 127 CAVALCANTI, L. P. et al. Two new sealed sample cells for small angle x-ray scattering from macromolecules in solution and complex fluids using synchrotron radiation. **Review of Scientific Instruments**, v. 75, n. 11, p. 4541, 2004.
- 128 SIGNORI, A. M. et al. Aqueous intramolecular Mizoroki–Heck reaction of (2-iodophenyl)(3-methyl-1H-indol-1-yl)methanone: a model reaction for the in situ performance evaluation of Pd catalysts. **New J. Chem.**, v. 39, n. 3, p. 1574-1578, 2015.
- 129 AMBLER, C. Theory of Centrifugation. **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 53, n. 6, p. 430-433, 1961.
- 130 TRESSAUD, A. et al. X-Ray Photoelectron Spectroscopy of Palladium Fluorides. **Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie**, v. 540, n. 9-10, p. 291-299, 1986.
- 131 BEAUCAGE, G. Small-angle scattering from polymeric mass fractals of arbitrary mass-fractal dimension. **Journal of Applied Crystallography**, v. 29, n. 2, p. 134-146, 1996.
- 132 LIU, S.-Y. et al. Direct Synthesis of Palladium Nanocrystals in Aqueous Solution with Systematic Shape Evolution. **Langmuir**, v. 31, n. 23, p. 6538-6545, 2015.
- 133 STREHLOW, H. G. Milazzo and S. Carioli: Tables of Standard Electrode Potentials. John Wiley and Sons Ltd., Chichester, New York, Brisbane, Toronto 1978. **Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie**, v. 82, n. 10, p. 1114-1114, 1978.
- 134 LIN, C.-M. et al. Size-dependent lattice structure of palladium studied by x-ray absorption spectroscopy. **Physical Review B**, v. 75, n. 12, 2007.
- 135 KARIM, A. M. et al. Synthesis of 1 nm Pd Nanoparticles in a Microfluidic Reactor: Insights from in Situ X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy and Small-Angle X-ray Scattering. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, n. 23, p. 13257-13267, 2015.
- 136 RAVEL, B.; NEWVILLE, M. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. **Journal of Synchrotron Radiation**, v. 12, n. 4, p. 537-541, 2005.
- 137 KIRIK, S. D.; MULAGALEEV, R. F.; BLOKHIN, A. I. [Pd(CH₃COO)₂]_n from X-ray powder diffraction data. **Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications**, v. 60, n. 9, p. m449-m450, 2004.

- 138 EVANS, J. et al. Structural characterisation of solution species implicated in the palladium-catalysed Heck reaction by Pd K-edge X-ray absorption spectroscopy: palladium acetate as a catalyst precursor. **Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions**, n. 10, p. 2207-2212, 2002.
- 139 PAREDIS, K. et al. Evolution of the Structure and Chemical State of Pd Nanoparticles during the in Situ Catalytic Reduction of NO with H₂. **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, n. 34, p. 13455-13464, 2011.
- 140 SRABIONYAN, V. V. et al. EXAFS study of size dependence of atomic structure in palladium nanoparticles. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 75, n. 4, p. 470-476, 2014.
- 141 JENTYS, A. Estimation of mean size and shape of small metal particles by EXAFS. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 1, n. 17, p. 4059-4063, 1999.
- 142 BROQVIST, P. et al. Promoting and poisoning effects of Na and Cl coadsorption on CO oxidation over MgO-supported Au nanoparticles. **Journal of Catalysis**, v. 227, n. 1, p. 217-226, 2004.
- 143 SIGNORI, A. M. **Nanocatalisadores metálicos de paládio e prata estabilizados com novos líquidos iônicos piridínicos para aplicação em reações de Heck e redução**. 2015. 219 (Doutorado). Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Catarina
- 144 ELIAS, W. C. **Estudos metodológicos de nanopartículas catalíticas de Ag-PVP a partir da análise multivariada, aplicadas á catálise de redução de compostos nitroaromáticos**. 2012. 137 Dissertação (Mestrado). Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Catarina
- 145 NARAYANAN, R.; TABOR, C.; EL-SAYED, M. A. Can the Observed Changes in the Size or Shape of a Colloidal Nanocatalyst Reveal the Nanocatalysis Mechanism Type: Homogeneous or Heterogeneous? **Topics in Catalysis**, v. 48, n. 1-4, p. 60-74, 2008.
- 146 NARAYANAN, R.; EL-SAYED, M. A. Effect of Catalysis on the Stability of Metallic Nanoparticles: Suzuki Reaction Catalyzed by PVP-Palladium Nanoparticles. **Journal of the American Chemical Society**, v. 125, n. 27, p. 8340-8347, 2003.
- 147 REETZ, M. T.; WESTERMANN, E. Phosphane-Free Palladium-Catalyzed Coupling Reactions: The Decisive Role of Pd Nanoparticles. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 39, n. 1, p. 165-168, 2000.

