



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA - UFSC  
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS - CFM  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA  
LABORATÓRIO DE CATÁLISE BIOMIMÉTICA - LACBIO

**Desenvolvimento de uma Nova Metodologia para  
Preparação de Nanopartículas de Prata  
Estabilizadas pela Polietilenoimina Funcionalizada  
e Aplicação em Catálise**

ALINE MARIA SIGNORI

ORIENTADOR  
PROF. Dr. JOSIEL B. DOMINGOS

Florianópolis, Fevereiro de 2010.



ALINE MARIA SIGNORI

**Desenvolvimento de uma Nova Metodologia para  
Preparação de Nanopartículas de Prata  
Estabilizadas pela Polietilenoimina Funcionalizada  
e Aplicação na Catálise**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito para a obtenção de grau de Mestre em Química.

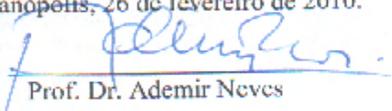
Florianópolis, Fevereiro de 2010

ALINE MARIA SIGNORI

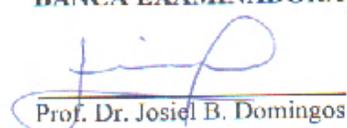
**Desenvolvimento de uma Nova Metodologia para Preparação de Nanopartículas de Prata Estabilizadas pela Polietilenoimina Funcionalizada e Aplicação na Catálise**

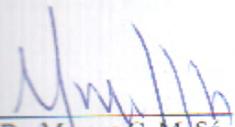
Esta dissertação foi julgada e aprovada para a obtenção do título de **Mestre em Química** no **Programa de Pós-Graduação em Química** da Universidade Federal de Santa Catarina.

Florianópolis, 26 de fevereiro de 2010.

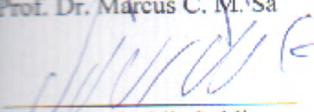
  
Prof. Dr. Ademir Neves

**BANCA EXAMINADORA**

  
Prof. Dr. Josiel B. Domingos  
Orientador

  
Prof. Dr. Marcus C. M. Sá

  
Prof. Dr. Nito A. Debacher

  
Prof. Dr. Valdir Soldi

## AGRADECIMENTOS

A Deus.

A minha família pelo apoio incondicional.

Ao Prof. Josiel B. Domingos pela orientação, que inclui valiosas horas de discussões durante todo o desenvolvimento deste trabalho, confiança, compreensão e bom humor, além dos conhecimentos transmitidos e também pela amizade.

Agradeço também aos colegas do Labcio: Kelly, que foi quem mais “quebrou a cabeça” comigo no laboratório sobre este trabalho, Juan, pelas valiosas discussões, principalmente sobre catálise, Brunno, pela contribuição nesse trabalho, e toda ajuda em geral, Renato, pelas opiniões, e a todos os demais, Marcelo, Deonildo, Fabrício, Rosane, Caio e Welman que me receberam muito bem no laboratório e sempre se demonstraram dispostos a ajudar.

Agradeço ao Prof. Edson Minatti por disponibilizar-se a realizar as análises de TEM na França.

Aos amigos, principalmente a Andressa, que sempre esteve por perto.

Aos professores do departamento de Química que de alguma forma contribuíram para minha formação.

Aos professores que compõem a banca de avaliação desse trabalho.

Ao Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da UFSC.

E por fim, agradeço à CAPES, CNPq e à UFSC

# ÍNDICE GERAL

AGRADECIMENTOS.....	II
ÍNDICE GERAL .....	V
ÍNDICE DE FIGURAS.....	VII
LISTA DE TABELAS .....	XI
LISTA DE ABREVIATURAS .....	XII
RESUMO .....	XIV
ABSTRACT .....	XV
CAPÍTULO I.....	1
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Nanociência e Nanotecnologia .....	1
1.2. Nanopartículas Metálicas (M-NPs) .....	4
1.2.2. Síntese e Estabilização de M-NPs.....	5
1.2.3. Estabilização por Polímero: Polietilenoimina (PEI).....	7
1.2.4. Estrutura e caracterização.....	8
1.2.4.1. UV-Visível: Ressonância de Plasmon de superfície.....	10
1.2.4. Atividade Catalítica .....	12
1.3. Cinética de formação .....	16
1.4. Nanopartículas de prata.....	18
JUSTIFICATIVA E OBJETIVOS .....	21
CAPÍTULO II .....	22
2. PARTE EXPERIMENTAL .....	22
2.1. Reagentes e solventes.....	22
2.2. Materiais e equipamentos .....	22
2.3. Metodologia da derivatização combinatorial da PEI.....	23
2.4. Metodologia de preparação das Ag-NPs.....	25
2.5. Metodologia de derivatização da PEI em larga escala.....	26
2.6. Preparação das Ag-NPs em larga escala .....	28
2.6.1. Experimentos preliminares .....	29
2.6.2. Estudo metodológico da preparação das Ag-NPs.....	29
2.6.2.1. Influência da razão [SAL]/[RED] na formação das Ag-NPs.....	30
2.6.2.2. Influência da concentração de redutor.....	30
2.6.2.3. Influência da concentração da PEI.....	30
2.6.2.4. Influência da concentração do Sal.....	31

2.7.	<i>Redução do p-nitrofenol utilizando Ag-NPs como catalisadores.....</i>	<i>31</i>
2.7.1.	<i>Redução do pNF com E11.....</i>	<i>31</i>
2.7.2.	<i>Redução do pNF com E5.....</i>	<i>32</i>
2.7.3.	<i>Redução do pNF com A1.....</i>	<i>32</i>
2.8.	<i>Preparação das Amostras para Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....</i>	<i>32</i>
<b>CAPÍTULO III.....</b>		<b>33</b>
3.	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>33</b>
3.1.	<i>Derivatização da Polietilenoimina (PEI).....</i>	<i>33</i>
3.2.	<i>Preparação das Nanopartículas de prata.....</i>	<i>38</i>
3.3.	<i>Estudos cinéticos de formação das Ag-NPs em larga escala.....</i>	<i>42</i>
3.3.1.	<i>Experimentos preliminares.....</i>	<i>42</i>
3.3.2.	<i>Influência da razão [SAL]/[RED].....</i>	<i>43</i>
3.3.3.	<i>Influência da concentração do redutor.....</i>	<i>49</i>
3.3.4.	<i>Influência da concentração da PEI.....</i>	<i>52</i>
3.3.4.	<i>Influência da concentração do sal.....</i>	<i>55</i>
3.4.	<i>Estabilidade temporal.....</i>	<i>59</i>
3.5.	<i>Caracterização das Ag-NPs por TEM.....</i>	<i>60</i>
3.6.	<i>Atividade Catalítica.....</i>	<i>61</i>
3.6.1.	<i>Redução do pNF com os polímeros na ausência de Ag-NPs.....</i>	<i>62</i>
3.6.2.	<i>Redução catalisada do pNF com as Ag-NPs A1, E5 e E11.....</i>	<i>63</i>
<b>CAPÍTULO IV .....</b>		<b>72</b>
4.	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>72</b>
<b>CAPÍTULO V.....</b>		<b>74</b>
5.	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>74</b>
<b>CAPÍTULO VI .....</b>		<b>84</b>
6.	<b>APÊNDICES.....</b>	<b>84</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>FIGURA 1.</b> MOINHO MOLECULAR. UM ÁTOMO DE HIDROGÊNIO (VERDE) LIGADO AO GERMÂNIO (ROXO) É TRANSFERIDO DAS FERRAMENTAS QUE CIRCULAM NO TAPETE DE CIMA PARA O PRODUTO QUE ESTÁ NO TAPETE DE BAIXO. O PRODUTO TEM UM RADICAL DE CARBONO (VERDE) VOLTADO PARA CIMA. TODAS AS PARTES PODEM SER MODELADAS A ESCALA ATÔMICA, O QUE NÃO É MOSTRADO NA FIGURA.....	2
<b>FIGURA 2.</b> ILUSTRAÇÃO DA PORCENTAGEM DE ÁTOMOS NA SUPERFÍCIE COM O AUMENTO DA PARTÍCULA (ADAPTADA DA REF. <sup>14</sup> ).....	3
<b>FIGURA 3.</b> FORMAÇÃO DE M-NPS POR REDUÇÃO DE UM SAL METÁLICO. ....	5
<b>FIGURA 4.</b> ESQUEMA DE ESTABILIZAÇÃO ELETROSTÁTICA (ESQUERDA) E ESTÉRICA (DIREITA).....	6
<b>FIGURA 5.</b> ESTRUTURA DA PEI (25% DE AMINAS PRIMÁRIAS, 50% DE AMINAS SECUNDÁRIAS E 25% DE AMINAS TERCIÁRIAS). ....	8
<b>FIGURA 6.</b> ESQUEMA ILUSTRATIVO DA SPR PARA NPS ESFÉRICAS <sup>32</sup> .....	11
<b>FIGURA 7.</b> SPR PARA NPS DE DIFERENTES GEOMETRIAS <sup>17</sup> .....	11
<b>FIGURA 8.</b> DEPENDÊNCIA DA VELOCIDADE DA REAÇÃO COM O TAMANHO DAS NPS <sup>59</sup> .....	13
<b>FIGURA 9.</b> COMPARAÇÃO ENTRE NPS ESTABILIZADAS POR POLÍMERO (ESQUERDA) E SÍTIO ATIVO EM UMA ENZIMA ENVOLVIDO PELA CADEIA DE AMINOÁCIDOS (DIREITA). ....	13
<b>FIGURA 10.</b> ESQUEMA DA REDUÇÃO DO PNF PARA PAF.....	15
<b>FIGURA 11.</b> CURVA DE NUCLEAÇÃO PARA A FORMAÇÃO DE NPS DE OURO <sup>51</sup> .....	17
<b>FIGURA 12.</b> MECANISMO DE FORMAÇÃO DE NPS PROPOSTO POR LAMER ONDE, A) NUCLEAÇÃO RÁPIDA EM SOLUÇÃO SUPERSATURADA E B) CRESCIMENTO LENTO EM DIFUSÃO CONTROLADA <sup>33</sup> .....	17
<b>FIGURA 13.</b> MECANISMO EM DUAS ETAPAS PROPOSTO POR FINKE & WATZKY, PARA NUCLEAÇÃO (CONSTANTE DE VELOCIDADE $k_N$ ) E CRESCIMENTO (CONSTANTE DE VELOCIDADE $k_C$ ) DE NPS DE METAIS DE TRANSIÇÃO <sup>51</sup> .....	18
<b>FIGURA 14.</b> (A) ESPECTROFOTÔMETRO SPECTRA MAX PLUS 384 DA MOLECULAR DEVICES. (B) MICROPRATO DE 2ML. (C) MICROPRATO DE 300ML.....	23
<b>FIGURA 15.</b> ESQUEMA REACIONAL PARA B1, SENDO OS REAGENTES A E B, 2-CLOROETANOL E <i>P</i> -BROMOETILBENZÓICO, RESPECTIVAMENTE. ....	24

<b>FIGURA 16.</b> ESQUEMA REACIONAL PARA B2, SENDO 1-BROMOBUTANO, 1-BROMOOCTANO E 2-CLOROETANOL, OS REAGENTES A, B E C, RESPECTIVAMENTE. O REAGENTE A PERTENCE A B2A E O REAGENTE B, PERTENCE A B2B. ....	25
<b>FIGURA 17.</b> ESQUEMA DE DILUIÇÃO EM H <sub>2</sub> O DA B2. ....	25
<b>FIGURA 18.</b> ESQUEMA DE PREPARAÇÃO DAS AG-NPS. ....	26
<b>FIGURA 19.</b> ILUSTRAÇÃO DAS COMBINAÇÕES DE REAGENTES ESCOLHIDAS DA B2: E5 (B2A), E11 (B2B) E A1 COMO CONTROLE, PARA SÍNTESE EM LARGA ESCALA. ....	27
<b>FIGURA 20.</b> ESQUEMA DA DER. ....	II
<b>FIGURA 20.</b> ESQUEMA DA DERIVATIZAÇÃO DA PEI EM LARGA ESCALA. ....	28
<b>FIGURA 21.</b> ESQUEMA DOS EXPERIMENTOS PRELIMINARES. ....	29
<b>FIGURA 22.</b> ESQUEMA REACIONAL ENTRE UMA AMINA PRIMÁRIA E DOIS HALETOS DE ALQUILA. ....	33
<b>FIGURA 23.</b> REPRESENTAÇÃO DA PEI DERIVATIZADA COM 2-CLOROETANOL E 1-BROMOOCTANO. ....	34
<b>FIGURA 24.</b> ESQUEMA DA REAÇÃO ENTRE CDNB E A N-BUTILAMINA. ....	35
<b>FIGURA 25.</b> CINÉTICAS DE REAÇÃO ENTRE A N-BUTILAMINA COM 1-BROMOBUTANO, MEDIDO PELO DESAPARECIMENTO DA N-BUTIL-2,4-DINITROANILINA (ESQUERDA) E N-BUTIL-N-OCTIL-2,4-DINITROANILINA (DIREITA). ....	36
<b>FIGURA 26.</b> CROMATOGRAMA DE CG DEMONSTRANDO OS PRODUTOS OBTIDOS APÓS 5 DIAS DE REAÇÃO DA N-BUTILAMINA COM 1-BROMOOCTANO. ....	37
<b>FIGURA 27.</b> ESQUEMA SIMPLIFICADO DA OXIDAÇÃO DA HIDROQUINONA E O POTENCIAL REDOX DA AG <sup>+</sup> EM FUNÇÃO DO TAMANHO DAS NPS <sup>9</sup> . ....	38
<b>FIGURA 28.</b> (ESQUERDA) 96 ESPECTROS DA B2 ([PEI]= 0,04 mM; [SAL]= 1,2 mM E [RED]= 0,24 mM). (DIREITA) BANDA SPR TÍPICA DE AG-NPS PREDOMINANTEMENTE ESFÉRICAS. DESTAQUE AOS PARÂMETROS A <sub>MÁX</sub> , λ <sub>MÁX</sub> E FWHH. ....	39
<b>FIGURA 29.</b> GRÁFICOS 3D DE: A <sub>MÁX</sub> (TOPO), λ <sub>MÁX</sub> (CENTRO), FWHH (ABAIXO), SENDO (A) B2A (B) B2B. ....	41
<b>FIGURA 30.</b> TESTES PRELIMINARES. ....	42
<b>FIGURA 31.</b> ESPECTROS CINÉTICAS DE FORMAÇÃO DAS AG-NPS PARA A1, E5 E E11 EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE REAGENTES, MANTENDO [SAL]/[PEI]=2,5 E [SAL]/[RED]=0,5. ....	44
<b>FIGURA 32.</b> ESPECTROS E CINÉTICAS DE FORMAÇÃO DAS AG-NPS PARA A1, E5 E E11 EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE REAGENTES, MANTENDO [SAL]/[PEI]=2,5 E [SAL]/[RED]=1. ....	46
<b>FIGURA 33.</b> ESPECTROS E CINÉTICAS DE FORMAÇÃO DAS AG-NPS PARA A1, E5 E E11 EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE REAGENTES MANTENDO [SAL]/[PEI]=2,5 E [SAL]/[RED]=2. ....	47

<b>FIGURA 34.</b> ESPECTROS (A) E CINÉTICAS (B) DE FORMAÇÃO DAS AG-NPS PARA A1 EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE REDUTOR MANTENDO [SAL]/[PEI]= 2,5; [PEI]= 0,08 mM E [SAL]= 0,2 mM. EM (C), VARIAÇÃO DE $K$ COM A [RED].....	50
<b>FIGURA 35.</b> ESPECTROS (A) E CINÉTICAS (B) DE FORMAÇÃO DAS AG-NPS PARA E5 EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE REDUTOR MANTENDO [SAL]/[PEI]= 2,5; [PEI]= 0,08 mM E [SAL]= 0,2 mM. VARIAÇÃO DE $K_1$ (C) E $K_2$ (D) COM A [RED].....	51
<b>FIGURA 36.</b> ESPECTROS (A) E CINÉTICAS (B) DE FORMAÇÃO DAS AG-NPS PARA E11 EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE REDUTOR MANTENDO [SAL]/[PEI]= 2,5; [PEI]= 0,08 mM E [SAL]= 0,2 mM. VARIAÇÃO DE $K_1$ (C) E $K_2$ (D) COM A [RED].....	52
<b>FIGURA 37.</b> ESPECTROS (A) E CINÉTICAS (B) DE FORMAÇÃO DAS AG-NPS PARA A1 EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE PEI MANTENDO [SAL]/[RED]= 0,5; [SAL]= 0,2 mM E [RED]= 0,4 mM. EM (C), VARIAÇÃO DE $K$ VS. [PEI].....	53
<b>FIGURA 38.</b> ESPECTROS (A) E CINÉTICAS (B) DE FORMAÇÃO DAS AG-NPS PARA E5 EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE PEI MANTENDO [SAL]/[RED]= 0,5; [SAL]= 0,2 mM [RED]= 0,4 mM. VARIAÇÃO DE $K_1$ (C) E $K_2$ (D) COM A [PEI].....	54
<b>FIGURA 39.</b> ESPECTROS (A) E CINÉTICAS (B) DE FORMAÇÃO DAS AG-NPS PARA E11 EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE PEI MANTENDO [SAL]/[RED]= 0,5; [SAL]= 0,2 mM E [RED]= 0,4 mM. VARIAÇÃO DE $K_1$ (C) E $K_2$ (D) COM A [PEI].....	55
<b>FIGURA 40.</b> ESPECTROS (A) E CINÉTICAS (B) DE FORMAÇÃO DAS AG-NPS PARA A1 EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE SAL MANTENDO [PEI]= 0,08 mM E [RED]= 0,4. EM (C), VARIAÇÃO DE $K$ COM A [SAL].....	56
<b>FIGURA 41.</b> ESPECTROS (A) E CINÉTICAS (B) DE FORMAÇÃO DAS AG-NPS PARA E5 EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE SAL MANTENDO [PEI]= 0,08 mM E [RED]= 0,4 mM. VARIAÇÃO DE $K_1$ (C) E $K_2$ (D) COM A [SAL].....	57
<b>FIGURA 42.</b> ESPECTROS (A) E CINÉTICAS (B) DE FORMAÇÃO DAS AG-NPS PARA E11 EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE SAL MANTENDO [PEI]= 0,08 mM E [RED]= 0,4 mM. VARIAÇÃO DE $K_1$ (C) E $K_2$ (D) COM A [SAL].....	58
<b>FIGURA 43.</b> VERIFICAÇÃO DA ESTABILIDADE TEMPORAL DURANTE 36 DIAS PARA A1 (AMOSTRA CONSERVADA NA GELADEIRA).....	60
<b>FIGURA 44.</b> IMAGENS POR TEM NA ESCALA DE 100 NM DAS AG-NPS A1 (TOPO), E5 (CENTRO) E E11 (ABAIXO), COM SEUS RESPECTIVOS HISTOGRAMAS DE DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO.....	61
<b>FIGURA 45.</b> REDUÇÃO DO PNF COM E5 NA AUSÊNCIA DE AG-NPS, ACOMPANHADA POR 11 DIAS NAS SEGUINTE CONCENTRAÇÕES DE	

REAGENTES: [PEI]= $2 \times 10^{-5}$ M; [PNF]= $6 \times 10^{-5}$ M; [NABH <sub>4</sub> ]= $6 \times 10^{-2}$ M.....	62
<b>FIGURA 46.</b> HIDRÓLISE DO NABH <sub>4</sub> EM MEIO AQUOSO <sup>69</sup> .....	63
<b>FIGURA 47.</b> CINÉTICA ESPECTRAL DA REDUÇÃO DO PNF PARA PAF NAS CONDIÇÕES:[PNF] = $3,15 \times 10^{-5}$ M; [NPS]= $1 \times 10^{-5}$ M; [NABH <sub>4</sub> ]= 10 mM.....	63
<b>FIGURA 48.</b> CUBETA DA REAÇÃO DE REDUÇÃO DO PNF PARA DEMONSTRAR A FORMAÇÃO DE BOLHAS RESULTANTE DA LIBERAÇÃO DE H <sub>2</sub> . ....	64
<b>FIGURA 49.</b> CINÉTICA DE REDUÇÃO DEMONSTRANDO O CONSUMO DO REAGENTE PNF (VERMELHO) E A FORMAÇÃO DO PAF (PRETO) NAS SEGUINTE CONDIÇÕES: [PNF] = $3,15 \times 10^{-5}$ M; [NPS]= $1 \times 10^{-5}$ M; [NABH <sub>4</sub> ]= $1,89 \times 10^{-2}$ MOLL <sup>-1</sup> .....	64
<b>FIGURA 50.</b> PERÍODO DE INDUÇÃO COM A VARIAÇÃO NA [NABH <sub>4</sub> ] NAS CONCENTRAÇÕES DE PNF ( $3,15 \times 10^{-5}$ MOLL <sup>-1</sup> ) E M-NPS ( $1 \times 10^{-5}$ MOLL <sup>-1</sup> ). ....	65
<b>FIGURA 51.</b> K <sub>OBS</sub> VERSUS [NABH <sub>4</sub> ] (ESQUERDA) E K <sub>OBS</sub> VERSUS [NPS] (DIREITA), PARA <i>AI(TOPO)</i> ((A) [PNF]= $6 \times 10^{-5}$ M; [NPS]= $1 \times 10^{-5}$ M E (B) [PNF]= $6 \times 10^{-5}$ M E [NABH <sub>4</sub> ] = $2,4 \times 10^{-2}$ M), <i>E5 (CENTRO)</i> ((C) [PNF]= $6 \times 10^{-5}$ M; [NPS]= $1 \times 10^{-5}$ M E (D) [PNF]= $6 \times 10^{-5}$ M E [NABH <sub>4</sub> ] = $6,6 \times 10^{-2}$ M) E <i>E11 (ABAIXO)</i> ((E) [PNF]= $3,15 \times 10^{-5}$ M; [NPS]= $1 \times 10^{-5}$ M; (F) [PNF]= $6 \times 10^{-5}$ M E [NABH <sub>4</sub> ] = $6 \times 10^{-2}$ M). ....	66

## LISTA DE TABELAS

<b>TABELA 1.</b> MÉTODOS PARA CARACTERIZAÇÃO DAS M-NPS.....	9
<b>TABELA 2.</b> ESQUEMA DOS EXPERIMENTOS REALIZADOS PARA VERIFICAR A INFLUÊNCIA DA RAZÃO [SAL]/[RED] NA FORMAÇÃO DAS AG-NPS... 30	30
<b>TABELA 3.</b> TEMPOS DE MEIA-VIDA PARA A CONVERSÃO DA N-BUTILAMINA EM AMINA SECUNDÁRIA E TERCIÁRIA PARA OS REAGENTES DE DERIVATIZAÇÃO DA PEI.....	36
<b>TABELA 4.</b> PRODUTOS FORMADOS NA SÍNTESE DE ALQUILAÇÃO DA N-BUTILAMINA COM 1-BROMOOCTANO.....	37
<b>TABELA 5.</b> CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS 1, 2, 3 E 4 PARA O ESTUDO DA FORMAÇÃO DAS NPS.....	43
<b>TABELA 6.</b> CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS 5, 6, 7 E 8 PARA O ESTUDO DA FORMAÇÃO DAS NPS.....	45
<b>TABELA 7.</b> CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS 9 E 10 PARA O ESTUDO DA FORMAÇÃO DAS NPS.....	46
<b>TABELA 8.</b> CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS 11, 12, 13, 14 E 15 PARA O ESTUDO DA FORMAÇÃO DAS NPS.....	49
<b>TABELA 9.</b> CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS 16, 17, 18, 19 E 20 PARA O ESTUDO DA FORMAÇÃO DAS NPS.....	53
<b>TABELA 10.</b> CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS 21, 22, 23 E 24 PARA O ESTUDO DA FORMAÇÃO DAS NPS.....	56
<b>TABELA 11.</b> CONSTANTES, $K_{\text{NABH}_4}$ (OBTIDA DO PLOTE DE $K_{\text{OBS}}$ VERSUS $[\text{NABH}_4]$ ), $K_{\text{CAT}}$ , $K_{\text{M}}$ (OBTIDAS DO PLOTE DE $K'_{\text{OBS}}$ VERSUS $[\text{NPS}]$ ) E $K_{\text{CAT}}/K_{\text{M}}$ .....	68
<b>TABELA 12.</b> VALORES DOS PARÂMETROS PARA O CÁLCULO DE $K_{2\text{SV}}$ .....	69
<b>TABELA 13.</b> COMPARAÇÃO ENTRE $K_{2\text{SV}}$ DE DIFERENTES SISTEMAS E METAIS.....	70

## LISTA DE ABREVIATURAS

A1	polietilenoimina não derivatizada
$A_{\text{máx}}$	absorvância máxima
AFM	microscopia de força atômica
Ag-NPs	nanopartículas de prata
CDNB	2,4-dinitroclorobenzeno
$D_m$	diâmetro médio
DIPEA	diisopropiletilamina
DMF	dimetilformamida
DMSO	dimetilsulfóxido
E11	polietilenoimina derivatizada com 0,35 equivalentes de 2-cloroetanol e 0,4 equivalentes de 1-bromooctano
E5	polietilenoimina derivatizada com 0,35 equivalentes de 2-cloroetanol e 0,4 equivalentes de 1-bromobutano
$E^0$	potencial padrão de redução
Eq.	equivalentes
FWHH	largura a meia-altura
HQ	hidroquinona
$k$	constante de velocidade de primeira ordem calculada pela equação de primeira ordem
$k_1$ e $k_2$	constantes de velocidade de primeira ordem calculadas pela equação de reações consecutiva.
$k_{\text{NaBH}_4}$	constante de velocidade de segunda ordem para a variação da concentração de $\text{NaBH}_4$
$k_{2\text{SV}}$	constante de velocidade normalizada pela área da superfície total da nanopartícula e volume da reação
$k_{\text{cat}}$	constante catalítica
$k_{\text{obs}}$	constante de primeira ordem observada pela variação da concentração de $\text{NaBH}_4$
$k'_{\text{obs}}$	constante de primeira ordem observada pela variação da concentração de nanopartículas
$k_N$ e $k_c$	constantes para o mecanismo de nucleação e formação das nanopartículas, respectivamente, proposto por Finke.
$K_M$	constante de dissociação
M-NPs	nanopartículas metálicas

N	número de átomos de prata por nanopartícula
$N_{at}$	número de átomos de prata em uma dada concentração de sal
$N_s$	número de átomos na superfície
$N_{NP}$	número de nanopartículas em uma dada massa de nanopartículas
$N'_{NP}$	número de nanopartículas durante a catálise
NP (s)	nanopartícula(s)
pAF	<i>p</i> -aminofenol
PEI	polietilenoimina
pNF	<i>p</i> -nitrofenol
PVA	álcool polivinílico
PVP	polivinilpirrolidona
R	razão entre as velocidades de crescimento e nucleação na formação das nanopartículas
$R_{at}$	raio do átomo
$R_{NP}$	raio da nanopartícula
RED	hidroquinona (reduzidor)
RMN	ressonância magnética nuclear
S	área superficial de uma única nanopartícula
$S_{tot}$	área superficial total das nanopartículas por volume do sistema
SAL	nitrato de prata
SAXS	espalhamento de raios-X a baixos ângulos
SEM	microscopia eletrônica de varredura
SERS	espectro Raman aumentado pela superfície
SPR	ressonância de plasmon de superfície
TEA	trietilamina
TEM	microscopia eletrônica de transmissão
TI	tempo de indução
UV-Vis	ultravioleta-visível
XPS	espectroscopia fotoeletrônica de raios-x
W	massa de nanopartículas em uma dada concentração de sal
$\lambda_{m\acute{a}x}$	comprimento de onda máximo.

## RESUMO

O presente trabalho relata a preparação de nanopartículas de prata (Ag-NPs) catalíticas estabilizadas pela polietilenoimina (PEI) funcionalizada. Para isto, realizou-se a derivatização sistemática do tipo “paralela” da PEI, em micropratos de 96 poços de 2 mL, permitindo assim, a obtenção de 96 polímeros diferentes em uma única etapa. Os grupos inseridos foram o etanólico, butil e octil. Posteriormente, as Ag-NPs foram preparadas *in situ* através da redução química do sal de prata ( $\text{AgNO}_3$ ), na presença dos polímeros, em microplacas de 300  $\mu\text{L}$  e a formação foi acompanhada por Espectrofotometria UV-Vis pelo aparecimento da banda correspondente a ressonância de plásmons de superfície (SPR) das Ag-NPs. As concentrações de polímero, sal e redutor foram variadas a fim de encontrar as melhores condições de estabilização das Ag-NPs e isto foi feito através da análise dos seguintes parâmetros:  $\lambda_{\text{máx}}$  (comprimento de onda máximo),  $A_{\text{máx}}$  (absorvância máxima) e FWHH (largura a meia altura) que estão relacionados ao tamanho, quantidade e polidispersidade, respectivamente. Dentre os 96 possíveis estabilizantes poliméricos, 3 foram escolhidos (A1-PEI sem derivatização, E5- 0,35 eq. de 2-cloroetanol e 0,4 eq. de 1-bromobutano e E11- 0,35 eq. de 2-cloroetanol e 0,4 eq. de 1-bromooctano) e sintetizados em larga escala para a realização de um estudo mais completo quanto à cinética de formação das Ag-NPs. A1, E5 e E11 foram caracterizados por microscopia eletrônica de transmissão, que revelou a preparação de NPs com diâmetros de 18,4 nm, 19,5 nm e 24,5 nm, respectivamente, e uma boa distribuição de tamanho. A atividade catalítica das 3 combinações foi avaliada na reação de redução do *p*-nitrofenol. As constantes catalíticas ( $k_{2\text{SV}}$ ) foram calculadas e normalizadas para a área superficial e volume da reação, cujos valores demonstraram uma boa atividade catalítica, principalmente para E11, que apresentou uma atividade catalítica maior do que os reportados na literatura até o presente momento.

Palavras-chave: nanopartículas de prata, polietilenoimina, SPR e catálise.

## ABSTRACT

This work describes the preparation of catalytic silver nanoparticles (Ag-NPs) stabilized by derivatized polyethyleneimine (PEI). The derivatization of PEI was performed through a systematic “parallel” synthesis approach in 96-well microplates of 2 mL, obtaining 96 different polymer structures in a single step. The functional groups attached were ethanolic, butylic and octylic. Subsequently, the Ag-NPs have been prepared *in situ* by chemical reduction of a silver salt ( $\text{AgNO}_3$ ) in 300  $\mu\text{L}$  microplates and its formation was followed in a UV-Vis spectrophotometer by the appearance of the surface plasmon resonance (SPR) band. The concentration of the polymer, salt and reducing agent have been changed to find the best conditions on the Ag-NPs stabilization, and the following parameters have been analyzed:  $\lambda_{\text{max}}$  (maximum wavelength),  $A_{\text{max}}$  (maximum absorbance) and FWHH (full width at half-height) that are related to size, quantity and polydispersity, respectively. Among 96 possible polymer stabilizers, 3 were selected (A1 - PEI without derivatization, E5 - 0.35 eq. 2-chloroethanol and 0.4 eq. 1-bromobutane and E11 - 0.35 eq. 2-chloroethanol and 0.4 eq. bromooctane) and synthesized in large scale to achieve a more complete kinetic study on the Ag-NPs formation. A1, E5 and E11 have been characterized by TEM (transmission electronic microscopy), which revealed NPs with diameters around 18.4 nm, 19.5 nm and 24.5 nm, respectively, and good size distribution. The catalytic activity of the 3 combinations was evaluated in the reduction reaction of *p*-nitrophenol. The calculated catalytic constants ( $k_{2\text{SV}}$ ) were normalized to the surface area of the Ag-NPs and the volume of the system reaction, whose values, especially for E11, revealed the highest catalytic activity already reported on the literature.

