

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

Bruno Silveira de Souza

**PREPARAÇÃO E ATIVIDADE CATALÍTICA DE AGREGADOS
NANOESTRUTURADOS DE METAIS NOBRES
ESTABILIZADOS POR SURFACTANTES DIPOLARES
IÔNICOS BASEADOS NO ANEL IMIDAZOL**

Tese submetida ao Programa de Pós-
Graduação em Química da
Universidade Federal de Santa
Catarina para a obtenção do Grau de
Doutor em Química.

Orientador: Prof. Dr. Faruk José Nome
Aguilera.

Florianópolis

2012

Catálogo na fonte pela Biblioteca Universitária
da
Universidade Federal de Santa Catarina

S729p Souza, Bruno Silveira de
Preparação e atividade catalítica de agregados
nanoestruturados de metais nobres estabilizados por
surfactantes dipolares iônicos baseados no anel imidazol
[tese] / Bruno Silveira de Souza ; orientador, Faruk José Nome
Aguilera. - Florianópolis, SC, 2012.
154 p.: il., grafs., tabs.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina,
Centro de Ciências Físicas e Matemáticas. Programa de Pós-
Graduação em Química.

Inclui referências

1. Química. 2. Nanopartículas. 3. Agentes ativos de
superfícies. 4. Catálise. I. Nome Aguilera, Faruk José. II.
Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-
Graduação em Química. III. Título.

CDU 54

Bruno Silveira de Souza

**PREPARAÇÃO E ATIVIDADE CATALÍTICA DE AGREGADOS
NANOESTRUTURADOS DE METAIS NOBRES
ESTABILIZADOS POR SURFACTANTES DIPOLARES
IÔNICOS BASEADOS NO ANEL IMIDAZOL**

Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do Título de “Doutor em Química” e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Florianópolis, 2 de Março de 2012.

Prof. Almir Spinelli, Dr.
Coordenador do Programa

Banca Examinadora:

Prof. Faruk José Nome
Aguilera, Dr.
Orientador
UFSC

Prof. Hugo Alejandro Gallardo
Olmedo, Dr.
UFSC

Prof. Paulo Anselmo Ziani
Suarez, Dr.
Relator
UnB

Prof. Ademir Neves, Dr.
UFSC

Prof. Adriano Lisboa Monteiro,
Dr.
UFRGS

Prof. Antônio Luiz Braga, Dr.
UFSC

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, por terem sempre se esforçado ao máximo para me fornecer a melhor educação possível dentro e fora de casa, além de serem exemplos de honestidade e trabalho.

À Mônica, que me acompanha desde a graduação e demonstrou ser muito paciente e compreensiva, principalmente na etapa final do doutorado. Mesmo nos momentos mais difíceis ela sempre me incentivou. Certamente sem ela a tarefa teria sido muito mais penosa. Obrigado também por ter contribuído imensamente em diversas figuras de artigos!

Ao Professor Faruk, pela oportunidade de fazer parte de seu grupo de trabalho e de ter acreditado em mim quando em 2007 me propôs o desafio de trabalhar com um campo de pesquisa tão desafiador e desconhecido para mim até aquele momento.

A todos os colegas do LACFI, inclusive àqueles que já não fazem mais parte do grupo, principalmente ao Daniel e Elder os quais tem uma contribuição direta no presente trabalho.

Ao Professor Paulo A. Z. Suarez por ter me dado a oportunidade de realizar parte do presente trabalho em seu laboratório na UnB e ao David M. M. Pinho por ter me ajudado integralmente na realização dos experimentos relacionados ao biodiesel.

À Associação Brasileira de Tecnologia de Luz Síncrotron (ABTLuS) e ao Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) em Campinas pela oportunidade de realizar o curso de Microscopia Eletrônica de Transmissão e pela aprovação dos projetos para utilização das facilidades do LNLS.

Ao Laboratório Central de Microscopia da UFSC pelas diversas análises de microscopia realizadas. Ao Prof. Ivan H. Bechtold pelas análises de difração de raios-x.

Aos membros da Banca Examinadora que aceitaram prontamente o convite e ao financiamento das agências FAPESC, CAPES, CNPq e INCT-Catálise.

RESUMO

O presente trabalho descreve a aplicação de uma classe especial de surfactantes para a síntese de nanopartículas (NPs) metálicas anfifílicas em água ou micelas reversas. Os surfactantes utilizados são dipolares iônicos, com uma cadeia alquílica de 12 a 16 carbonos e um cabeça polar constituída de um grupo anel imidazólio e um grupo terminal propanosulfonato (ImS3-12, ImS3-14 e ImS3-16). Em solução aquosa, 3,3 surfactantes são necessários para proporcionar a estabilização. Os precursores metálicos empregados foram o K_2PdCl_4 , $AuCl_3$ and $RhCl_3$ empregando-se 10 equivalentes de $NaBH_4$ como agente redutor. As NPs de Pd foram preparadas utilizando-se os três surfactantes, e uma pequena variação no diâmetro de partícula (cerca de 3 nm) foi observada. As NPs de Rh e Au foram preparadas utilizando-se o surfactante ImS3-12, obtendo-se partículas de 1,8 e 5 nm, respectivamente. As NPs de Pd foram também preparadas em micelas reversas de ImS3-14 em $CHCl_3$ utilizando-se ascorbato de sódio como agente redutor. Esse sistema permite o controle do tamanho de partícula pela mudança na quantidade de água contida no interior das micelas reversas. As NPs foram caracterizadas por microscopia eletrônica de transmissão e difração de raios-x de pó, enquanto que as NPs de Pd preparadas com o ImS3-12 (Pd/12) foram ainda caracterizadas por espalhamento dinâmico de luz e análise termogravimétrica. Um modelo de estabilização em solução aquosa, que envolve a formação de uma bicamada de ImS3-12 sobre a partícula metálica, foi proposto. A atividade catalítica das NPs Pd/12 foi verificada através da hidrogenação bifásica do ciclohexeno em água, com fácil recuperação do catalisador e reciclo, com uma atividade catalítica duas vezes maior da obtida com o catalisador comercial Pd/C. As NPs Pd/12 foram quantitativamente adsorvidas em Al_2O_3 e carbono, obtendo-se um catalisador heterogêneo dez vezes mais ativo que o comercial Pd/C para a hidrogenação do ciclohexeno. Ainda, as NPs Pd/12 adsorvidas na Al_2O_3 foram utilizadas na redução parcial do biodiesel de soja. Nessa aplicação, o catalisador mostrou-se muito mais ativo do que o Pd/C, levando, na ausência de líquido iônico, ao biodiesel totalmente saturado. Na presença do LI BMIM.NTF₂ a atividade catalítica do catalisador pôde ser controlada e a redução seletiva ao monoeno, com grande preferência pelo isômero *cis*, foi atingida a baixa temperatura, pressão e pouquíssimo catalisador, com lixiviação não detectável, além de

excelente reciclabilidade. O biodiesel parcialmente hidrogenado mostrou-se muito mais estável à oxidação do que o biodiesel bruto, sem ocorrência de prejuízo às propriedades à frio do combustível.

Palavras-chave: Nanopartículas, Surfactantes, Catálise, Biodiesel, Líquidos Iônicos.

ABSTRACT

This work describes the application of a special class of surfactants for the synthesis of amphiphilic metal nanoparticles (NPs) in water or reversed micelles. The surfactants employed are zwitterionic, with an alkyl chain of 12, 14 and 16 carbon atoms and a polar head group constituted of a cationic imidazolium ring and a terminal anionic propane sulfonate group (ImS3-12, ImS3-14 e ImS3-16). In aqueous solutions, 3.3 surfactants per metallic atom are needed to afford good stabilization. The metallic precursors utilized were K_2PdCl_4 , $AuCl_3$ and $RhCl_3$ which were reduced by addition of 10 equivalents of $NaBH_4$. The Pd NPs were prepared using the three surfactants, and very small variation in particle diameter (about 3 nm) was observed. The Rh and Au NPs were prepared using ImS3-12, with a particle diameter of 1.8 nm and 5 nm, respectively. The Pd NPs were also prepared in reversed micelles in $CHCl_3$ using ImS3-14 surfactant and sodium ascorbate as the reducing agent. The organic system allowed the control on particle size by changing the water content of the reversed micelles. The NPs were characterized by transmission electron microscopy and powder x-ray diffraction, while Pd NPs prepared in water using ImS3-12 (Pd/12) were further characterized by dynamic light scattering and thermogravimetric analysis. A stabilization model, in aqueous solutions, involving the formation of a double layer of ImS3-12 around the metal surface was proposed. The catalytic activity of the Pd/12 was probed by biphasic hydrogenation of cyclohexene in water, with easy catalyst recycle and separation, with a catalytic activity twice that of commercial Pd/C catalyst. The Pd/12 could be quantitatively adsorbed on Al_2O_3 or carbon, giving a heterogeneous catalyst which was 10-fold more active than commercial Pd/C on cyclohexene hydrogenation. The Pd/12 NPs adsorbed on Al_2O_3 were also used for partial soybean biodiesel hydrogenation. In this application, the catalyst shows higher hydrogenation activity than conventional Pd/C, leading in the absence of ionic liquid (IL) to fully hydrogenated product. In the presence of BMIM.NTf₂ IL the activity of the catalyst could be controlled and selective reduction to monoene product, with large preference for formation of the *cis* isomer, could be achieved at low temperature and pressure, with very low catalyst loading, no detectable metal leaching and good recyclability. The partially hydrogenated biodiesel is far more stable to oxidation than the crude, without compromising its cold-flow properties.

Keywords: Nanoparticles, Surfactants, Catalysis, Biodiesel, Ionic Liquids

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Número de trabalhos científicos publicados com o termo “nanoparticle” AND “metal”. Busca no portal <i>Web of Science</i> realizada em Fevereiro de 2012.	4
Figura 2 - Fração de átomos superficiais em função do tamanho do agregado para uma nanoestrutura de Au cuboctaédrica idealizada.	5
Figura 3 - Razão entre a energia de coesão de NPs/material massivo (E_p/E_b) versus o diâmetro de NPs de Cu. ¹⁸	6
Figura 4 - Níveis energéticos para elétrons não interagentes numa caixa esférica. O número de elétrons necessário para completar as camadas é indicado. ¹	6
Figura 5 - Representação esquemática da dependência do potencial químico com o número de átomos. Figura adaptada da Ref. ²⁰	7
Figura 6 - Representação pictórica de métodos químicos e físicos para a preparação de NPs metálicas.	9
Figura 7 – Preparação de NPs de Pt através da metodologia <i>Top-down</i> . ³²	10
Figura 8 - Modelo de LaMer e Dinegar que descreve a formação e o crescimento dos núcleos. ^{39,40}	12
Figura 9 - Crescimento e estabilização de NPs. Na ausência de estabilizantes, os núcleos crescem de forma descontrolada levando à precipitação. Adaptado de ³⁹	13
Figura 10 - Estabilização eletrostática de colóides metálicos onde forças de repulsão eletrostática geradas pela dupla camada sobrepõe-se às forças atrativas de van der Waals. ¹⁵	14
Figura 11 - Efeito da força iônica na energia potencial (V_T) para NPs estabilizadas eletrostaticamente. ⁴⁴	15
Figura 12 - Estabilização estérica de NPs por polímeros ou surfactantes: (a) no espaço entre as partículas o grau de liberdade das cadeias orgânicas é restringido causando aumento na energia livre; (b) a concentração local das	