- 148 CONSORTI, C. S.; FLORES, F. R.; DUPONT, J. Kinetics and Mechanistic Aspects of the Heck Reaction Promoted by a CN–Palladacycle. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, n. 34, p. 12054-12065, 2005.
- 149 BIFFIS, A.; ZECCA, M.; BASATO, M. Metallic Palladium in the Heck Reaction: Active Catalyst or Convenient Precursor? **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2001, n. 5, p. 1131-1133, 2001.

8 ANEXOS

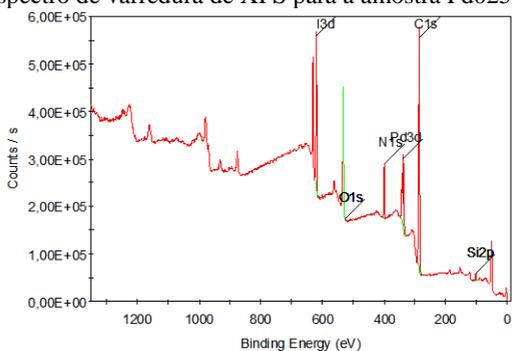
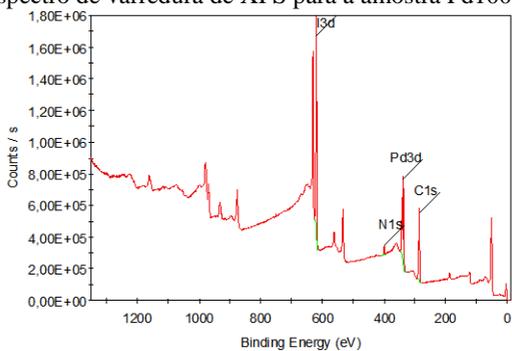
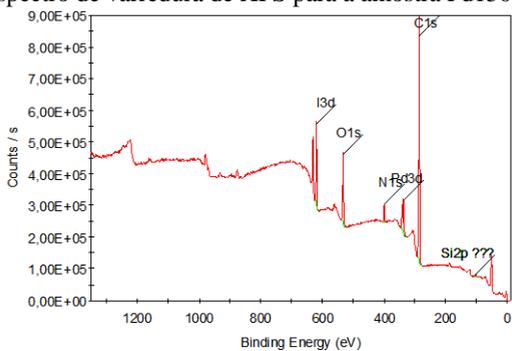
Figura A 1. Espectro de varredura de XPS para a amostra Pd025K.**Figura A 2.** Espectro de varredura de XPS para a amostra Pd100K.**Figura A 3.** Espectro de varredura de XPS para a amostra Pd150K.

Figura A 4. Espectro de RMN de ^1H (200 MHz, CDCl_3) para os produtos da reação de HM entre o 3-butenonitrilo e SD-Br.

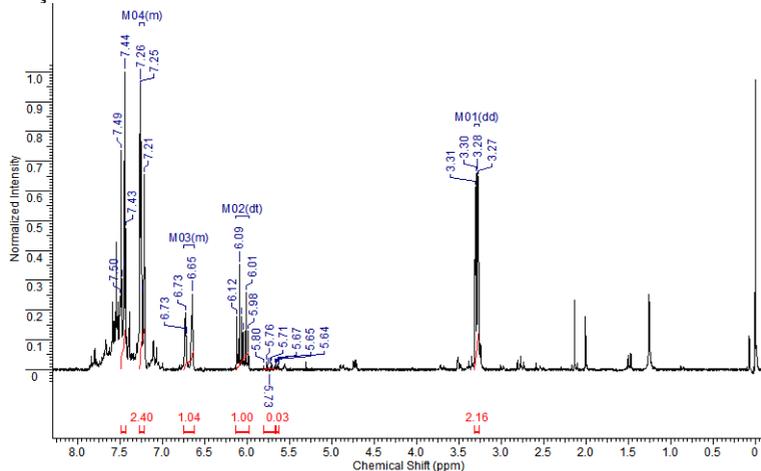


Figura A 5. Ampliação do espectro de RMN de ^1H (200 MHz, CDCl_3) para os produtos da reação de HM entre o 3-butenonitrilo e SD-Br, evidenciando a presença dos três isômeros formados e suas razões.

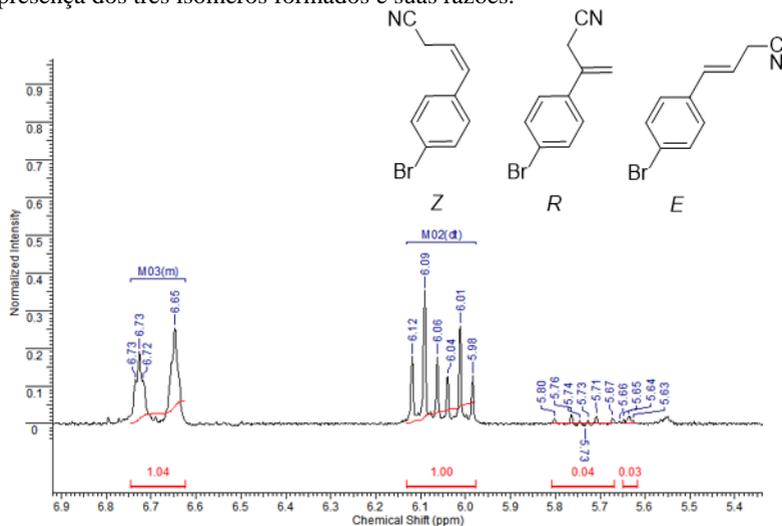


Figura A 6. Espectro de RMN de ^1H (200 MHz, CDCl_3) para o produto da reação de HM entre o 3-butenonitrilo e SD-Br.