Keywords: silver nanoparticles, polyethyleneimine, UV-Visible, SPR and catalysis.



# CAPÍTULO I

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1. Nanociência e Nanotecnologia

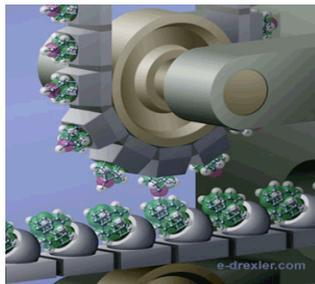
Nanociência e nanotecnologia são amplamente conhecidas por ser a ciência e a tecnologia do século 21. A definição mais comum é “a habilidade de fazer coisas: medir, ver, predizer, fazer”, na escala de átomos e moléculas (1 a 100 nm) e explorar as novas propriedades que surgem nesta escala<sup>1</sup>.

O interesse em sistemas menores que 100 nm não é recente. Mais de um século antes da nanotecnologia ser de conhecimento público, Michael Faraday publicou um trabalho sobre nanosóis de ouro. Quase 100 anos após as descobertas de Faraday, apareceram às primeiras publicações para explicar a síntese desses colóides<sup>2</sup>.

O ano de referência para o nascimento da nanociência e nanotecnologia é 1959, Califórnia, onde o físico Richard Feynman proferiu, na Reunião Anual da Sociedade Americana de Física, a palestra "There's plenty of room at the bottom" ("Há mais espaços lá embaixo"). Ele anunciava ser possível condensar, na cabeça de um alfinete, as páginas dos 24 volumes da Enciclopédia Britânica para, desse modo, afirmar que muitas descobertas se fariam com a fabricação de materiais em escala atômica e molecular<sup>3</sup>.

Porém, só nos anos 80 Feynman encontrou apoio econômico e investimento científico e tecnológico. O surgimento dos microscópios de tunelamento, força atômica e de campo próximo, permitiram avanços na manufatura de matérias na escala nanométrica<sup>4</sup>.

O significado atual de nanociência e nanotecnologia refere-se à formulação de Eric Drexler e corresponde a manipulação átomo por átomo<sup>5</sup>. Ele propunha construir máquinas de apenas alguns nanômetros de tamanho: motores, braços de robô e computadores, todos muito menores do que uma célula (Fig. 1).



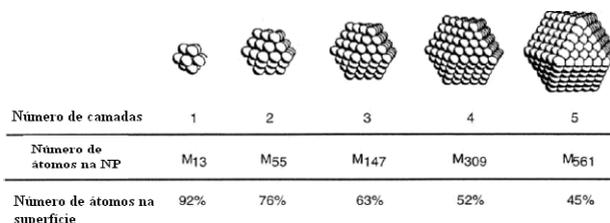
**Figura 1.** Moinho molecular. Um átomo de hidrogênio (verde) ligado ao germânio (roxo) é transferido das ferramentas que circulam no tapete de cima para o produto que está no tapete de baixo. O produto tem um radical de carbono (verde) voltado para cima. Todas as partes podem ser modeladas a escala atômica, o que não é mostrado na figura.

Com o avanço da tecnologia houve um aumento na necessidade por materiais funcionais, como metais em tamanho nanométrico, que certamente representam uma solução para uma grande demanda tecnológica presente e futura uma vez que exibem propriedades únicas como ressonância de plásmons, superparamagnetismo, etc., além da combinação dessas propriedades<sup>6</sup>.

Uma variedade de conjuntos supramoleculares, nanopartículas (NPs) semicondutoras e metálicas e nanotubos de carbono, têm sido sintetizados devido ao seu uso potencial em várias áreas científicas e tecnológicas, como catálise<sup>7; 10</sup>, materiais optoeletrônicos<sup>7</sup>, liberação controlada de fármacos<sup>5; 8; 11</sup>, bioencapsulação<sup>12</sup>, dispositivos óticos e eletrônicos<sup>13</sup>, entre outros.

A fim de correlacionar os campos da física, química e ciência de nanomateriais, a meta dos cientistas é controlar a morfologia (NPs, nanofios, nanotubos, etc.), estrutura, composição e tamanho, que são as características que definem as propriedades físicas dos materiais resultantes<sup>5; 11</sup>.

Ao contrário de materiais macroscópicos, NPs possuem alta porcentagem de seus átomos constituintes na superfície (Fig. 2).



**Figura 2.** Ilustração da porcentagem de átomos na superfície com o aumento da partícula (Adaptada da ref.<sup>14</sup>)

Como se pode perceber, o volume de um objeto ( $V \propto l^3$ ), diminui mais rapidamente que sua área de superfície ( $S \propto l^2$ ) à medida que seu tamanho diminui. Este comportamento de dimensionamento leva, em casos mais extremos, a estruturas onde quase todos os átomos da estrutura são interfaciais. Em outras palavras, nanoestruturas são “toda superfície”<sup>15</sup>. O tamanho das NPs metálicas (M-NPs), por exemplo, pode ser tão pequeno que suas propriedades físicas e químicas dependem quase que exclusivamente dos átomos próximos a superfície<sup>12</sup>. Acredita-se que tais superfícies representam um quarto estado da matéria<sup>16, 17</sup>. Átomos ou moléculas na superfície de um material experimentam um ambiente diferente daqueles no aglomerado e, portanto, tem energia livre, estados eletrônicos, reatividade e mobilidade diferente<sup>18</sup>.

O futuro em escala nanométrica não depende somente em transpor a barreira do conhecimento no desenvolvimento de novos princípios, mas também levar em consideração as questões ambientais e sociais<sup>19</sup>.

Por isso, durante a última década houve um aumento significativo no tópico “química verde”, onde métodos de produção de nanomateriais mais seguros, com impacto ambiental e desperdício reduzido, além de eficiência energética, são almejados. Infelizmente muitas das sínteses atuais de nanomateriais ou métodos de produção envolvem o uso de reagentes perigosos, baixa conversão de material, alto requerimento energético e purificações com alto desperdício<sup>20</sup>.

Os principais desafios a este respeito são a maximização do uso de materiais menos prejudiciais ao meio ambiente e a integração dos princípios da “química verde” na geração de produtos em tamanho nanométrico<sup>19; 21</sup>.

## 1.2. Nanopartículas Metálicas (M-NPs)

M-NPs em solução podem ser classificadas como sistemas coloidais, pois apresentam pelo menos uma de suas dimensões dentro do intervalo de 1 nm a 1  $\mu$ m, sendo o termo “micro-heterogêneo”, uma descrição apropriada para a maior parte destes sistemas<sup>22</sup>.

Dispersões coloidais são sistemas em duas fases: fase dispersa (partículas) e meio de dispersão (meio onde as partículas estão distribuídas). São termodinamicamente instáveis, devido à alta energia livre de superfície e constituem sistemas irreversíveis que não podem ser reconstituídos facilmente após a separação das fases. A característica essencial a todas as dispersões coloidais é a grande relação área/volume para as partículas envolvidas, sendo que na interface entre fase dispersa e meio de dispersão, ocorrem fenômenos de superfície característicos, tais como efeitos de adsorção e dupla camada elétrica<sup>22</sup>.

A síntese e aplicação de M-NPs coloidais têm atraído grande interesse de diversas áreas, devido às suas excepcionais propriedades elétricas, magnéticas e óticas que diferem grandemente das propriedades de materiais aglomerados<sup>14; 15; 23</sup> com inúmeras aplicações. Entre elas, os computadores quânticos, diodos emissores de luz, padrões fotoquímicos, sensores químicos<sup>14</sup> e biosensores enzimáticos<sup>16</sup>. Especialmente devido à ampla área superficial por unidade de volume ou massa do metal, M-NPs tornam-se promissoras para catálise o que é de grande interesse industrial<sup>24</sup>.

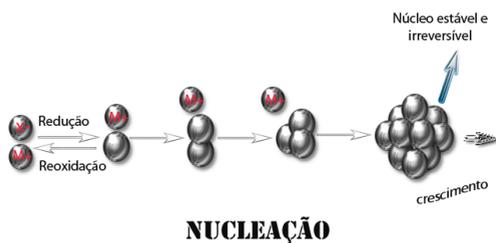
Um dos aspectos mais fascinantes talvez seja em relação às propriedades óticas. Muitos metais, como prata e ouro, exibem forte absorção na região do visível do espectro chamada SPR (banda de plásmon de superfície). A origem dessa absorção é atribuída à oscilação coletiva de elétrons da banda de condução, em resposta ao campo elétrico de radiação eletromagnética de luz<sup>17</sup> e depende de um número de parâmetros, tais como tamanho da partícula, carga na superfície, natureza do meio em que elas se encontram<sup>25</sup>.

### 1.2.2. Síntese e Estabilização de M-NPs

Uma atenção especial é dada a preparação de M-NPs, pois as propriedades das partículas são fortemente dependentes das condições de reação<sup>18</sup>.

A síntese é geralmente baseada em técnicas físicas ou químicas. A primeira geralmente envolve deposição do metal, que é evaporado e então depositado em um substrato apropriado, ou então a subdivisão de aglomerados metálicos através de processos mecânicos, pulverização ou ainda descarga de arco entre eletrodos metálicos<sup>17; 24</sup>. Contudo, NPs são geralmente preparadas por métodos químicos que envolvem redução de um sal metálico ou íons metálicos por um agente redutor apropriado em meio líquido<sup>17</sup>. Os agentes redutores utilizados são os mais variados e entre eles estão  $H_2$ <sup>26</sup>, álcoois<sup>27</sup>,  $NaBH_4$ <sup>24</sup> e hidroquinona<sup>9</sup>.

Primeiramente, o sal metálico é reduzido gerando átomos metálicos com valência zero. Subsequentemente, os íons  $M^+$  vão sendo reduzidos por um agente redutor formando um núcleo metálico estável e irreversível (Fig. 3)<sup>28</sup>.



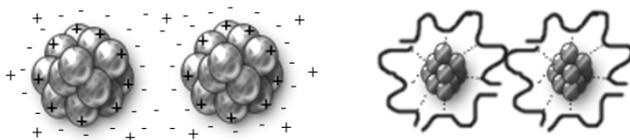
**Figura 3.** Formação de M-NPs por redução de um sal metálico.

A redução química de sais metálicos de transição, na presença de agentes estabilizantes para gerar um colóide metálico de valência zero em meio aquoso ou orgânico, foi primeiramente publicada em 1857 por Faraday<sup>29</sup>. Um século depois de Faraday, Turkevich preparou o primeiro procedimento padrão para preparação de colóides de ouro estabilizados

por citrato<sup>30</sup>. De forma similar Lee e Meisel prepararam, posteriormente, NPs de prata (Ag-NPs)<sup>6; 17</sup>.

A escolha do redutor é de grande importância, sendo que a habilidade redutora determina a formação cinética das M-NPs. A escolha adequada do agente estabilizante também é importante, pois é um componente essencial no controle do crescimento das M-NPs<sup>31</sup>. Se o protetor está fracamente associado ao metal, haverá pouca ou nenhuma proteção e as NPs formadas continuarão a crescer formando grandes cristais ou agregando-se. Contudo, se o material protetor é fortemente ligado a superfície ela pode limitar ou parar o crescimento<sup>17</sup>.

Agentes estabilizantes são essenciais por serem capazes de compensar as forças atrativas de Van der Waals através de forças de repulsão estéricas e eletrostáticas entre íons adsorvidos e contra-íons associados (Fig. 4)<sup>9</sup>.



**Figura 4.** Esquema de estabilização eletrostática (esquerda) e estérica (direita).

A estabilização eletrostática que ocorre pela adsorção de íons à superfície metálica resulta em multi-camadas, as quais resultam em uma força de repulsão Coulombica entre partículas individuais<sup>14; 32</sup>. Já a estabilização estérica é obtida envolvendo o centro metálico por uma camada de um material que é estericamente volumoso, tal como polímero<sup>33</sup> e surfactante<sup>34</sup>, que promovem uma barreira estérica prevenindo a aproximação dos centros metálicos. Alguns estabilizantes combinam ambos os efeitos como, por exemplo, os polioxoânions<sup>14</sup>.

Como exemplos da literatura encontram-se os trabalhos de Chen e col. estabilizando NPs de ouro com tióis<sup>35</sup>; Efrima e col. obtiveram Ag-NPs utilizando alquilcarboxilatos como estabilizantes<sup>36</sup>; Martin e col. encontraram que as NPs tornam-se maiores e mais polidispersas conforme se aumenta o tamanho da cadeia de alquiltióis<sup>37</sup>; Chen e col. salientaram que alcanotiolatos de cadeias maiores formam NPs de

paládio mais ordenadas<sup>38</sup>; Maye e col. controlaram o tamanho e a forma de NPs de ouro utilizando tioéter tetradentado como estabilizante<sup>39</sup>, entre tantos outros.

A estrutura química dos estabilizantes altera as propriedades óticas, eletrônicas, magnéticas, térmicas, biológicas, químicas e catalíticas das NPs. Schatz, Van Duyne e col. observaram uma mudança de 3 nm para o vermelho na localização da banda SPR de Ag-NPs por átomo de carbono em alcanotióis<sup>40</sup>. Já Han e col. aplicaram NPs de ouro como bloqueador artificial de interfaces quimicamente sensíveis pelo uso de estabilizantes com diferentes energias ligantes<sup>41</sup>

### 1.2.3. Estabilização por Polímero: Polietilenoimina (PEI)

Polímeros são interessantes como matrizes para estabilização de NPs, pois muitos deles são facilmente processáveis, transparentes, permeáveis, condutores<sup>23</sup> e/ou biodegradáveis<sup>14</sup>. A formação de M-NPs em matrizes orgânicas começou a ser feita somente no início dos anos 80 por Koon e col. utilizando Ferro em estruturas poliméricas e a partir de então, uma variedade de metais foi utilizada da mesma forma<sup>42</sup>.

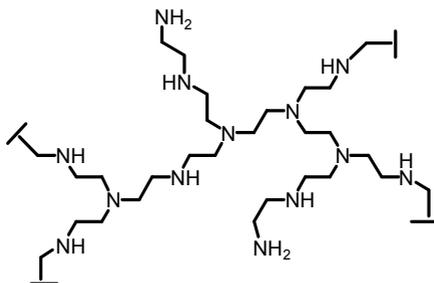
Estabilizantes poliméricos formam múltiplas interações que resultam em forte adsorção do polímero na partícula metálica<sup>24</sup>. Podem ser macromoléculas lineares, ramificadas, ou ainda agregados micelares hábeis a interagir fracamente com a M-NP, construindo uma casca polimérica protetora<sup>43</sup>.

Álcool polivinílico (PVA)<sup>43; 44</sup>, ácido poliacrílico<sup>45</sup>, ésteres polialílicos<sup>46</sup>, polivinilpirrolidona (PVP)<sup>43; 44</sup> e PEI (Polietilenoimina)<sup>43</sup> são alguns poucos exemplos, sendo que ainda, alguns agem como estabilizantes e redutores, simultaneamente<sup>30</sup>.

A PEI (Fig. 5), polímero de interesse deste trabalho, é um polímero sintetizado por uma reação de polimerização ácido-catalisada da etilenoimina (aziridina). Sob condições normais de síntese, o polímero apresenta um alto grau de ramificação nos nitrogênios dos grupos amino<sup>47</sup>.

A polietilenoimina foi escolhida para servir como “esqueleto” para posterior estabilização das Ag-NPs por ser um polímero com uma matriz tri-dimensional, hidrofílica, altamente ramificada e flexível. Além disso, a PEI comercial é constituída de 25% de aminas primárias, 50% secundárias e 25% de aminas terciárias que podem ser

sistematicamente derivatizadas com introdução de uma grande variedade de grupos funcionais<sup>47</sup>.



**Figura 5.** Estrutura da PEI (25% de aminas primárias, 50% de aminas secundárias e 25% de aminas terciárias).

Apesar da estrutura da PEI permitir com certa facilidade a introdução de diferentes grupos funcionais, não é óbvio em que proporção tais grupos resultariam numa combinação ideal entre diferentes propriedades (cargas, hidrofobicidade, etc.) na estabilização das M-NPs.

Uma alternativa para contornar este problema, foi proposta por Hollfelder e col.<sup>48;49</sup> na derivatização sistemática do tipo “paralela” da PEI, onde obteve-se 96 diferentes estruturas poliméricas para utilização em catálise. Essas derivatizações foram realizadas em micropratos de 96 poços de 2 mL, e a seleção dos melhores “candidatos” foi baseada na atividade catalítica frente à reação de interesse. Foram realizadas diferentes derivatizações da PEI, com a introdução de grupos dodecila, metila, benzila e guanidina<sup>49</sup>.

#### 1.2.4. Estrutura e caracterização

A completa caracterização das dispersões coloidais de M-NPs não é fácil. As dificuldades surgem não apenas devido ao seu tamanho, mas também devido à sua complexidade<sup>24</sup>.

Porém, a determinação estrutural adequada de NPs é necessária para o entendimento de suas propriedades e funcionalidades. Devido ao seu pequeno tamanho, ferramentas apropriadas são requeridas para

caracterizar sua estrutura e superfície em detalhes a nível atômico. Uma série de poderosas técnicas experimentais é utilizada para caracterização da estrutura e superfície de NPs, direta ou indiretamente<sup>14; 17; 24</sup>, como mostrado na Tabela 1.

Muitas M-NPs são caracterizadas pela banda SPR (ressonância de plásmons de superfície) e assim sua microestrutura pode ser indiretamente investigada por Espectroscopia UV-Vis. As características desta absorção (forma, intensidade, absorção, etc) estão estritamente relacionadas à natureza, estrutura e morfologia da NP<sup>6</sup>.

Algumas destas técnicas são mais sensíveis a superfície que outras. A escolha da técnica depende das informações específicas que se deseja obter, bem como da natureza do material. Por exemplo, algumas técnicas fornecem resultados de propriedades locais ou de apenas pequena parte da amostra de cada vez, enquanto outras oferecem propriedades estatísticas médias de todo o conjunto da amostra<sup>17</sup>.

**Tabela 1.** Métodos para caracterização das M-NPs.

<i>Método</i>	<i>Dispersão</i>	<i>Estabilizante</i>	<i>Metal</i>
<b>Espalhamento de Luz</b>	(Tamanho)	Tamanho	-----
<b>SAXS</b>	superestruturas (Agregados moleculares)	-----	-----
<b>Infravermelho</b>	-----	Estrutura coordenação	(Estrutura superfície)
<b>UV-Vis</b>	Dispersão	Banda transf. carga	Plasmon
<b>RMN</b>	-----	Estrutura coordenação	Estrutura metal
<b>Difração Raios X</b>	-----	(Alinhamento)	Estrutura cristal
<b>XPS</b>	-----	(Coordenação)	Estado metal, estrutura
<b>TEM</b>	-----	(Tamanho)	Tamanho, morfologia
<b>SEM</b>	-----	(Tamanho)	Tamanho, morfologia
<b>AFM</b>	-----	(Tamanho)	(Estrutura, tamanho)

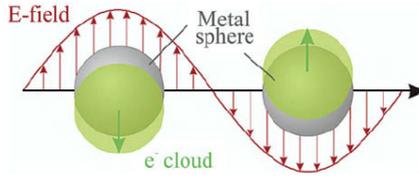
#### 1.2.4.1. UV-Visível: Ressonância de Plasmon de superfície

Espectroscopia Ultravioleta-visível (UV-Vis) é o método mais popular usado para estudar a cinética de formação de M-NPs em solução bem como o tamanho das partículas. Embora seja usado para muitos sistemas, é necessário que as NPs absorvam na região UV-Vis e isto restringe o método para alguns metais como Ag, Au e Cu<sup>50</sup>. Outros dois empecilhos do método são que: 1) a menos que a reação de formação das NPs possa ser estudada *in situ*, não há como ter certeza de que o comportamento observado é o mesmo que seu comportamento real sob condições específicas de reação; 2) sendo o método *in situ*, há muitas vezes outras espécies no meio reacional que podem absorver na região UV-Vis e interferir no espectro das NPs, como por exemplo, íons metálicos, solvente, redutor e estabilizante<sup>51</sup>.

Em 1908, Mie propôs uma solução geral para o problema de NPs esféricas interagindo com um campo eletromagnético externo<sup>9; 52</sup>. Sua equação em combinação com o modelo de elétrons livres de Drude mostrou que pequenas partículas desenvolvem uma carga polarizada de superfície devido a um campo eletromagnético (EM) aplicado<sup>53</sup>.

Assim, as propriedades óticas de M-NPs na região do visível se devem a absorção decorrente da oscilação coletiva de elétrons em resposta ao campo elétrico de radiação eletromagnética de luz. Ou seja, quando a partícula é submetida a um campo EM, seus elétrons começam a oscilar em condições de ressonância, transformando a energia EM incidente em, por exemplo, energia térmica no processo de absorção<sup>17</sup>.

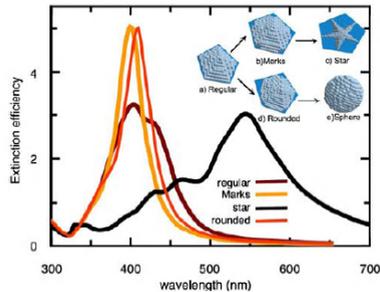
Quando os elétrons oscilam coerentemente, a nuvem de elétrons é deslocada temporariamente do núcleo para a superfície dando origem a distribuição de carga superficial. Cada oscilação coletiva associada a diferentes distribuições de carga de superfície é conhecida como SPR e a absorção total é então a sobreposição de todas as contribuições de oscilação a diferentes energias<sup>54</sup>(Fig. 6). A densidade eletrônica, massa efetiva, forma e tamanho da NP, função dielétrica e seu ambiente determina o número, frequência e largura de SPRs<sup>17</sup>.



**Figura 6.** Esquema ilustrativo da SPR para NPs esféricas<sup>32</sup>.

Estruturas complexas como NPs agregadas possuem múltiplos modos não-degenerados, resultando em um amplo espectro de absorção. Assim, quanto menor a simetria da estrutura, maior é o número de modos não-degenerados ou, em outras palavras, a nuvem eletrônica induzida em NPs não esféricas não é distribuída de forma homogênea na superfície<sup>17</sup>.

A coloração do meio e a banda SPR dependem fortemente da forma das nanoestruturas. Para metais como prata e ouro pode-se obter diferentes colorações das dispersões coloidais e absorções no espectro visível controlando a forma ou a estrutura das NPs. Na Fig. 7 pode-se observar a SPR para diferentes geometrias de NPs<sup>17</sup>.



**Figura 7.** SPR para NPs de diferentes geometrias<sup>17</sup>.

Exemplos de vários metais nanoestruturados, relatados na literatura, incluem agregados, nanobastões, nanofios, nanogaiolas, nanoesferas, nanoprismas e nanopratos ou folhas. Estas diferentes formas possuem diferentes espectros de absorção ou coloração e isto se deve a múltiplas ressonâncias na complexa estrutura<sup>17</sup>.

O controle das propriedades óticas de nanoestruturas metálicas é muito desejado para diversas aplicações que dependem da absorção de luz do metal, incluindo SPR, SERS (espectro Raman aumentado pela superfície), sensor, imagem, terapia e fotocatalise<sup>17</sup>.

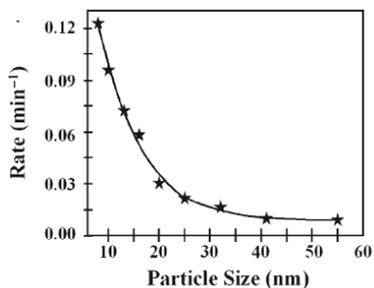
Uma vez que o desempenho de um material nanoestruturado depende de suas propriedades físicas, que estão relacionadas a uma variedade de fatores estruturais (tamanho, forma ou composição), técnicas de monitoramento morfológico *in situ* desempenham um papel de importância primordial. Como M-NP de metais nobres como cobre, ouro e prata demonstram acentuado espectro de absorção UV-Vis o uso de espectroscopia ótica em tempo real é um método eficiente no monitoramento *in situ*<sup>55</sup>.

#### 1.2.4. Atividade Catalítica

Um catalisador acelera uma reação química promovendo um caminho alternativo dos reagentes até os produtos sem ser consumido durante a reação. Desempenha um papel importante na realização de muitas reações químicas<sup>56</sup> tanto no âmbito industrial como em processos químicos que ocorrem no corpo humano (reações enzimáticas)<sup>24</sup>.

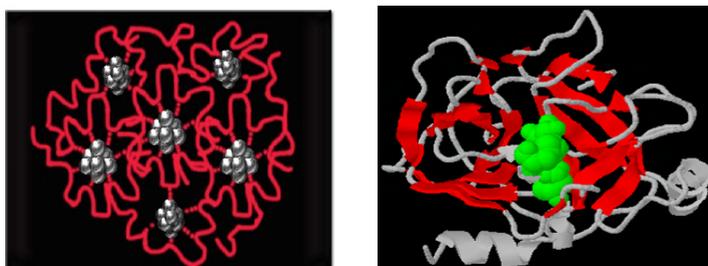
Indústrias geralmente fazem uso da catálise heterogênea em suportes inorgânicos a altas temperaturas<sup>24</sup>, o que resulta em baixa eficiência devido à formação de agregados seguida de precipitação nos reatores<sup>24</sup>. Já a catálise por M-NPs, tem atraído interesse considerável, pois sua eficiência se sobressai aos demais catalisadores utilizados, devido a grande porcentagem de átomos na superfície<sup>14; 57; 58</sup>.

Sabe-se que a área superficial por unidade de partícula metálica aumenta em proporção ao quadrado do diâmetro das partículas. Assim, a razão superfície/volume aumenta com a diminuição do tamanho NPs (Fig. 8). Como a atividade catalítica se dá na superfície, pequenas partículas permitem que um maior número de átomos componha a superfície, resultando numa alta atividade catalítica por unidade de metal<sup>24; 59</sup>.



**Figura 8.** Dependência da velocidade da reação com o tamanho das NPs<sup>59</sup>.

Do ponto de vista da “química verde” (menos energia, menos subprodutos, mais eficiência, maior seletividade, etc.) as enzimas podem servir de modelo para catalisadores industriais<sup>24</sup>. Nesse sentido, polímeros podem desempenhar um papel importante não somente na estabilização das NPs, mas também ajudar na atividade catalítica, formando o que é chamado de campo polimérico. O polímero que envolve a NP pode atuar de forma semelhante à cadeia de aminoácidos que se encontra em torno do sítio ativo enzimático, podendo formar um campo específico para o ajuste do substrato correspondente (Fig. 9). Em outras palavras o campo polimérico aumenta a atividade e seletividade do catalisador<sup>33</sup>.



**Figura 9.** Comparação entre NPs estabilizadas por polímero (esquerda) e sítio ativo em uma enzima envolvido pela cadeia de aminoácidos (direita).

Mesmo sendo fracas, múltiplas coordenações entre polímero-NP podem estabilizar suficientemente as M-NPs. Se a interação polímero-

NP em cada sítio for muito forte, não restam sítios vazios na superfície metálica para a coordenação com o substrato. Se a interação é fraca, as moléculas do substrato podem substituir um sítio coordenante do polímero e atacar a superfície metálica resultando na reação catalítica<sup>24</sup>. Em suma, as NPs podem atuar como catalisadores quando as interações entre as moléculas estabilizantes e a M-NPs não são fortes suficientes para inibir o ataque do substrato<sup>24</sup>.

Catalisadores de M-NPs estabilizadas por polímero apresentam muitas vantagens, entre elas: (a) podem formar soluções homogêneas e transmitir luz mais facilmente (aplicação nas investigações fotoquímicas); (b) proteger a NPs da desativação por envenenadores catalíticos ou ar e (c) interagir de forma atrativa ou repulsiva com o substrato resultando em alta seletividade e/ou às vezes alta atividade<sup>24</sup>;

As propriedades mecânicas, térmicas, óticas e elétricas do polímero mais as propriedades elétricas, óticas e catalíticas das M-NPs podem somar-se para obter uma performance superior do catalisador<sup>19</sup>.

Talvez o mais importante em se tratando de NPs catalíticas é a possibilidade de controlar tanto o tamanho da partícula como os ligantes na superfície de forma quantitativa e modificável<sup>14</sup>. A mínima polidispersidade com relação à forma e tamanho, bem como a composição química homogênea dessas NPs, são condições para alcançar uma atividade catalítica igual entre as partículas<sup>58</sup>. A recuperação e reciclagem são fatores igualmente relevantes para processos químicos industriais, onde o custo do metal envolvido torna-se um fator importante e também, a distribuição do catalisador no produto, que pode afetar as propriedades do produto desejado<sup>56</sup>.

Nanocatalisadores coloidais combinam as vantagens da catálise heterogênea e homogênea, contornando muitos das suas desvantagens individuais<sup>59</sup>.

Os inconvenientes de catalisadores homogêneos incluem pobre reciclagem e contaminação dos produtos pelo catalisador, o que é contornado pelos catalisadores heterogêneos. No entanto, a frequência “turnover” (TOF) destes catalisadores é muito inferior se comparada aos seus homólogos homogêneos devido ao baixo número de sítios ativos, já que apenas os átomos da superfície participam diretamente na catálise. A utilização de NPs coloidais alivia as limitações dimensionais do catalisador por possuírem um maior número de átomos de superfície por unidade de volume<sup>59</sup>.

A determinação da natureza do catalisador de uma reação não é trivial em catálise por nanomateriais em solução, pois a região

interfacial da superfície da nanopartícula não é bem entendida<sup>59</sup>. Porém, alguns autores têm denominado a catálise por NPs de semi-heterogênea<sup>29</sup>, quase-homogênea<sup>28; 59</sup> ou ainda micro-heterogênea<sup>32</sup>.

Dentre as aplicações de NPs estabilizadas por polímeros funcionais estão: hidrogenação de ligações C-C dupla e tripla sendo a mais comum industrialmente a hidrogenação de benzeno a ciclohexano<sup>43; 60</sup>, hidrogenação catalisada e hidrogenólise de grupos nitro-, nitroso-, azo- e nitrila- que representam uma classe de reações amplamente utilizadas industrialmente<sup>61; 62</sup>; remoção de oxigênio e nitratos da água; processos de oxidação como, por exemplo, etanol em água<sup>43</sup>, acoplamento de McMurry, Suzuki e Heck<sup>63</sup> e mais recentemente, reações de cicloadição<sup>64</sup>. A maioria destas reações tem sido realizada por NPs depositadas sobre um suporte heterogêneo<sup>14</sup>.

A redução catalítica de compostos orgânicos (nitro-arilas) tem sido muito estudada por ser facilmente seguida espectroscopicamente, permitindo o acompanhamento cinético da reação. Tais reações têm grande importância industrial, onde os compostos “nitro” são reduzidos ao seu nitrato menos tóxico ou aminas<sup>59</sup>.

Na classe dos nitro-compostos, a redução do *p*-nitrofenol (pNF) para *p*-aminofenol (pAF) têm sido usada como modelo de reação para demonstrar a atividade catalítica de NPs<sup>65; 66</sup>. NaBH<sub>4</sub> não é eficiente para reduzir o pNF, a menos que haja um catalisador no meio que remova a barreira cinética da reação<sup>67</sup> (Fig. 10).



**Figura 10.** Esquema da redução do pNF para pAF.

Nitrofenóis estão entre os mais comuns compostos orgânicos poluentes na água residual industrial e agrícola<sup>68</sup>. Por outro lado, pAF é

um importante intermediário para a manufatura de medicamentos como paracetamol, acetanilida, fenacetina, etc.<sup>66; 69</sup> além de aplicações em fotografia, inibidores de corrosão, agentes lubrificantes entre outros.