cadeias orgânicas que se aproximam aumenta, levando a uma força de diluição osmótica. ¹⁵	16
Figura 13 - Ligação de hidrogênio interpartícula no estado sólido para NP de Au protegidas por organo tióis. ⁴⁸	16
Figura 14 - Estabilização eletrostérica de nanopartículas metálicas. ⁵²	17
Figura 15 - Preparação de NPs metálicas em THF. Na primeira etapa, o precursor metálico $[(\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2)]$ é reduzido pelo super hidreto de lítio (LiBEt_3H) com formação de NPs estabilizadas eletrostéricamente. Posteriormente, a adição de um ligante do tipo organo tiol leva à estabilização das NPs. ⁵⁷	19
Figura 16 - Representação esquemática da síntese de NPs de Pt utilizando-se o dendrímero de quarta geração PAMAM com grupos OH e NH_2 terminais. Adaptado de Zhao e Crooks. ⁷⁰	20
Figura 17 - Microscopia de transmissão eletrônica de NPs de Pd obtidas através da mistura entre o polímero $\text{PEO}_{19}\text{-PPO}_{69}\text{-PEO}_{19}$ e Na_2PdCl_4 . ⁷⁴	21
Figura 18 – Formação de uma bicamada de surfactante na estabilização de NPs de Rh em água. Adaptado de Roucoux e col. ⁸⁴	23
Figura 19 – Estabilização de NPs de Au pela presença de uma camada (em CHCl_3) ou de uma bicamada (em H_2O) de fosfatidilcolina recobrimdo a superfície metálica. ⁸⁸	25
Figura 20 – Micelas reversas tem o tamanho controlado pela adição de água. 26	
Figura 21 – Formação de NPs metálicas via mistura de duas microemulsões contendo o precursor metálico e o agente redutor. Adaptado da ref. ⁹⁸	27
Figura 22 - Hidrogenação catalítica do 2-hexino utilizando-se NPs de Pd suportadas em C e modificadas com 1,10-fenatrolina (A) e 3-butil 1,10-fenantrolina (B). Note que apesar de mais lenta, a reação em (B) é muito mais seletiva para o alceno <i>cis</i> . Reproduzido da Ref. ¹²⁸	33
Figura 23 - Hidrogenação seletiva de alcenos empregando um catalisador de Pd suportado em alumina preparado pela deposição de multicamadas de polieletrólitos. ^{116,130}	34

Figura 24 - Hidrogenação seletiva de alcenos empregando um catalisador de Pd suportado estabilizado em polietileno imina alquilada em condições bifásicas. ⁷³	34
Figura 25 - Hidrogenação seletiva de alcenos por NPs de Pd estabilizadas por dendrímeros. Alcenos polares são hidrogenados mais rapidamente que alcenos apolares. ¹³²	35
Figura 26 – Modelo de bolas e estrutura molecular do ácido eláidico. Note a linearidade da molécula.	39
Figura 27 – Soluções aquosas 0,3 mmol.L ⁻¹ dos sais precursores M ⁿ⁺ e das nanopartículas M ⁰	49
Figura 28 – Esquema do reator utilizado nos testes catalíticos de reações G-L envolvendo H ₂ gasoso.	52
Figura 29 – Emulsão formada pela mistura de 1 ml de ciclohexeno, 1,8 ml de H ₂ O e 200 µl de solução Pd/12.	53
Figura 30 – Microscopia eletrônica de transmissão das NPs de Pd estabilizadas com o surfactante ImS3-12 obtidas a 100 kV (A) e 300 kV (B). Distribuição de tamanho de partículas (C) e observação de uma partícula orientada ao longo do eixo (200) com espaçamento interplanar de 0.19 nm	60
Figura 31 – (A) Difratoograma de raios-x de pó das NPs de Pd/12. (■) Pontos experimentais; linha azul: interpolação dos pontos experimentais; linha preta: padrão de difração do Pd massivo obtido do JCPDS. O inset mostra o ajuste de uma gaussiana relativa à difração dos planos (111). (B) Espectro de EDS das NPs de Pd/12.	62
Figura 32 – Microscopia Eletrônica de Transmissão a 100 kV e histogramas de distribuição de tamanhos de NPs de Rh estabilizadas com surfactante ImS3-12 (A e B) e ImS3-14 (C e D).	63
Figura 33 – Difratoograma de raios-x de pó das NPs de Rh/14. Os pontos pretos são os dados experimentais e a curva em azul corresponde à interpolação dos dados. O inset mostra o ajuste de uma gaussiana com centro em 40,47°.	64
Figura 34 – MET a 100 kV das NPs de Au estabilizadas com ImS3-14.	65
Figura 35 – (A) Espectro UV-vis das NPs de Au/14 a 0,128 mM em água. (B) Histograma das NPs de Au/14 obtido excluindo-se partículas não esféricas.	66

- Figura 36** - Difratoograma de raios-x de pó das NPs de Au/14. Os pontos pretos são os dados experimentais e a curva em azul corresponde à interpolação dos dados. O inset mostra o ajuste de uma gaussiana com centro em 38,46°. A linha preta corresponde à difração de um padrão de Au massivo.67
- Figura 37** – MET das NPs de Pd/12 adsorvidas na Al₂O₃. A imagem à direita corresponde à ampliação da região destacada no painel esquerdo.68
- Figura 38** – (A) Distribuição de tamanhos de NPs no catalisador Pd/12@Al₂O₃. (B) Espectro de EDS da região destacada na Figura 37.69
- Figura 39** – Espectro UV-vis de uma solução contendo íons Pd²⁺ e NaCl na ausência (---) e presença (—) de 5 mM ImS3-12. O inset mostra a variação de absorvância em 500 nm.70
- Figura 40** – Variação da absorvância em 344 nm na presença (■) e ausência de (●) 1 mM Pd²⁺ em função da adição de (A) ImS3-12 e (B) ImS3-14. T = 25 °C, 80 mM NaCl.71
- Figura 41** - Variação da absorvância em 344 nm na presença de 1 mM Au³⁺ em função da adição de ImS3-12. T = 25 °C, 80 mM NaCl.72
- Figura 42** – Estrutura cristalina do ImS3-1 obtida da Ref. ¹⁷⁰. Note a presença de ligação de hidrogênio entre o grupo SO₃⁻ e imidazólio.73
- Figura 43** – Análise termogravimétrica das NPs de Pd/12 (A) e do surfactante ImS3-12 (B). As curvas de DTGA também estão apresentadas.75
- Figura 44** – Distribuição de tamanhos das NPs de Pd em solução aquosa obtida por DLS. O inset mostra a função de auto-correlação.76
- Figura 45** – Estrutura otimizada do surfactante ImS3-12 em nível B3LYP/PCM/6-31+g(d). O confômero 2 é apenas 0,2 kcal.mol⁻¹ mais estável que o confômero 1.77
- Figura 46** – Possível mecanismo para a formação e estabilização das NPs na presença do surfactante dipolar iônico.78
- Figura 47** – Absorvância em 480 nm de uma solução do surfactante ImS3-14 em CHCl₃ (3 ml) em função da adição de K₂PdCl₄ 0,2 M a 25 °C.79
- Figura 48** – Confômeros do ImS3-14 otimizados em nível B3LYP/6-31+g(d) utilizando o modelo PCM em CHCl₃. A estrutura fechada é 4,81 kcal.mol⁻¹ mais estável que a aberta.80

Figura 49 – Variação do deslocamento químico do grupo imidazólio e do HDO em função do w_o para micelas reversas de ImS3-14 em $CDCl_3$	81
Figura 50 – MET a 100 kV e histograma das NPs de Pd preparadas em $CHCl_3$ em $w_o = 4,6$ (A e B) e $w_o=14,7$ (C e D).	82
Figura 51 –Tensão superficial em função da concentração de ImS3-4/8 ou ImS3-12 a 25 °C. Os dados para ImS3-12 são da Ref. ¹⁶⁶ e foram obtidos em 80 mM NaCl.....	86
Figura 52 – Hidrogenação bifásica de 1 ml de ciclohexeno a 25 °C, 2 bar de H_2 , 1500 rpm na presença de 0,54 μmol de Pd^0	87
Figura 53 – (A) Sequência de imagens demonstrando a separação de fases para a reação de hidrogenação de 2 ml de ciclohexeno. A imagem superior esquerda corresponde ao momento que a agitação magnética é interrompida e a imagem inferior direita foi obtida aproximadamente 20 s após a primeira. (B) Detalhe das fases orgânica e aquosa após centrifugação a 1000 rpm por 5 minutos.....	88
Figura 54 – Variação da absorbância em 344 nm na presença de 1 mM Pd^{2+} e 2 mM ou 5 mM de ImS3-4/8 em função da adição de ImS3-12.....	89
Figura 55 – MET e distribuição de tamanho das NPs Pd/12 após quatro ciclos de hidrogenação do ciclohexeno.....	90
Figura 56 – Conversão de 1ml de ciclohexeno em ciclohexano a 35 °C, 2 bar H_2 , 1500 rpm. A quantidade total de Pd é de 1,05 μmol (ciclohexeno/Pd=11934).....	91
Figura 57 – Atividade catalítica do catalisador Pd/12@ Al_2O_3 (barras pretas) e do catalisador comercial Pd/C (barras vermelhas) em função do número de recargas de 1ml de ciclohexeno. T=35°C, 2 bar H_2 , 1500 rpm.....	92
Figura 58 – Hidrogenação catalítica de 1 ml de ciclohexeno na presença do catalisador Pd/12@C a 35 °C, 2 bar H_2 e 1500 rpm. A quantidade total de Pd é de 1,06 μmol	93
Figura 59 – Composição do biodiesel metílico em função do tempo de hidrogenação. Condições: 6 ml de biodiesel, 1 ml de BMIM.NTf ₂ , 25 mg Pd/12@ Al_2O_3 (1.3 μmol de Pd), 27 °C, 75 bar de H_2	98
Figura 60 – Composição do produto da reação de semi-hidrogenação do biodiesel em função do reciclo. Condições: 6 ml de biodiesel, 1 ml de BMIM.NTf ₂ , 25 mg Pd/12@ Al_2O_3 (1.3 μmol de Pd), 27 °C, 75 bar de H_2	99

Figura 61 – Rancimat para o biodiesel bruto e para o biodiesel semi-hidrogenado conforme entrada 7 (Tabela 5).100

Figura 62 – Análise de calorimetria diferencial de varredura para o biodiesel bruto, semi-hidrogenado e totalmente hidrogenado.101

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Ponto de fusão e percentual em massa de ácidos graxos no óleo de soja. ¹³⁸	38
Tabela 2 - Comparação entre os diâmetros das NPs de Pd estimados por MET e XPD (valores em nm)	62
Tabela 3 – Deslocamentos químicos dos hidrogênios do surfactante ImS3-12 e das NPs Pd/12 em CDCl ₃ . ^a	74
Tabela 4. Hidrogenação do biodiesel metílico da soja com diferentes catalisadores ^a	95
Tabela 5. Hidrogenação do biodiesel metílico da soja com diferentes condições experimentais. ^a	96