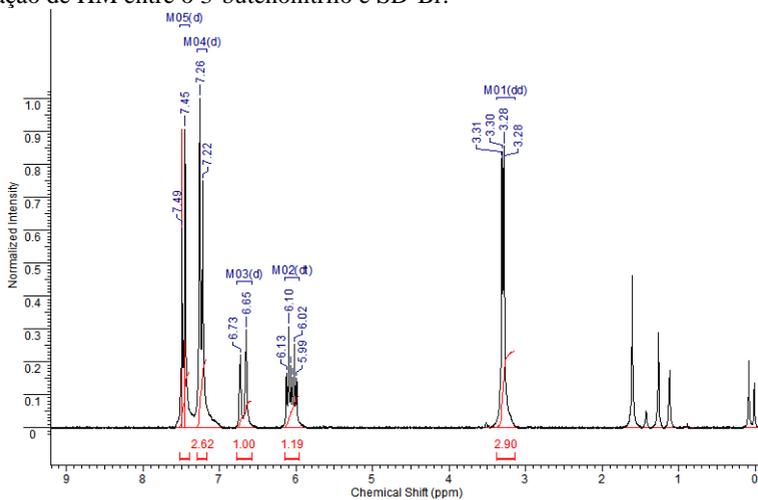


Figura A 7. Ampliação do espectro de RMN de ^1H (200 MHz, CDCl_3) para o produto da reação de HM entre o 3-butenonitrilo e SD-Br, evidenciando a presença de um único produto formado.

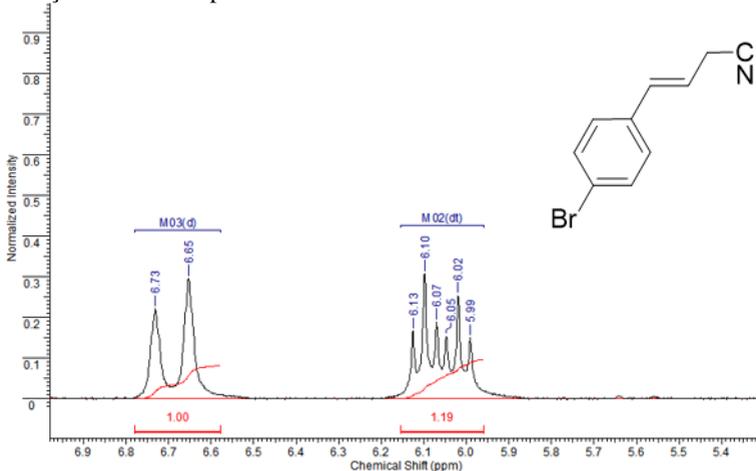


Figura A 8. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) para o 4-bromoestilbeno, produto da reação de HM entre o estireno SD-Br.

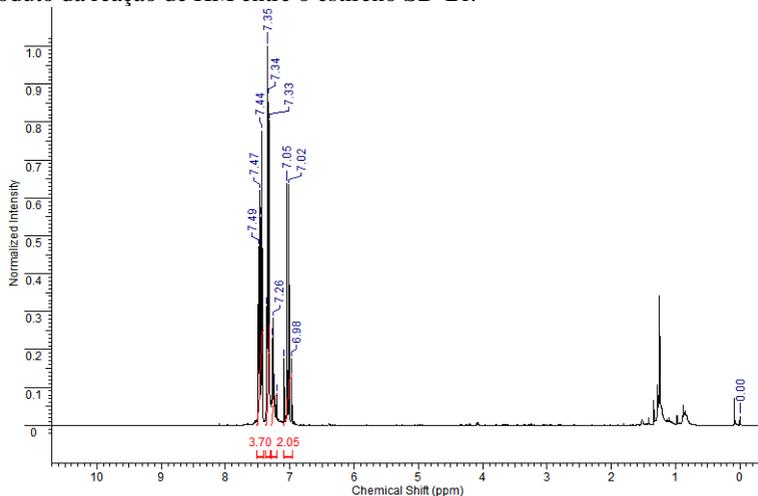


Figura A 9. Ampliação do espectro de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) para o 4-bromoestilbeno, produto da reação de HM entre o estireno SD-Br, evidenciando apenas um produto formado.