Devido a importância deste composto, há uma grande demanda para hidrogenação catalítica direta do pNF<sup>69</sup>. Além do mais, a síntese do pAF pode ser realizada pela hidrogenação catalítica do pNF em etanol a altas temperaturas e pressão. Desta forma, o desenvolvimento de uma metodologia sintética em solução aquosa em condições brandas de reação se torna bastante interessante<sup>68</sup>.

Embora “nanocatalisadores” ainda não tenham encontrado seu caminho dentro das produções químicas industriais acredita-se que cedo ou tarde serão aplicados em larga-escala com sucesso. Isto porque, existe a possibilidade de controlar a composição, tamanho e até mesmo a forma de centros metálicos na escala nanométrica associada a dispersões bastante uniformes<sup>70</sup>.

### 1.3. Cinética de formação

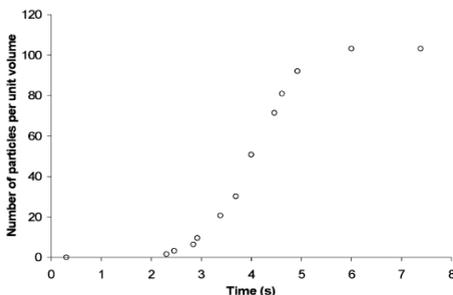
Nas últimas décadas, nucleação e crescimento de NPs em solução tem sido objeto de muitos estudos, sendo que o entendimento do mecanismo de formação permite que se obtenha um controle maior do tamanho, forma e composição das NPs pela simples variação das condições de reação<sup>51; 71</sup>.

A compreensão teórica do mecanismo em meio aquoso tem sido um importante desafio. De acordo com a regra de Weimarn, o núcleo cresce para uma partícula primária por um mecanismo de difusão e estes posteriormente se agregam para formar partículas secundárias<sup>33</sup>. A agregação é promovida por mudança no estado químico do sistema. Por exemplo, a força iônica ou o pH podem mudar levando os valores de potencial de superfície se aproximarem do ponto isoelétrico, diminuindo a repulsão eletrostática e promovendo a agregação de partículas<sup>33</sup>.

Cai e col. estudaram a formação de Ag-NPs estabilizadas por hexanotiol usando espectroscopia UV-Vis. Eles estabeleceram que na primeira fase da reação partículas relativamente grandes eram formadas e posteriormente se quebravam em partículas menores. Esta reação pode ser descrita por uma equação de velocidade de primeira ordem<sup>72</sup>.

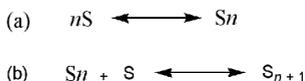
Os estudos experimentais de crescimento e nucleação de NPs de metais de transição começaram em 1951, por Turkevich e col<sup>30</sup>. pela

formação de NPs de ouro. Através desses estudos, os autores propuseram que a formação das NPs consiste de: 1) período de indução, 2) rápido aumento linear no número de partículas e 3) rápida diminuição na velocidade, o que pode ser observado na Fig. 11<sup>51</sup>.



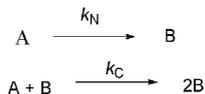
**Figura 11.** Curva de nucleação para a formação de NPs de ouro<sup>51</sup>.

O exemplo mais citado de aplicação de nucleação para formação de NPs foi feito por LaMer em 1950<sup>2</sup> através da formação de sois de enxofre, onde em soluções supersaturadas e homogêneas a formação de partículas coloidais consistia em duas etapas<sup>33; 51</sup> como mostra a Fig. 12.



**Figura 12.** Mecanismo de formação de NPs proposto por LaMer onde, a) nucleação rápida em solução supersaturada e b) crescimento lento em difusão controlada<sup>33</sup>.

Porém, a contribuição mais significativa para o entendimento dos aspectos mecanísticos da redução de um sal metálico foi proposta por Finke e col.<sup>14; 70</sup> com estudos com NPs de Ir<sup>0</sup>. Os autores propuseram duas importantes etapas de velocidade de pseudo-primeira ordem para interpretar seus resultados (Fig. 13)<sup>51</sup>:



**Figura 13.** Mecanismo em duas etapas proposto por Finke & Watzky, para nucleação (constante de velocidade  $k_N$ ) e crescimento (constante de velocidade  $k_C$ ) de NPs de metais de transição<sup>51</sup>.

A primeira etapa consiste na nucleação lenta e contínua, seguido por um rápido crescimento autocatalítico. Assim, através de medidas cinéticas *in situ* da nucleação e crescimento das NPs podem-se encontrar as constantes de velocidade bem definidas  $k_N$  e  $k_C$ <sup>51</sup>.

A razão entre as velocidades de crescimento e nucleação, R, pode ser usado para determinar o nível de controle cinético. Rápido crescimento, comparado à nucleação, resulta em altos valores de R e, portanto, o crescimento de núcleos existentes se sobrepõe a formação de novos núcleos, permitindo a formação de NPs quase que totalmente monodispersas ( $\pm 15\%$  em distribuição de tamanho). Os valores de R também ajudam a prever o tamanho das NPs, sendo que menores valores correspondem a NPs menores<sup>33; 51</sup>.

NPs de metais nobres possuem um potencial de redução que evolui progressivamente para valores negativos conforme o tamanho da partícula vai se tornando um nanodomínio. Por exemplo, a prata tem um potencial de redução de + 0,79V versus NHE para  $Ag^1_{(aq)}/Ag_{metal}$ . Porém, para o sistema  $Ag^1_{(aq)}/Ag_{átomo}$ , é de -1,8 V versus NHE. Assim, uma vez que um átomo metálico, agindo como um centro de nucleação é formado, ele age como um catalisador para a redução dos íons de prata remanescentes em solução via autocatalise.

Têm-se observado também, que a adsorção de nucleófilos (como  $PH_3$ ,  $S_2^-$ ,  $BH_4^-$ , etc.) na superfície das M-NPs baixa seu potencial de redução, tornando-se, portanto, mais negativo. Isto se deve ao compartilhamento de sua densidade eletrônica à superfície da partícula<sup>67</sup>.

#### 1.4. Nanopartículas de prata

NPs de metais nobres tem atraído muita atenção por exibirem propriedades físicas e químicas que diferem fortemente das propriedades dos aglomerados<sup>73; 74</sup>.

Prata metálica em particular (aglomerados ou NPs) é tecnologicamente importante, mostrando propriedades únicas normalmente relacionadas a metais nobres (condutividade, estabilidade química, atividade catalítica, entre outras) que podem ser controladas

dependendo do tamanho da partícula, polidispersidade e forma (efeitos antibacterianos<sup>74; 75</sup>, ótica não-linear<sup>74</sup>).

Devido à alta energia superficial, têm sido utilizadas como materiais hospedeiros em matrizes como o vidro, polímeros e fibras de carbono<sup>76</sup>. Possuem efeito inibitório e bactericida<sup>20; 77</sup>, sendo usado a centenas de anos para prevenir e tratar uma variedade de doenças infecciosas e possuem potente atividade de citoproteção com relação às células infectadas pelo HIV<sup>20</sup>.

São também, particularmente interessantes devido ao seu papel como substratos em estudos de adsorção de superfície no Espalhamento Raman, fluorescência, SERS<sup>20; 73</sup> e catálise<sup>73</sup>.

Merga e colaboradores, por exemplo, exploraram a aplicação de SERS para obter informações sobre partículas de prata durante sua atuação como catalisador em uma reação de evolução de hidrogênio<sup>78</sup>.

Já como catalisadores as Ag-NPs podem ser utilizadas para transformar grupos alil quemisorvidos em alenos, redução de corantes orgânicos e do *p*-nitrofenol para *p*-aminofenol<sup>19</sup>, reações de oxidação, como por exemplo, óxido de etileno em etileno<sup>20; 79</sup>, metanol em formaldeído<sup>20</sup>, etc. Yan e colaboradores sintetizaram fazendo-se uso da química verde, um novo catalisador baseado Ag-NPs em polietilenoglicol (PEG) para aplicação em reações de acoplamento de três componentes: aldeído, alcino e amina, obtendo bons rendimentos dependendo da natureza destes componentes<sup>80</sup>. Assim, é importante desenvolver novos métodos para sintetizar essas Ag-NPs e encontrar novas reações as quais elas podem atuar como catalisadores<sup>80</sup>.

Dentre os métodos de preparação de Ag-NPs inclui-se redução química dos íons Ag em solução aquosa, com ou sem o uso de agentes estabilizantes, decomposição térmica em solventes orgânicos, redução foto e química em micelas reversas, redução por radiação química e por microondas, com típicas vantagens e desvantagens em cada caso.<sup>74</sup>

O método convencional de preparação envolve a redução de um sal metálico na presença de um agente redutor, entre eles NaBH<sub>4</sub><sup>81</sup>, H<sub>2</sub><sup>80</sup> e citrato de sódio<sup>82</sup>, aminas<sup>83</sup> e alcoóis<sup>84</sup> também podem ser utilizadas<sup>9</sup>. Comumente se usa moléculas orgânicas como redutores ou estabilizantes e muitas vezes elas desempenham as duas funções<sup>78</sup>.

Os agentes mais comumente utilizados em solução aquosa, contudo, são o NaBH<sub>4</sub> e o citrato de sódio. Porém, Dékány e col, relatam que o NaBH<sub>4</sub> é uma agente muito potente, sendo que a nucleação é instantânea e o citrato necessita altas temperaturas para reduzir os íons prata. A redução química usando diferentes agentes redutores resultará em NPs de diferentes tamanhos<sup>85</sup>.

Hidroquinona (HQ) é menos usada como agente redutor, porém, em condições brandas e com a escolha adequada da concentração, permite controlar a formação de partículas e conseqüentemente seu tamanho<sup>33</sup>. Alguns estudos têm demonstrado que ela reduz partículas metálicas já existentes, mas não consegue reduzir a prata iônica, ou seja, ela não inicia o processo, apenas atua no crescimento da partícula. Isto tem uma vantagem prática na obtenção cinética da formação das NPs. Além disso, a HQ gera um baixo nível de estabilização devido à fraca ligação hidroquinona/quinona - prata. Isto é interessante quando se quer verificar o efeito dos estabilizantes, pois se consegue separar o efeito redutor e estabilizante<sup>9</sup>.

Estudos sobre M-NPs estabilizadas por polímeros têm aumentado devido as suas propriedades catalíticas e condutoras. Por exemplo, Huang e col. relataram a síntese de Ag-NPs em ácido poliestirenosulfônico<sup>86</sup>, Pal e col. prepararam diversas partículas de metais nobres em solução polimérica aquosa<sup>87</sup>, Patakfalvi e col. têm estudado a cinética de crescimento de Ag-NPs em solução de PVA<sup>88</sup> e Khanna e col., relataram a síntese de Ag-NPs estabilizadas por PVA<sup>89</sup>.

A existência da banda SPR, é outro fator positivo das Ag-NPs, já que suas propriedades podem ser diretamente observadas durante sua formação. Contudo, em Ag-NPs menores que 5 nm, há algumas controvérsias com relação ao efeito do tamanho no espectro de absorção UV-Vis. Por exemplo, um espectro com deslocamento para o vermelho e alargamento na SPR tem sido observado com a diminuição no tamanho da partícula (de 3,7 para 1,5 nm)<sup>90</sup>. Com NPs de Ag protegidas por tiopronin, um deslocamento para o azul da SPR tem sido observado quando seu tamanho é diminuído<sup>91</sup>. Além disso, é relatado que Ag-NPs estabilizadas por sílica não exibem SPR. Isto sugere a complexa sensibilidade de Ag-NPs ao seu ambiente causado pelas interações na superfície<sup>15</sup>.

De fato, as interações do meio com o metal causam uma mudança na energia dos orbitais de valência do metal e, portanto, mudança na densidade eletrônica de M-NPs. Por conseqüência, as propriedades eletrônicas e absorção ótica das NPs podem ser alteradas. Daí surge a discussão de o espectro de absorção de Ag-NPs oferecer uma maior percepção no efeito de tamanho sobre suas transições eletrônicas<sup>15</sup>.

## JUSTIFICATIVA E OBJETIVOS

Nanopartículas metálicas tem atraído grande interesse na pesquisa científica e aplicações industriais. Entre elas, Ag-NPs têm sido investigadas por exibir propriedades óticas, eletrônicas e químicas não usuais, dependendo da sua forma, tamanho, dispersidade, etc, e assim, abrindo muitas possibilidades com respeito a aplicações tecnológicas.

Devido a sua ampla área superficial por unidade de volume ou massa do metal são, promissoras para catálise. A literatura é rica em exemplos onde M-NPs exibem excelente atividade catalítica, e o desenvolvimento de novos métodos de síntese de NPs e sua aplicação catalítica em novas reações é um campo de pesquisa amplo e irrestrito. Assim, embora “nanocatalisadores” ainda não tenham encontrado seu caminho dentro das produções químicas industriais, acredita-se que cedo ou tarde serão aplicados em larga-escala com sucesso.

O objetivo principal deste trabalho é o desenvolvimento de uma nova metodologia para preparação de Ag-NPs estabilizadas pela PEI funcionalizada e o estudo dessas NPs como catalisadores na reação de redução do *p*-nitrofenol. Além disso, é de interesse deste trabalho, contribuir para o entendimento dos mecanismos de formação de Ag-NPs e das reações catalíticas.

Para isto, as seguintes metas foram estabelecidas:

- Derivatização do tipo “paralela” da PEI com os reagentes 2-cloroetanol, 1-bromobutano e 1-bromooctano;
- Preparação *in situ* das Ag-NPs e acompanhamento da formação das NPs por espectroscopia UV-Vis;
- Escolha das combinações que melhor estabilizaram as NPs;
- Síntese das NPs em larga escala para a realização de um estudo mais completo quanto à cinética de formação das Ag-NPs;
- Caracterização das Ag-NPs por microscopia eletrônica de transmissão (TEM);
- Avaliação da atividade catalítica das Ag-NPs na reação de redução do *p*-nitrofenol.

## CAPÍTULO II

### 2. PARTE EXPERIMENTAL

#### 2.1. Reagentes e solventes.

O polímero utilizado nas derivatizações foi a polietilenoimina (PEI) de massa molar 25 kDa (Aldrich). Para derivatização da PEI foram utilizados: *N,N*-diisopropiletilamina (DIPEA) (Alfa Aesar), trietilamina (TEA) (Vetec), lutidina (Fluka), 2-cloroetanol (Sigma-Aldrich), ácido *p*-bromoetilbenzóico (Aldrich), 1-bromobutano (Riedel), 1-bromooctano (Aldrich) e como solventes espectroscópicos dimetilformamida (DMF) (Vetec) e dimetilsulfóxido (DMSO) (Vetec) sem purificação prévia.

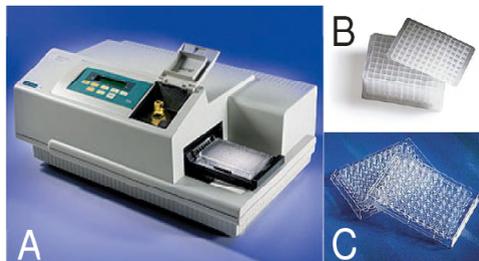
Para o estudo cinético de alquilação da *N*-butilamina (Merck), utilizou-se 2,4-dinitroclorobenzeno (CDNB) (Aldrich), DIPEA (Alfa Aesar) e DMF espectroscópico (Vetec).

Para a preparação das Ag-NPs utilizou-se nitrato de prata ( $\text{AgNO}_3$ ) (Cennabras), hidroquinona (Vetec) e água deionizada em sistema Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, EUA) (resistividade de 18,2 M(ohms) cm (Laboratório 211) e degaseificada em um ultrassom a 40 °C por 30 min.

Para os testes catalíticos utilizou-se *p*-nitrofenol (Riedel) e borohidreto de sódio ( $\text{NaBH}_4$ ) (Aldrich).

#### 2.2. Materiais e equipamentos

Para a derivatização da PEI foram utilizados micropratos de 2 mL (Axigen) e para a preparação das Ag-NPs utilizou-se micropratos transparentes no UV-Vis de 300  $\mu\text{L}$  (Kartell) ambos de 96 poços. A transferência das soluções foi feita utilizando micropipetas de 12 canais de 5-50 (HTL) e 30-300  $\mu\text{L}$  (Eppendorf). A formação das Ag-NPs foi acompanhada pelo Espectrofotômetro Uv- visível Spectramax Plus 384 da Molecular Devices (Fig. 14).



**Figura 14.** (A) Espectrofotômetro Spectra Max Plus 384 da Molecular Devices. (B) Microprato de 2mL. (C) Microprato de 300µL.

A preparação das Ag-NPs em larga escala, foi acompanhada pelo Espectrofotômetro UV-Visível Varian modelo Cary 50 Bio acoplado a um banho termostático em cubetas de quartzo da Varian.

As análises de MET foram realizados em um Microscópio eletrônico de transmissão JEM-1011 100kV, no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica na UFSC.

Todo material utilizado (béqueres, balões volumétricos, cubetas, etc.) foi lavado previamente com ácido nítrico concentrado ( $\text{HNO}_3$ ), principalmente os frasco de preparação das NPs.

### **2.3. Metodologia da derivatização combinatorial da PEI.**

Os polímeros funcionais foram sintetizados pela derivatização do tipo “paralela” da PEI<sup>49; 92</sup> por meio da preparação do que denominamos de quimiotecas.

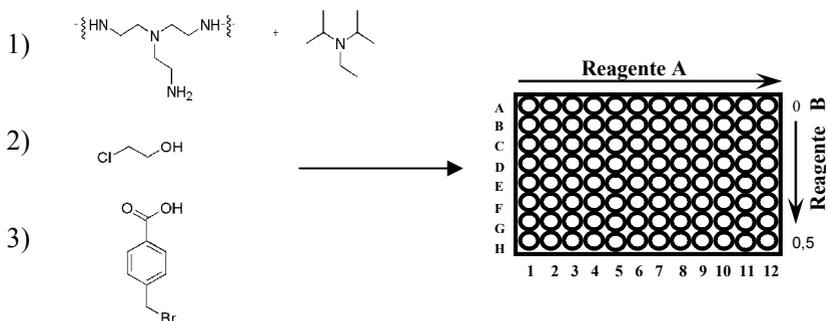
Todos os reagentes (PEI, derivatizantes e a base) foram misturados em micropratos de 96 poços de 2 mL utilizando micropipetas de 12 canais, sob agitação magnética e temperatura ambiente, permitindo assim diferentes combinações.

A primeira quimioteca (B1) foi realizada utilizando 2-cloroetanol e ácido *p*-bromoetilbenzóico (reagentes A e B da Fig. 15, respectivamente) em DMF, tendo a DIPEA como base.

Soluções estoque de todos os reagentes foram preparadas em DMF, sendo que a PEI (10 mM) e a DIPEA (40 mM) foram preparadas em um balão volumétrico de 25 mL (0,011 g de PEI e 0,171 mL de

DIPEA). Desta solução, retirou-se 6,25 mL para um volume final de 50 mL. Soluções estoque dos reagentes derivatizantes foram preparadas na concentração de 50 mM em balões de 10 mL (33  $\mu$ L de 2-cloroetanol, 0,1075 g de ácido *p*-bromoetilbenzóico). Em balões de 10 mL, foram preparadas 12 soluções de 2-cloroetanol e 8 soluções de ácido *p*-bromoetilbenzóico (de 0 a 1 equivalente (eq.) em monômeros de PEI para ambos os reagentes)

Os reagentes foram adicionados seguindo a ordem numérica da Fig. 15: 0,4 mL de uma solução 1,25 mM de PEI (PEI:DIPEA 1:4) para uma concentração final de PEI de 0,5 mM e 0,3 mL de 2-cloroetanol. Após 5 dias adicionou-se 0,3 mL de ácido *p*-bromoetilbenzóico e o sistema permaneceu reagindo por mais 5 dias.



**Figura 15.** Esquema reacional para B1, sendo os reagentes A e B, 2-cloroetanol e *p*-bromoetilbenzóico, respectivamente.

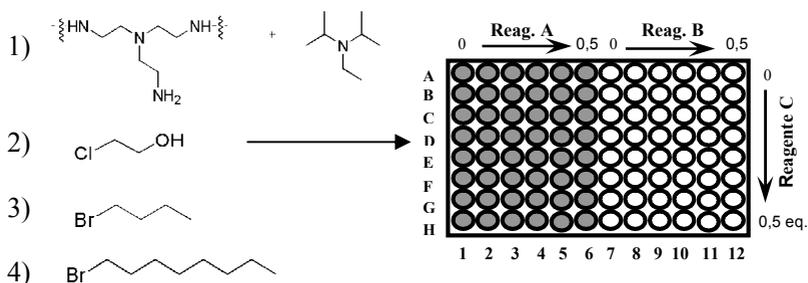
A segunda quimioteca (B2) foi dividida em duas partes: a primeira metade (B2A) foi preparada utilizando o 1-bromobutano (reagente A), e 2-cloroetanol (reagente C) e a segunda metade (B2B), utilizando 1-bromooctano (reagente B) e 2-cloroetanol (Fig. 16). Os equivalentes, em monômeros da PEI, foram variados de 0 a 0,5 eq, tendo a DIPEA como base e DMF como solvente. Devido a problemas de solubilidade, posteriormente o solvente DMSO foi utilizado.

Soluções estoque de todos os reagentes foram preparadas em DMSO. A PEI (30 mM) e a DIPEA (45 mM) foram preparadas em um balão volumétrico de 10 mL (0,0132 g de PEI e 77 $\mu$ L de DIPEA). Desta solução, retirou-se 2,67 mL para um volume final de 100 mL ([PEI]=0,8 mM e [DIPEA]=1,2 mM). A solução de PEI demonstrou ser

bastante sensível ao ar e, portanto, foi preparada com bastante cuidado, evitando ao máximo deixar a solução exposta ao ar.

Soluções estoque dos reagentes derivatizantes foram preparadas na concentração de 50 mM em balões de 10 mL (33  $\mu$ L de 2-cloroetanol, 54  $\mu$ L de 1-bromobutano e 87  $\mu$ L de 1-bromooctano). Em balões de 10 mL, foram preparadas 5 soluções de cada reagente (butano e octano) e 8 soluções de 2-cloroetanol nas concentrações que estão tabeladas no apêndice 1.

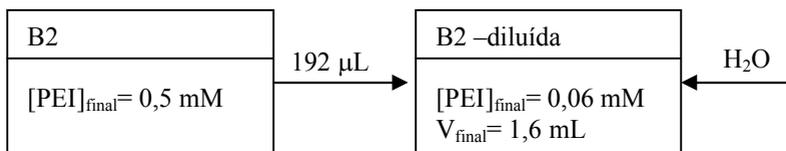
Os reagentes foram adicionados seguindo a ordem numérica da Fig. 16. 1 mL de uma solução 0,8 mM de PEI (PEI:DIPEA 1:1,5) para uma  $[PEI]_{final} = 0,5$  mM, 0,3 mL de 2-cloroetanol e, 0,3 mL dos demais reagentes alquilantes sendo o tempo de reação de 5 dias.



**Figura 16.** Esquema reacional para B2, sendo 1-bromobutano, 1-bromooctano e 2-cloroetanol, os reagentes A, B e C, respectivamente. O reagente A pertence a B2A e o reagente B, pertence a B2B.

#### 2.4. Metodologia de preparação das Ag-NPs

Para a preparação *in situ* das Ag-NPs, uma alíquota de cada um dos 96 diferentes polímeros sintetizados (192  $\mu$ L da B2) foi pipetada para um segundo microprato, para diluição em água (B2-diluída), como mostrado no esquema da Fig. 17.



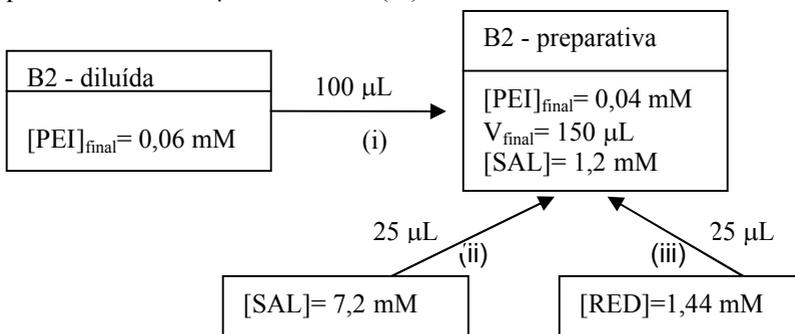
**Figura 17.** Esquema de diluição em H<sub>2</sub>O da B2.

Para a preparação das Ag-NPs, pipetou-se uma alíquota da B2-diluída para uma microplaca de 300  $\mu\text{L}$ , seguida da adição do sal ( $\text{AgNO}_3$ ) e do redutor (hidroquinona). As soluções estoque de sal e redutor foram preparadas e envolvidas em papel alumínio por serem sensíveis a luz.

A concentração do polímero, bem como dos reagentes, e a proporção entre eles que melhor estabilizasse as NPs foram sistematicamente estudadas e os valores das concentrações dos reagentes encontram-se tabelados no apêndice 2. O acompanhamento cinético da formação das NPs e posterior aparecimento da SPR foram realizados com o auxílio de um espectrofotômetro UV-Vis leitor de microplacas.

A metodologia consiste na adição do polímero, seguido da adição do sal de prata, e por fim, do redutor, quando se inicia então o acompanhamento cinético.

Na Fig. 18 encontra-se um esquema de preparação das NPs para dada concentração dos reagentes. Da B2-diluída foram retirados 100  $\mu\text{L}$  para uma concentração final de 0,04 mM de PEI em 150  $\mu\text{L}$  finais na B2-preparativa de NPs (i). Adicionou-se então 25  $\mu\text{L}$  de sal (ii) e posteriormente 25  $\mu\text{L}$  de redutor (iii).

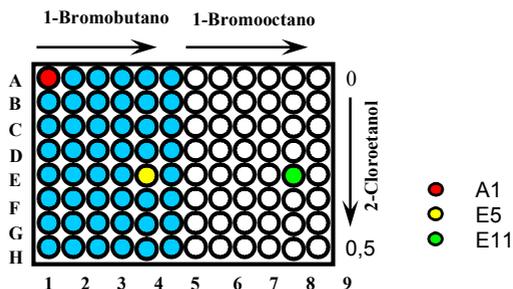


**Figura 18.** Esquema de preparação das Ag-NPs.

## 2.5. Metodologia de derivatização da PEI em larga escala.

A partir dos resultados obtidos nas microplacas, foram escolhidas as combinações E5 (0,35 eq de 2-cloroetanol e 0,4 eq de 1-bromobutano) e E11 (0,35 eq de 2-cloroetanol e 0,4 eq de 1-bromooctano) além do polímero não derivatizado (A1)(Fig. 19), para

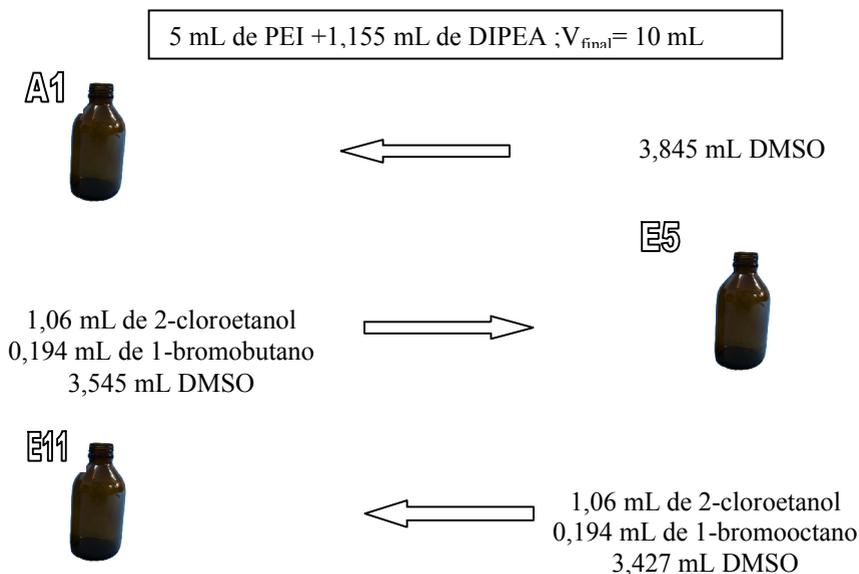
síntese em larga escala e posterior utilização nos estudos metodológicos de formação das Ag-NPs.



**Figura 19.** Ilustração das combinações de reagentes escolhidas da B2: E5 (B2A), E11 (B2B) e A1 como controle, para síntese em larga escala.

A síntese em larga escala (Fig. 20) foi realizada a temperatura ambiente e sob agitação magnética. O número de equivalentes em relação ao monômero da PEI foi de 0,35 eq. para 2-cloroetanol e 0,4 eq. para os demais reagentes alquilantes. As concentrações dos reagentes encontram-se tabeladas no apêndice 3.

Devido a problemas de solubilidade, após 8 dias, mais solvente foi adicionado ao frasco reacional, sendo o volume final de A1= 19 mL (0,237 M de PEI), E5 e E11= 25 mL (0,18 M de PEI) e a reação permaneceu por mais 4 dias.



**Figura 20.** Esquema da derivatização da PEI em larga escala.

A purificação dos produtos foi realizada por diálise em uma membrana de 45 mm, MWCO 2000. 13 mL de cada amostra foram inseridas nas membranas, juntamente com mais 13 mL de H<sub>2</sub>O e dialisadas durante 24 h com trocas de solvente a cada 2h (20% de etanol na primeira troca, e posteriormente H<sub>2</sub>O).

Devido à baixa solubilidade de E5 e E11 em H<sub>2</sub>O, grande parte do produto se aderiu à membrana (principalmente para E11) e, portanto, dialisou-se mais 2 mL de cada amostra em uma membrana de 18 mm, MWCO 3500 durante 24 h com 4 trocas do solvente DMSO.

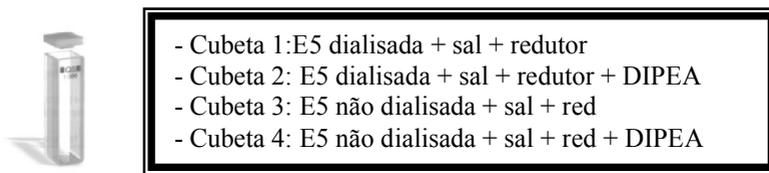
## 2.6. Preparação das Ag-NPs em larga escala

As Ag-NPs foram preparadas em larga escala para a realização de um estudo metodológico mais completo de formação das Ag-NPs. Isto

foi desenvolvido pelo acompanhamento cinético seguido de aquisição espectral, em diferentes concentrações de PEI, sal e redutor, bem como a proporção entre eles.

### 2.6.1. Experimentos preliminares

Primeiramente, realizou-se alguns experimentos para comparar a combinação E5 com e sem diálise, na presença e ausência de DIPEA como mostra o esquema na Fig. 21. Estes experimentos foram realizados em cubetas para um volume final de 3 mL sendo as concentrações de [E5]= 0,05 mM; [SAL]= 0,1 mM; [RED]= 0,1 mM.



**Figura 21.** Esquema dos experimentos preliminares.

Posteriormente, todos os reagentes foram analisados individualmente na presença do sal e redutor para verificar sua influência na estabilização das NPs. A concentração dos reagentes foi escolhida considerando-se que durante a derivatização da PEI, nada tivesse reagido, portanto, a concentração máxima possível. Assim, considerando 0,05 mM de PEI, foram adicionados nos experimentos 0,35 eq. de 2-cloroetanol, 0,4 eq. dos alquilantes, 1,5 eq. de DIPEA. As concentrações de sal e redutor foram de 0,1 mM. As condições experimentais encontram-se tabeladas no apêndice 4.

### 2.6.2. Estudo metodológico da preparação das Ag-NPs

Esse estudo foi realizado para verificar a influência da proporção entre os reagentes ([SAL]/[RED]) e da concentração de cada reagente (PEI, SAL e RED) variadas individualmente. Os testes foram realizados em cubetas de quartzo utilizando um volume total de 3 mL.