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

NP(s)-	Nanopartícula(s)
BMIM.BF4	1-butil-3-metilimidazólio tetrafluoroborate
BMIM.NTf2	1-butil-3-metilimidazólio bis(trifluorometilsulfonil)imida
FAAS -	Espectrometria de Absorção Atômica por Chama
CLAE -	Cromatografia líquida de Alta Eficiência
DSC -	Differential Scanning Calorimetry
EMAG -	Éster Metílico de Ácido Graxo
ASTM -	American Standard Testing Methods
MET-	Microscopia Eletrônica de Transmissão
XPD-	Difração de Raios-X por Pó
ImS3-12	3-(1-dodecil-3-imidazólio)propanosulfonato
ImS3-14	3-(1-tetradecil-3-imidazólio)propanosulfonato
ImS3-12	3-(1-hexadecil-3-imidazólio)propanosulfonato
HRMET Resolução	Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução
JCPDS -	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
TGA	Análise Termogravimétrica
SDS	Dodecil sulfato de sódio
CTAB	Brometo de cetiltrimetilamônio
TOAB	Brometo de tetraoctilamônio
DLS	Espalhamento de Luz Dinâmico
EDS	Espectroscopia de raios X por dispersão em energia

SUMÁRIO

JUSTIFICATIVA	1
1 INTRODUÇÃO.....	3
1.1 <i>Métodos de Preparação de Nanoestruturas Metálicas.....</i>	<i>9</i>
1.2 <i>Estabilização de NPs Metálicas em Solução.....</i>	<i>12</i>
1.2.1 Métodos de Síntese de NPs Metálicas em Solução	18
1.2.1.1 Utilização de Surfactantes Dipolares Iônicos na Síntese de NPs	23
1.2.1.2 Utilização de Líquidos Iônicos para a Síntese de NPs.....	28
1.3 <i>Utilização de Metais de Transição Nanoparticulados em Catálise de Reações Orgânicas.....</i>	<i>30</i>
1.3.1 Reações de Hidrogenação Catalítica Utilizando NPs Metálicas ..	32
1.3.1.1 Reações de Hidrogenação para o Melhoramento do Biodiesel.....	36
2 MATERIAIS E MÉTODOS	45
2.1 <i>Reagentes e Procedimentos Experimentais</i>	<i>45</i>
2.1.1 Síntese dos Estabilizantes Dipolares Iônicos.....	45
2.1.1.1 Síntese do Estabilizante Ims3-4/8.....	46
2.1.2 Síntese do Biodiesel de Soja	47
2.1.3 Preparação das Nanopartículas em Água.....	48
2.1.3.1 Remoção do excesso de NaCl para análises de XPD e MET ..	49
2.1.4 Formação de Micelas Reversas de Ims3-14 e Síntese de Nanopartículas de Pd.....	50
2.1.5 Adsorção das Nanopartículas de Pd Em Al ₂ O ₃ e carbono	51
2.1.6 Hidrogenação Catalítica do Ciclohexeno	51
2.1.7 Hidrogenação do Biodiesel de Soja.....	53
2.2 <i>EQUIPAMENTOS E SOFTWARES</i>	<i>55</i>
2.2.1 Caracterização das Nanoestruturas.....	55
2.2.2 Caracterização dos Compostos Orgânicos.....	56
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	59
3.1 <i>Caracterização das NPs de Pd.....</i>	<i>59</i>
3.2 <i>Caracterização das NPs de Rh</i>	<i>63</i>

3.3 Caracterização das NPs de Au	65
3.4 Caracterização do catalisador heterogêneo Pd/12@Al ₂ O ₃	68
3.5 Mecanismo da Formação e Estabilização das NPs em Água.....	70
3.6 Formação de Micelas Reversas e Síntese de NPs de Paládio.....	79
3.7 Hidrogenação Líquido-Líquido do Ciclohexeno.....	84
3.8 Hidrogenação Sólido-Líquido do Ciclohexeno.....	91
3.9 Hidrogenação Parcial do Biodiesel de Soja.....	95
4 CONCLUSÕES	103
5 PERSPECTIVAS	105
REFERÊNCIAS.....	107
APÊNDICE A – Espectro de ¹H NMR do Dodecilimidazol	123
APÊNDICE B – Espectro de ¹H NMR do ImS3-12	124
APÊNDICE C – Espectro de ¹H NMR do Tetradecilimidazol	125
APÊNDICE D – Espectro de ¹H NMR do ImS3-14.....	126
APÊNDICE E – Espectro de ¹H NMR do Hexadecilimidazol.....	127
APÊNDICE F – Espectro de ¹H NMR do ImS3-16.....	128
APÊNDICE G – Cromatograma e Fragmentograma do 1-bromo-2- butiloctano.....	129
APÊNDICE H – Cromatograma e Fragmentograma do 2-butil-1- imidazoloctano.....	130
APÊNDICE I – Espectro de ¹H NMR do ImS3-4/8.....	131
APÊNDICE J – Imagens de MET adicionais das NPs Pd/12.....	132
APÊNDICE K – Imagens de MET das NPs Pd/14	133

APÊNDICE L – Imagens de MET das NPs Pd/16.....	134
APÊNDICE M – Análise de XPD das NPs Pd/14.....	135
APÊNDICE N – ^1H NMR das NPs Pd/12 em CDCl_3	136
PUBLICAÇÕES 2008-2011.....	137

JUSTIFICATIVA

A preparação de nanopartículas (NPs) metálicas é uma área extremamente importante para o avanço de diversos campos da ciência básica e aplicada. Devido à alta energia superficial que essas estruturas apresentam, quando dispersas em um solvente existe sempre a necessidade da introdução de agentes estabilizantes para que a coagulação das partículas não ocorra. Geralmente os agentes estabilizantes utilizados são materiais orgânicos que além de estabilizarem as partículas, podem alterar as características físico-químicas desses nanomateriais, como a dispersabilidade ou “solubilidade” em diferentes meios tornando-as, por exemplo, aplicáveis para catálise bifásica ou para serem administrados *in vivo*. Mais especificamente na área da catálise, a presença do agente estabilizante pode alterar a atividade catalítica e a seletividade do catalisador.

Como exemplos de estabilizantes comumente utilizados para a preparação de NPs metálicas podem ser citados polímeros, pequenos ânions, dendrímeros, líquidos iônicos e surfactantes. Dentre os surfactantes empregados, apenas uma pequena fração é da classe dipolar iônica, constituída principalmente por sulfobetainas.

Recentemente, nosso Grupo de Pesquisa desenvolveu uma série de novos surfactantes dipolares iônicos derivados de alquilimidazóis, onde a porção aniônica é formada pelo grupo $-SO_3$ e a porção catiônica pelo grupo imidazólio. Essas moléculas agregam-se em solução aquosa e tal qual as sulfobetainas, atraem ânions para a superfície micelar tornando-se carregadas negativamente. Devido essa atração por ânions, surgiu o interesse em avaliar se esses surfactantes dipolares iônicos são capazes de estabilizar NPs metálicas em solução aquosa. Assim, no presente trabalho foram selecionados os metais ouro, paládio e ródio, por possuírem grande interesse e aplicabilidade refletidos no enorme número de exemplos encontrados tanto na literatura antiga quanto na mais recente.

Como parte inicial do presente estudo, primeiramente avaliou-se a capacidade dos surfactantes de permitir a formação e estabilização das NPs metálicas em solução aquosa utilizando-se uma metodologia sintética simples, sem a necessidade de condições especiais de trabalho e geral para os três metais estudados. O próximo passo foi buscar ferramentas para a caracterização adequada das estruturas obtidas por

pelo menos duas técnicas distintas. Os estudos de caracterização foram então aprofundados para as NPs de Pd estabilizadas com o surfactante ImS3-12 e um modelo pôde ser proposto, onde em solução aquosa ocorre a formação de uma bicamada de detergente na superfície metálica permitindo a dispersão e estabilização das NPs.

Para as NPs de paládio estabilizadas com ImS3-12, investigou-se a estabilidade e atividade catalítica na hidrogenação bifásica líquido-líquido do ciclohexeno por tratar-se de um composto modelo bastante empregado em estudos iniciais de hidrogenação catalítica. Nas condições estudadas, as NPs estabilizadas somente pelo surfactante ImS3-12 mostraram-se instáveis. Esse problema pôde ser contornado com a adição de um co-estabilizante que não satura a superfície do catalisador e permite a realização da reação de hidrogenação com boa velocidade, fácil separação e reciclabilidade.

Outra estratégia foi a adsorção das NPs de Pd em um suporte sólido visando a obtenção de catalisadores sólidos de alta atividade catalítica. Assim, realizou-se a adsorção quantitativa das NPs em Al_2O_3 e em carbono amorfo. Na reação de hidrogenação do ciclohexeno esses materiais mostraram-se muito mais ativos que o catalisador comercial Pd/C.

Como aplicação prática do catalisador de Pd em Al_2O_3 , parte dos estudos do presente trabalho foi voltada ao melhoramento do biodiesel derivado do óleo de soja. Devido à presença de cadeias poliinsaturadas em sua estrutura, esse combustível possui baixa estabilidade oxidativa e encontra-se fora dos critérios internacionais e nacionais atualmente aceitos. Aí reside um grande problema pois a soja é hoje a matéria-prima de utilização imediata mais viável para se produzir o biodiesel no Brasil.

Como parte final da presente Tese, investigou-se a possibilidade do surfactante ImS3-14 de formar micelas reversas em clorofórmio, possibilitando a solubilização de sais em seu interior. As micelas reversas foram utilizadas para a síntese de NPs de Pd com tamanho controlado através da adição de mais água.

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, uma rápida expansão no campo que hoje é conhecido como nanociência vem ocorrendo. Essa área de pesquisa engloba a física, química, biologia, engenharia, medicina e ciências dos materiais. Geralmente a nanociência é definida como o estudo de fenômenos que acontecem na escala de 1-100 nm. Inserida na nanociência, encontra-se a nanotecnologia, que tem como foco o desenvolvimento da capacidade de criar, controlar e manipular objetos nessa escala para a obtenção de materiais com propriedades distintas.¹

Devido ao crescimento exponencial nas últimas décadas no número de trabalhos científicos que tratam do tema nanociência, tem-se uma falsa impressão de que essa é uma nova área de pesquisa. Porém, na segunda metade do século 19, Michael Faraday, já realizava a preparação de partículas de ouro com 3-30 nm de diâmetro a partir de uma solução de cloroaurato de sódio reduzida com fósforo.² Ainda, muito antes do século 19, vitrais medievais e cerâmicas, como a famosa taça de Lyncurgus, já eram decorados com partículas metálicas que hoje sabe-se serem menores que 100 nm.^{1,3} A verdade é que o recente desenvolvimento da nanociência deve-se, em parte, à variedade de técnicas disponível atualmente para o estudo de sistemas à nível atômico.

O crescimento da nanociência tem possibilitado a síntese e caracterização de nanoestruturas de metais de transição, também conhecidas como nanopartículas (NPs) metálicas, com tamanho e forma controladas.⁴ Essas nanoestruturas são atualmente o foco de inúmeros trabalhos científicos (**Figura 1**),^{5,6} sendo considerados promissores materiais com aplicações nas mais diversas áreas, como armazenamento de dados,⁷ microeletrônica,⁸ catálise,^{4,9,10,11} etc. Na área médica, um destaque enorme tem sido dado à NPs de ouro. As mesmas apresentam propriedades ópticas e eletrônicas interessantes, além de excelente biocompatibilidade quando preparadas em água, podendo ser utilizadas na detecção e quantificação de biomoléculas¹² e como contraste na tomografia computadorizada¹³, por exemplo.

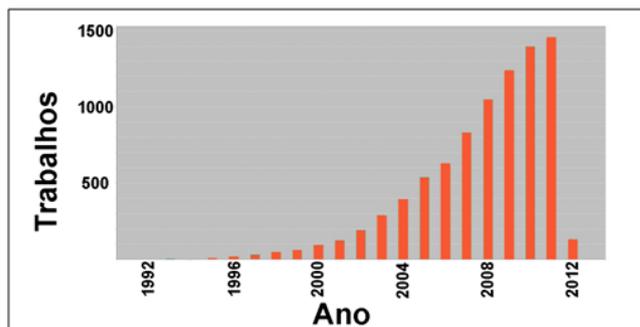


Figura 1 - Número de trabalhos científicos publicados com o termo “nanoparticle” AND “metal”. Busca no portal *Web of Science* realizada em Fevereiro de 2012.

A classificação moderna para as NPs metálicas divide-as em dois tipos: agregados de metais de transição, que são estruturas com tamanho de 1-10 nm e com distribuição monomodal (<15 %); e colóides, que são estruturas maiores que 10 nm, com distribuição de tamanho mais variada. Enquanto que os agregados de metais de transição devem ter a síntese reproduzível, com composição estrutural bem devida, serem isoláveis e redispersáveis, colóides clássicos tradicionalmente tem a composição menos definida (a superfície frequentemente pode conter água, hidróxido e haletos) e sua síntese é pouco reproduzível.⁵ Aqui vale citar que um material pode ser classificado como colóide se tiver ao menos uma de suas dimensões (comprimento, largura ou altura) englobada na faixa de 100 nm.

Dentre as principais características que as NPs metálicas apresentam, a principal, sem dúvida alguma, é a alta relação área superficial/volume com implicações óbvias à catálise.¹⁴ A **Figura 2** apresenta a relação entre a fração de átomos superficiais com o tamanho do agregado para uma estrutura cubooctaédrica de ouro formada por N átomos.¹ Pode-se observar facilmente que com a diminuição da dimensão das NPs ocorre um grande aumento da fração de átomos superficiais e são esses átomos, com menor número de coordenação, que estão associados à atividade catalítica das NPs.

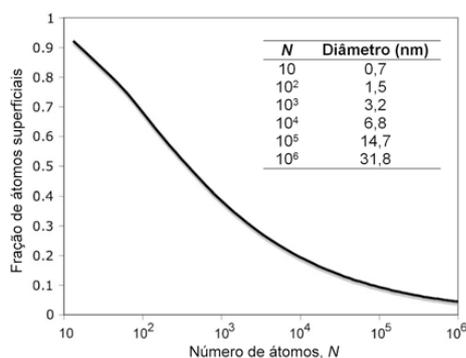


Figura 2 - Fração de átomos superficiais em função do tamanho do agregado para uma nanoestrutura de Au cuboctaédrica idealizada.

Outra forma bastante simples de visualizar o efeito da diminuição no tamanho de uma partícula metálica foi discutida por Ostwald, em seu artigo de 1907¹⁵, onde o autor convida o leitor a imaginar um cubo de 1 cm^3 constituído de um material com densidade de 8 g.cm^{-3} , peso atômico de 50 g.mol^{-1} e raio atômico de 0.245 nm . Esse cubo teria uma área superficial de 6 cm^2 e apenas $10^{-5} \%$ de seus átomos na superfície. Após a divisão em 1000 pequenos cubos, a área superficial aumenta 10 vezes, assim como o número de átomos na superfície, porém 99.99% dos átomos ainda estariam rodeados de outros átomos do mesmo material, completando sua esfera de coordenação. Após a divisão do cubo inicial em 10^{18} cubos, chega-se a cubos com 10 nm de lado e a área superficial da amostra chega a 10^6 cm^2 , com 10% dos átomos na superfície.

Além da área superficial, outras propriedades físicas dos metais nanoestruturados os diferenciam dos materiais massivos. Por exemplo, o ponto de fusão de NPs metálicas decresce drasticamente devido a uma diminuição na energia de coesão desses materiais (**Figura 3**).^{16,17} Essa diminuição do ponto de fusão é um efeito direto da redução do número de coordenação dos átomos superficiais, que estão mais fracamente ligados à estrutura metálica.

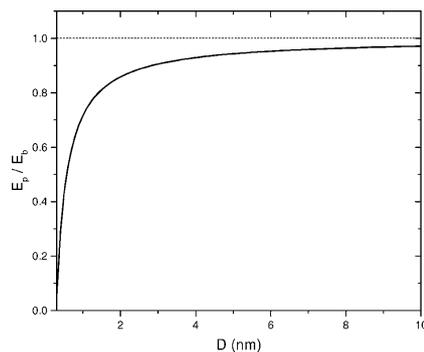


Figura 3 - Razão entre a energia de coesão de NPs/material massivo (E_p/E_b) versus o diâmetro de NPs de Cu.¹⁸

As estruturas em bandas presentes nos metais massivos são substituídas por níveis eletrônicos discretos à medida que o tamanho dos agregados diminui. A **Figura 4** mostra os níveis eletrônicos obtidos pelo modelo da casca eletrônica para nanoagregados de Na.¹ A existência desses níveis eletrônicos justifica a observação de picos nos espectros de massas de agregados livres, onde agregados constituídos de 2, 8, 18, 20, 34... átomos (no caso de metais alcalinos) mostram-se mais estáveis e com maiores potenciais de ionização^{1,19}. Esses números são comumente chamados de “números mágicos” e levam à formação de estruturas com “tamanhos mágicos”, mais abundantes do que as estruturas com diferentes constituições (**Figura 5**).²⁰

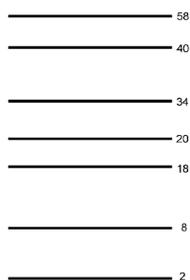


Figura 4 - Níveis energéticos para elétrons não interagentes numa caixa esférica. O número de elétrons necessário para completar as camadas é indicado.¹

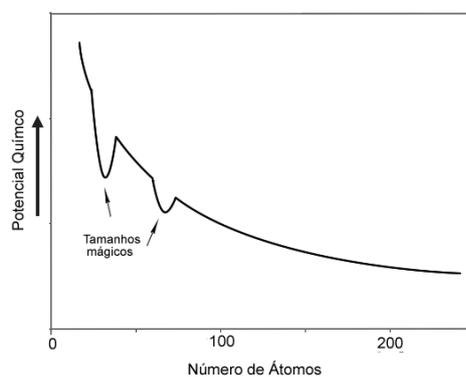


Figura 5 - Representação esquemática da dependência do potencial químico com o número de átomos. Figura adaptada da Ref.²⁰

Um efeito bastante interessante em relação à atividade catalítica em função do tamanho de partícula foi analisado na reação de Fischer-Tropsch catalisada por nanopartículas de Co. Para essa reação, Bezemer e col. observaram que há um pico na atividade catalítica para partículas de 6 nm, sendo que partículas maiores ou menores que esse valor exibem menor atividade catalítica.²¹ Assim, não se pode assumir que apenas o efeito do aumento da área superficial é importante e deve-se sempre levar em conta efeitos eletrônicos, que também são efeitos tamanho-dependentes.

Como discutido, a energia de coesão em um sistema metálico nanoestruturado diminui com a diminuição do tamanho da estrutura¹⁸, levando à uma desestabilização do sistema em relação ao metal massivo. O fato de que os átomos superficiais possuem uma energia maior que os átomos mais internos torna qualquer NP instável e, na ausência de condições especiais, as NPs tendem a agregarem-se e crescer para atingir maior estabilidade. Dessa forma, NPs nuas, isto é, sem agentes de estabilização, mostram-se extremamente instáveis e tendem à atração mútua por forças de van der Waals,¹⁵ levando à coalescência para a diminuição da área interfacial.

Inúmeros reagentes, como organo tióis^{22,23,24}, polímeros^{25,26}, surfactantes iônicos^{27,28}, etc., tem sido propostos para a modificação superficial de NPs metálicas com os objetivos mais diversos. O uso desses reagentes na síntese e estabilização dessas estruturas traz

implicações extremamente importantes no comportamento das NPs e a aplicação de metais nanoestruturados na área de catálise é muito dependente do estabilizante utilizado. Assim, estabilizantes com alto poder de ligação na superfície das NPs, como doadores P, N e S, tendem a diminuir, senão eliminar, a atividade catalítica metálica pois podem bloquear a difusão dos reagentes na superfície do catalisador.²⁹ Já a utilização de ligantes fracos pode levar à alta atividade catalítica, porém eventualmente ocorre aglomeração das nanoestruturas, aumento do tamanho e perda de atividade catalítica.²⁹

Dessa forma, o desenvolvimento racional de diferentes metodologias para a preparação de NPs estáveis é o primeiro passo para a obtenção de materiais que exibam as propriedades desejadas, com tamanho e forma controlados. Com a escolha correta do agente estabilizante, é possível realizar até mesmo reações enantioseletivas na superfície de NPs.³⁰

A seção a seguir trata, de modo geral, dos métodos físicos e químicos mais utilizados de síntese de NPs metálicas. Maior enfoque é dado nos parâmetros que controlam a estabilidade de nanoestruturas em solução, com subsequente apresentação dos métodos de preparação de NPs em solução com a utilização de estabilizantes orgânicos.

1.1 Métodos de Preparação de Nanoestruturas Metálicas

NPs metálicas podem ser produzidas de duas formas básicas: através de métodos físicos/mecânicos ou através de métodos químicos. Ambas as técnicas visam a preparação de estruturas com controle do tamanho e forma para que propriedades tamanho-dependentes possam ser estudadas. Basicamente, enquanto nos métodos físicos grandes blocos de matéria são continuamente divididos até o tamanho desejado, os métodos químicos empregam átomos ou moléculas precursoras que crescem até o tamanho desejado (**Figura 6**).

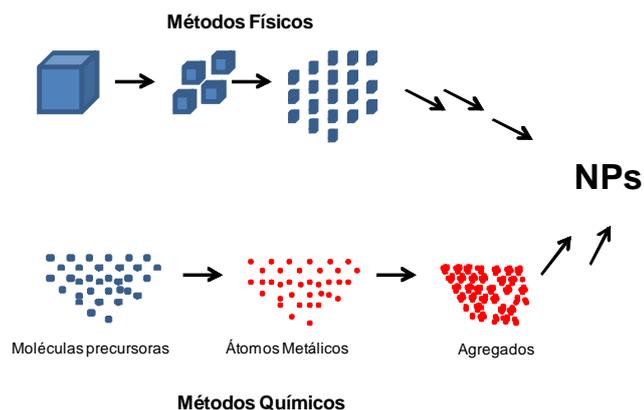


Figura 6- Representação pictórica de métodos químicos e físicos para a preparação de NPs metálicas.

O método físico também é conhecido como estratégia *Top-down*. Nesta estratégia, a matéria pode ser cortada, moída ou fragmentada com o emprego de algum agente físico externo. Exemplos clássicos de sua utilização são os métodos de litografia por feixe de elétrons e o bombardeamento por íons rápidos.³¹ Geralmente, essas metodologias são empregadas para a preparação de estruturas altamente complexas, como no caso de circuitos integrados.