### 2.6.2.1. Influência da razão [SAL]/[RED] na formação das Ag-NPs

A partir dos experimentos preliminares de preparação de Ag-NPs (não descritos neste trabalho), verificou-se uma razão ótima de [SAL]/[PEI]= 2,5, e esta foi utilizada em todos os experimentos posteriores. Três diferentes razões [SAL]/[RED] foram realizadas cada qual para 4 concentrações diferentes de polímero como mostrado na Tabela 2. As condições experimentais (concentração de todos os reagentes e volumes utilizados) encontram-se tabelados no apêndice 5.

**Tabela 2.** Esquema dos experimentos realizados para verificar a influência da razão [SAL]/[RED] na formação das Ag-NPs.

[PEI] (mM)	[SAL]/[RED]	Experimento
0,01	0,5	1 a 4
0,02	1	5 a 8
0,04	2	9 e 10
0,08		

Após os estudos variando-se a razão da [SAL]/[RED], onde a concentração de todos os reagentes foi variada ao mesmo tempo, realizou-se experimentos variando a concentração de cada reagente a fim de verificar a influência individual na formação das NPs.

### 2.6.2.2. Influência da concentração de redutor

Este experimento foi realizado em cinco concentrações diferentes de redutor: 0,05; 0,1; 0,2; 0,3 e 0,4 mM. A razão [SAL]/[PEI] foi mantida constante e igual a 2,5 ([SAL]= 0,2 mM, [PEI]= 0,08 mM,  $V_{SAL}$ = 0,100 mL e  $V_{PEI}$ = 0,120 mL). As condições experimentais encontram-se tabeladas no apêndice 6.

### 2.6.2.3. Influência da concentração da PEI

Este experimento foi realizado em cinco concentrações diferentes de polímero: 0,04; 0,08; 0,2; 0,3 e 0,4 mM. Manteve-se a razão [SAL]/[RED] constante e igual a 0,5 ([SAL]= 0,2 mM, [RED]= 0,4 mM,  $V_{SAL}$ = 0,100 mL e  $V_{RED}$ = 0,120 mL). As condições experimentais encontram-se tabeladas no apêndice 7.

#### 2.6.2.4. Influência da concentração do Sal

Este experimento foi realizado em quatro concentrações diferentes de sal: 0,05; 0,1; 0,2 e 0,3 mM, sendo [PEI]= 0,08 mM, [RED]= 0,4 mM,  $V_{PEI}$ = 0,120 mL e  $V_{RED}$ = 0,120 mL. As condições experimentais encontram-se tabeladas no apêndice 8.

### 2.7. Redução do *p*-nitrofenol utilizando Ag-NPs como catalisadores.

A reação de redução do *p*-nitrofenol (pNF) para *p*-aminofenol (pAF), na presença de  $\text{NaBH}_4$ , é utilizada como reação modelo para demonstrar a atividade catalítica de M-NPs<sup>32; 67</sup>.

Antes de iniciar os testes catalíticos, realizou-se uma curva padrão de concentração do pNF para cálculo da absorvidade molar ( $\epsilon$ ). Em uma cubeta, adicionou-se 0,25 mL de  $\text{NaBH}_4$  (0,15 M) e 1,75 mL de  $\text{H}_2\text{O}$ . Em seguida, adicionou-se dez alíquotas de 8  $\mu\text{L}$  de pNF (2 mM) com leituras entre cada alíquota. Pela curva padrão encontrou-se um valor de  $\epsilon$ =22848 L.  $\text{mmol}^{-1}$ .  $\text{cm}^{-1}$ .

As duas combinações de reagentes, E5 e E11 (ver Fig. 19) foram testadas como catalisadores da redução do pNF, bem como A1 (PEI não derivatizada). Os experimentos foram realizados variando-se a [ $\text{NaBH}_4$ ] e posteriormente, a [Ag-NPs] em duplicata.

#### 2.7.1. Redução do pNF com E11

Para a variação da [ $\text{NaBH}_4$ ] (4 concentrações diferentes), foram adicionados a uma cubeta, 0,1 mL de Ag-NPs (0,2 mM em concentração do sal) para uma concentração final de  $1 \times 10^{-5}$  M e 31,5  $\mu\text{L}$  de pNF (2 mM) para uma concentração final de  $3,15 \times 10^{-5}$  M. Para a variação da [Ag-NPs] (seis concentrações diferentes), foram adicionados a uma cubeta, 60  $\mu\text{L}$  de pNF (2 mM) para uma concentração final de  $6 \times 10^{-5}$  M e 0,8 mL de  $\text{NaBH}_4$  (0,15 M) para uma concentração final de  $6 \times 10^{-2}$  M (1000 vezes de excesso em relação ao pNP). As concentrações de  $\text{NaBH}_4$  e Ag-NPs encontram-se tabeladas no apêndice 9.

### **2.7.2. Redução do pNF com E5**

Para a variação da  $[\text{NaBH}_4]$  (quatro concentrações diferentes), foram adicionados a uma cubeta, 0,1 mL de Ag-NPs (0,2 mM em concentração do sal) para uma concentração final de  $1 \times 10^{-5}$  M e 60  $\mu\text{L}$  de pNP (2 mM) para uma concentração final de  $6 \times 10^{-5}$  M. Para a variação da  $[\text{Ag-NPs}]$  (quatro concentrações diferentes), manteve-se a  $[\text{pNP}] = 6 \times 10^{-5}$  M e adicionou-se 0,88 mL de  $\text{NaBH}_4$  (0,15 M) para uma concentração final de  $6,6 \times 10^{-2}$  M (1100 vezes de excesso em relação ao pNP). As concentrações de  $\text{NaBH}_4$  e Ag-NPs encontram-se tabelados no apêndice 10.

### **2.7.3. Redução do pNF com A1**

Para a variação da  $[\text{NaBH}_4]$  (cinco concentrações diferentes), foram adicionados a uma cubeta, 0,1 mL de Ag-NPs (0,2 mM em concentração do sal) para uma concentração final de  $1 \times 10^{-5}$  M e 60  $\mu\text{L}$  de pNP (2 mM) para uma concentração final de  $6 \times 10^{-5}$  M. Para a variação da  $[\text{Ag-NPs}]$ , manteve-se a  $[\text{pNP}] = 6 \times 10^{-5}$  M e adicionou-se 0,32 mL de  $\text{NaBH}_4$  (0,15 M) para uma concentração final de  $2,4 \times 10^{-2}$  M (400 vezes de excesso em relação ao pNP). As concentrações de  $\text{NaBH}_4$  e Ag-NPs encontram-se na tabeladas no apêndice 11.

## **2.8. Preparação das Amostras para Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).**

A MET das amostras A1, E5 e E11 foi realizada sem diluição (PEI, SAL e RED 0,08 mM, 0,2 mM e 0,4 mM, respectivamente). 4  $\mu\text{L}$  de cada amostra foram pipetados sobre grades de cobre recobertas com carbono que foram secas naturalmente antes das medidas espectroscópicas por aproximadamente 2h.

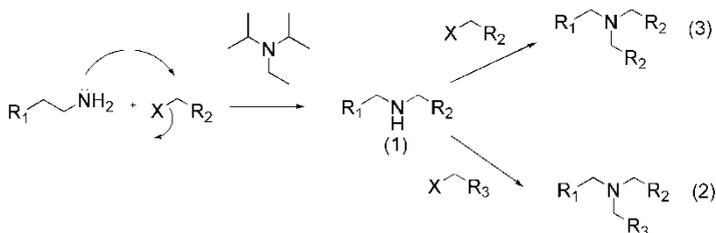
## CAPÍTULO III

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1. Derivatização da Polietilenoimina (PEI)

A PEI foi escolhida para servir como “esqueleto” de possíveis estabilizantes de nanopartículas de prata (Ag-NPs) por apresentar matriz tri-dimensional, hidrofílica, altamente ramificado e flexível sendo que a metodologia proposta (derivatização “paralela” da PEI<sup>47; 49</sup>), permite descobrir em uma única etapa uma combinação ótima entre os grupos funcionais que melhor estabilizem a formação das Ag-NPs.

Apesar de existir uma grande diversidade de metodologias e reações para inserção de grupos funcionais em grupos amina, optou-se neste trabalho pelas reações de substituição nucleofílica com derivados de haletos de alquila. A Fig. 22 mostra a reação S<sub>N</sub>2 entre uma amina primária e um haleto de alquila (onde X= Cl<sup>-</sup> ou Br<sup>-</sup>) na presença da diisopropiletilamina (DIPEA) e a obtenção do produto (1), na primeira etapa, que pode ainda reagir com o mesmo reagente resultando no produto (3) ou, por tratar-se de síntese “paralela”, com o segundo reagente formando o produto (2).



**Figura 22.** Esquema reacional entre uma amina primária e dois haletos de alquila.

A seguir será discutida a derivatização da PEI pela síntese do tipo “paralela”, na formação de conjuntos de polímeros derivatizados (quimiotecas).

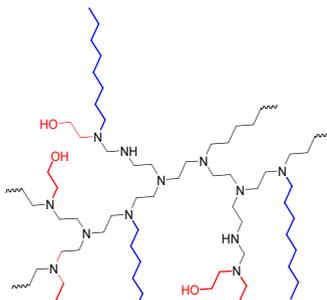
Como a proposta deste trabalho é a preparação de Ag-NPs em meio aquoso, é primordial que estas quimiotecas tenham certa

solubilidade em água para manter o meio reacional homogêneo. Porém, na primeira quimioteca (B1) preparada utilizando 2-cloroetanol e ácido *p*-bromoetilbenzóico como agentes derivatizantes, isso não foi alcançado de forma satisfatória mesmo testando diferentes bases (trietilamina (TEA), lutidina e DIPEA), bem como concentrações de PEI e reagentes derivatizantes. Além disso, testes de preparação das NPs com essa biblioteca demonstraram que o ácido *p*-bromoetilbenzóico não foi um bom reagente na estabilização das M-NPs e, assim, B1 foi descartada (resultados não apresentados neste trabalho)

Assim, uma nova quimioteca foi preparada (B2) sendo esta, subdividida em B2A (1-bromobutano e 2-cloroetanol) e B2B (1-bromooctano e 2-cloroetanol) (Fig. 16). Esta subdivisão foi realizada para verificar não somente os efeitos da estabilização eletrostática das Ag-NPs pelo reagente 2-cloroetanol, mas também da estabilização estérica através da variação do tamanho da cadeia alquílica (reagentes 1-bromobutano e 1-bromooctano).

A B2 foi preparada variando-se a concentração dos reagentes de 0 a 0,5 equivalentes em monômeros de PEI de forma que todo reagente pudesse ser inserido no polímero. A proporção PEI:DIPEA (1:1,5) também foi diminuída e o solvente foi alterado de DMF para DMSO eliminando assim, a precipitação no meio reacional.

A DIPEA, também conhecida como base de Hunig, foi utilizada por ser uma boa base, sem, contudo, ser um bom nucleófilo. Além disso, ela é utilizada quando se deseja evitar a quaternização de aminas sendo que seu papel na prevenção da quaternização não é bem entendido<sup>93</sup>. Um modelo representativo de PEI derivatizada com 2-cloroetanol e 1-bromooctano pode ser visualizado na Fig. 23.



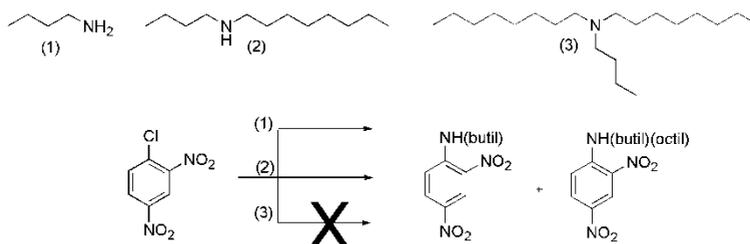
**Figura 23.** Representação da PEI derivatizada com 2-cloroetanol e 1-bromooctano.

A caracterização dos produtos de reação entre a PEI e os haletos de alquila é de difícil obtenção: 1) a PEI possui diferentes tipos de aminas derivatizáveis e, em se tratando de síntese paralela, os reagentes derivatizantes podem ser inseridos de diferentes formas na PEI, resultado em um grande número de diferentes produtos; 2) Os átomos de hidrogênio do polímero e dos reagentes derivatizantes aparecem na mesma região do espectro de RMN tornando difícil a elucidação das estruturas.

Por estes motivos, a caracterização foi realizada de forma indireta<sup>94</sup> pela verificação da reatividade dos agentes derivatizantes (realizada pelo aluno de Iniciação científica Bruno L. Albuquerque, orientado pelo prof. Josiel B. Domingos), através de um estudo cinético de um composto “modelo, a n-butilamina, com os mesmos reagentes de derivatização da PEI e posterior caracterização de seus produtos por CG-MS.

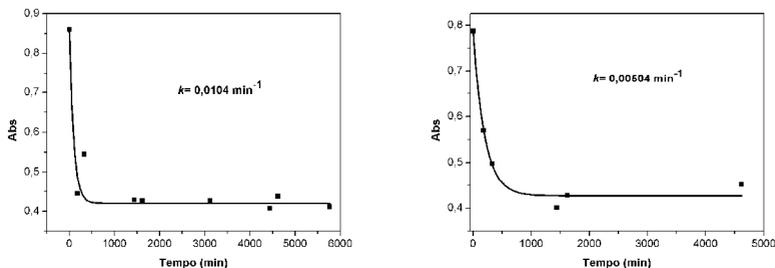
Alquilaminas, em geral, podem ser utilizadas como modelo de derivatização devido à natureza da PEI. Van Vliet e col. acompanharam a cinética de reação entre a PEI e iodeto de metila, brometo de benzila ou iodeto de dodecila através da medição do teor de amina primária com um ensaio utilizando ninidrina<sup>92</sup>.

A metodologia aqui utilizada foi adaptada, utilizando o reagente 2,4-dinitroclorobenzeno (CDNB), que apresenta absorção no UV-Vis ( $\lambda_{\text{máx}} = 328 \text{ nm}$ ) quando ligada a n-butilamina. Assim, o progresso da reação foi monitorado seguindo a diminuição na absorvância dos produtos n-butilamina-CDNB (N-butil-2,4-dinitroanilina e N-butil-N-octil-2,4-dinitroanilina), ou seja, o desaparecimento destes produtos (Figura 24)



**Figura 24.** Esquema da reação entre CDNB e a n-butilamina.

Quanto mais haletos de alquila reagem com a n-butilamina, menos produtos anilinas são formados. Na Fig. 25 encontram-se as cinéticas de reação entre a n-butilamina com 1-bromobutano (para 1-bromooctano e 2-cloroetanol, ver apêndice 12).



**Figura 25.** Cinéticas de reação entre a n-butilamina com 1-bromobutano, medido pelo desaparecimento da N-butil-2,4-dinitroanilina (esquerda) e N-butil-N-octil-2,4-dinitroanilina (direita).

As cinéticas acima foram ajustadas com uma equação de primeira-ordem, e o tempo de meia-vida para cada uma delas foram de 66,7 e 137,5 min para a formação dos produtos monoalquilado e dialquilado, respectivamente. Os tempos de meia-vida para os três reagentes encontram-se na Tabela 3 e nos mostram que o tempo de 5 dias é suficiente para a reação de derivatização da PEI, realizada nos micropratos de 2 ml.

**Tabela 3.** Tempos de meia-vida para a conversão da n-butilamina em amina secundária e terciária para os reagentes de derivatização da PEI.

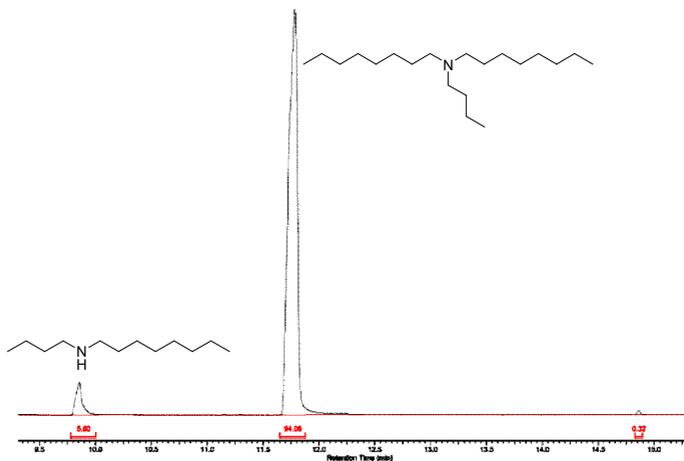
Reagente	Tempo de meia-vida (min) (obtenção de aminas secundárias)	Tempo de meia-vida (min) (obtenção de aminas terciárias)
1-bromobutano	66,7	137,5
1-bromooctano	577,5	924,0
2-cloroetanol	495,0	693,0

Ao final de 5 dias, a reação onde foi acompanhada a corrida cinética para o 1-bromooctano, foi injetada em um cromatógrafo gasoso com espectrômetro de massas acoplado (CG-MS). O cromatograma apresentou 3 picos principais, sendo o de maior intensidade o produto esperado: a n-butilamina di-alkilada (Fig. 26). A área dos picos foi calculada, e com ela determinou-se abundância relativa de cada um dos produtos formados. Estes dados encontram-se na Tabela 4.

**Tabela 4.** Produtos formados na síntese de alquilação da n-butilamina com 1-bromooctano.

Tempo de Retenção (min)	Area relativa (%)	Atribuição*
5.860	5.60	N-butilactan-1-amina
11.775	94.08	N-butil-N-octilactan-1-amina
14.860	0.32	impurezas

\* Determinado pela análise do espectrograma de massas (não mostrado)



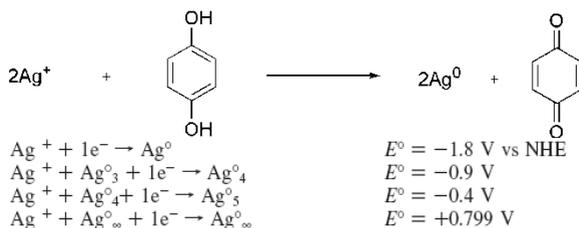
**Figura 26.** Cromatograma de CG demonstrando os produtos obtidos após 5 dias de reação da n-butilamina com 1-bromooctano.

### 3.2. Preparação das Nanopartículas de prata.

NPs são geralmente preparadas por métodos químicos que envolvem redução de um sal metálico ou íons metálicos por um agente redutor apropriado em meio líquido<sup>19</sup>. Na preparação de Ag-NPs, AgNO<sub>3</sub> é geralmente o composto utilizado como fonte de prata. Já o redutor ou método de redução têm uma ampla gama de opções reportadas na literatura<sup>19; 27; 79</sup> sendo que o redutor utilizado na metodologia descrita neste trabalho foi a hidroquinona (HQ)<sup>9; 33</sup>.

Alguns estudos têm demonstrado que HQ reduz partículas metálicas já existentes, mas não consegue reduzir a prata iônica, ou seja, ela não inicia o processo, apenas atua no crescimento da partícula. Isto porque, o potencial redox para íons prata isolado é diferente de quando há partículas metálicas. O potencial da HQ ( $E^0 = -0,7$  V) é insuficiente para reduzir o alto potencial negativo dos íons prata (-1,8 V), mas é suficiente para reduzir Ag-NPs ( $Ag^0_{\infty}$ ) já existentes cujo potencial é + 0,8 V (Fig. 27)<sup>9; 33</sup>. Logo, é necessária a introdução de um redutor mais forte que realize a redução inicial de  $Ag^+$  em  $Ag^0$ . Gentry e col. utilizaram NaBH<sub>4</sub> para realizar essa redução inicial, e a utilização de HQ como redutor na obtenção final das Ag-NPs<sup>9; 33</sup>. Uma vantagem prática com esta metodologia é que se consegue um controle maior na cinética da formação das NPs com HQ, já que este é um redutor mais fraco<sup>9</sup>.

Apesar disto, nesse trabalho não foi necessária a utilização de nenhum outro agente redutor além da HQ, o que nos mostra que o potencial redox da HQ deve ser suficiente para reduzir a  $Ag^+$  na presença do sistema polimérico.



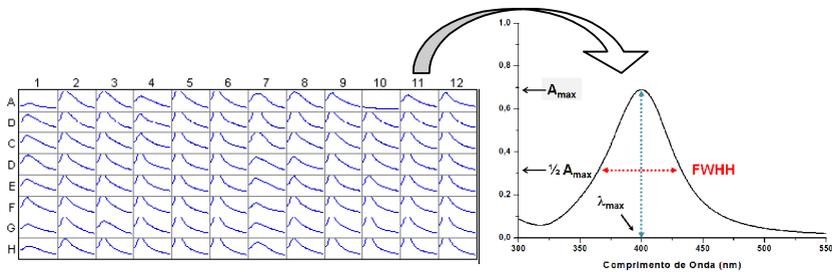
**Figura 27.** Esquema simplificado da oxidação da hidroquinona e o potencial redox da  $Ag^+$  em função do tamanho das NPs<sup>9</sup>.

Os redutores  $\text{NaBH}_4$  e hidrazina também foram testados, porém, devido à liberação de  $\text{H}_2$  e  $\text{N}_2$ , respectivamente, o acompanhamento cinético e a leitura de espectros foram prejudicados.

Antes da preparação das NPs, foi feita uma varredura de 250 a 600 nm dos reagentes, individualmente, e dos polímeros derivatizados na presença de sal e também de redutor para verificar se haveria absorção na região da SPR das Ag-NPs, o que não foi constatado. Já as Ag-NPs apresentaram a banda SPR na região do visível, tornando-se possível acompanhar sua formação por espectroscopia UV-Vis. Este método é interessante, pois permite a resposta rápida quanto à quantidade, tamanho e polidispersidade das NPs<sup>68</sup>.

Assim, a análise dos resultados foi feita com base nos valores de absorvância máxima ( $A_{\text{máx}}$ ), comprimento de onda máximo ( $\lambda_{\text{máx}}$ ) e largura a meia- altura (FWHH, do inglês *full width at half-height*) (Fig. 28). O valor de  $A_{\text{máx}}$  está relacionado ao número de partículas formadas e FWHH nos dá uma idéia da polidispersidade<sup>54</sup>. Já  $\lambda_{\text{máx}}$  está relacionado ao tamanho das NPs, sendo que se observa um deslocamento para o vermelho deste valor com o aumento no tamanho da NP<sup>95</sup>, e isto se deve à retardação eletromagnética que ocorre em partículas maiores<sup>17</sup>(Fig. 28).

Ag-NPs coloidais possuem tipicamente uma coloração amarelada, que corresponde ao espectro resultante da absorção de fótons com comprimento de onda em torno de 400 nm, podendo variar dependendo da rota de síntese usada, tamanho e geometria das NPs<sup>79; 96</sup>.

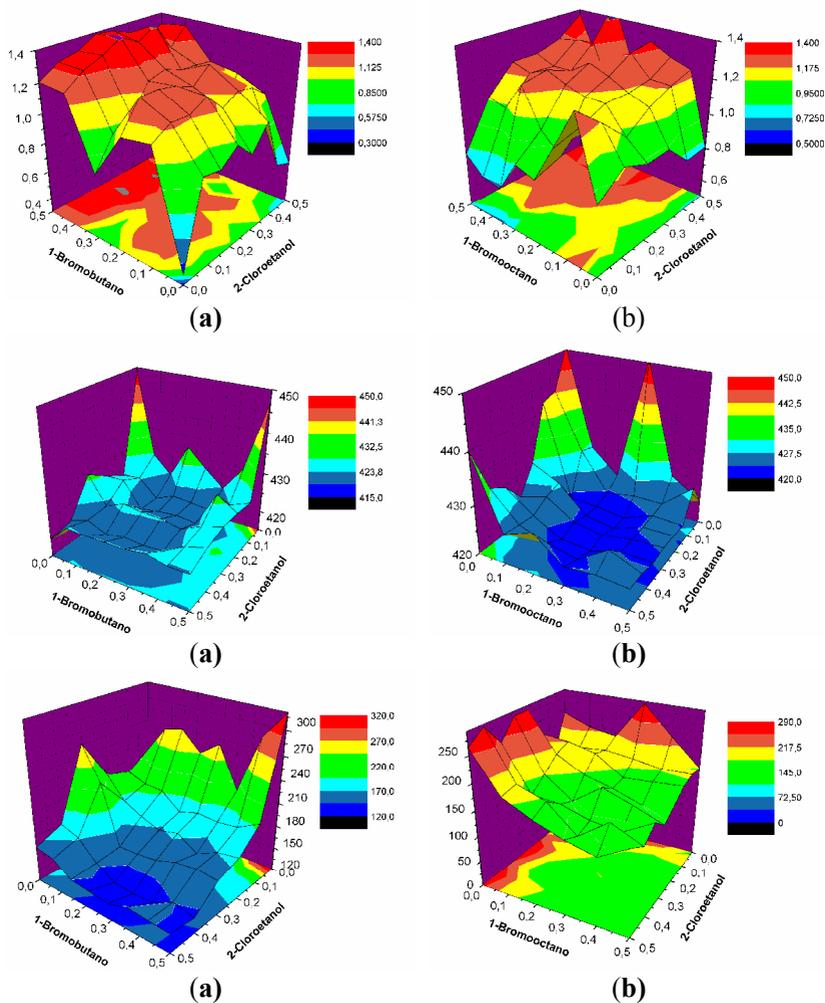


**Figura 28.** (Esquerda) 96 espectros da B2 ([PEI]= 0,04 mM; [SAL]= 1,2 mM e [RED]= 0,24 mM). (Direita) Banda SPR típica de Ag-NPs predominantemente esféricas. Destaque aos parâmetros  $A_{\text{máx}}$ ,  $\lambda_{\text{máx}}$  e FWHH.

Como a leitura pelo espectrofotômetro UV-Vis de microplacas é vertical, a preparação das NPs *in situ* torna-se dificultada pelo aparecimento de precipitados. Estes podem ser devido a formação de AgX (x= Br<sup>-</sup> ou Cl<sup>-</sup> provenientes do meio reacional) insolúveis em água, pela presença da benzoquinona pouco solúvel em água (proveniente da oxidação da HQ), ou ainda, precipitação do próprio polímero.

A fim de contornar esse problema bem como encontrar as condições mais apropriadas de estabilização das Ag-NPs, as concentrações de polímero, sal e redutor foram variadas (dados no apêndice 2). Nesta etapa, seria interessante ter variado mais a concentração dos reagentes, principalmente da PEI, porém, por problemas no leitor de microplacas UV-Vis, os experimentos nas microplacas tiveram que ser interrompidos. Contudo, observou-se uma tendência em todas as análises, de as mesmas combinações de reagentes apresentarem melhores resultados sempre e, portanto, conclui-se que estes dados seriam suficientes para a escolha das melhores combinações.

Assim, os dados foram analisados através de gráficos 3D (Fig. 29) dos parâmetros  $A_{\text{máx}}$ ,  $\lambda_{\text{máx}}$  e FWHH. Esta análise se baseia nos seguintes critérios: (i) quanto maior  $A_{\text{máx}}$ , maior deve ser a quantidade de NPs formadas; (ii) quanto menor o  $\lambda_{\text{máx}}$ , menor deve ser o tamanho das NPs; e (iii) quanto menor o FWHH, menor a polidispersidade das NPs. As concentrações de PEI, sal e redutor com melhores valores destes parâmetros foram 0,04 mM, 1,2 mM e 0,24 mM, respectivamente.



**Figura 29.** Gráficos 3D de:  $A_{\text{máx}}$  (topo),  $\lambda_{\text{máx}}$  (centro), FWHH (abaixo), sendo (a) B2A (b) B2B.

A análise dos gráficos de  $A_{\text{máx}}$  (topo da Fig. 29) nos mostra que estes valores crescem conforme se aumenta o número de equivalentes dos reagentes derivatizantes para ambas as quimiotecas. Os menores valores de  $\lambda_{\text{máx}}$  e FWHH (centro e abaixo da Fig. 29, respectivamente) também são encontrados em maiores equivalentes dos reagentes.

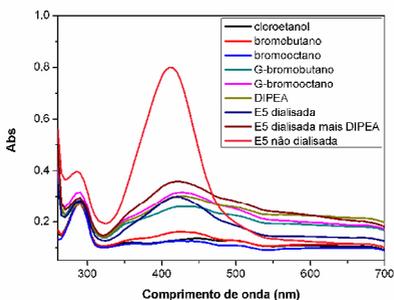
### 3.3. Estudos cinéticos de formação das Ag-NPs em larga escala

#### 3.3.1. Experimentos preliminares

Pela análise dos resultados obtidos em pequena escala, duas dentre as combinações que melhor estabilizaram as Ag-NPs, foram E5 e E11 (0,35 eq de 2-cloroetanol para ambos e 0,4 eq. de 1-bromobutano e 1-bromooctano, respectivamente), e foram preparadas em larga escala para realizar um estudo mais detalhado de sua influência na preparação de sistemas catalíticos de Ag-NPs.

Ao final da reação, parte das amostras foi dialisada (em diferentes membranas e solventes), sem, contudo, obter-se bons resultados. Isto foi verificado através de tentativas de preparação das NPs utilizando o material dialisado e não dialisado, onde se percebeu que havia pouca ou nenhuma formação de NPs com o material dialisado. Acredita-se que o motivo tenha sido por efeitos de concentração, ou seja, perda de material no processo de diálise.

Outro fator importante é conhecer a influência dos reagentes derivatizantes na estabilização das NPs. Para isto, eles foram analisados individualmente na presença do sal e do redutor, e o resultado está apresentado na Fig. 30.



**Figura 30.** Testes preliminares.

Os reagentes derivatizantes e a DIPEA encontram-se nas concentrações máximas possíveis no meio, isto é, como se nada tivesse reagido durante a reação de derivatização. G-bromobutano é a mistura de 2-cloroetanol, DIPEA e 1-bromobutano, e G-bromooctano é a

mistura 2-cloroetanol, DIPEA e 1-bromooctano. A concentração de sal e redutor é a mesma em todos os testes (0,1mM).

Pode-se observar na Fig. 30, que apenas com os reagentes há o aparecimento da banda SPR, porém de baixa intensidade, bastante alargada e irregular. Para a DIPEA, a SPR é de baixa intensidade, demonstrando baixa eficácia na estabilização das NPs. Nota-se também, que E5 dialisada, apresenta a intensidade da SPR muito inferior a E5 não dialisada, mesmo na presença de DIPEA.

Com as informações obtidas nos experimentos preliminares acima, prosseguiu-se o estudo da formação das NPs sem diálise. As NPs foram preparadas fazendo-se um estudo mais detalhado quanto à concentração e proporção entre reagentes através do acompanhamento cinético seguido de aquisição espectral pelo UV-Vis.

A razão [SAL]/[PEI] foi mantida constante em 2,5 nos experimentos de variação da razão [SAL]/[RED] pois os resultados preliminares demonstraram esta razão, como sendo a melhor proporção entre o polímero e o AgNO<sub>3</sub>. A razão [SAL]/[RED] foi estudada nos experimentos subseqüentes, bem como a influência individual dos reagentes.