Recentemente, o método *Top-down* foi aplicado para a preparação de NPs de Pt em Li líquido, obtendo-se partículas com diâmetro médio de apenas 2 nm que puderam ser suportadas em carbono

(Figura 7).³² O procedimento experimental envolve o uso de uma folha fina de Pt e ultrassom como método físico de fragmentação.

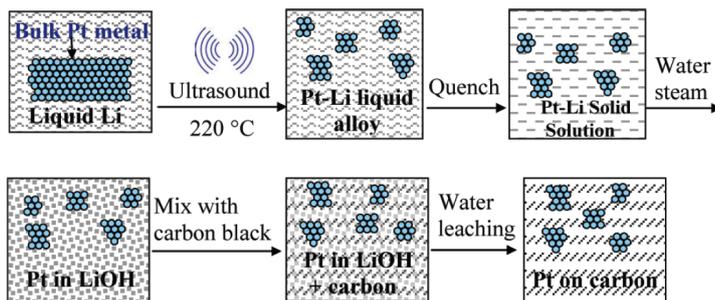


Figura 7 – Preparação de NPs de Pt através da metodologia *Top-down*.³²

A segunda estratégia para a preparação de NPs é a utilização de um precursor metálico isolado que sofre nucleação e crescimento. Essa estratégia é conhecida como *bottom-up* e é vastamente empregada para produzir uma miríade de estruturas. Como exemplos podem ser citados três processos básicos:

- Produção de um vapor supersaturado metálico que é condensado em NPs. Essas podem ser filtradas de acordo com a massa molecular, concentradas em uma armadilha de íons, depositadas em uma superfície ou co-depositadas juntamente com outro vapor atômico de outro material.³³ Este método de síntese é muito flexível e permite a produção de NPs com massa selecionada a partir de diversos materiais, tanto isoladas no vácuo como em matrizes sólidas;
- Deposição e auto-arranjo em superfícies. No caso mais simples, este processo pode ser entendido como o crescimento do tipo Volmer-Weber em superfícies de baixa energia, como grafite, por exemplo, onde o tamanho das partículas pode ser controlada otimizando-se a cobertura, temperatura do substrato e taxa de deposição. Um método mais poderoso consiste em depositar o vapor em superfícies com um arranjo natural, como na superfície do 111 do Au, onde as ilhas metálicas tendem a nuclear-se em pontos específicos³⁴. As ilhas formadas agrupam-se em arranjos

ordenados, o que pode ser muito interessante para algumas técnicas experimentais;

- (c) Métodos químicos em solução. Talvez a metodologia de preparação de NPs mais explorada, onde sais ou complexos metálicos, chamados precursores, são reduzidos e agregam-se em NPs metálicas suspensas em um solvente.

Há também a existência de inúmeras variações dos métodos acima. Por exemplo, ao invés de utilizar-se uma superfície sólida para a deposição de átomos metálicos, pode-se utilizar um líquido com baixa pressão de vapor e com capacidade de estabilizar os núcleos formados. Utilizando essa técnica, NPs de Au com 1.9 nm de diâmetro foram preparadas em líquidos iônicos (LIs).³⁵

Métodos químicos podem produzir uma grande variedade de NPs metálicas constituídas de mais de um elemento. Como exemplo, podem-se citar o método poliol³⁶, a síntese de NPs de Pt e Ru na presença de alquilamina³⁷ e a síntese de NPs mistas de FePt na presença de ácido oléico.³⁸ A síntese de NPs de Au realizada por Michael Faraday no século 19 constitui um dos primeiros exemplos de síntese química úmida e os colóides obtidos continuam estáveis por mais de 100 anos. Esse método é extremamente poderoso e possibilita não apenas a síntese das nanoestruturas estáveis cineticamente, mas também a obtenção de NPs com propriedades especiais devido à customização da superfície metálica.

No presente trabalho, um enfoque maior será dedicado aos métodos de síntese úmida. Posteriormente, será realizada uma pequena revisão sobre a utilização de NPs metálicas em catálise de reações orgânicas.

1.2 Estabilização de NPs Metálicas em Solução

Como discutido anteriormente, a existência de NPs em solução não é termodinamicamente favorável, porém o recobrimento das mesmas com uma camada orgânica ou inorgânica pode levar à estabilização a longo prazo, caracterizando um efeito cinético. O comportamento de nanoestruturas, metálicas ou não, está diretamente associado ao comportamento de colóides clássicos. À pequenas distâncias, duas partículas são atraídas mutuamente através de forças de van der Waals que variam inversamente na sexta potência da distância entre suas superfícies. Na ausência de algum tipo de força repulsiva, uma dispersão coloidal sólida/líquida (sol), que é o caso das NPs comumente estudadas em solução, tende a coagular e crescer.¹⁵

A síntese de NPs de alta qualidade, isto é, com diâmetro definido, baixo grau de polidispersão e pequeno ou nenhum grau de aglomeração, deve atender a duas condições: o controle preciso da nucleação e do crescimento dos núcleos e a supressão do processo de aglomeração.³⁹ O processo de nucleação, de acordo com LaMer e Dinegar, é endotérmico pois envolve a quebra de ligações do precursor metálico, a dessolvatação e a transposição da tensão superficial do solvente. Já o crescimento dos núcleos e o amadurecimento de Ostwald, processo pelo qual átomos se desprendem de uma NP para precipitar-se em outra levando ao crescimento do sistema, são exotérmicos e a energia liberada corresponde à entalpia de formação de sólido (**Figura 8**). Para atingir-se a monodispersidade, um processo de nucleação (ou formação dos núcleos) extremamente rápido deve ocorrer separadamente do processo de crescimento dos núcleos.

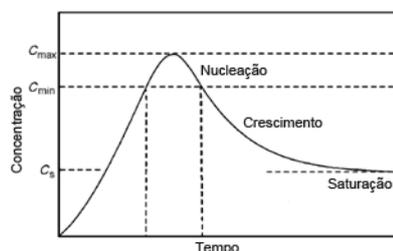


Figura 8 - Modelo de LaMer e Dinegar que descreve a formação e o crescimento dos núcleos.^{39,40}

Visando o crescimento controlado, vários agentes tem sido utilizados para a obtenção de NPs estáveis e basicamente dois tipos de efeitos são comumente empregados: estabilização eletrostática e estabilização estérica (**Figura 9**).^{5,39}

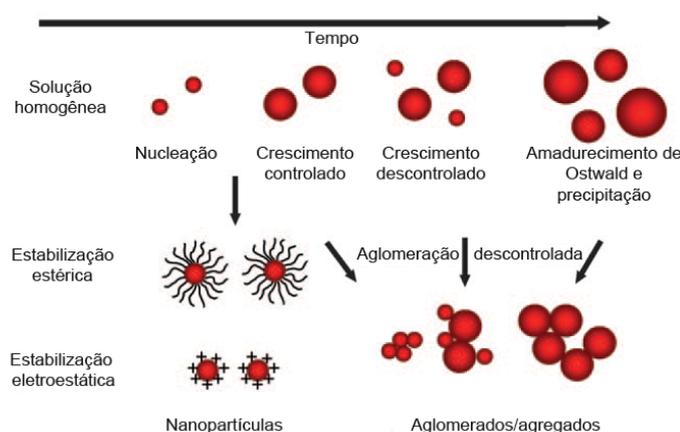


Figura 9 - Crescimento e estabilização de NPs. Na ausência de estabilizantes, os núcleos crescem de forma descontrolada levando à precipitação. Adaptado de³⁹

O trabalho pioneiro de Turkevich e col. em 1951 é um clássico exemplo do mecanismo de estabilização com forte componente eletrostático, onde partículas coloidais de Au são cercadas por uma dupla camada elétrica formada pelos íons citrato/cloreto e os cátions que os cercam.^{41,42} Isso resulta numa repulsão Coulombica inter partícula que decai exponencialmente com a distância entre os centros das partículas, e o resultado final está demonstrado na **Figura 10**.¹⁵ O pequeno mínimo de energia potencial à distâncias moderadas define um arranjo estável para as partículas coloidais, porém a barreira necessária para atingir a instabilidade é pequena e o movimento térmico das partículas pode levar a coagulação.

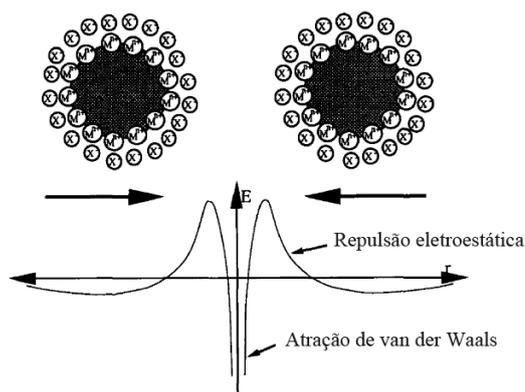


Figura 10 - Estabilização eletrostática de colóides metálicos onde forças de repulsão eletrostática geradas pela dupla camada sobrepõe-se às forças atrativas de van der Waals.¹⁵

O trabalho de Turkevich é um dos primeiros a empregar a microscopia eletrônica como ferramenta de análise sistemática das variáveis envolvidas na formação de NPs de Au utilizando citrato de sódio como agente redutor e como estabilizante,^{41,42} e vários trabalhos modernos ainda utilizam NPs preparadas seguindo a metodologia de Turkevich.

Um sol estabilizado eletrostaticamente pode ser coagulado caso a força iônica do meio dispersante for aumentada suficientemente, pois o potencial elétrico da dupla camada é esmaecido (**Figura 11**). Esse efeito foi utilizado como um dos primeiros testes para a classificação de agentes estabilizantes de colóides de Au já em 1901,^{5,43}.

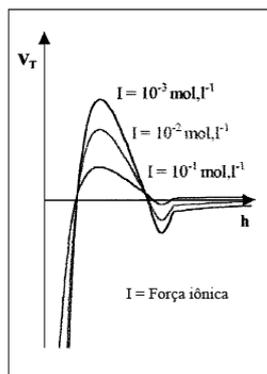


Figura 11 - Efeito da força iônica na energia potencial (V_T) para NPs estabilizadas eletrostaticamente.⁴⁴

A segunda maneira pela qual NPs metálicas (e também outros colóides) podem ser estabilizadas é pela adsorção de grandes moléculas, como polímeros e surfactantes, na sua superfície. O modo pelo qual grandes moléculas previnem a coagulação de NPs está simplificado na **Figura 12**. No espaço entre as partículas, as moléculas adsorvidas tem o movimento restringido, o que causa uma diminuição da entropia levando ao aumento da energia livre do sistema (**Figura 12a**). Um segundo efeito é causado pelo aumento da concentração local do adsorvente à medida que as cadeias alquílicas se interpenetram, levando à repulsão osmótica, pois o solvente tende a diluir o polímero/surfactante e separar as partículas (**Figura 12b**).¹⁵

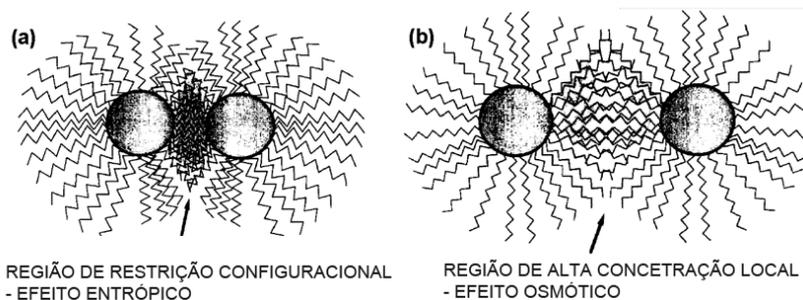


Figura 12 - Estabilização estérica de NPs por polímeros ou surfactantes: (a) no espaço entre as partículas o grau de liberdade das cadeias orgânicas é restringido causando aumento na energia livre; (b) a concentração local das cadeias orgânicas que se aproximam aumenta, levando a uma força de diluição osmótica.¹⁵