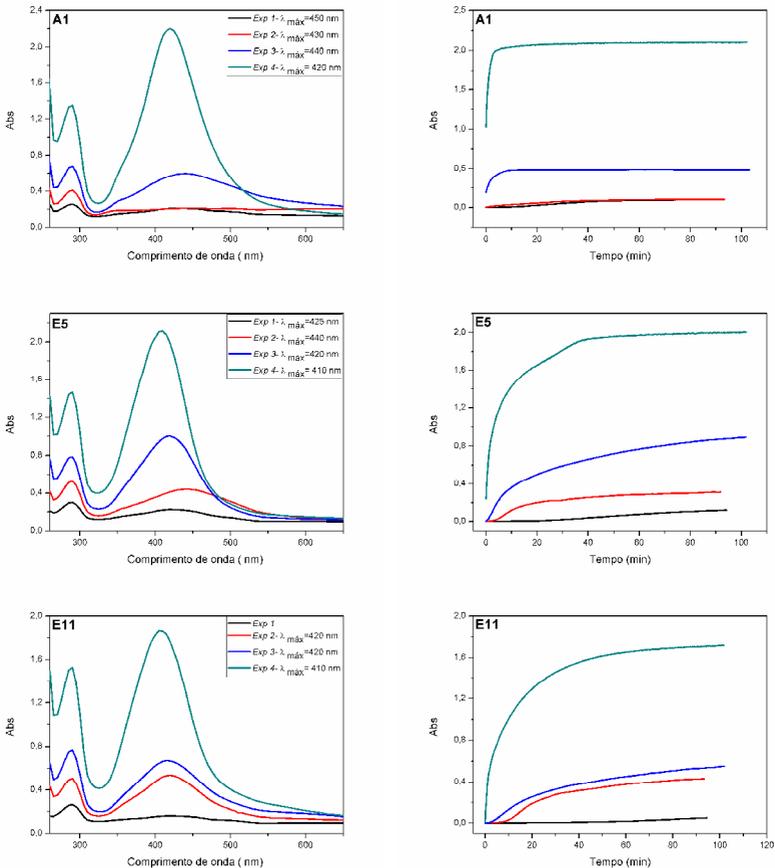
### 3.3.2. Influência da razão [SAL]/[RED]

Em todos os experimentos as cinéticas de formação de A1 são nitidamente diferentes de E5 e E11 (muito similares). Isto sugere que a formação das Ag-NPs ocorre por um mecanismo distinto quando a estabilização das NPs é feita pela PEI derivatizada.

Nas Tabelas 5, 6 e 7 encontram-se as condições experimentais para a primeira série de experimentos que visa analisar a influência da razão [SAL]/[RED] e os resultados encontram-se nas Figuras 31, 32 e 33, respectivamente. Nos experimentos a seguir, a razão [SAL]/[RED] foi mantida em 0,5.

**Tabela 5.** Condições experimentais 1, 2, 3 e 4 para o estudo da formação das NPs.

[SAL]/[PEI]= 2,5; [SAL]/[RED]= 0,5							
Experimento 1		Experimento 2		Experimento 3		Experimento 4	
	[ ] mM		[ ] mM		[ ] mM		[ ] mM
PEI	0,01	PEI	0,02	PEI	0,04	PEI	0,08
SAL	0,025	SAL	0,05	SAL	0,1	SAL	0,2
RED	0,05	RED	0,1	RED	0,2	RED	0,4



**Figura 31.** Espectros cinéticas de formação das Ag-NPs para A1, E5 e E11 em diferentes concentrações de reagentes, mantendo  $[SAL]/[PEI]=2,5$  e  $[SAL]/[RED]=0,5$ .

Observa-se que em baixas concentrações de todos os reagentes, a banda SPR é de baixa intensidade. As melhores condições observadas correspondem ao experimento 4, com menor polidispersidade, alta intensidade e com menores valores de  $\lambda_{\text{máx}}$ . Pelas cinéticas, observa-se que essa condição apresenta maiores velocidades de formação, sendo algumas tão rápidas que não foi possível acompanhar o início da reação.

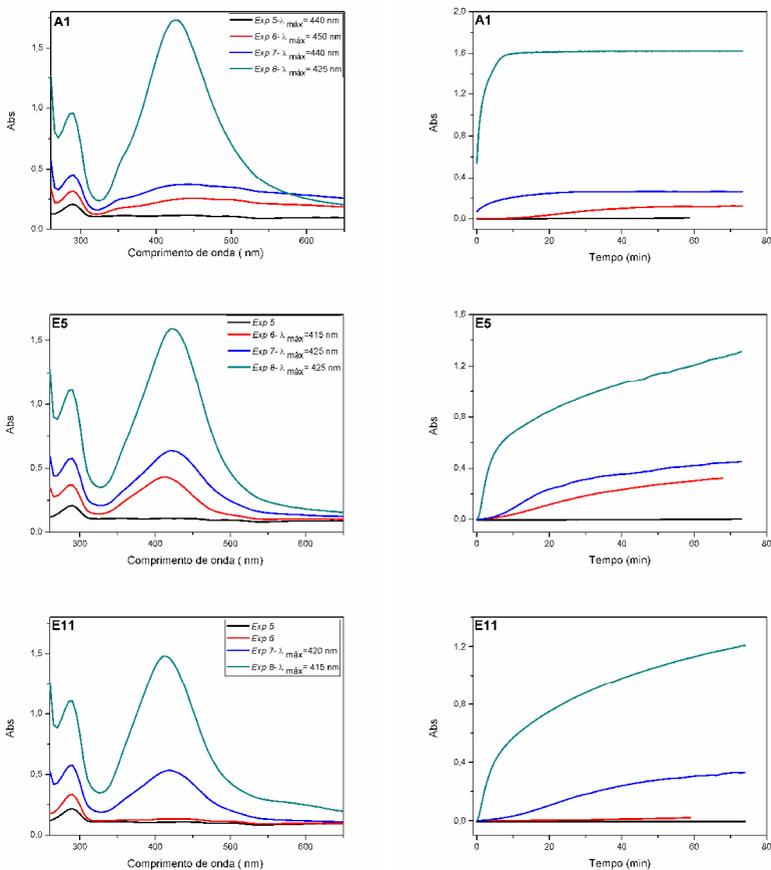
Em baixas concentrações de reagentes é possível observar o crescimento autocatálítico (curva sigmoidal, Fig. 11) proposto por Finke e col.<sup>51</sup>. Porém, nestes casos, isto se reflete de forma negativa nos espectros, que apresentam baixa intensidade e SPR deslocada para o vermelho em sua maioria.

Na série de experimentos 5, 6, 7 e 8, a razão [SAL]/[RED] foi igual a 1. Observa-se (Fig. 32) que em baixas concentrações de PEI, a banda SPR é de baixa intensidade ou inexistente e as curvas cinéticas de E5 e E11 não atingem um ponto de saturação. Isto sugere que está ocorrendo uma segunda etapa no processo de formação onde: (a) a redução do sal pode estar sendo realizada por outro agente, como aminas<sup>74</sup> (o próprio polímero ou a base DIPEA) ou por grupos hidroxílicos<sup>27</sup> (2-cloroetanol), (b) está ocorrendo uma mudança de mecanismo no processo de crescimento das NPs e (c) mudança de geometria das NPs.

As concentrações de PEI 0,01 e 0,02 mM não foram realizadas na série de experimentos a seguir, pois já no experimento onde [SAL]/[RED]= 1 quase não se observa a SPR e, portanto, tais concentrações de polímero seriam irrelevantes.

**Tabela 6.** Condições experimentais 5, 6, 7 e 8 para o estudo da formação das NPs.

[SAL]/[PEI]= 2,5; [SAL]/[RED]= 1							
Experimento 5		Experimento 6		Experimento 7		Experimento 8	
	[ ] mM		[ ] mM		[ ] mM		[ ] mM
<b>PEI</b>	0,01	PEI	0,02	<b>PEI</b>	0,04	PEI	0,08
<b>SAL</b>	0,025	SAL	0,150	<b>SAL</b>	0,1	Sal	0,2
<b>RED</b>	0,025	RED	0,150	<b>RED</b>	0,1	Red	0,2

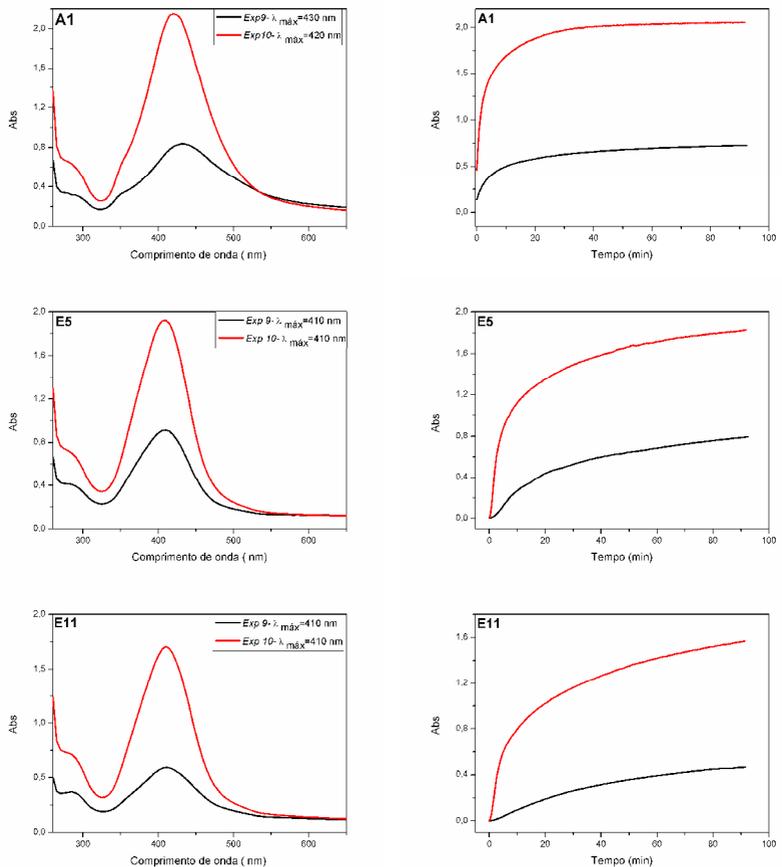


**Figura 32.** Espectros e cinéticas de formação das Ag-NPs para A1, E5 e E11 em diferentes concentrações de reagentes, mantendo  $[\text{SAL}]/[\text{PEI}]=2,5$  e  $[\text{SAL}]/[\text{RED}]=1$ .

Nos experimentos 9 e 10 a razão  $[\text{SAL}]/[\text{RED}]$  foi igual a 2. Novamente, observa-se uma simetria maior e valores de  $\lambda_{\text{máx}}$  menores para E5 e E11.

**Tabela 7.** Condições experimentais 9 e 10 para o estudo da formação das NPs.

[SAL]/[PEI]= 2,5; [SAL]/[RED]= 2			
Experimento 9		Experimento 10	
	[ ] mM		[ ] mM
PEI	0,04	PEI	0,08
SAL	0,1	SAL	0,2
RED	0,05	RED	0,1

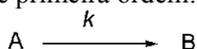


**Figura 33.** Espectros e cinéticas de formação das Ag-NPs para A1, E5 e E11 em diferentes concentrações de reagentes mantendo [SAL]/[PEI]=2,5 e [SAL]/[RED]=2.

Nos experimentos seguintes, as concentrações dos reagentes (PEI, SAL e RED) foram variadas individualmente mantendo-se as demais constantes, a fim de verificar a influência de cada reagente na formação das Ag-NPs.

Os resultados estão apresentados separadamente para cada combinação (A1, E5 e E11), juntamente com cálculos de constante de velocidade das cinéticas de formação. Gráficos de comparação de  $\lambda_{\text{máx}}$  e FWHH versus a [Reagente] também foram realizados e encontram-se nos Apêndices 13, 14 e 15.

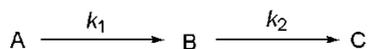
Todas as curvas cinéticas para A1 obtiveram um ajuste mais adequado com a equação de primeira ordem:



$$v = k[A]$$

onde  $k$  é a constante de primeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ ).

Para E5 e E11, as curvas cinéticas não se ajustaram por esta equação, nem pela equação proposta por Finke<sup>51</sup> que inclui duas etapas na formação, sendo a primeira de nucleação ( $k_N$ ) e a outra de crescimento autocatalítico ( $k_C$ ). Entretanto, mostraram perfis típicos de reações consecutivas que apresentam duas constantes de velocidade ( $k_1$  e  $k_2$ ).



Os valores de  $k_1$  e  $k_2$  foram calculados pela seguinte equação:

$$[C] = [A]_0 \left[ 1 + \frac{1}{(k_1 - k_2)} (k_2 e^{-k_1 t} - k_1 e^{-k_2 t}) \right] + [B]_0 (1 - e^{-k_2 t})$$

Para as cinéticas de formação calculadas pela equação de reações consecutivas (E5 e E11),  $k_1 > k_2$  sendo que em alguns casos não foi possível acompanhar o início da reação. Nas cinéticas de A1, ajustadas com a equação de primeira ordem,  $k$  ( $\text{min}^{-1}$ ) apresentou magnitude semelhante a  $k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) para E5 e E11, calculadas pela equação de reações consecutivas.

### 3.3.3. Influência da concentração do redutor

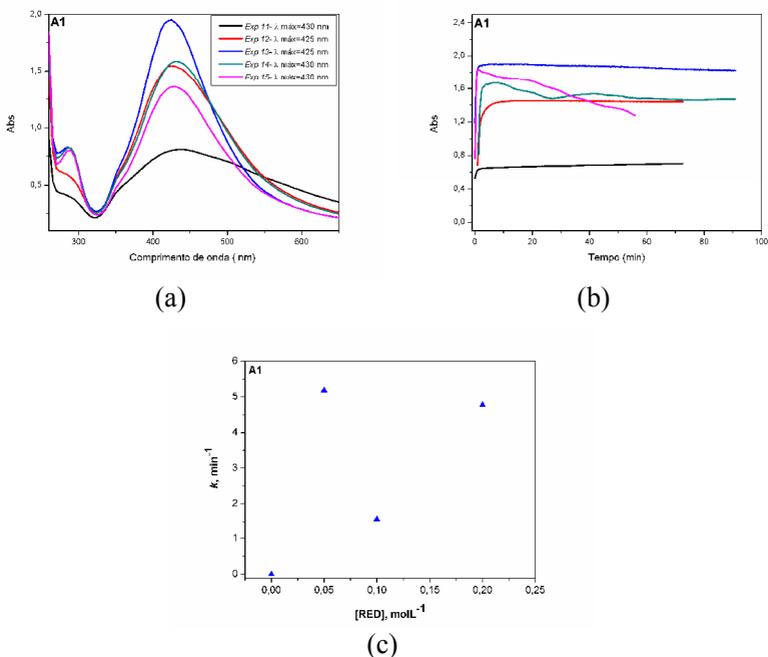
Na Tabela 8, estão as condições experimentais para variação da concentração do redutor e os resultados estão apresentados nas Fig 34 (A1), 35 (E5) e 36 (E11).

Em todos os experimentos, a variação da [RED] alterou pouco o  $\lambda_{\text{máx}}$  para A1 e E5, e nada para E11. FWHH também não sofreu alterações significativas, e apresentou um comportamento aleatório com a [RED], principalmente para E5 e E11. Gráficos de  $\lambda_{\text{máx}}$  e FWHH versus [RED] encontram-se no Apêndice 13. As constantes de segunda ordem  $k_{\text{RED}}$ ,  $k_{\text{PEI}}$  e  $k_{\text{SAL}}$  obtidas das constantes de primeira ordem versus a concentração de RED, PEI e SAL não foram calculadas para A1 devido ao pequeno número de pontos.

Pode-se observar na Fig. 34, que conforme se aumenta a [RED], há um aumento na constante de velocidade ( $c$ ). Contudo, tais valores de  $k$  podem estar subestimados pela impossibilidade de um acompanhamento adequado da cinética, já que a reação inicial é muito rápida. Não foi possível calcular  $k$  pra todas as [RED], pois algumas apresentaram um comportamento irregular.

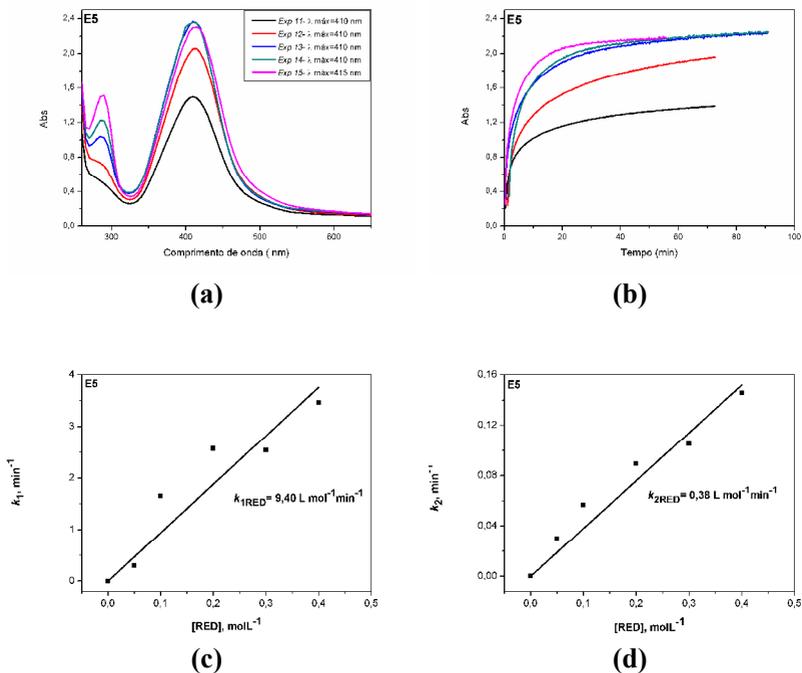
**Tabela 8.** Condições experimentais 11, 12, 13, 14 e 15 para o estudo da formação das NPs.

[SAL]/[PEI]= 2,5; [PEI]= 0,08 [SAL]= 0,2		
	[RED] mM	[SAL]/[RED]
<b>Experimento 11</b>	0,05	4
<b>Experimento 12</b>	0,1	2
<b>Experimento 13</b>	0,2	1
<b>Experimento 14</b>	0,3	0,67
<b>Experimento 15</b>	0,4	0,5



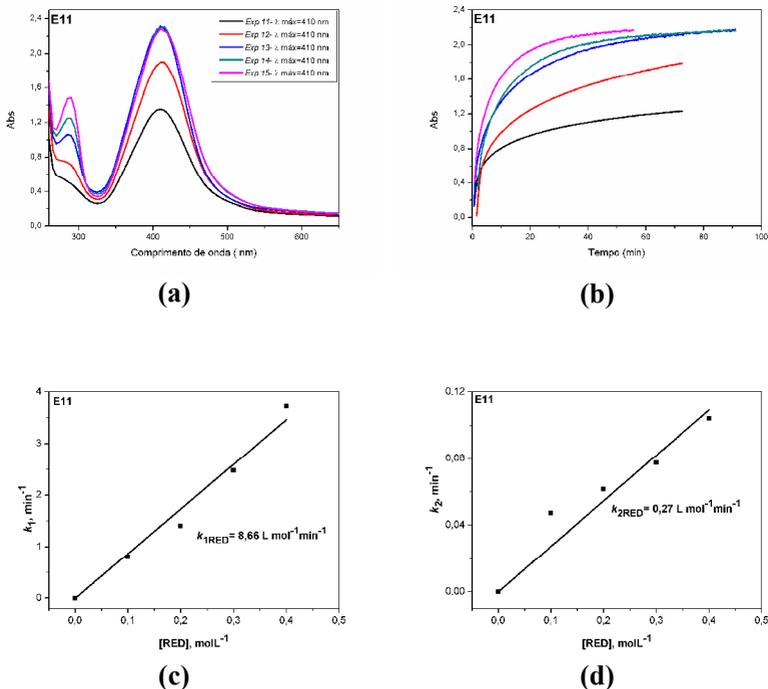
**Figura 34.** Espectros (a) e cinéticas (b) de formação das Ag-NPs para A1 em diferentes concentrações de redutor mantendo  $[\text{SAL}]/[\text{PEI}] = 2,5$ ;  $[\text{PEI}] = 0,08$  mM e  $[\text{SAL}] = 0,2$  mM. Em (c), variação de  $k$  com a  $[\text{RED}]$ .

Para E5, pode se observar nos gráficos (c) e (d) da Fig. 35, que há uma relação crescente quase linear das constantes de velocidade  $k_1$  e  $k_2$  ( $\text{min}^{-1}$ ) com a  $[\text{RED}]$  e que a magnitude de  $k_1 > k_2$ . Portanto, a primeira etapa da formação das NPs é mais rápida, e isto pode ser visualizado também, nas cinéticas ((b) da Fig. 35). Um comportamento semelhante é observado para E11 na Fig. 36.



**Figura 35.** Espectros (a) e cinéticas (b) de formação das Ag-NPs para E5 em diferentes concentrações de redutor mantendo  $[SAL]/[PEI]=2,5$ ;  $[PEI]=0,08 \text{ mM}$  e  $[SAL]=0,2 \text{ mM}$ . Variação de  $k_1$  (c) e  $k_2$  (d) com a  $[RED]$ .

Tanto para E5 (Fig. 35) e E11 (Fig. 36),  $A_{máx}$  não sofreu alteração em concentrações maiores e igual a  $0,2 \text{ mM}$ . Também, observa-se pelos valores de  $k_{1RED}$  e  $k_{2RED}$  ((c) e (d) das Fig. 35 e 36) que a  $[RED]$  influencia de forma semelhante à velocidade de formação das NPs para E5 e E11, sendo a magnitude de  $k_{1RED}$  sempre maior que  $k_{2RED}$ .



**Figura 36.** Espectros (a) e cinéticas (b) de formação das Ag-NPs para E11 em diferentes concentrações de redutor mantendo  $[\text{SAL}]/[\text{PEI}] = 2,5$ ;  $[\text{PEI}] = 0,08 \text{ mM}$  e  $[\text{SAL}] = 0,2 \text{ mM}$ . Variação de  $k_1$  (c) e  $k_2$  (d) com a  $[\text{RED}]$ .

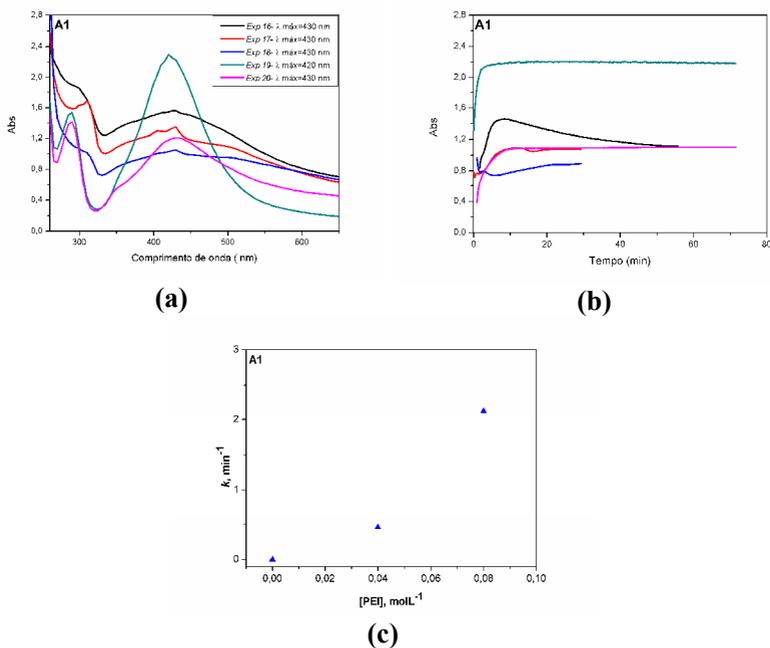
### 3.3.4. Influência da concentração da PEI

Na Tabela 9, estão às condições experimentais para variação da  $[\text{PEI}]$  e os resultados estão apresentados nas Fig 37 (A1), 38 (E5) e 39 (E11). Em todos os experimentos e para as 3 combinações, observa-se que a  $[\text{PEI}]$  exerce forte influência na formação das NPs sendo que, o aumento na  $[\text{PEI}]$  acarreta o deslocamento do  $\lambda_{\text{máx}}$  para menores comprimentos de onda. Isto pode ocorrer devido ao aumento da nuvem eletrônica em torno das NPs<sup>31</sup> pelos átomos de nitrogênio (polímero)

e/ou oxigênio (derivatizante 2-cloroetanol) que alteram a energia dos elétrons de superfície da NP e, portanto, a banda SPR.

**Tabela 9.** Condições experimentais 16, 17, 18, 19 e 20 para o estudo da formação das NPs.

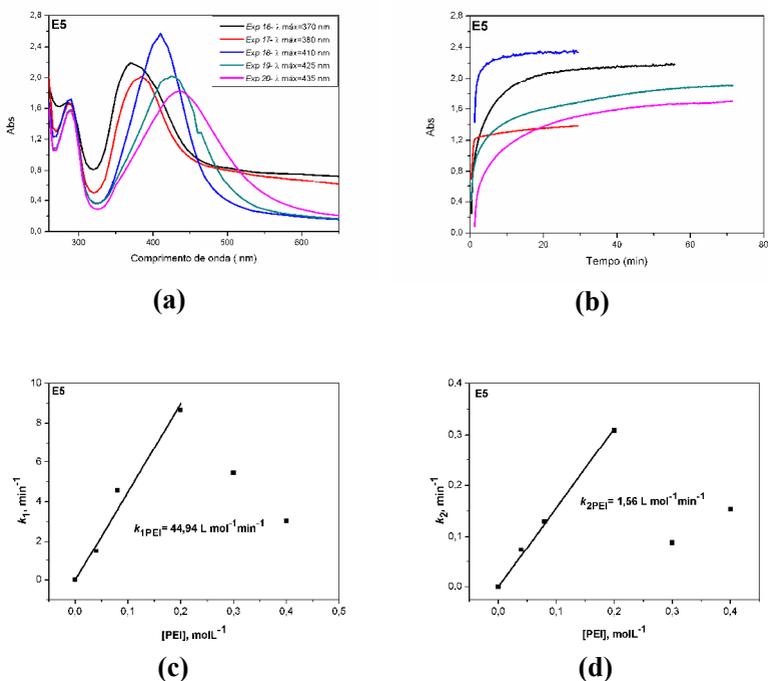
[SAL]/[RED]= 0,5; [SAL]= 0,2 [RED]= 0,4		
	[PEI] mM	[SAL]/[PEI]
<b>Experimento 16</b>	0,4	0,5
<b>Experimento 17</b>	0,3	0,67
<b>Experimento 18</b>	0,2	1
<b>Experimento 19</b>	0,08	2,5
<b>Experimento 20</b>	0,04	5



**Figura 37.** Espectros (a) e cinéticas (b) de formação das Ag-NPs para A1 em diferentes concentrações de PEI mantendo [SAL]/[RED]= 0,5; [SAL]= 0,2 mM e [RED]= 0,4 mM. Em (c), variação de  $k$  vs. [PEI].

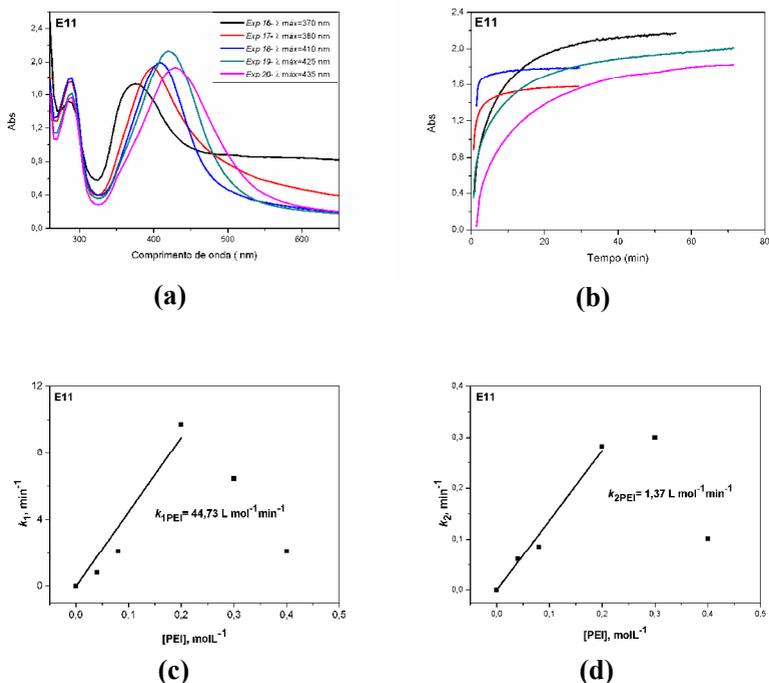
Nas concentrações de 0,4 mM, 0,3 mM e 0,2 mM houve forte turvação imediatamente após a adição do redutor e, portanto, esses dados não foram considerados. A concentração de 0,08 mM foi a ideal e com maior constante de velocidade de formação ((c) da Fig. 37), menor  $\lambda_{\text{máx}}$  e FWHH (Apêndice 14).

Para E5, as constantes de velocidade alcançam um máximo em 0,2 mM e após, ocorre um decaimento ((c) e (d) da Fig. 38). Porém, nas [PEI] 0,4 e 0,3 mM houve turvação. Isto se reflete nos espectros que são mais alargados e deslocados para o vermelho a partir desta concentração (ver gráficos de  $\lambda_{\text{máx}}$  e FWHH versus [PEI] no Apêndice 14).



**Figura 38.** Espectros (a) e cinéticas (b) de formação das Ag-NPs para E5 em diferentes concentrações de PEI mantendo [SAL]/[RED]= 0,5; [SAL]= 0,2 mM [RED]= 0,4 mM. Variação de  $k_1$  (c) e  $k_2$  (d) com a [PEI].

E11 apresentou este mesmo comportamento (Fig. 39). Devido a turvação, estes dados não foram incluídos no cálculo de  $k_{1PEI}$  e  $k_{2PEI}$  que foram semelhantes para E5 e E11 ((c) e (d) das Fig. 38 e 39).



**Figura 39.** Espectros (a) e cinéticas (b) de formação das Ag-NPs para E11 em diferentes concentrações de PEI mantendo  $[SAL]/[RED]=0,5$ ;  $[SAL]=0,2$  mM e  $[RED]=0,4$  mM. Variação de  $k_1$  (c) e  $k_2$  (d) com a  $[PEI]$ .

### 3.3.4. Influência da concentração do sal

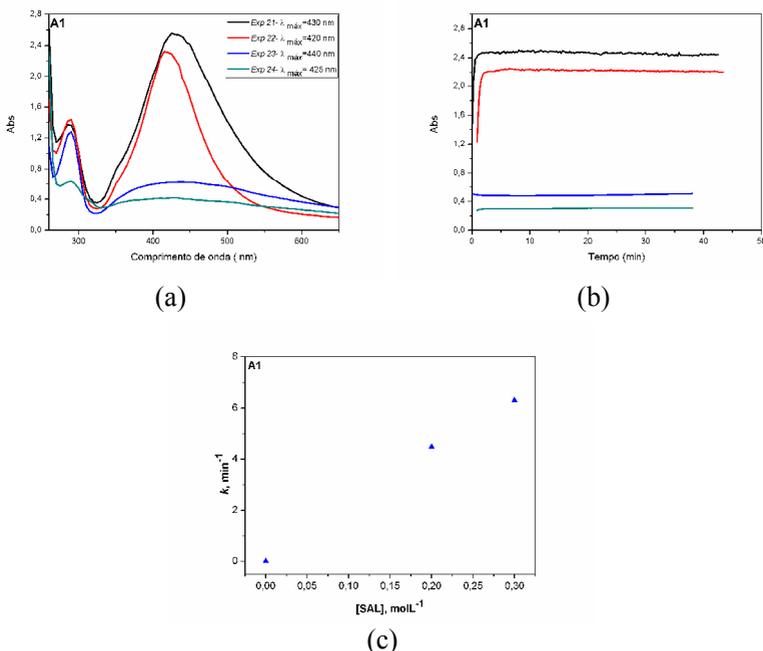
Na Tabela 10, estão as condições experimentais para variação da concentração de sal e os resultados estão apresentados nas Fig. 40 (A1), 41 (E5) e 42 (E11). A  $[SAL]$  influencia todos os parâmetros.  $A_{max}$ , como esperado, aumenta com a  $[SAL]$  para as 3 combinações.