Além de evitar a coagulação, a camada orgânica adsorvida sobre as partículas metálicas pode levar ao aumento da “solubilidade” das mesmas, além de fornecer uma proteção extra contra a oxidação superficial.⁴⁵ Outra vantagem no uso de ligantes orgânicos para a estabilização de NPs é o fato que as propriedades da superfície podem ser ajustadas “sob medida” devido ao imenso leque de opções que a síntese orgânica proporciona.^{46,47} A utilização de compostos mais complexos pode levar ainda à interações específicas com determinadas moléculas, superfícies ou outras NPs (**Figura 13**).^{48,49,50}

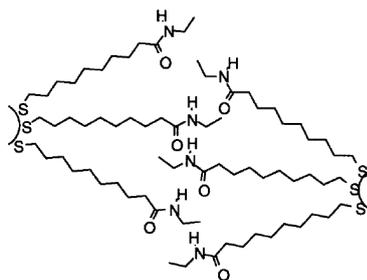


Figura 13 - Ligação de hidrogênio interpartícula no estado sólido para NP de Au protegidas por organo tióis.⁴⁸

O uso de NPs com superfície especialmente modificada é vastamente estudada na área de química analítica voltada à detecção de

biomarcadores. Por exemplo, demonstrou-se que NPs de Au contendo anticorpos em sua superfície podem ser extremamente úteis na identificação de biomarcadores de câncer.⁵¹ Em outro trabalho do mesmo grupo, NPs de Au foram especialmente modificadas para detecção de uma determinada seqüência genética em solução.¹² Em ambos os casos, as NPs de Au foram reduzidas e estabilizadas com citrato e posteriormente a superfície foi modificada com os ligantes desejados.

A estabilização de NPs pode ainda ocorrer combinando-se os efeitos eletrostáticos e estéricos, o que é modernamente conhecido como estabilização eletrostérica como apresentado na **Figura 14**. Esse esquema pictórico demonstra que os ânions cloreto podem localizar-se na superfície da NP enquanto o sal de amônio quaternário promove a estabilização estérica, impedindo o contato partícula-partícula.⁵²

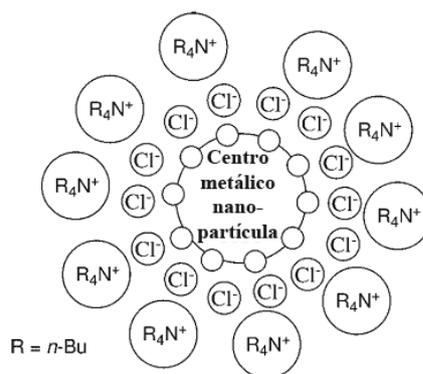


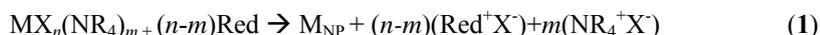
Figura 14 - Estabilização eletrostérica de nanopartículas metálicas.⁵²

Segundo Ott e Finke⁵, exemplos reais de estabilização puramente eletrostática não existem, e os autores classificam o método desenvolvido por Turkevich como o primeiro caso de estabilização eletrostérica. Ainda, os autores apontam que determinar o tipo de estabilização que ocorre na miríade de NPs metálicas já reportadas é uma tarefa praticamente impossível, pois a composição precisa da superfície dessas NPs geralmente é desconhecida e a princípio qualquer espécie presente na solução, como solvente e contra-íons, podem atuar como estabilizantes.

1.2.1 Métodos de Síntese de NPs Metálicas em Solução

Através do método químico, suspensões de NPs podem ser obtidas de diversas formas. Porém, independente do sistema utilizado, sempre há a necessidade da utilização de um agente estabilizante. Além do estabilizante, como descrito na seção 1, os métodos químicos úmidos de síntese de NPs metálicas envolvem o sal precursor/completo metálico e um agente redutor. Combinações desse três reagentes, além do meio no qual a síntese é realizada, levam à vários tipos de NPs com composição, tamanho e propriedades distintas.

Os métodos modernos de síntese de nanopartículas metálicas em solução devem grande parte do seu desenvolvimento aos estudos pioneiros de Bönnemann na década de 1980.^{53,54,55} A rota desenvolvida envolvia o uso de um metal do grupo 8, um agente redutor doador de hidreto e um agente estabilizante do tipo tetra-álquil amônio em THF (**Equação 1**).



M= Metal grupo 8-10, X=Cl ou Br, R = Alquil C₄₋₁₂
 Red = M'H (M' = H, Li, LiBEt₃, NaBEt₃, KBEt₃)

A modificação dessa rota sintética, com a utilização de um agente redutor que já tivesse em sua estrutura o agente estabilizante (NR₄(BEt₃H)) possibilitou a preparação de NPs de metais do grupo 6-11 com tamanho entre 1-10 nm em larga escala e com grande dispersabilidade em solventes orgânicos.⁵⁶

A metodologia desenvolvida por Bönnemann foi investigada a fundo por Nishihara e col.⁵⁷ para síntese de NPs de Pd onde foi demonstrado que a variação das condições experimentais, como proporção metal/surfactante e metal/estabilizante além do tamanho da cadeia alquílica do organo tiol e do surfactante utilizados leva à formação de NPs com tamanhos distintos (**Figura 15**).

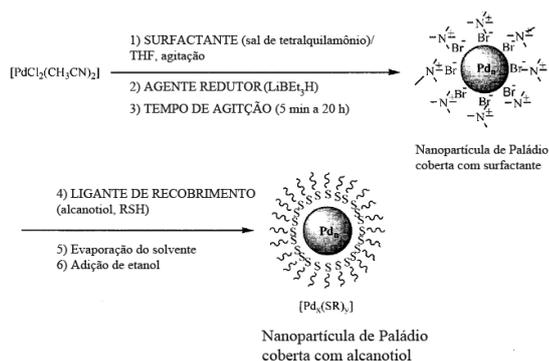


Figura 15 - Preparação de NPs metálicas em THF. Na primeira etapa, o precursor metálico $[(\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2)]$ é reduzido pelo super hidreto de lítio (LiBEt_3H) com formação de NPs estabilizadas eletrostericamente. Posteriormente, a adição de um ligante do tipo organo tiol leva à estabilização das NPs.⁵⁷

Uma metodologia semelhante foi estendida e popularizada por Brust e col.²² e também envolve o uso de surfactantes, porém em um sistema bifásico água-solvente orgânico. O sal metálico precursor é dissolvido em água e posto em contato com uma solução orgânica de um sal de amônio quaternário contendo uma longa cadeia alquílica. Após a transferência dos íons metálicos da fase aquosa para a orgânica, um organo tiol é adicionado e rapidamente, sob alta agitação, uma solução aquosa de NaBH_4 é colocada em contato com a solução orgânica.⁴⁸ Variações desse método envolvem a adição do agente redutor antes da adição da mercaptana devido à possibilidade de formação de um complexo metálico forte entre o íon precursor e o estabilizante, o que pode dificultar o processo de redução do metal, como no caso da platina.⁵⁸

A utilização de polímeros como agente estabilizante também é um método bastante difundido na preparação de NPs metálicas. Os trabalhos de Hirai^{59,60} são um dos primeiros exemplos da utilização de polivinilpirrolidona (PVP) na síntese de NPs de diversos metais de transição. A rota sintética é bastante simples e envolve a dissolução do PVP e do precursor metálico em etanol ou metanol, seguido de refluxo. Uma variação desse método emprega glicerol como agente redutor⁶¹ ou ainda o próprio polímero como agente redutor, como evidenciado

recentemente.⁶² As NPs desenvolvidas são dispersáveis em água e outros solventes polares.

Ainda na década de 1980, a preparação de NPs em ambientes restringidos como microemulsões, micelas, micelas reversas e vesículas foi estudada de forma pioneira por Kukihara e Fendler para a obtenção de materiais com atividade catalítica.^{63,64,65,66} Posteriormente, a utilização de micelas reversas como ambientes de forma e tamanho controlados para a preparação de nanoestruturas foi explorada para a produção de nanocristais de semicondutores.^{67,68}

Rotas sintéticas que envolvem a utilização de água como solvente para a síntese de NPs estão, atualmente, substituindo a utilização de solventes orgânicos. Para tanto, é necessário que o ligante/estabilizante utilizado apresente simultaneamente solubilidade em água e capacidade de coordenar-se à superfície metálica. Uma vantagem das NPs solúveis em água é a compatibilidade com possíveis aplicações em sistemas biológicos.⁴⁶

Assim, a utilização de dendrímeros^{69,70,71} para a produção de NPs metálicas estáveis em água apresenta-se como um método bastante difundido na literatura. Por serem monodispersos e de composição bem definida, os dendrímeros são suportes que levam à formação de NPs com alto grau de monodispersidade e com um número de átomos conhecidos.⁷² A estrutura desses polímeros apresenta uma grande cavidade com um exterior altamente impedido. Assim, íons metálicos ligam-se às partes polares internas para posterior redução, com formação das NPs metálicas (**Figura 16**). Certamente um dos maiores obstáculos para a utilização dessa metodologia em larga escala é o custo envolvido para a obtenção de dendrímeros puros.

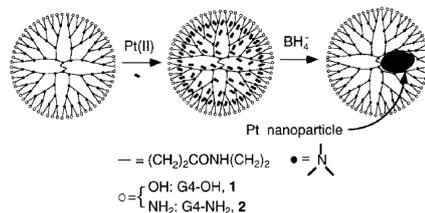


Figura 16 - Representação esquemática da síntese de NPs de Pt utilizando-se o dendrímero de quarta geração PAMAM com grupos OH e NH₂ terminais. Adaptado de Zhao e Crooks.⁷⁰

Outro exemplo extremamente interessante envolvendo o uso de água como solvente foi demonstrado por Vasylyev e col.⁷³, onde NPs de Pd são preparadas reduzindo-se K_2PdCl_4 com $NaBH_4$ na presença de polietileno imina alquilada. As NPs produzidas são solúveis em água e apresentam excelente seletividade na hidrogenação catalítica de alcenos não ramificados.

Piao e col.⁷⁴ também realizaram a síntese de NPs de Pd pela simples mistura de sais de paládio com polímeros do tipo tribloco PEO_{19} - PPO_{69} - PEO_{19} (poli(óxido de etileno)-poli(óxido de propileno)-poli(óxido de etileno)), onde o polímero atua como agente estabilizante e redutor. As NPs formadas tem excelente dispersabilidade em água e uma distribuição de tamanho monomodal (**Figura 17**).