Devido à rápida velocidade de formação e baixa intensidade da SPR,  $\lambda_{max}$  e FWHH não foram calculados nas concentrações 0,1 e 0,05

mM para A1. Para as demais concentrações, observa-se um aumento no  $\lambda_{\text{máx}}$  e FWHH (gráficos no Apêndice 15) com o aumento na [SAL], bem como na constante de velocidade.  $k$  ((c) da Fig. 40) acresce com o aumento na [SAL].

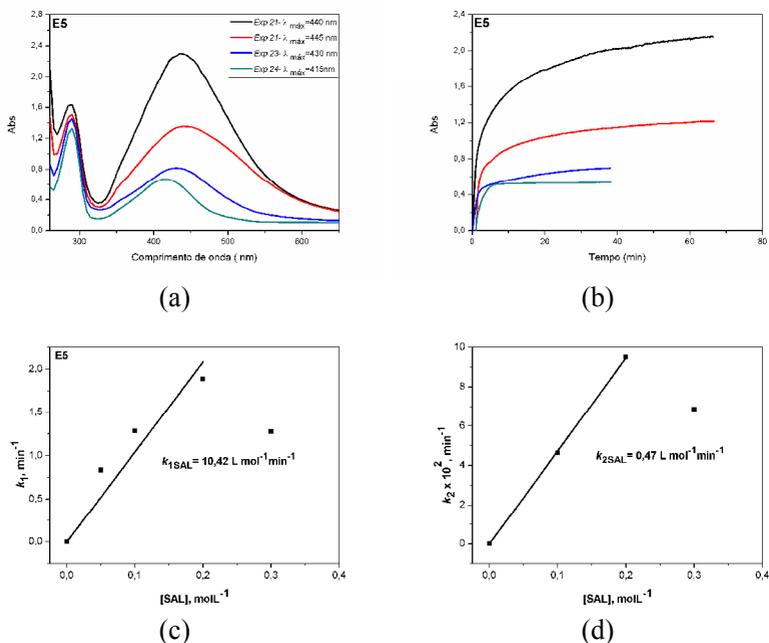
**Tabela 10.** Condições experimentais 21, 22, 23 e 24 para o estudo da formação das NPs.

[PEI]= 0,08; [RED]= 0,4	
	[SAL] mM
<b>Experimento 21</b>	0,3
<b>Experimento 22</b>	0,2
<b>Experimento 23</b>	0,1
<b>Experimento 24</b>	0,05



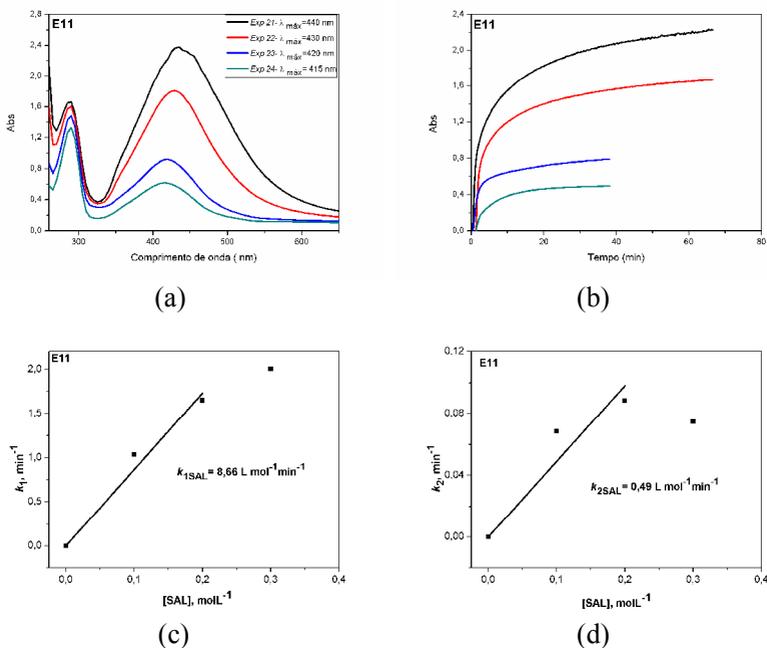
**Figura 40.** Espectros (a) e cinéticas (b) de formação das Ag-NPs para A1 em diferentes concentrações de SAL mantendo [PEI]= 0,08 mM e [RED]= 0,4. Em (c), variação de  $k$  com a [SAL].

Para E5, observa-se um máximo em 0,2 mM no  $\lambda_{\text{máx}}$  e FWHH (Apêndice 15) e nas constantes de velocidade  $k_1$  e  $k_2$  ((c) e (d) da Fig. 41), seguido de um decréscimo em 0,3 mM. Porém, em 0,3 mM, todas as combinações apresentaram forte turvação.



**Figura 41.** Espectros (a) e cinéticas (b) de formação das Ag-NPs para E5 em diferentes concentrações de SAL mantendo [PEI]= 0,08 mM e [RED]= 0,4 mM. Variação de  $k_1$  (c) e  $k_2$  (d) com a [SAL].

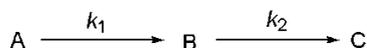
A constante de velocidade  $k_1$  ((c) da Fig. 42) aumenta com a [SAL]. Já  $k_2$  ((d) da Fig. 42), atinge um máximo em 0,2 mM e então começa a decrescer. Porém, como já mencionado, houve turvação na concentração 0,3 mM  $\lambda_{\text{máx}}$  e FWHH aumentam com a [SAL] (Apêndice 15).



**Figura 42.** Espectros (a) e cinéticas (b) de formação das Ag-NPs para E11 em diferentes concentrações de SAL mantendo  $[\text{PEI}] = 0,08 \text{ mM}$  e  $[\text{RED}] = 0,4 \text{ mM}$ . Variação de  $k_1$  (c) e  $k_2$  (d) com a  $[\text{SAL}]$ .

Ao final dessa série de experimentos, é importante ressaltar que a estabilização das Ag-NPs utilizando apenas a PEI como estabilizante (combinação A1) só foi possível sem turvação nas condições  $0,08 \text{ mM}$  de PEI,  $0,2 \text{ mM}$  de SAL e  $0,4 \text{ mM}$  de RED. Já na presença das combinações E5 e E11 (PEI derivatizada com 2-cloroetanol e respectivos alquilantes), as condições não foram tão restritas podendo obter-se NPs estáveis em outras condições que não esta. Contudo, como nessas condições as 3 combinações foram satisfatórias, ela foi escolhida como ideal e foi utilizada nas demais análises.

Quanto à formação da NPs, não é claro o mecanismo pelo qual as NPs estão sendo obtidas. Se o processo ocorre como mostra o esquema de reações consecutivas (para E5 e E11), existe uma espécie intermediária (B) antes de a NP final ser obtida (C).



O que se vê em estudos mecanísticos de formação de M-NPs, é que existe a formação de uma espécie estável e irreversível denominada núcleo seguida do crescimento da partícula. Isto é discutido da seguinte forma na literatura: (i) uma etapa de nucleação lenta, seguida de uma etapa de crescimento autocatalítico, proposto por Finke<sup>48</sup>; e (ii) uma etapa de nucleação rápida, seguida de uma etapa de crescimento lenta, levando a uma maior monodispersidade das M-NPs, proposta por LaMer<sup>31</sup>.

Como os perfis cinéticos obtidos neste trabalho, quando se variou as concentrações de cada reagente individualmente, não apresentam um perfil sigmoidal, conclui-se que o mecanismo de formação das Ag-NPs não corresponde ao proposto por Finke.

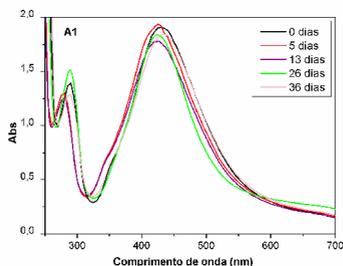
Sendo  $k_1 > k_2$  (obtidos pela equação de reações consecutivas), podemos sugerir para nossos sistemas (E5 e E11), um rápido processo de nucleação (B) seguido pelo crescimento da NP para formar a espécie final e estável (C).

Para A1, as cinéticas apresentaram perfil de primeira-ordem, ou seja, a formação ocorre em uma única fase. Este tipo de mecanismo na formação de M-NPs tem sido atribuído a possibilidade de dispersão da barreira de energia de ativação do processo, como recentemente proposto por Skrdla<sup>97</sup>.

Mecanismo de formação das M-NPs é um tema que tem gerado amplas discussões na literatura. Contudo, devido à complexidade do sistema como um todo (método de síntese, estabilizante, metal, tamanho, dispersidade das partículas no meio, geometria, etc.) o que existe são propostas de possíveis mecanismos por diferentes autores, como os de Finke<sup>98</sup> e Skrdla<sup>97, 99</sup>, já discutidos aqui.

### 3.4. Estabilidade temporal

As 3 combinações A1, E5 e E11 foram preparadas nas concentrações 0,08 mM, 0,2 mM e 0,4 mM (PEI, SAL e RED, respectivamente) e durante 36 dias, leituras dos espectros no UV-Vis foram realizadas periodicamente. Durante esse tempo, as amostras foram guardadas na geladeira na própria cubeta. Na Fig. 43, está representado o espectro para A1 e os demais (E5 e E11) encontram-se no Apêndice 16.



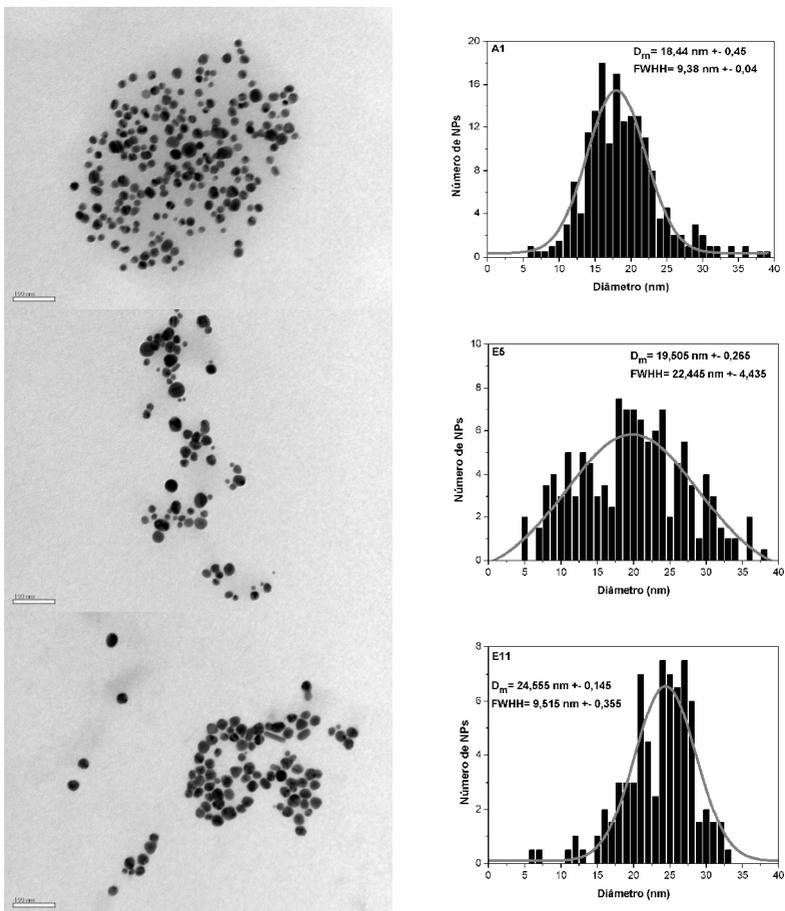
**Figura 43.** Verificação da estabilidade temporal durante 36 dias para A1 (amostra conservada na geladeira).

Durante este período de tempo, não se observou mudança significativa nos espectros de nenhuma das combinações o que demonstra que as Ag-NPs, quando conservadas na geladeira e na ausência de luz, apresentam boa estabilidade.

### 3.5. Caracterização das Ag-NPs por TEM

As Ag-NPs, preparadas nas concentrações 0,08 mM de PEI, 0,2 mM de SAL e 0,4 mM de RED, foram analisadas por TEM, sem diluição. As imagens para as 3 combinações de Ag-NPs (A1, E5 e E11), encontram-se na Fig. 44, juntamente com os histogramas de distribuição de tamanho. Os histogramas de E5 e E11 foram obtidos pela média entre 3 imagens diferentes, pois cada imagem continha um número muito pequeno de Ag-NPs. Traçando-se uma Gaussiana nos histogramas encontra-se o diâmetro médio ( $D_m$ ) das NPs bem como FWHH.

Para A1, observa-se pela imagem de TEM (topo da Fig. 44), que há certa homogeneidade na geometria das NPs bem como baixa polidispersidade de tamanhos. Esta última foi confirmada pelo histograma de distribuição de tamanho, cujo valor de FWHH foi de 9,38 nm, sendo dentre as 3 combinações, o menor valor. E5 é a combinação que apresenta maior polidispersidade (centro da Fig. 44) com um valor de 22,445 nm. Pode-se observar também pelas imagens do TEM, que em geral a geometria das NPs é esférica com aparecimento de alguns bastões e triângulos, principalmente para E11 (abaixo na Fig. 44).



**Figura 44.** Imagens por TEM na escala de 100 nm das Ag-NPs A1 (topo), E5 (centro) e E11 (abaixo), com seus respectivos histogramas de distribuição de tamanho.

### 3.6. Atividade Catalítica

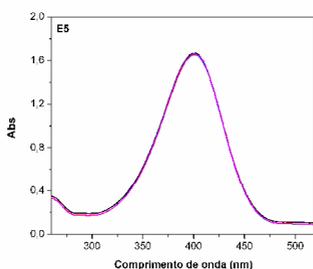
A redução catalítica de compostos orgânicos (nitro-arilas) tem sido muito estudada por ser facilmente seguida espectroscopicamente permitindo o acompanhamento cinético da reação e por ter grande importância industrial<sup>59</sup>.

Na classe dos nitro-compostos, a redução do *p*-nitrofenol (pNF) para *p*-aminofenol (pAF) têm sido usada como modelo de reação para demonstrar a atividade catalítica de NPs<sup>65; 66</sup>. NaBH<sub>4</sub> (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>/BH<sub>4</sub><sup>-</sup> = -1,33 V) não é eficiente para reduzir o pNF (E<sup>0</sup> pNF/pAF= -0,76 V), a menos que haja um catalisador no meio que remova a barreira cinética da reação<sup>67; 100</sup>.

O pNF apresenta um espectro de absorção no UV-Vis, com um máximo em 317 nm o qual muda para 400 nm após adição de NaBH<sub>4</sub> devido a formação do íon *p*-nitrofenolato<sup>19; 100</sup>. Com a formação do fenolato, a coloração muda de amarelo claro para amarelo intenso<sup>66</sup>.

### 3.6.1. Redução do pNF com os polímeros na ausência de Ag-NPs

Antes de iniciar o estudo da reação de redução do pNF catalisada pelas Ag-NPs, a reação foi realizada apenas com os polímeros (A1, E5 e E11) na ausência de NPs nas concentrações: [PEI]= 2 x 10<sup>-5</sup> M; [pNF]= 6 x 10<sup>-5</sup> M; [NaBH<sub>4</sub>]= 6 x 10<sup>-2</sup> M. Acompanhou-se a reação por 11 dias com leituras periódicas. Nenhuma variação na intensidade da absorção do pico em 400 nm referente ao íon *p*-nitrofenolato foi observado. Na Fig. 45, está representado o espectro para E5 e os demais (A1 e E11) encontram-se no Apêndice 17.



**Figura 45.** Redução do pNF com E5 na ausência de Ag-NPs, acompanhada por 11 dias nas seguintes concentrações de reagentes: [PEI]=2 x 10<sup>-5</sup> M; [pNF]=6 x 10<sup>-5</sup> M; [NaBH<sub>4</sub>]= 6 x 10<sup>-2</sup> M.

### 3.6.2. Redução catalisada do pNF com as Ag-NPs A1, E5 e E11.

As NPs A1, E5 e E11 (preparadas nas concentrações 0,08 mM, 0,2 mM e 0,4 mM de PEI, SAL e RED, respectivamente) foram testadas como catalisadores na redução do pNF, em meio aquoso não tamponado.

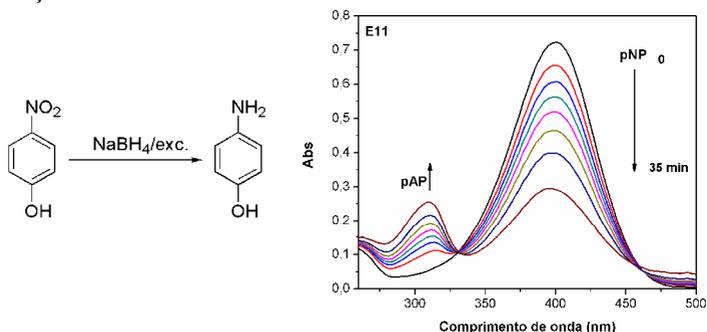
Na presença de água, ocorre liberação de H<sub>2</sub> proveniente da hidrólise do NaBH<sub>4</sub> (Fig. 46). Assim, um grande excesso de NaBH<sub>4</sub> é requerido a fim de aumentar o pH do meio para que a degradação de BH<sub>4</sub><sup>-</sup> seja mais lenta e não altere a [NaBH<sub>4</sub>]. Além disso, o hidrogênio liberado ajuda na expulsão de ar do sistema, prevenindo a oxidação do produto da reação, pAF<sup>100; 101</sup>.



**Figura 46.** Hidrólise do NaBH<sub>4</sub> em meio aquoso<sup>69</sup>.

A redução do pNF pode ser acompanhada pelo desaparecimento da banda em 400 nm e aparecimento simultâneo de um novo pico em torno de 290 nm referente ao produto da reação, pAF<sup>67</sup>.

Na Fig. 47, encontra-se a cinética espectral da redução do pNF nas condições: [pNF] = 3,15 x 10<sup>-5</sup> M; [NPs] = 1 x 10<sup>-5</sup> M; [NaBH<sub>4</sub>] = 10 mM para E11. O tempo para a completa redução foi de 35 min nestas concentrações.



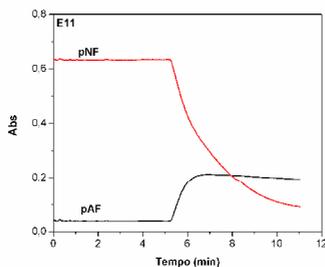
**Figura 47.** Cinética espectral da redução do pNF para pAF nas condições: [pNF] = 3,15 x 10<sup>-5</sup> M; [NPs] = 1 x 10<sup>-5</sup> M; [NaBH<sub>4</sub>] = 10 mM.

Devido à liberação de  $H_2$ , demonstrado na Fig. 48, o acompanhamento por cinética espectral tornou-se dificultado e, portanto, os demais experimentos foram realizados através de cinéticas de Absorção versus Tempo (min) com leituras em intervalos de tempo que permitisse agitação manual para liberação das bolhas.



**Figura 48.** Cubeta da reação de redução do pNF para demonstrar a formação de bolhas resultante da liberação de  $H_2$ .

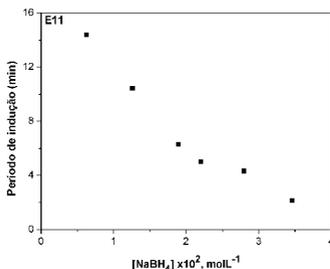
Na Fig. 49, encontra-se a cinética de redução do pNF (vermelho) e a simultânea formação do pAF (preto) onde observa-se que durante aproximadamente 5 minutos não houve variação na absorbância. Este período constante é denominado tempo de indução (TI).



**Figura 49.** Cinética de redução demonstrando o consumo do reagente pNF (vermelho) e a formação do pAF (preto) nas seguintes condições:  $[pNF] = 3,15 \times 10^{-5} M$ ;  $[NPs] = 1 \times 10^{-5} M$ ;  $[NaBH_4] = 1,89 \times 10^{-2} molL^{-1}$ .

O TI varia com a concentração do  $NaBH_4$ , como pode ser verificado na Fig. 50 e provavelmente sua ocorrência acontece pois a reação catalisada só se inicia quando o íon  $BH_4^-$  e o reagente pNF estão adsorvidos na superfície da M-NP, onde vai ocorrer a transferência de

elétrons do  $\text{BH}_4^-$  para o substrato (pNF). Este fenômeno é típico de catálise heterogênea. A adsorção desses grupos na superfície da M-NP é interessante, pois também dificulta o processo de aglomeração das NPs durante a catálise<sup>67</sup>.



**Figura 50.** Período de indução com a variação na  $[\text{NaBH}_4]$  nas concentrações de pNF ( $3,15 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$ ) e M-NPs ( $1 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$ ).

A equação de velocidade da reação de redução do pNF pode ser escrita da seguinte forma:

$$V = k_{\text{NaBH}_4} [\text{NaBH}_4] \cdot [\text{pNF}]$$

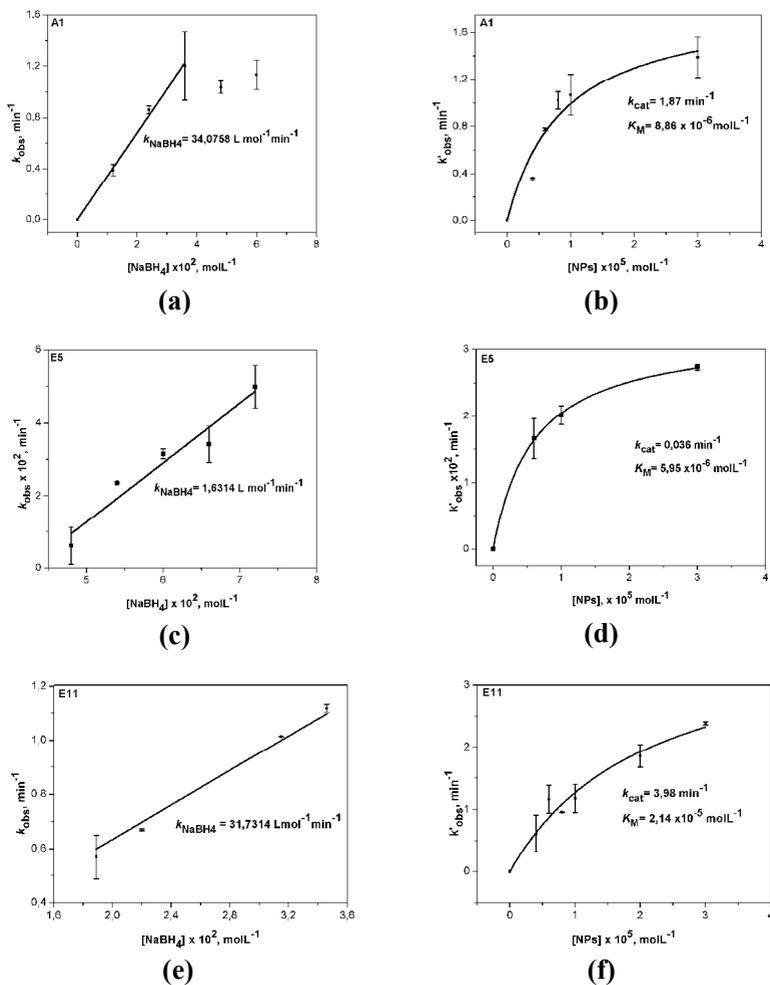
Como a  $[\text{NaBH}_4]$  está em excesso com relação a  $[\text{pNF}]$ , a reação pode ser tratada como uma reação de pseudo primeira-ordem:

$$V = k_{\text{obs}} \cdot [\text{pNF}]$$

onde  $k_{\text{obs}} = k_{\text{NaBH}_4} [\text{NaBH}_4]$ .

Assim, os experimentos foram realizados variando-se a  $[\text{NaBH}_4]$  e mantendo-se as demais constantes. Perfis semelhantes ao demonstrado na Fig. 49 foram obtidos e os valores de  $k_{\text{obs}}$  ( $\text{min}^{-1}$ ) foram calculados para as 3 combinações (A1, E5 e E11).

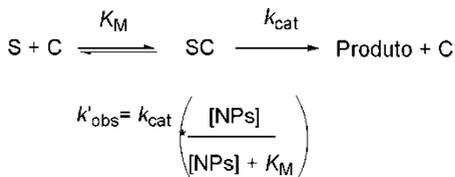
Pelo gráfico de  $k_{\text{obs}}$  versus  $[\text{NaBH}_4]$  (esquerda da Fig. 51), obteve-se as constantes catalíticas de segunda ordem  $k_{\text{NaBH}_4}$  ( $\text{L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ) para cada combinação. A  $[\text{NPs}]$  (não incluída nesta lei de velocidade), foi a mesma para todos os experimentos de variação da  $[\text{NaBH}_4]$  e foi estudada separadamente. Para isto, os valores de  $k'_{\text{obs}}$  (obtidos quando a concentração de NPs foi variada), foram traçados versus a  $[\text{NPs}]$  e as curvas obtidas encontram-se a direita na Fig. 51.



**Figura 51.**  $k_{obs}$  versus  $[NaBH_4]$  (esquerda) e  $k_{obs}$  versus  $[NPs]$  (direita), para *A1* (topo) ((a)  $[pNF] = 6 \times 10^{-5} \text{ M}$ ;  $[NPs] = 1 \times 10^{-5} \text{ M}$  e (b)  $[pNF] = 6 \times 10^{-5} \text{ M}$  e  $[NaBH_4] = 2,4 \times 10^{-2} \text{ M}$ ), *E5* (centro) ((c)  $[pNF] = 6 \times 10^{-5} \text{ M}$ ;  $[NPs] = 1 \times 10^{-5} \text{ M}$  e (d)  $[pNF] = 6 \times 10^{-5} \text{ M}$  e  $[NaBH_4] = 6,6 \times 10^{-2} \text{ M}$ ) e *E11* (abaixo) ((e)  $[pNF] = 3,15 \times 10^{-5} \text{ M}$ ;  $[NPs] = 1 \times 10^{-5} \text{ M}$ ; (f)  $[pNF] = 6 \times 10^{-5} \text{ M}$  e  $[NaBH_4] = 6 \times 10^{-2} \text{ M}$ ).

Os valores de  $k_{\text{obs}}$ , obtidos das cinéticas de redução do pNF apresentaram um perfil linear quando traçados versus a  $[\text{NaBH}_4]$ , demonstrando uma dependência crescente com a concentração deste reagente. Para A1, em concentrações mais elevadas de  $\text{NaBH}_4$ , observa-se um desvio da linearidade. Porém, para fins de comparação entre as constantes de velocidade das 3 combinações, esses dois valores foram descartados e a linearização foi feita com os demais valores. As combinações A1 e E11 apresentam valores de  $k_{\text{NaBH}_4}$  semelhantes e maiores que para E5 e tais valores encontram-se na Tabela 11.

Os valores de  $k'_{\text{obs}}$ , obtido das cinéticas de redução do pNF variando-se a  $[\text{NPs}]$ , apresentou perfil de saturação, ou seja, aumentando a concentração do catalisador acima de um dado limite máximo, a velocidade da reação não sofre mais alteração. Desta forma, as curvas foram ajustadas utilizando a seguinte equação<sup>102</sup>:



onde  $k_{\text{cat}}$  é a constante catalítica e  $1/K_M$  é a constante que reflete a afinidade do substrato pelo catalisador.

Deste perfil de saturação, as constantes  $k_{\text{cat}}$  e  $K_M$  foram obtidas. Observa-se novamente na Tabela 11, que a atividade catalítica é maior com os catalisadores A1 e E11 quando comparados ao E5, ou seja, mais produtos formados por unidade de tempo nos dois primeiros casos. Já  $K_M$  nos demonstra que uma concentração menor de NPs é necessária para alcançar a metade da velocidade máxima, para E5 e A1. Porém, a razão entre essas duas constante ( $k_{\text{cat}}/K_M$ ) é normalmente utilizada para comparar a eficiência entre catalisadores, ou ainda, a especificidade de um determinado catalisador por um substrato<sup>103</sup>. Pode-se observar que E11 e A1 apresentam os maiores valores de  $k_{\text{cat}}/K_M$ , seguido por E5 (Tabela 11).

**Tabela 11.** Constantes,  $k_{\text{NaBH}_4}$  (obtida do gráfico de  $k_{\text{obs}}$  versus  $[\text{NaBH}_4]$ ),  $k_{\text{cat}}$ ,  $K_M$  (obtidas do gráfico de  $k'_{\text{obs}}$  versus  $[\text{NPs}]$ ) e  $k_{\text{cat}}/K_M$ .

Combinações	$k_{\text{NaBH}_4}(\text{Lmol}^{-1}\text{min}^{-1})$ (Variação da $[\text{BH}_4^-]$ )	$k_{\text{cat}}(\text{min}^{-1})$ (Variação da $[\text{NPs}]$ )	$K_M(\text{molL}^{-1})$ (Variação da $[\text{NPs}]$ )	$k_{\text{cat}}/K_M$ ( $\text{Lmol}^{-1}\text{min}^{-1}$ )
<b>A1</b>	34,0758	1,87	$8,86 \times 10^{-6}$	$2,11 \times 10^5$
<b>E5</b>	1,6314	0,036	$5,95 \times 10^{-6}$	$6 \times 10^3$
<b>E11</b>	31,7314	3,98	$2,14 \times 10^{-5}$	$1,86 \times 10^5$

A análise destes resultados nos mostra que não somente a superfície do catalisador, mas também os grupos estabilizantes influenciam na atividade catalítica.

E11, derivatizado com 2-cloroetanol e 1-bromooctano, seguido por A1, polímero sem derivatização, apresentaram melhores resultados frente à reação de redução do pNF do que E5, derivatizado com 2-cloroetanol e 1-bromobutano.

Pelos valores das constantes para E5, em comparação com essas constantes para A1 e E11(Tabela 11), observa-se que o substrato apresenta boa afinidade com as Ag-NPs ( $K_M=5,95 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ). Porém, a baixa eficiência catalítica que é refletida pelo baixo valor de  $k_{\text{cat}}$  ( $0,036 \text{ min}^{-1}$ ), pode ser explicado pela pequena sensibilidade da reação frente ao  $\text{NaBH}_4$ , como pode ser visualizado no pequeno valor de  $k_{\text{NaBH}_4}$  ( $1,6314 \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ). A polidispersidade das Ag-NPs nesta combinação (Fig. 4) pode ser um fator determinante nesta baixa eficiência catalítica<sup>19</sup>.

As constantes de velocidade obtidas pela variação da  $[\text{NPs}]$ , são normalmente apresentadas na literatura normalizadas para a área da superfície total das NPs e volume do sistema ( $S_{\text{tot}}$ ).

Tendo o raio da NP ( $R_{\text{NP}}$  obtido pela TEM) e o raio do átomo de prata ( $R_{\text{at}}$ ), a área superficial de uma única NP ( $S$ ) pode ser calculada, bem como o número de átomos de prata ( $N$ ) e o número de átomos na superfície ( $N_s$ ). A partir da massa de NPs preparada ( $w$ ), encontra-se o número de átomos de prata ( $N_{\text{at}}$ ) e o número de NPs nesta massa ( $N_{\text{NP}}$ ). Com os valores destes parâmetros e de  $K_s$ , obtêm-se  $N'_{\text{NP}}$ , número de NPs no meio reacional e, então,  $S_{\text{tot}}$  normalizada para o volume total da reação. A constante  $k_{2\text{SV}}(\text{L m}^{-2}\text{s}^{-1})$  é obtida então, dividindo-se  $k_{\text{cat}}$  por

$S_{\text{tot}}$ . Os valores de  $k_{\text{cat}}$  estão em  $\text{min}^{-1}$ , mas para este cálculo, foram passadas para  $\text{s}^{-1}$ .

Os valores dos parâmetros acima relacionados e de  $k_{2\text{SV}}$  encontram-se na Tabela 12. Os cálculos foram realizados baseados no modelo utilizado por Lewis e col.<sup>104</sup> e o exemplo destes cálculos para A1 encontra-se no Apêndice 18.

**Tabela 12.** Valores dos parâmetros para o cálculo de  $k_{2\text{SV}}$ .

	<b>A1</b>	<b>E5</b>	<b>E11</b>
<b>R<sub>NP</sub></b>	9,22 nm	9,75 nm	12,28 nm
<b>N</b>	1,91 x 10 <sup>5</sup>	2,26 x 10 <sup>5</sup>	4,52 x 10 <sup>5</sup>
<b>S</b>	1,07 x 10 <sup>-15</sup> m <sup>2</sup>	1,19 x 10 <sup>-15</sup> m <sup>2</sup>	1,89 x 10 <sup>-15</sup> m <sup>2</sup>
<b>N<sub>S</sub></b>	1,33 x 10 <sup>4</sup>	1,48 x 10 <sup>4</sup>	2,36 x 10 <sup>4</sup>
<b>Átomos na Superf.</b>	6,9 %	6,5 %	5,2 %
<b>W</b>	0,108 mg	0,108 mg	0,108 mg
<b>N<sub>at</sub></b>	6,03 x 10 <sup>17</sup>	6,03 x 10 <sup>17</sup>	6,03 x 10 <sup>17</sup>
<b>N<sub>NP</sub> (estoque)</b>	3,15 x 10 <sup>12</sup>	2,67 x 10 <sup>12</sup>	1,33 x 10 <sup>12</sup>
<b>N'<sub>NP</sub></b>	2,79 x 10 <sup>11</sup>	1,88 x 10 <sup>11</sup>	6,76 x 10 <sup>11</sup>
<b>S<sub>tot</sub></b>	0,149 m <sup>2</sup> L <sup>-1</sup>	0,112 m <sup>2</sup> L <sup>-1</sup>	0,639 m <sup>2</sup> L <sup>-1</sup>
<b>k<sub>2SV</sub></b>	0,209 L m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup>	5,36 x 10 <sup>-3</sup> L m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup>	0,104 L m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup>

Na Tabela 13, estão listados algumas M-NPs utilizadas na catálise da redução do pNF, em diferentes sistemas e metais, juntamente com o diâmetro médio ( $D_m$ ) das NPs e os valores de  $k_{2\text{SV}}$ . Para comparação, as constantes dos nossos catalisadores foram passadas para  $\text{L m}^{-2}\text{s}^{-1}$ .

**Tabela 13.** Comparação entre  $k_{2SV}$  de diferentes sistemas e metais.

	Sistema	Metal	$D_m$ (nm)	$k_{2SV}(\text{L m}^{-2}\text{s}^{-1})$
1	A1*	Ag	$18,4 \pm 0,4$	0,209
2	E11*	Ag	$24,5 \pm 0,1$	0,104
3	E5*	Ag	$19,5 \pm 0,3$	$5,36 \times 10^{-3}$
4	Polieletrólito Aniônico Ramificado (SPB) <sup>73</sup>	Ag	$3,0 \pm 1,2$	$7,81 \times 10^{-2}$
5	Microgel “core-shell” PS-NIPA <sup>62</sup>	Ag	$8,5 \pm 1,5$	$5,02 \times 10^{-2}$
6	Polímero altamente ramificado <sup>105</sup>	Ag	$7,5 \pm 2$	$7,27 \times 10^{-2}$
7	PVA <sup>67</sup>	Ag	~25	$3,78 \times 10^{-7}$
8	Hidrogel-PVA/PS-PEGMA <sup>106</sup>	Ag	$35 \pm 5$	$7,80 \times 10^{-5}$
9	Hidrogel-PVA <sup>106</sup>	Ag	$45 \pm 5$	$7,31 \times 10^{-5}$
10	Quitosana <sup>19</sup>	Ag	~ 3	0,15
11	Polieletrólito Catiônico Ramificado (SPB) <sup>107</sup>	Pt	$2,1 \pm 0,4$	0,55
12	Polieletrólito Catiônico Ramificado (SPB) <sup>108</sup>	Pd	$2,4 \pm 0,5$	1,5
13	Polieletrólito Catiônico Ramificado (SPB) <sup>109</sup>	Au	$1,25 \pm 0,25$	0,31
14	Microgel “core-shell” PS-NIPA <sup>108</sup>	Pd	$3,8 \pm 0,6$	0,101

\*Catalisadores desenvolvidos neste trabalho.

Observa-se que NPs de metais como Pt, Pd e Au possuem em geral um desempenho catalítico melhor do que Ag-NPs. Porém, os catalisadores A1 e E11, preparados neste trabalho, apresentam valores de  $k_{2SV}$  comparáveis a estes e maiores do que os catalisadores de prata, maior até mesmo do que Ag-NPs estabilizadas com quitosana (item 10 da Tabela 13), considerado o melhor sistema catalítico para redução do pNF na literatura<sup>19</sup>.

Outra questão importante, é que nossos 3 sistemas são os que apresentam maior diâmetro médio ( $D_m$ ). Assim, pode-se observar novamente que não apenas a superfície do catalisador deve ser levada

em consideração, mas o sistema como um todo, ou seja, a influência do grupo estabilizante no desempenho catalítico. Para o nosso caso, a influência da estrutura polimérica na interação com os substratos. Uma importante perspectiva deste trabalho é a modificação estrutural do substrato utilizado aqui, assim como a utilização de substratos com estruturas diferentes, e a avaliação destes sistemas catalíticos em termos de especificidade. Isto permitiria uma análise mais profunda do “papel” dos grupos funcionais na atividade catalítica destes sistemas.

## CAPÍTULO IV

### 4. CONCLUSÕES

A derivatização da PEI do tipo “paralela”, realizada a temperatura ambiente durante cinco dias, demonstrou ser um método prático em termos de síntese e muito eficaz no desenvolvimento de novos estabilizantes poliméricos para formação das Ag-NPs, pois permitiu a preparação de 96 polímeros de estrutura diferenciada em uma única etapa.

A caracterização *in situ* das Ag-NPs foi realizada pelo acompanhamento da formação da banda de SPR por espectroscopia UV-Vis. Este método se mostrou bastante eficaz, pois permitiu uma resposta rápida quanto à quantidade ( $A_{\text{máx}}$ ), tamanho ( $\lambda_{\text{máx}}$ ) e polidispersidade (FWHH) das NPs. As combinações E5 e E11 (0,35 eq de 2-cloroetanol para ambos e 0,4 eq. de 1-bromobutano e 1-bromooctano, respectivamente), foram escolhidas como sendo as melhores combinações estabilizantes.

Os estudos de caracterização cinética destes sistemas mostraram que a formação das NPs na presença da PEI não derivatizada (A1) deve ocorrer por um mecanismo distinto de quando a estabilização das NPs é realizada na presença da PEI derivatizada com grupos hidrofóbicos e polares (E5 e E11). Também, para as três combinações, nenhuma evidência experimental demonstrou a inclusão da etapa de autocatalise nos mecanismos de formação destas Ag-NPs, como comumente é atribuída na literatura<sup>51</sup>.

Os dados cinéticos de formação das Ag-NPs realizados com os estabilizantes E5 e E11 mostraram perfis típicos de sistemas bifásicos, sendo  $k_1 > k_2$  (obtidos pela equação de reações consecutivas), o que sugere que o mecanismo de formação das Ag-NPs para estes sistemas apresentam, provavelmente, um rápido processo de nucleação, seguido pelo crescimento mais lento das NPs. Para A1, cujas cinéticas apresentaram um perfil de primeira-ordem, a formação das Ag-NPs pode ocorrer por um processo contínuo em uma única fase, sendo que este mecanismo é normalmente atribuído a possibilidade de dispersão da barreira de energia de ativação durante a formação das NPs<sup>97</sup>.

É importante ressaltar que a estabilização das Ag-NPs, utilizando apenas a PEI não derivatizada como estabilizante (A1), só foi possível sem turvação em condições restritas (0,08 mM de PEI, 0,2 mM

de SAL e 0,4 mM de RED), enquanto que para E5 e E11, as condições são mais amplas podendo obter-se NPs estáveis em diferentes condições experimentais. Isto torna estes dois sistemas mais versáteis e com uma utilização mais ampla.

As imagens obtidas por TEM comprovaram a obtenção das Ag-NPs. Para A1, observa-se que há certa homogeneidade na geometria das NPs bem como baixa polidispersidade de tamanhos (FWHH), obtendo dentre as três combinações, o menor valor de diâmetro médio. E5 é a combinação que apresenta maior FWHH, com um valor de 22,44 nm. Pode-se observar também que, em geral, a geometria das NPs é basicamente esférica, com aparecimento de alguns bastões ou triângulos, principalmente para E11.

As Ag-NPs (A1, E5 e E11), nas condições acima citadas, demonstraram boa estabilidade temporal (36 dias) quando mantidas na geladeira e na ausência de luz.

Os estudos cinéticos da reação de redução do *p*-nitrofenol (pNF) na presença das Ag-NPs demonstraram uma boa atividade catalítica para todos os sistemas, principalmente para A1 e E11, com valores de  $k_{2SV}$  (constante catalítica normalizada para a área da superfície total das NPs e volume da reação) comparáveis a catalisadores nanoestruturados de metais como Pd, Pt e Au. Contudo, demonstraram atividade catalítica ainda maior que os demais catalisadores de Ag encontrados na literatura, inclusive do catalisador estabilizado por quitosana<sup>19</sup>, que até então era considerado o melhor sistema catalítico para a redução do pNF. Além disso, os três sistemas apresentam um diâmetro médio relativamente grande quando comparado a maioria desses sistemas catalíticos. Portanto, observa-se que não somente a superfície do catalisador deve ser levada em consideração, mas o sistema como um todo.

## CAPÍTULO V

### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 Arnall, A. e Parr, D. Moving the nanoscience and technology (NST) debate forwards: short-term impacts, long-term uncertainty and the social constitution. **Technology in Society**, v.27, p. 23-38. 2005.
- 2 Lamer, V.K. e Dinegar, R.H. Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols. **Journal of the American Chemical Society**, v.72, n.11, p. 4847. 1950.
- 3 Hochella, 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.
- 4 Salerno, M., Landoni, P. e Verganti, R. Designing foresight studies for Nanoscience and Nanotechnology (NST) future developments. **Technological Forecasting and Social Change**, v.75, n.8, p. 1202-1223. 2008.
- 5 Uskokovic, V. Nanotechnologies: What we do not know. **Technology in Society**, v.29, n.1, p. 43-61. 2007.
- 6 Nicolais, L. e G., C. **Metal-Polymer Nanocomposites**. John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, USA. 2005. VII-XII p.
- 7 Monteiro, V.A.D.R., Souza, E.F.D., Azevedo, M.M.M. e Galembeck, F. Aluminum Polyphosphate Nanoparticles: Preparation, Particle Size Determination, and Microchemistry. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.217, n.2, p. 237-248. 1999.
- 8 Love, J.C., Estroff, L.A., Kriebel, J.K., Nuzzo, R.G. e Whitesides, G.M. Self-Assembled Monolayers of Thiolates on Metals as a Form of Nanotechnology. **Chemical Reviews**, v.105, n.4, p. 1103-1170. 2005.
- 9 Gentry, S.T., Fredericks, S.J. e Krchnavek, R. Controlled Particle Growth of Silver Sols Through the Use of Hydroquinone as a Selective Reducing Agent. **Langmuir**, v.25, n.5, p. 2613-2621. 2009.
- 10 Toshima, N., Shiraishi, Y. e Teranishi, T. Effect of Additional Metal Ions on Catalyses of Polymer-Stabilized Metal Nanoclusters. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v.177, n.1, p. 139-147. 2001.

- 11 Xia, Y., Xiong, Y., Lim, B. e Skrabalak, S.E. Shape-Controlled Synthesis of Metal Nanocrystals: Simple Chemistry Meets Complex Physics? **Angew. Chem. Int. Ed.**, v.48, p. 60-103. 2009.
- 12 Akamatsu, K. e Deki, S. Nanoscale Metal Particles Dispersed in Polymer Matrix. **Nanostructured Materials**, v.8, p. 1121-1129. 1997.
- 13 Feldheim, D.L. e Foss Jr, C.A., Eds. Metal-Nano-Particles-Synthesis-Characterization-and-Applications. New York, USA. 2002.
- 14 Aiken, J.D. e 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.
- 15 Nishida, N., Yao, H., Ueda, T., Sasaki, A. e Kimura, K. Synthesis and Chiroptical Study of D/l-Penicillamine-Capped Silver Nanoclusters. **Chemistry of Materials**, v.19, n.11, p. 2831-2841. 2007.
- 16 Endo, T., Ikeda, R., Yanagida, Y. e Hatsuzawa, T. Stimuli-responsive hydrogel-silver nanoparticles composite for development of localized surface plasmon resonance-based optical biosensor. **Analytica Chimica Acta**, v.611, n.2, p. 205-211. 2008.
- 17 Zhang, J.Z. e Noguez, C. Plasmonic Optical Properties and Applications of Metal Nanostructures. **Plasmonics**, v.3, p. 127-150. 2008.
- 18 Palasantzas, G., Koch, S.A., Vystavel, T. e De Hosson, J.T.M. Opportunities from the nanoworld: Gas phase nanoparticles. **Journal of Alloys and Compounds: The First International Symposium on Functional Materials**, v.449, n.1-2, p. 237-241. 2008.
- 19 Murugadoss, A. e Chattopadhyay, A. A 'Green' Chitosan-Silver Nanoparticle Composite as a Heterogeneous as Well as Micro-Heterogeneous Catalyst. **Nanotechnology**, v.19, n.1, p. 2008.
- 20 Medina-Ramirez, I., Bashir, S., Luo, Z. e Liu, J.L. Green Synthesis and Characterization of Polymer-Stabilized Silver Nanoparticles. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v.73, p. 185-191. 2009.
- 21 Bar, H., Bhui, D.K., Sahoo, G.P., Sarkar, P., De, S.P. e Misra, A. Green Synthesis of Silver Nanoparticles Using Latex of *Jatropha Curcas*. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v.339, n.1-3, p. 134-139. 2009.
- 22 Shaw, D.J. **Introdução a Química dos Colóides e de Superfícies**. São Paulo: Ed. Edgar Blucher LTDA. 1975
- 23 Ciebien, J.F., Clay, R.T., Sohn, B.H. e Cohen, R.E. Brief review of metal nanoclusters in block copolymer films. **New Journal of Chemistry**, p. 685-691. 1998.

- 24 Toshima, N., Ed. Metal nanoparticles for catalysis. In: Liz-Marzán, et al. *Nanoscale Materials*. USA, p.70-96. 2007.
- 25 Bastys, V., Pastoriza-Santos, I., Rodriguez-Gonzalez, B., Vaisnoras, R. e Liz-Marzán, L.M. Formation of Silver Nanoprisms with Surface Plasmons at Communication Wavelengths. **Advanced Functional Materials**, v.16, n.6, p. 766-773. 2006.
- 26 Carturan, S., Quaranta, A., Bonafini, M., Vomiero, A., Maggioni, G., Mattei, G., Fernández, C.J., Bersani, M., Mazzoldi, P. e Mea, G.D. Formation of Silver Nanoclusters in Transparent Polyimides by Ag-K Ion-Exchange Process. **The European Physical Journal D**, v.42, p. 243–251. 2007.
- 27 Hah, H.J. e Koo, S.M. Preparation of Silver Nanoparticles Through Alcohol Reduction with Organoalkoxysilanes. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v.26, p. 467–471. 2003.
- 28 Bönnemann, H. e Richards, R.M. Nanoscopic Metal Particles - Synthetic Methods and Potential Applications. **Eur. J. Inorg. Chem.**, p. 2455-22480. 2001.
- 29 Bonnemann, H. e Nagabhushana, K.S. **Metal Nanoclusters: Synthesis and Strategies for Their Size Control**. In: Corain, B., Schidt, G. e Toshima, N. (Ed.). *Metal Nanoclusters in Catalysis and Materials Science*. Elsevier, Oxford, UK, 2008, p.21-48.
- 30 Turkevich, J., Stevenson, P.C. e Hillier, J. A Study of the Nucleation and Growth Process in the Synthesis of Colloidal Gold. **Discussions of the Faraday Society**, v.11, p. 55-75. 1951.
- 31 Li, G., Luo, Y. e Tan, H. PVP and G1.5 PAMAM Dendrimer Co-Mediated Synthesis of Silver Nanoparticles. **Journal of Solid State Chemistry**, v.178, n.4, p. 1038. 2005.
- 32 Nath, S., Jana, S., Pradhan, M. e Pal, T. Ligand-Stabilized Metal Nanoparticles in Organic Solvent. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.341, n.2, p. 333. 2009.
- 33 Patakfalvi, R., Papp, S. e Dékány, I. The kinetics of homogeneous nucleation of silver nanoparticles stabilized by polymers. **Journal of Nanoparticle Research**, v.9, p. 353–364. 2007.
- 34 Bönnemann, H., Braun, G., Brijoux, W., Brinkmann, R., Tilling, A.S., Seevogel, K. e Siepen, K. Nanoscale Colloidal Metals and Alloys Stabilized by Solvents and Surfactants Preparation and Use as Catalyst Precursors. **Journal of Organometallic Chemistry**, v.520, n.1-2, p. 143. 1996.
- 35 Chen, S. e Murray, R.W. Arenethiolate Monolayer-Protected Gold Clusters. **Langmuir**, v.15, n.3, p. 682. 1998.

- 36 Wang, W., Chen, X. e Efrima, S. Silver Nanoparticles Capped by Long-Chain Unsaturated Carboxylates. **The Journal of Physical Chemistry B**, v.103, n.34, p. 7238. 1999.
- 37 Martin, J.E., Wilcoxon, J.P., Odinek, J. e Provencio, P. Control of the Interparticle Spacing in Gold Nanoparticle Superlattices. **The Journal of Physical Chemistry B**, v.104, n.40, p. 9475. 2000.
- 38 Chen, S., Huang, K. e Stearns, J.A. Alkanethiolate-Protected Palladium Nanoparticles. **Chemistry of Materials**, v.12, n.2, p. 540. 2000.
- 39 Maye, M.M., Chun, S.C., Han, L., Rabinovich, D. e Zhong, C.-J. Novel Spherical Assembly of Gold Nanoparticles Mediated by a Tetradentate Thioether. **Journal of the American Chemical Society**, v.124, n.18, p. 4958. 2002.
- 40 Malinsky, M.D., Kelly, K.L., Schatz, G.C. e Duynes, R.P.V. Chain Length Dependence and Sensing Capabilities of the Localized Surface Plasmon Resonance of Silver Nanoparticles Chemically Modified with Alkanethiol Self-Assembled Monolayers. **Journal of the American Chemical Society**, v.123, n.7, p. 1471. 2001.
- 41 Han, L., Daniel, D.R., Maye, M.M. e Zhong, C.-J. Core-Shell Nanostructured Nanoparticle Films as Chemically Sensitive Interfaces. **Analytical Chemistry**, v.73, n.18, p. 4441. 2001.
- 42 Rehrsson, P.E., Weber, D.C., Koon, N.C., Campana, J.E. e Rose, S.L. Magnetic properties of Iron implanted polymers and graphite. **Material Research Society Symposium Proceedings**, v.27, p. 445-448. 1984.
- 43 Králik, M. e Biffis, A. Catalysis by Metal Nanoparticles Supported on Functional Organic Polymers. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v.177, p. 113–138. 2001.
- 44 Silva, A.M.B., De Araújo, C.B., Santos-Silva, S. e Galembeck, A. Silver Nanoparticle *in Situ* Growth within Crosslinked Poly(ester-co-styrene) Induced by UV Irradiation: Aggregation Control with Exposure Time. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v.68, n.5-6, p. 729.
- 45 Wang, T.C., Rubner, M.F. e Cohen, R.E. Polyelectrolyte Multilayer Nanoreactors for Preparing Silver Nanoparticle Composites: Controlling Metal Concentration and Nanoparticle Size. **Langmuir**, v.18, n.8, p. 3370. 2002.
- 46 Rifai, S., Breen, C.A., Solis, D.J. e Swager, T.M. Facile *in Situ* Silver Nanoparticle Formation in Insulating Porous Polymer Matrices. **Chemistry of Materials**, v.18, n.1, p. 21. 2005.

- 47 Johnson, T.W. e Klotz, I.M. Preparation and Characterization of Some Derivatives of Poly(ethylenimine). **Macromolecules**, v.7, p. 149-153. 1974.
- 48 Hollfelder, F., Kirby, A.J. e Tawfik, D.S. On the Magnitude and Specificity of Medium Effects in Enzyme-like Catalysts for Proton Transfer. **The Journal of Organic Chemistry**, v.66, n.17, p. 5866. 2001.
- 49 Avenier, F., Domingos, J.B., Van Vliet, L.D. e Hollfelder, F. Polyethylene Imine Derivatives ('Synzymes') Accelerate Phosphate Transfer in the Absence of Metal. **Journal of the American Chemical Society**, v.129, n.24, p. 7611-7619. 2007.
- 50 Creighton, J.A. e Eadont, D.G. Ultraviolet-Visible Absorption Spectra of the Colloidal Metallic Elements. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions**, v.87, p. 3881-3891. 1991.
- 51 Finney, E.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. 2008.
- 52 Gaikwad, A.V., Verschuren, P., Eiser, E. e Rothenberg, G. A Simple Method for Measuring the Size of Metal Nanoclusters in Solution. **The Journal of Physical Chemistry B**, v.110, n.35, p. 17437. 2006.
- 53 Link, S. e El-Sayed, M.A. Spectral Properties and Relaxation Dynamics of Surface Plasmon Electronic Oscillations in Gold and Silver Nanodots and Nanorods. **The Journal of Physical Chemistry B**, v.103, n.40, p. 8410. 1999.
- 54 Link, S. e El-Sayed, M.A. Size and Temperature Dependence of the Plasmon Absorption of Colloidal Gold Nanoparticles. **The Journal of Physical Chemistry B**, v.103, n.21, p. 4212. 1999.
- 55 Belotelov, V.I., Carotenuto, G., Nicolais, L., Pepe, G.P. e Zvezdin, A.K. Optical characterization of the polymer embedded alloyed bimetallic nanoparticles. **The European Physical Journal B**, v.45, p. 317-324. 2005.
- 56 Kakkar, A.K. Nano-Organometallics: Heterogenizing Homogeneous Catalysts via Thin Film Methodology. **Chemical Reviews**, v.102, n.10, p. 3579-3588. 2002.
- 57 Saha, D., Chattopadhyay, K. e Ranu, B.C. Aerobic Ligand-Free Suzuki Coupling Catalyzed by in Situ-Generated Palladium Nanoparticles in Water. **Tetrahedron Letters**, v.50, n.9, p. 1003. 2009.

- 58 Köhler, J.M., Abahmanea, L., Wagner, J., Albert, J. e Mayer, G. Preparation of Metal Nanoparticles with Varied Composition for Catalytical Applications in Microreactors. **Chemical Engineering Science**, v.63, p. 5048 – 5055. 2008.
- 59 Tabor, C., Narayanan, R. e El-Sayed, M.A. **Catalysis with Transition Metal Nanoparticles in Colloidal Solution: Heterogeneous or Homogeneous?** In: Rioux, R. (Ed.). Model Systems in Catalysis. Springer, New York, 2009, p.395-414.
- 60 Biffis, A., Corain, B., Cvengrosová, Z., Hronec, M., Jerábek, K. e Králik, M. Relationships Between Physico-Chemical Properties and Catalytic Activity of Polymer-Supported Palladium Catalysts II: Mathematical Model. **Applied Catalysis A**, v.142, p. 327-346. 1996.
- 61 Coq, B. e Figueras, F. Structure–Activity Relationships in Catalysis by Metals: Some Aspects of Particle Size, Bimetallic and Supports Effects. **Coordination Chemistry Reviews**, v.178/180, p. 1753-1783. 1998.
- 62 Lu, Y., Mei, Y., Ballauff, M. e Drechsler, M. Thermosensitive Core-Shell Particles as Carrier Systems for Metallic Nanoparticles. **The Journal of Physical Chemistry B**, v.110, n.9, p. 3930. 2006.
- 63 Reetz, M.T., Breinbauer, R. e Wanninger, K. Suzuki and Heck Reactions Catalyzed by Preformed Palladium Clusters and Palladium/Nickel Bimetallic Clusters. **Tetrahedron Letters**, v.37, p. 4499-4502. 1996.
- 64 Reetz, M.T., Breinbauer, R., Wedemann, P. e Binger, P. Nanostructured Nickel-Clusters as Catalysts in [3+2]Cycloaddition Reactions. **Tetrahedron**, v.54, p. 1233-1240. 1998.
- 65 Chang, Y.-C. e Chen, D.-H. Catalytic Reduction of 4-Nitrophenol by Magnetically Recoverable Au Nanocatalyst. **Journal of Hazardous Materials**, v.165, n.1-3, p. 664. 2009.
- 66 Harish, S., Mathiyarasu, J. e Phani, K.L.N. Synthesis of Conducting Polymer Supported Pd Nanoparticles in Aqueous Medium and Catalytic Activity Towards 4-Nitrophenol Reduction. **Catalysis Letters**, v.128, p. 197–202. 2009.
- 67 Pradhan, N., Pal, A. e 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. 2002.
- 68 Wilcoxon, J.P. e Abrams, B.L. Synthesis, Structure and Properties of Metal Nanoclusters. **Chemical Information**, v.38, n.5, p. 2007.

- 69 Swathi, T. e Buvanewari, G. Application of NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> as a Catalyst in the Conversion of *p*-Nitrophenol to *p*-Aminophenol. **Materials Letters**, v.62, n.23, p. 3900. 2008.
- 70 Corain B., Schmid G. e N., T. **Metal Nanoclusters in Catalysis and Materials Science: The Issue of size control**. Amsterdã: Elsevier. 2008. 455 p.
- 71 Schmid, G. **Clusters and Colloids: From Theory to Applications**. VHC, NewYork. 1994
- 72 Cai, M., Chen, J. e Zhou, J. Reduction and Morphology of Silver Nanoparticles via Liquid-Liquid Method. **Applied Surface Science**, v.226, n.4, p. 422. 2004.
- 73 Lu, Y., Mei, Y., Schrinner, M., Ballauff, M., Moller, M.W. e Breu, J. In Situ Formation of Ag Nanoparticles in Spherical Polyacrylic Acid Brushes by UV Irradiation. **The Journal of Physical Chemistry C**, v.111, n.21, p. 7676-7681. 2007.
- 74 Frattini, A., Pellegrini, N., Nicastro, D. e Sanctis, O.D. Effect of Amine Groups in the Synthesis of Ag Nanoparticles Using Aminosilanes. **Materials Chemistry and Physics**, v.94, n.1, p. 148-152. 2005.
- 75 Martínez-Castañón, G.A., Niño-Martínez, N., Martínez-Gutierrez, F., Martínez-Mendoza, J.R. e Ruiz, F. Synthesis and antibacterial activity of silver nanoparticles with different sizes. **J Nanopart Res**, v.10, p. 1343–1348. 2008.
- 76 Chu, Y.-C., Tseng, C.-H., Hung, K.-T., Wang, C.-C. e Chen, C.-Y. Surface Modification of Polyacrylonitrile Fibers and their Application in the Preparation of Silver Nanoparticles. **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials**, v.15, p. 309-317. 2005.
- 77 Maliszewska, I. e Z, S. Synthesis and Antibacterial Activity of of Silver Nanoparticles. **Journal of Physics: Conference Series, 2nd National Conference on Nanotechnology ‘NANO 2008’**, p. 2009.
- 78 Merga, G., Cass, L.C., Chipman, D.M. e Meisel, D. Probing Silver Nanoparticles During Catalytic H<sub>2</sub> Evolution. **Journal of the American Chemical Society**, v.130, n.22, p. 7067-7076. 2008.
- 79 Shiraiishi, Y. e Toshima, N. Oxidation of Ethylene Catalyzed by Colloidal Dispersions of Poly(sodium acrylate)-Protected Silver Nanoclusters. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v.169, n.1-3, p. 59-66. 2000.
- 80 Yan, W., Wang, R., Xu, Z., Xu, J., Lin, L., Shen, Z. e Zhou, Y. A Novel, Practical and Green Synthesis of Ag Nanoparticles Catalyst and

its Application in Three-Component Coupling of Aldehyde, Alkyne, and Amine. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v.255, n.1-2, p. 81-85. 2006.

81 Narayanan, S.S. e Pal, S.K. Structural and Functional Characterization of Luminescent Silver-Protein Nanobioconjugates. **The Journal of Physical Chemistry C**, v.112, p. 4874-4879. 2008.

82 Kimling, J., Maier, M., Okenve, B., Kotaidis, V., Ballot, H. e Plech, A. Turkevich Method for Gold Nanoparticle Synthesis Revisited. **The Journal of Physical Chemistry B**, v.110, n.32, p. 15700. 2006.

83 Brown, K.R. e Natan, M.J. Hydroxylamine Seeding of Colloidal Au Nanoparticles in Solution and on Surfaces. **Langmuir**, v.14, n.4, p. 726. 1998.

84 Silvert, P.Y., Herrera-Urbina, R., Tekaia-Elhsissen e Chem., K.J.M. Preparation of Colloidal Silver Dispersions by the Polyol Process. **Journal of Materials Chemistry**, v.7, p. 293. 1997.

85 Karthikeyan, B., Anija, M. e Philip, R. In Situ Synthesis and Nonlinear Optical Properties of Au:Ag Nanocomposite Polymer Films. **Applied Physics Letters**, v.88, p. 2006.

86 Huang, L.M., Tsai, C.C., Wen, T.C. e Gopalan, A. Simultaneous Synthesis of Silver Nanoparticles and Poly(2,5-dimethoxyaniline) in Poly(styrene sulfonic acid). **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v.44, n.12, p. 3843-3852. 2006.

87 Pal, A., Shah, S. e Devi, S. Synthesis of Au, Ag and Au-Ag Alloy Nanoparticles in Aqueous Polymer Solution. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v.302, n.1-3, p. 51. 2007.

88 Patakfalvi, R., Virányi, Z. e Dékány, I. Kinetics of Silver Nanoparticle Growth in Aqueous Polymer Solutions. **Colloid & Polymer Science**, v.283, p. 299-305. 2004.

89 Khanna, P.K., Singh, N., Charan, S., Subbarao, V.V.V.S., Gokhale, R. e Mulik, U.P. Synthesis and Characterization of Ag/PVA Nanocomposite by Chemical Reduction Method. **Materials Chemistry and Physics**, v.93, n.1, p. 117. 2005.

90 Wilcoxon, J.P., Martin, J.E. e Provencio, P. Optical Properties of Gold and Silver Nanoclusters Investigated by Liquid Chromatography. **The Journal of Chemical Physics**, v.115, n.2, p. 998. 2001.

91 Huang, T. e Murray, R.W. Luminescence of Tiopronin Monolayer-Protected Silver Clusters Changes To That of Gold Clusters upon Galvanic Core Metal Exchange. **The Journal of Physical Chemistry B**, v.107, n.30, p. 7434. 2003.

92 Vliet, L.D.V., Chapman, M.R., Avenier, F., Kitson, C.Z. e Hollfelder, F. Relating Chemical and Biological Diversity Space: A

Tunable System for Efficient Gene Transfection. **ChemBioChem**, v.9, p. 1960 – 1967. 2008.

93 Moore, J.L., Taylor, S.M. e Soloshonok, V.A. An Efficient and Operationally Convenient General Synthesis o Tertiary Amines by Direct Alkylation of Secondary Amines with Alkyl Halides in the Presence of Huenig's Base. **Arquivoc**, p. 287-292. 2005.

94 Bastos, J. e Pesez, M. Spectrophotometric and Fluorimetric Determination of Amines. **Pure & Applied Chemistry**, v.56, p. 467-477. 1984.