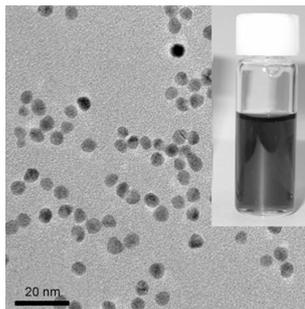


Figura 17 - Microscopia de transmissão eletrônica de NPs de Pd obtidas através da mistura entre o polímero PEO_{19} - PPO_{69} - PEO_{19} e Na_2PdCl_4 .⁷⁴

A utilização de surfactantes como estabilizantes está bastante associada à suspensões aquosas de metais de transição reduzidos com a utilização de $NaBH_4$ ou KBH_4 . Em água, os surfactantes utilizados podem ser aniônicos^{75,76}, catiônicos, neutros⁷⁷ e dipolares iônicos.^{78,79} Para que as NPs sejam estáveis quando aplicadas à algum ciclo catalítico, é imprescindível que o caráter hidrofílico do surfactante seja suficiente para manter a permanência das NPs na fase aquosa com simultânea manutenção das forças de repulsão inter-partícula, o que nem sempre é uma tarefa fácil.

Como descrito anteriormente, a etapa de redução, com formação dos núcleos iniciais, tem um papel fundamental no controle da nucleação e crescimento dos nanocristais. Além dos agentes redutores empregados comumente, como $H_{2(g)}$, $NaBH_4$ e alcoóis, a redução

também pode ser realizada utilizando-se ácido L-ascórbico (Vitamina C) e ácido cítrico.⁸⁰ Dessa forma, além do grande número de estabilizantes possíveis, há um vasto número de agentes redutores que podem ser empregados. Assim, é evidente que há uma infinidade de tipos de NPs que podem ser preparadas, com grande variedade na forma, tamanho e composição.

Empregando os surfactantes catiônicos brometo de tetraoctilamônio (TOAB) e brometo de cetiltrimetilâmonio (CTAB) Nikoobakht e El-Sayed⁸¹ preparam NPs de ouro com formatos diferentes dependendo da razão TOAB/CTAB. O primeiro surfactante induz a formação de partículas esféricas e o segundo induz o crescimento em apenas uma dimensão, favorecendo o aparecimento de nanocilindros. O surfactante CTAB também foi empregado para a preparação de NPs de Cu em água, com a utilização de hidrazina como agente redutor.⁸² Nanopartículas de prata polidispersas também foram preparadas utilizando-se o surfactante aniônico dodecilsulfato de sódio com redução por $H_{2(g)}$.

Em água, ácidos carboxílicos de cadeia longa também podem atuar como surfactantes e estabilizar NPs metálicas. Por exemplo, NPs de magnetita (Fe_3O_4) tornam-se dispersáveis em água quando recobertas por uma bicamada formada por ácido láurico e ácido decanóico.⁸³ Enquanto o primeiro ácido liga-se à superfície da magnetita através de sua cabeça polar, o segundo ácido liga-se à cadeia alquílica do primeiro através de interações de van der Waals, apontando sua cabeça polar para a água, o que resulta em NPs compatíveis com água.

A forma de estabilização acima descrita, com a formação de uma bicamada de surfactantes recobrando a superfície metálica também foi proposta para as NPs de Cu e Au recobertas com o surfactante CTAB^{81,82} descritos anteriormente. Mais recentemente, Roucoux e col.⁸⁴ demonstraram a existência de uma bicamada formada por surfactantes catiônicos derivados de sais de amônio quaternários na estabilização de NPs de Rh em água (**Figura 18**). A formação dessa bicamada permite que as NPs sejam altamente dispersáveis em água e estáveis contra coalescência.

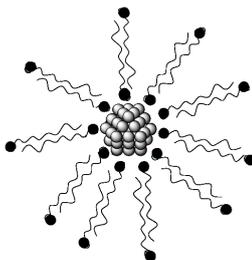
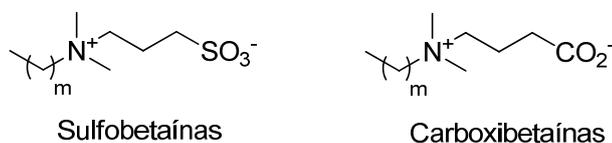


Figura 18 – Formação de uma bicamada de surfactante na estabilização de NPs de Rh em água. Adaptado de Roucoux e col.⁸⁴

1.2.1.1 Utilização de Surfactantes Dipolares Iônicos na Síntese de NPs

Os surfactantes dipolares iônicos são os menos estudados dentre as classes de surfactantes existentes devido, entre outros motivos, à pequena abundância destes na natureza e à limitação no número de possibilidades sintéticas para sua preparação. A diferença básica entre um surfactante dipolar iônico em relação aos surfactantes catiônicos ou aniônicos, é que no primeiro a molécula possui uma carga positiva e uma carga negativa simultaneamente em sua estrutura.

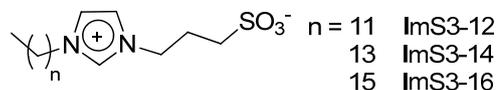
Como exemplos de surfactante dipolares iônicos naturais podem-se citar a fosfatidilcolina e a esfingomiéline, presentes nas membranas biológicas e como exemplos de surfactantes dipolares iônicos sintéticos destacam-se as sulfobetáinas e as carboxibetaínas (**Esquema 1**). Aqui cabe notar que na grande maioria das estruturas de surfactantes dipolares iônicos a carga positiva encontra-se concentrada em um átomo de nitrogênio na forma de sal de amônio.



Esquema 1 – Estrutura típica de sulfobetáinas e carboxibetaínas contendo três unidades CH₂ na cabeça polar.

Recentemente nosso grupo de pesquisa⁸⁵ desenvolveu uma série de surfactantes dipolares iônicos denominados ImS3-*n*, com *n*= 10, 12

14 e 16 carbonos. Nessas estruturas, a carga positiva está presente no grupo imidazólio e a carga negativa no grupo sulfonato (**Esquema 2**). Apesar de formalmente neutras, as micelas formadas por esse tipo de surfactante podem atrair ânions para a interface micelar, um comportamento já observado para micelas de sulfobetáinas.⁸⁶ No presente trabalho, os surfactantes da classe ImS3-*n* serão utilizados como estabilizantes para a formação de NPs metálicas.



Esquema 2 – Estrutura dos surfactantes dipolares contendo o anel imidazólio utilizados nesse trabalho.

Tal como os surfactantes catiônicos ou aniônicos, os surfactantes dipolares iônicos agregam-se em solução aquosa quando acima da concentração micelar crítica (*cmc*), e essa depende do tipo da cabeça polar, do tamanho da cadeia alquílica, da temperatura e da força iônica da solução etc.

O número de publicações envolvendo a síntese de NPs estabilizadas por surfactantes dipolares iônicos é muito menor do que aquelas envolvendo surfactantes catiônicos, aniônicos e neutros e na grande maioria dos casos utilizam-se sulfobetáinas como estabilizantes. Por exemplo, em 1994 Reetz e Helbig⁷⁸ publicaram um dos primeiros artigos relatando a preparação de NPs de Pd utilizando métodos eletroquímicos e a sulfobetáina 3-(dimetildodecilamônio)propanosulfonato (SB3-12). No ano seguinte, Bönneman depositou uma patente relatando o emprego de sulfobetáinas na preparação de NPs de uma série de metais e ligas metálicas em água. Recentemente, Pallavicini e col.⁸⁷ relataram o emprego da sulfobetáina SB3-12 na síntese de NPs de Au assimétricas em água.

Outro exemplo bastante interessante envolvendo surfactantes dipolares iônicos foi reportado por Mackiewicz e col.⁸⁸ para a síntese de NPs de Au na presença de fosfatidilcolina (PC) em água ou em misturas bifásicas água- CHCl_3 . As NPs partículas geradas são solúveis em água e também em solventes orgânicos. Segundo os autores, em água há formação de uma bicamada de detergente que recobre as partículas e em CHCl_3 essa bicamada é desfeita (**Figura 19**). A estabilização das NPs em água pela presença da fosfatidilcolina é um processo muito similar

ao reportado por Roucoux⁸⁴ e El Sayed⁸¹ para surfactantes catiônicos como discutido anteriormente.

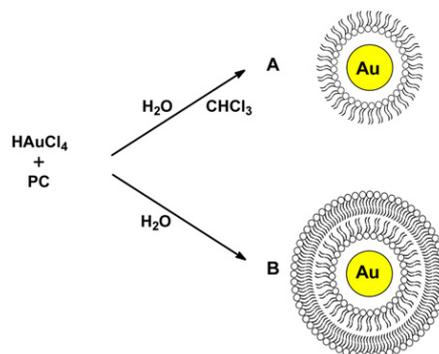


Figura 19 – Estabilização de NPs de Au pela presença de uma camada (em CHCl_3) ou de uma bicamada (em H_2O) de fosfatidilcolina (PC) recobrendo a superfície metálica.⁸⁸

1.2.1.2 Utilização de Micelas Reversas na Síntese de NPs

Micelas reversas ou micelas invertidas são dispersões estáveis de dois fluidos imiscíveis, geralmente formadas por uma pequena quantidade de água dispersa em um solvente orgânico apolar. Essa dispersão é estabilizada pela presença de um surfactante e geralmente estruturas esféricas são obtidas. A parte interna desses agregados, conhecida como *core*, contém água e pode também compartimentar espécies polares, como íons, por exemplo, levando à dispersão de espécies inorgânicas em solventes orgânicos.⁸⁹

Tal qual micelas normais, formadas na presença de surfactantes em água, as micelas reversas constituem um sistema altamente dinâmico e em constante movimento browniano. Assim, duas micelas reversas podem colidir e coalescer, formando dímeros que trocam o conteúdo do *core* e que se separam novamente.^{90,91} Assim, dois reagentes inorgânicos encapsulados em micelas reversas eventualmente irão se misturar e é exatamente esse fenômeno que permite a preparação de NPs via micelas reversas.⁹²

Um parâmetro extremamente importante em relação às micelas reversas é que o tamanho desses agregados pode ser controlado pela simples adição de água. Esse parâmetro é conhecido com w_0 e é a razão

do número de mols de água em relação ao número de mols do surfactante empregado. Diversos autores tem apontado que é possível obter NPs com tamanho facilmente controlável pelo tamanho do *core* aquoso utilizado, isto é, a adição de mais água leva à maiores NPs (**Figura 20**), apesar de outras evidências apontarem que essa característica não pode ser generalizada.⁹³ Além disso, a velocidade de formação dos agregados é altamente influenciada pelo w_0 pois a rigidez das micelas reversas está relacionada com este parâmetro.⁹³

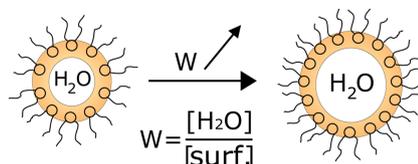


Figura 20 – Micelas reversas tem o tamanho controlado pela adição de água.