95 Jain, P.K., Huang, X., El-Sayed, I.H. e El-Sayed, M.A. Noble Metals on the Nanoscale: Optical and the Photothermal Properties and Some Applications in Imaging, Sensing, Biology and Medicine. **Accounts of Chemical Research**, p. 2008.

96 Guingab, J.D., Lauly, B., Smith, B.W., Omenetto, N. e Winefordner, J.D. Stability of Silver Colloids as Substrate for Surface Enhanced Raman Spectroscopy Detection of Dipicolinic Acid. **Talanta**, v.74, p. 271–274. 2007.

97 Skrdla, P.J. e Robertson, R.T. Use of Dispersive Kinetic Models To Describe the Rate of Metal Nanoparticle Self-Assembly. **Chemistry of Materials**, v.20, n.1, p. 3. 2007.

98 Finney, E.E. e Finke, R.G. Fitting and Interpreting Transition-Metal Nanocluster Formation and Other Sigmoidal-Appearing Kinetic Data: A More Thorough Testing of Dispersive Kinetic vs Chemical-Mechanism-Based Equations and Treatments for 4-Step Type Kinetic Data. **Chemistry of Materials**, v.21, p. 4468–4479. 2009.

99 Skrdla, P.J. Comment on "Fitting and Interpreting Transition-Metal Nanocluster Formation and Other Sigmoidal-Appearing Kinetic Data: A More Thorough Testing of Dispersive Kinetic vs Chemical-Mechanism-Based Equations and Treatments for 4-Step Type Kinetic Data". **Chemistry of Materials**, p. 2009.

100 Ghosh, S.K., Mandal, M., Kundu, S., Nath, S. e Pal, T. Bimetallic Pt–Ni Nanoparticles Can Catalyze Reduction of Aromatic Nitro Compounds by Sodium Borohydride in Aqueous Solution. **Applied Catalysis A**, v.268, p. 61–66. 2004.

101 Jana, S., Ghosh, S.K., Nath, S., Pande, S., Praharaj, S., Panigrahi, S., Basu, S., Endo, T. e Pal, T. Synthesis of Silver Nanoshell-Coated Cationic Polystyrene Beads: A Solid Phase Catalyst for the Reduction of 4-Nitrophenol. **Applied Catalysis A**, v.313, p. 41–48. 2006.

102 Suh, J., Scarpa, I.S. e Klotz, I.M. Catalysis of Decarboxylation of Nitrobenzisoazolecarboxylic Acid and of Cyanophenylacetic Acid by

- Modified Polyethylenimines. **Journal of the American Chemical Society**, v.98, n.22, p. 7060. 1976.
- 103 Copeland, R.A. **Enzymes: A Practical Introduction to Structure, Mechanism, and Data Analysis**. New York. 2000
- 104 Lewis, D.J., Day, T.M., Macphersonb, J.V. e Pikramenou, Z. Luminescent Nanobeads: Attachment of Surface Reactive Eu(III) Complexes to Gold Nanoparticles. **Chemical Communication**, p. 1433–1435. 2006.
- 105 Lu, Y., Mei, Y., Walker, R., Ballauff, M. e Drechsler, M. 'Nano-Tree'-Type Spherical Polymer Brush Particles as Templates for Metallic Nanoparticles. **Polymer**, v.47, n.14, p. 4985. 2006.
- 106 Lu, Y., Spyra, P., Mei, Y., Ballauff, M. e Pich, A. Composite Hydrogels: Robust Carriers for Catalytic Nanoparticles. **Macromolecular Chemical and Physics**, v.208, p. 254-261. 2007.
- 107 Mei, Y., Sharma, G., Lu, Y., Ballauff, M., Drechsler, M., Irrgang, T. e Kempe, R. High Catalytic Activity of Platinum Nanoparticles Immobilized on Spherical Polyelectrolyte Brushes. **Langmuir**, v.21, n.26, p. 12229. 2005.
- 108 Mei, Y., Lu, Y., Polzer, F., Ballauff, M. e Drechsler, M. Catalytic Activity of Palladium Nanoparticles Encapsulated in Spherical Polyelectrolyte Brushes and Core-Shell Microgels. **Chemistry of Materials**, v.19, n.5, p. 1062. 2007.
- 109 Yu, M., Lu, Y., Schrinner, M., Polzer, F. e Ballauff, M. Spherical Polyelectrolyte Brushes as Carriers for Catalytically Active Metal Nanoparticles. **Macromolecular Symposia**, v.254, p. 42–45. 2007.

## CAPÍTULO VI

### 6. APÊNDICES

**Apêndice 1:** Tabela das concentrações e volumes dos reagentes derivatizantes para preparação da B2.

	<b>alquilantes. Eq</b>	<b>V<sub>Alq</sub> (mL)</b>	<b>[ ] (mM)</b>		<b>cloroetanol Eq.</b>	<b>V<sub>Cloroet</sub> (mL)</b>	<b>[ ] (mM)</b>
<b>1</b>	0	0,000	0,000				
<b>2</b>	0,1	0,053	0,267				
<b>3</b>	0,2	0,107	0,533	A	0	0,000	0,000
<b>4</b>	0,3	0,160	0,800	B	0,1	0,053	0,267
<b>5</b>	0,4	0,213	1,067	C	0,2	0,107	0,533
<b>6</b>	0,5	0,267	1,333	D	0,3	0,160	0,800
<b>7</b>	0	0,000	0,83	E	0,35	0,187	0,933
<b>8</b>	0,1	0,053	0,267	F	0,4	0,213	1,067
<b>9</b>	0,2	0,107	0,33	G	0,45	0,240	1,200
<b>10</b>	0,3	0,160	0,800	H	0,5	0,267	1,333
<b>11</b>	0,4	0,213	1,067				
<b>12</b>	0,5	0,267	1,333				

**Apêndice 2.** Tabela das condições experimentais para o estudo da formação das Ag-NPs.

<b>[PEI] mM</b>	<b>[SAL]mM</b>	<b>[RED]mM</b>	<b>[SAL]/[PEI]</b>	<b>[SAL]/[RED]</b>
<b>0,04</b>	<b>1,2</b>	<b>0,24</b>	<b>30</b>	<b>5</b>
	1,2	0,12	30	10
	1,2	0,06	30	20
	0,8	0,16	20	5
	0,8	0,08	20	10
<b>0,02</b>	0,8	0,16	40	5
	0,6	0,12	30	5

**Apêndice 3.** Tabela das concentrações de todos os reagentes para derivatização da PEI em larga escala das combinações A1, E5 e E11.

	<b>PEI (M)</b>	<b>DIPEA (M)</b>	<b>2- cloroetanol (M)</b>	<b>1- bromobutano (mM)</b>	<b>1- bromooctano (mM)</b>
<b>A1</b>	0,45	0,67	-	-	-
<b>E5</b>	0,45	0,67	0,1575	0,18	-
<b>E11</b>	0,45	0,67	0,1575	-	0,18

**Apêndice 4.** Tabela das condições experimentais para verificação da influência dos reagentes na estabilização das NPs. Em todas as cubetas, 0,1 mM de sal e redutor foram adicionados.

	<b>2- cloroetanol (mM)</b>	<b>1- bromobutano (mM)</b>	<b>1- bromooctano (mM)</b>	<b>DIPEA+HCl (mM)</b>
<b>Cubeta 1</b>	0,0175	x	x	x
<b>Cubeta 2</b>	x	0,02	x	x
<b>Cubeta 3</b>	x	x	0,02	x
<b>Cubeta 4</b>	0,0175	0,02	x	0,075
<b>Cubeta 5</b>	0,0175	x	0,02	0,075

\* HCl foi utilizado para simular a espécie  $\text{DIPEA}^+\text{Cl}^-$  que se encontraria no meio reacional.

**Apêndice 5.** Tabela das condições experimentais para o estudo da formação das NPs, sendo [SAL]/[PEI]= 2,5, [SAL]/[RED]= 0,5 (Exp 1 a 4), [SAL]/[RED]= 1 (Exp 5 a 8) e [SAL]/[RED]= 2 (Exp 9 e 10).

	<b>Exp. 1</b>		<b>Exp. 2</b>		<b>Exp. 3</b>		<b>Exp. 4</b>		
	[ ] mM	V µL	[ ] mM	V µL	[ ] mM	V µL	[ ] mM	V µL	
<b>PEI</b>	0,01	100	0,02	200	0,04	400	0,08	800	
<b>SAL</b>	0,025	75	0,05	150	0,1	300	0,2	600	
<b>RED</b>	0,05	75	0,1	150	0,2	300	0,4	600	
<b>H<sub>2</sub>O</b>		2750		2500		2000		1000	
	<b>Exp. 5</b>		<b>Exp. 6</b>		<b>Exp. 7</b>		<b>Exp. 8</b>		
	[ ] mM	V µL	[ ] mM	V µL	[ ] mM	V µL	[ ] mM	V µL	
<b>PEI</b>	0,01	100	0,02	200	0,04	400	0,08	800	
<b>SAL</b>	0,025	75	0,05	150	0,1	300	0,2	600	
<b>RED</b>	0,025	75	0,05	150	0,1	300	0,2	600	
<b>H<sub>2</sub>O</b>		2750		2500		2000		1000	
			<b>Exp. 9</b>		<b>Exp. 10</b>				
			[ ] mM	V µL	[ ] mM	V µL			
			<b>PEI</b>	0,04	400	0,08	800		
			<b>SAL</b>	0,1	300	0,2	600		
			<b>RED</b>	0,05	150	0,1	300		
			<b>H<sub>2</sub>O</b>		2150		1300		

*Soluções estoque*

- 0,3 mM de A1, E5 e E11
- 1 mM de AgNO<sub>3</sub> (SAL)
- 2 mM de Hidroquinona (RED) (Exp. 1 a 4).
- 1 mM de Hidroquinona (RED) (Exp. 5 a 10).

**Apêndice 6.** Tabela das condições experimentais para o estudo da formação das NPs, sendo  $[SAL]/[PEI]= 2,5$  e  $[SAL]= 0,2$  e  $[PEI]= 0,08$ ;  $V_{SAL}= 0,100$  mL  $V_{PEI}= 0,120$  mL.

<b>Experimento 11</b> $[SAL]/[RED]= 4$			<b>Experimento 12</b> $[SAL]/[RED]= 2$		
	[ ] mM	V $\mu$ L		[ ] mM	V $\mu$ L
<b>RED</b>	0,05	75	<b>RED</b>	0,1	150
<b>H<sub>2</sub>O</b>		2705	<b>H<sub>2</sub>O</b>		2630
<b>Experimento 13</b> $[SAL]/[RED]= 1$			<b>Experimento 14</b> $[SAL]/[RED]= 0,6$		
	[ ] mM	V $\mu$ L		[ ] mM	V $\mu$ L
<b>RED</b>	0,2	300	<b>RED</b>	0,3	150
<b>H<sub>2</sub>O</b>		2480	<b>H<sub>2</sub>O</b>		2630
<b>Experimento 15</b> $[SAL]/[RED]= 0,5$					
	[ ] mM	V $\mu$ L			
<b>RED</b>	0,4	200			
<b>H<sub>2</sub>O</b>		2580			

*Soluções estoque*

- PEI (A1, E5 e E11)- 2 mM
- 6 mM de AgNO<sub>3</sub> (SAL)
- 2 mM de Hidroquinona (RED) ( Exp. 11, 12, 13)
- 6 mM de Hidroquinona (RED) (Exp. 14, 15).

**Apêndice 7.** Tabela das condições experimentais para o estudo da formação das NPs, sendo  $[SAL]/[RED]=0,5$ ,  $[SAL]=0,2$  mM e  $[RED]=0,4$  mM;  $V_{SAL}=0,100$  mL  $V_{RED}=0,120$  mL.

<b>Experimento 16</b> $[SAL]/[PEI]=0,5$			<b>Experimento 17</b> $[SAL]/[PEI]=0,67$		
	[ ] mM	V $\mu$ L		[ ] mM	V $\mu$ L
<b>PEI</b>	0,4	120	<b>PEI</b>	0,3	9
<b>H<sub>2</sub>O</b>		2180	<b>H<sub>2</sub>O</b>		2330
<b>Experimento 18</b> $[SAL]/[PEI]=1$			<b>Experimento 19</b> $[SAL]/[PEI]=2,5$		
	[ ] mM	V $\mu$ L		[ ] mM	V $\mu$ L
<b>PEI</b>	0,2	6	<b>PEI</b>	0,08	120
<b>H<sub>2</sub>O</b>		2480	<b>H<sub>2</sub>O</b>		2660
<b>Experimento 20</b> $[SAL]/[PEI]=5$					
	[ ] mM	V $\mu$ L			
<b>PEI</b>	0,04	60			
<b>H<sub>2</sub>O</b>		2720			

*Soluções estoque*

- PEI( A1, E5 e E11)-10 mM (Exp. 16, 17 e 18).
- PEI (A1, E5 e E11)- 2 mM (Exp. 19, 20)
- 6 mM de AgNO<sub>3</sub> (SAL)
- 10 mM de hidroquinona.

**Apêndice 8.** Tabela das condições experimentais para o estudo da formação das NPs, sendo  $[PEI]=0,08$  e  $[RED]=0,4$ ,  $V_{PEI}=0,120$  mL e  $V_{RED}=0,120$  mL.

<b>Experimento 21</b>			<b>Experimento 22</b>		
	[ ] mM	V $\mu$ L		[ ] mM	V $\mu$ L
<b>SAL</b>	0,3	150	<b>SAL</b>	0,2	100
<b>H<sub>2</sub>O</b>		2610	<b>H<sub>2</sub>O</b>		2660
<b>Experimento 23</b>			<b>Experimento 24</b>		
	[ ] mM	V $\mu$ L		[ ] mM	V $\mu$ L
<b>SAL</b>	0,1	300	<b>SAL</b>	0,05	150
<b>H<sub>2</sub>O</b>		2460	<b>H<sub>2</sub>O</b>		2610

### *Soluções estoque*

- PEI (A1, E5 e E11)- 2 mM (Exp. 21, 22, 23 e 24).
- 6 mM de AgNO<sub>3</sub> (SAL)
- 1mM de AgNO<sub>3</sub> (SAL) (Exp. 23 e 24).
- 10 mM de hidroquinona(Exp. 21, 22, 23 e 24).

**Apêndice 9.** Tabela das concentrações e volumes adicionados de NaBH<sub>4</sub> e Ag-NPs na reação de redução do pNF, utilizando E11 como catalisador.

Variação da [NaBH <sub>4</sub> ]			Variação da [Ag-NPs]	
Excesso em relação ao pNF	[NaBH <sub>4</sub> ] ( M)	V (μL)	[Ag-NPs] (M)	V (μL)
600	$1,89 \times 10^{-2}$	252	$4 \times 10^{-6}$	40
700	$2,20 \times 10^{-2}$	294	$6 \times 10^{-6}$	60
1000	$3,15 \times 10^{-2}$	420	$8 \times 10^{-6}$	80
1100	$3,46 \times 10^{-2}$	462	$1 \times 10^{-5}$	100
			$2 \times 10^{-5}$	200
			$3 \times 10^{-5}$	300

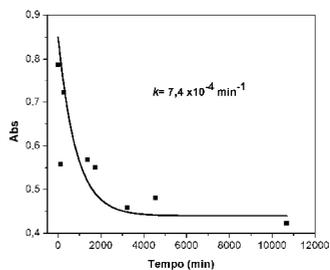
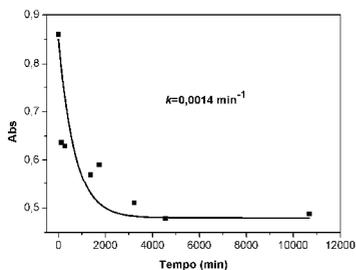
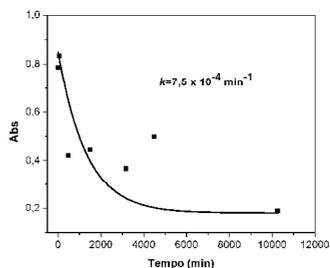
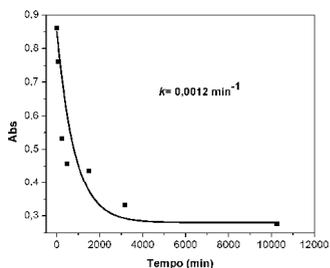
**Apêndice 10.** Tabela das concentrações e volumes adicionados de NaBH<sub>4</sub> e Ag-NPs na reação de redução do pNF, utilizando E5 como catalisador.

Variação da [NaBH <sub>4</sub> ]			Variação da [Ag-NPs]	
Excesso em relação ao pNP	[NaBH <sub>4</sub> ] ( M)	V (μL)	[Ag-NPs] (M)	V (μL)
<b>800</b>	$4,80 \times 10^{-2}$	640	$6 \times 10^{-6}$	60
<b>900</b>	$5,40 \times 10^{-2}$	720	$8 \times 10^{-6}$	80
<b>1000</b>	$6,00 \times 10^{-2}$	800	$1 \times 10^{-5}$	100
<b>1100</b>	$6,60 \times 10^{-2}$	880	$3 \times 10^{-5}$	300
<b>1200</b>	$7,20 \times 10^{-2}$	960		

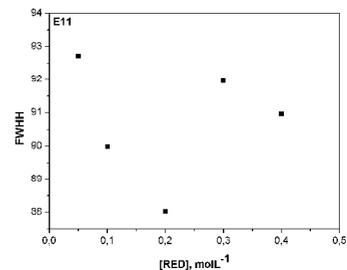
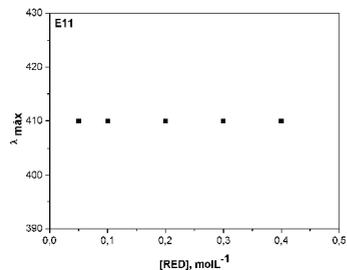
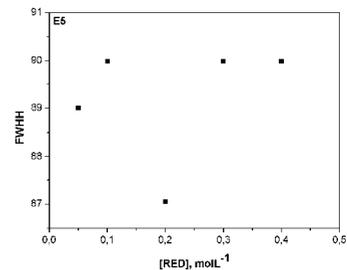
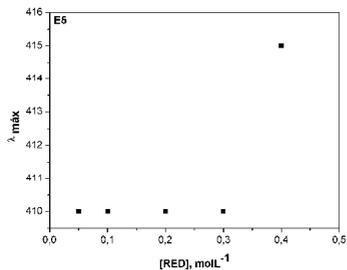
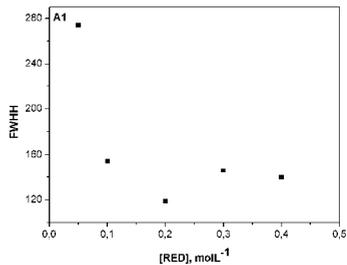
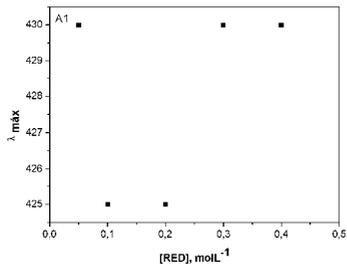
**Apêndice 11.** Tabela das concentrações e volumes adicionados de  $\text{NaBH}_4$  e Ag-NPs na reação de redução do pNF, utilizando Al como catalisador.

Variação da $[\text{NaBH}_4]$			Variação da $[\text{Ag-NPs}]$	
Excesso em relação ao pNP	$[\text{NaBH}_4]$ (M)	V ( $\mu\text{L}$ )	$[\text{Ag-NPs}]$ (M)	V ( $\mu\text{L}$ )
200	$1,20 \times 10^{-2}$	640	$4 \times 10^{-6}$	40
400	$2,40 \times 10^{-2}$	720	$6 \times 10^{-6}$	60
600	$3,40 \times 10^{-2}$	800	$8 \times 10^{-6}$	80
800	$4,80 \times 10^{-2}$	880	$1 \times 10^{-5}$	100
1000	$6,00 \times 10^{-2}$	960	$3 \times 10^{-5}$	300

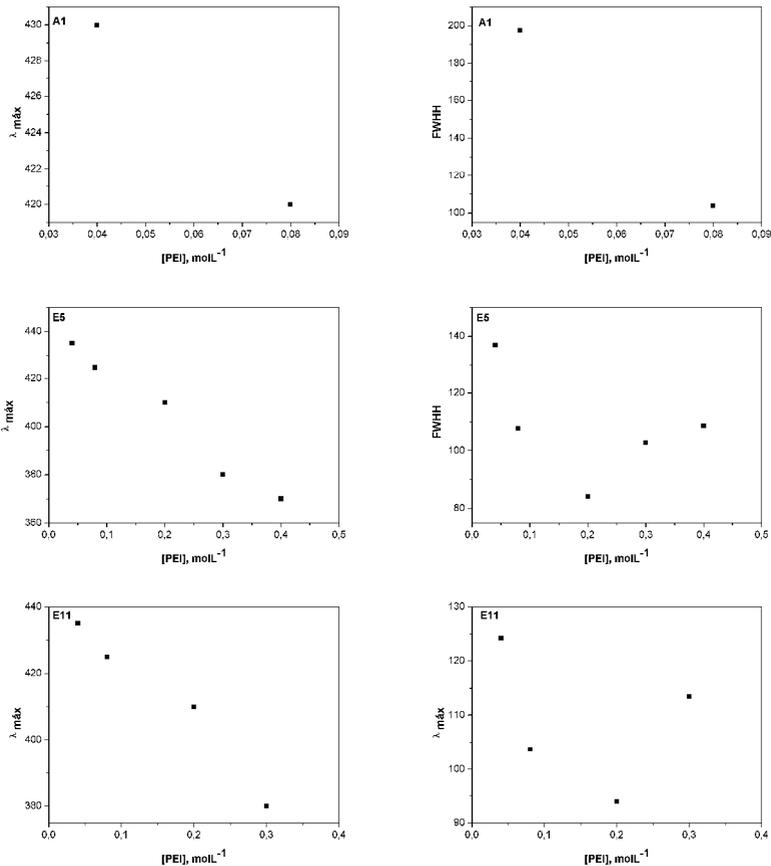
**Apêndice 12.** Figura das cinéticas de reação entre a n-butilamina com 1-bromooctano (topo) e 2-cloroetanol (em baixo, medido pelo desaparecimento da N-butil-2,4-dinitroanilina (esquerda) e N-butil-N-octil-2,4-dinitroanilina (direita)).



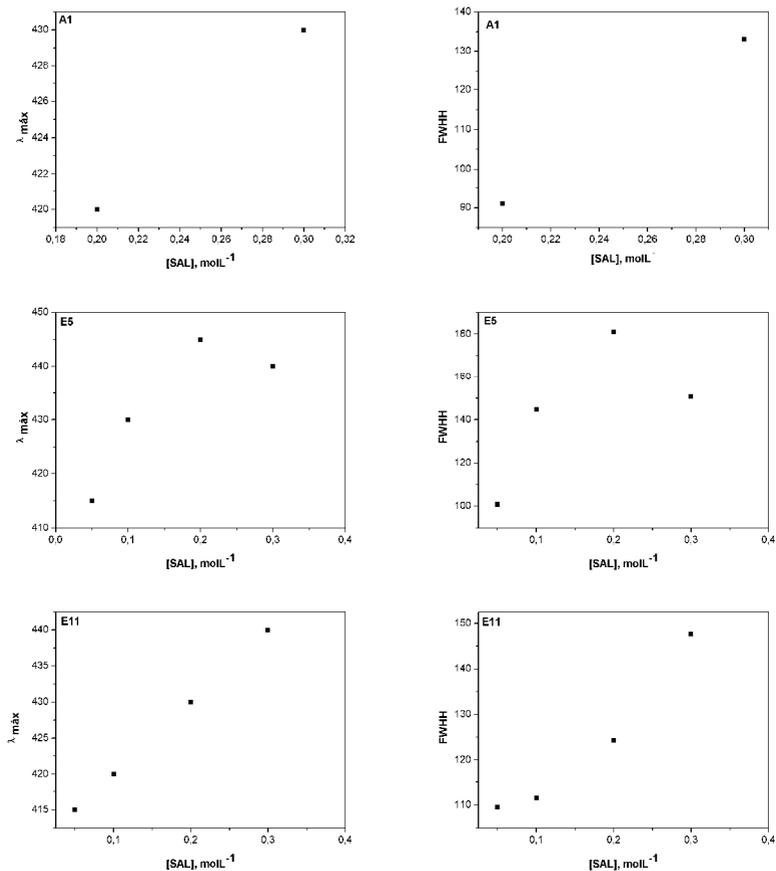
**Apêndice 13.** Figura do  $\lambda_{\text{máx}}$  (esquerda) e FWHH (direita) versus [RED] para A1(topo), E5 (meio) e E11(em baixo).



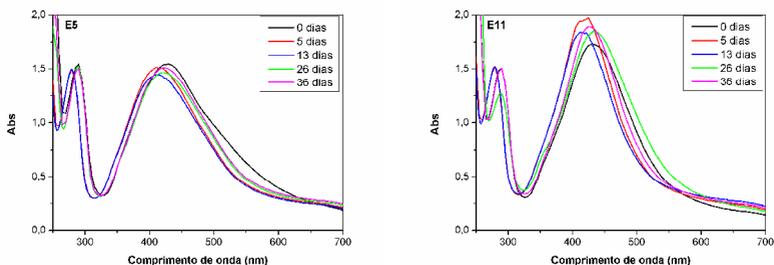
**Apêndice 14.** Figura do  $\lambda_{\text{máx}}$  (esquerda) e FWHH (direita) versus [PEI] para A1(topo), E5 (meio) e E11(em baixo).



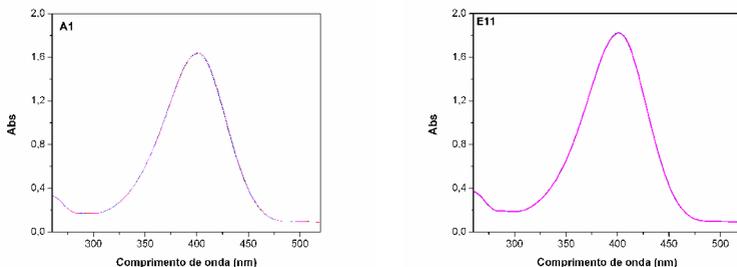
**Apêndice 15.** Figura do  $\lambda_{\text{máx}}$  (esquerda) e FWHH (direita) versus [SAL] para A1(topo), E5 (meio) e E11(em baixo).



**Apêndice 16.** Figura da verificação da estabilidade temporal durante 36 dias para E5 (esquerda) e E11 (direita) na ausência de NPs (amostras conservadas na geladeira).



**Apêndice 17.** Redução do pNP com A1 (esquerda) e E11 (direita) na ausência de NPs acompanhada por 11 dias.



**Apêndice 18.** Cálculos para obtenção da área superficial total das NPs ( $S_{tot}$ ) para A1.

A partir dos resultados da TEM, observou-se que em geral, as NPs possuem geometria esférica. Assim, podemos escrever:

$$V_{NP} = N \cdot V_{at} \quad (\text{Equação 1})$$

Então,

$$\frac{4}{3} \pi (R_{NP})^3 = N \frac{4}{3} \pi (R_{at})^3 \quad (\text{Equação 2})$$

Onde  $V_{NP}$ ,  $V_{at}$ ,  $R_{NP}$  e  $R_{at}$  são os volumes da nanopartícula e do átomo e o raio da nanopartícula e do átomo, respectivamente e  $N$  é o número de átomos de prata por nanopartícula. Rearranjando as equações 1 e 2, temos:

$$R_{NP} = N^{1/3} R_{at} \quad (\text{Equação 3})$$

e, portanto,

$$N = (R_{NP}/R_{at})^3 \quad (\text{Equação 4})$$

$R_{at}$  da prata é 160 pm. A partir do MET encontra-se o diâmetro médio ( $D_m$ ) das NPs e assim, o  $R_{NP}$ . Para A1,  $D_m = 18,44$  nm e  $R_{NP} = 9,22$  nm.

$$N = (9,22 \times 10^{-9} / 160 \times 10^{-12})^3$$

$$N = 1,91 \times 10^5 \text{ átomos de prata por nanopartícula}$$

A área de superfície de uma NP ( $S$ ) pode ser calculada pela seguinte equação:

$$S = 4\pi R_{NP}^2 \quad (\text{Equação 5})$$

$$S = 4\pi (9,22 \times 10^{-9})^2$$

$$S = 1,07 \times 10^{-15} \text{ m}^2$$

O número de átomos na superfície da NP ( $N_s$ ) também pode ser obtido através da seguinte equação:

$$N_s = (4\pi (R_{NP})^2) / (\pi R_{at})^2 \quad (\text{Equação 6})$$

$$N_s = 4N^{2/3}$$

$$N_s = 1,33 \times 10^4 \text{ átomos na superfície}$$

Para o cálculo de  $S_{tot}$ , é necessário primeiramente encontrar a massa de Ag-NPs ( $W$ ). Na preparação das NPs utilizou-se uma concentração final de  $AgNO_3$  de 0,2 mM para um volume final de 5 mL. Assim,

$$W = V \cdot M \cdot A_{wt} \quad (\text{Equação 7})$$

onde  $W$  é a massa de NPs,  $V$  é o volume da reação,  $M$  é a concentração molar de  $Ag^+$  e  $A_{wt}$  é o peso atômico do átomo de prata.

$$W = 5 \times 10^{-3} \text{ L} \cdot 0,2 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1} \cdot 107,87 \text{ g mol}^{-1}$$

$$W = 0,108 \text{ mg}$$

O número de átomos de prata ( $N_{at}$ ) em 0,108 mg pode ser calculado pela seguinte equação:

$$N_{at} = (W \cdot N_a) / A_{wt} \text{ (Equação 8)}$$

onde  $N_a$  é o Número de Avogadro.

$$N_{at} = (0,108 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot 6,023 \times 10^{23} \text{ átomos/mol}) / 107,87 \text{ g mol}^{-1}$$

$$N_{at} = 6,03 \times 10^{17} \text{ átomos de prata}$$

O número de NPs de prata ( $N_{NP}$ ) em 0,108 mg pode ser calculado pela seguinte equação:

$$N_{NP} = N_{at} / N \text{ (Equação 9)}$$

$$N_{NP} = 6,03 \times 10^{17} / 1,91 \times 10^5$$

$$N_{NP} = 3,16 \times 10^{12}$$

Considerando  $k_s = 8,86 \times 10^{-6} \text{ molL}^{-1} = [\text{SAL}]/2$ , então,  $[\text{SAL}] = 1,77 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$

Se em 0,2 mM de sal, temos  $3,16 \times 10^{12}$  NPs, em  $1,77 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$  temos  $2,79 \times 10^{11}$  NPs ( $N'_{NP}$ ). Sendo  $V_{\text{sistema}}$  igual a 2 mL, a área superficial total ( $S_{\text{tot}}$ ) pode ser então, calculada pela seguinte equação:

$$S_{\text{tot}} = S \cdot N'_{NP} / V_{\text{sistema}} \text{ (Equação 10)}$$

$$S_{\text{tot}} = (1,07 \times 10^{-15} \text{ m}^2 \cdot 2,79 \times 10^{11}) / 2 \times 10^{-3} \text{ L}$$

$$S_{\text{tot}} = 0,149 \text{ m}^2 \text{L}^{-1}$$

Assim,  $k_{2SV}$  (constante catalítica normalizada para a área superficial total e volume da reação) pode ser calculada.

$$k_{2SV} = k_{\text{cat}} / S_{\text{tot}}$$

$$k_{2SV} = 0,031 \text{ s}^{-1} / 0,149 \text{ m}^2 \text{L}^{-1}$$

$$k_{2SV} = 0,209 \text{ L m}^{-2} \text{ s}^{-1}$$