Exemplos da literatura envolvem a preparação de nanocristais semi-condutores^{94,95}, NPs de Pt, Pd, Rh e Ir^{96,97} entre outros. O método de síntese mais empregado envolve a preparação de duas soluções contendo micelas reversas, onde uma contém o metal a ser reduzido e a outra contém o agente redutor. As duas soluções são então colocadas em contato rapidamente, e assim que duas micelas trocam os conteúdos ocorre a nucleação pois a água contida no interior das micelas torna-se supersaturada (**Figura 21**). O crescimento então ocorre a partir desse ponto de nucleação, com a chegada de mais reagentes alimentada via troca intermicelar.^{92,98}

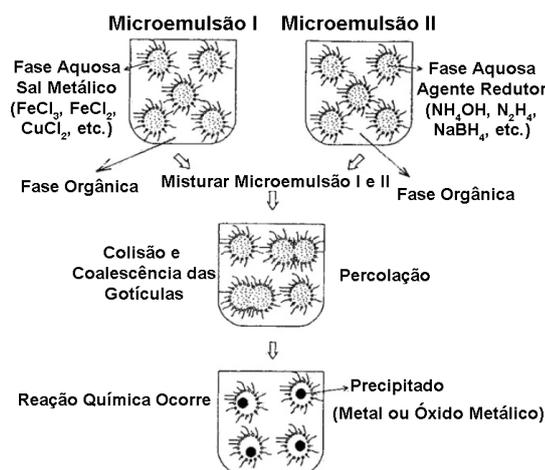
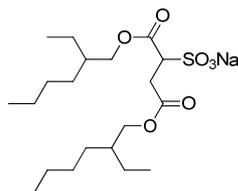


Figura 21 – Formação de NPs metálicas via mistura de duas microemulsões contendo o precursor metálico e o agente redutor. Adaptado da ref.⁹⁸

Assim, as micelas reversas atuam como nanoreatores, provendo um ambiente adequado para a nucleação e crescimento controlados. Além disso, nos estágios finais de crescimento, o surfactante atua como um estabilizador estérico, impedindo a agregação das NPs.⁹⁹ A formação de NPs em micelas reversas apresenta uma série de etapas, sendo que a provável etapa lenta do processo é a troca dos conteúdos de duas micelas reversas, que pode levar tipicamente de 10 μs a 1 ms.⁹⁹ Dessa forma, a síntese de NPs nesses ambientes confinados é bastante distinta daquelas realizadas em condições homogêneas e muitas vezes NPs que podem ser preparadas em condições homogêneas não podem ser preparadas em micelas reversas.⁹²

O surfactante mais utilizado na síntese de NPs utilizando micelas reversas é o AOT (di(2-etilhexil) sulfosuccinato de sódio, **Esquema 3**), um surfactante aniônico. O formato assumido por essa molécula em micelas reversas é de um cone, com as cadeias apolares voltadas para o solvente orgânico enquanto a cabeça polar dirige-se ao *core* aquoso. Outros surfactantes empregados são CTAB (catiônico), Triton X100, polioxietileno (5) nonilfenil éter (os três últimos são neutros).⁹²

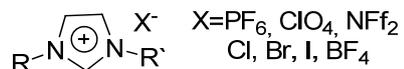


Esquema 3 – Estrutura do AOT.

Assim como o número de exemplos da utilização de detergentes dipolares iônicos na síntese de NPs é muito menor do que os que reportam o uso de surfactantes catiônicos, aniônicos e neutros, a literatura reportando a síntese de NPs metálicas em micelas reversas formadas por surfactantes dipolares é extremamente escassa.

1.2.1.2 Utilização de Líquidos Iônicos para a Síntese de NPs

Além da preparação de NPs em solução aquosa, grande avanço tem sido realizado na utilização de líquidos iônicos (LIs). Esses materiais são compostos orgânicos formados por um cátion e um ânion e apresentam baixa temperatura de fusão e baixa pressão de vapor.¹⁰⁰ Os LIs mais comumente empregados são aqueles derivados de um 1,3-dialquilimidazol com uma grande variedade de ânions, como Cl^- , BF_4^- , PF_6^- , CF_3CO_2^- entre outros (**Esquema 4**).¹⁰¹ Diferentes ânions e grupos alquila tem efeitos bastante pronunciados nas propriedades físico-químicas desses compostos, como solubilidade em água e em solventes orgânicos, densidade, viscosidade etc.



Esquema 4 – Estrutura básica de um líquido iônico derivado de um 1,3-dialquilimidazólio (R=alquil) juntamente com alguns exemplos de ânions utilizados.

Apesar de geralmente descritos como simples solvente orgânicos, os LIs derivados de 1,3-dialquilimidazólio são melhores descritos como estruturas poliméricas supramoleculares pois apresentam padrões estruturais típicos de sólidos.¹⁰² Além de pouco voláteis, esses líquidos

são geralmente inertes e tem a capacidade de solubilizar uma série de compostos, até mesmo celulose.¹⁰³

A utilização de LIs como solvente para diversas reações orgânicas multifásicas envolvendo complexos metálicos foi vastamente estudada.^{100,104,105,106} Nesse ramo, uma propriedade extremamente importante dos LIs é a baixa tensão superficial geralmente exibida, o que permite a formação de pequenas partículas em condições bifásicas.¹⁰⁷

Além de serem utilizados como solventes, os LIs também podem ser utilizados para a estabilização de NPs metálicas preparadas in situ sem adição de outros agentes estabilizantes.^{11,108,109,110,111} Por exemplo, NPs de Ir com tamanho médio de 2,5 nm foram preparadas pela decomposição do complexo $[\text{IrCl}(\text{cod})]_2$ com $\text{H}_{2(\text{g})}$ na presença de BMIM.PF6 (BMIM=butil-metilimidazólio).¹¹ Procedimentos similares foram utilizados para preparação de NPs Rh, Ru, Pd e Pt.¹⁰⁰ Recentemente, LIs também tem sido propostos como ambientes para a fragmentação de NPs a laser para geração de nanoestruturas menores.¹¹²

Estudos recentes indicam que a estabilização provida por LIs não apresenta apenas o componente eletrostático (**Figura 10**), mas também pode ocorrer a formação de carbenos que podem se coordenar à superfície da NP¹⁰⁰ como observado para complexos metálicos de Ni e Pd.^{109,113}

1.3 Utilização de Metais de Transição Nanoparticulados em Catálise de Reações Orgânicas

A eficácia de determinado processo catalítico pode ser medida julgando-se quatro fatores: eficiência, estabilidade, sustentabilidade e reciclabilidade.¹¹⁴ Atender esse quatro fatores simultaneamente é essencial para o desenvolvimento de uma indústria limpa, com menor geração de resíduos e menor demanda energética e o desenvolvimento de catalisadores nanoestruturados deve andar o mais próximo possível desses quesitos.¹¹⁵

Uma vez preparadas as NPs metálicas dispersas em determinado solvente, uma escolha deve ser feita entre aplicá-las diretamente no processo desejado ou imobilizá-las em diferentes suportes inorgânicos, como alumina¹¹⁶, sílica, TiO₂, MgO etc.⁴⁴ Baseando-se nos quatro quesitos apresentados acima, ambas estratégias apresentam vantagens e desvantagens.

A primeira alternativa possibilita a utilização das nanoestruturas de forma quasi-homogênea¹⁴ e apresenta, geralmente, maior atividade catalítica pois efeitos como transporte de massa podem ser reduzidos se os reagentes encontrarem-se na mesma fase que os catalisadores. Dessa forma, soluções de NPs podem comportar-se de forma quasi-homogênea.¹¹⁴ Porém, da mesma forma que a separação dos produtos reacionais dos catalisadores em reações rotineiras, como por exemplo, complexos de metais de transição, pode ser tediosa e complexa, a utilização direta de NPs em solução enfrenta o mesmo problema. Assim, a utilização de sistemas bifásicos líquido-líquido ou líquido-sólido é a chave para o sucesso dos catalisadores mais eficientes, onde a separação dos produtos e a reciclagem do catalisador são de fácil acesso.

A comparação entre a atividade catalítica de catalisadores pode ser feita através da medida de TON (*Turn Over Number*) (**Equação 2**) ou TOF (*Turn Over Frequency*) (**Equação 3**). Enquanto a primeira refere-se à quantidade de produtos formados em relação à quantidade de catalisador utilizada, a segunda reflete quão rápido esse processo ocorre por unidade de tempo.

$$TON = \frac{n_{produtos}}{n_{cat}} \quad (2)$$

$$TOF = \frac{n_{produtos}}{n_{cat} \times t}, t^{-1} \quad (3)$$

onde: $n_{produtos}$ = número de mols de produto

n_{cat} = número de mols de catalisador

t = tempo reacional

Altos valores de TON geralmente indicam que há manutenção da atividade catalítica, porém nenhuma informação é dada em relação à quanto tempo determinada quantidade de produto é gerada.¹¹⁷ Por outro lado, é comum o fato de altos valores de TOF serem observado apenas numa pequena fração inicial da reação, e pouca informação é dada em relação à quantidade possível de produto gerado por quantidade de catalisador. Assim, é sempre necessário observar com cuidado esses dois parâmetros.

As aplicações de catalisadores nanoestruturados metálicos são inúmeras e alguns exemplos serão apresentados a seguir. Na maioria dos casos, as reações estudadas em sistemas nanoestruturados são oriunda de processos clássicos que envolvem catalisadores heterogêneos microestruturados como Pd/C,¹¹⁷ por exemplo, ou catalisadores homogêneos tipo complexos metálicos.¹¹⁵

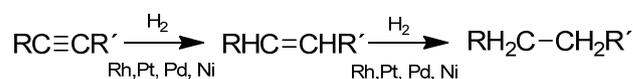
Mesmo sem utilizar o nome “Nanopartícula” ou o termo “Nanoestruturados”, os primeiros exemplos da utilização de NPs voltados à catálise datam de 1940 com a redução de nitro benzeno¹¹⁸ catalisada por colóides de Pd/acetato de polivilina. Em 1970, surgem estudos sobre a transferência de hidrogênio entre benzeno e ciclohexeno e sobre a reação de transferência de oxigênio entre CO e CO₂ catalisadas por nanopartículas de Au.^{119,120} Ainda na década de 1970, os trabalhos de Hirai e col. e Bond e Sermon¹⁴ foram os primeiros a tratar sobre hidrogenação de olefinas catalisada por NPs de Au.

Na metade da década de 1990, os estudos de Reetz e col.¹²¹ com NPs de Pd e Pd/Ni para a reação de acoplamento C-C do tipo Heck e Suzuki foram fundamentais para estabelecer que, a princípio, qualquer reação que classicamente era realizada na presença de íons/complexos metálicos poderia ser realizada com a utilização de NPs.

1.3.1 Reações de Hidrogenação Catalítica Utilizando NPs Metálicas

O processo de hidrogenação catalítica tem grande destaque na indústria química, sendo utilizado em diversas etapas na formação de compostos com atividade biológica como inseticidas e vitaminas¹¹⁷ além de serem vastamente empregados em laboratórios de síntese orgânica.

Basicamente, o processo de hidrogenação catalítica é conduzido na presença de metais do grupo VIII, com melhores resultados apresentados por Pd>Rh>Pt>Ni (**Esquema 5**). Estes metais apresentam as características estruturais e eletrônicas necessárias para a realização desse tipo de reação: vacâncias na banda de condução *d* capazes de aceitar elétrons do adsorbato e espaçamento inter-atômico suficiente.¹¹⁷



Esquema 5 – Processo de hidrogenação catalítica de triplas e duplas ligações.

O desafio nesse tipo de reação reside na seletividade que o catalisador pode apresentar para determinado produto e classicamente o paládio é o metal mais ativo na semi-hidrogenação de alcinos em relação ao total de alceno formado.¹²² Por exemplo, o catalisador clássico de Lindlar, que consiste em Pd metálico sobre CaCO₃ modificado com Pb(OAc)₂, comercialmente disponível, geralmente exibe bons resultados na redução de triplas para alcenos *cis*.¹¹⁷ Analogamente, tem-se empregado NPs metálicas na redução seletiva de alcinos^{123,124,125,126,127}.

A possibilidade de alterar as características do catalisador pelo recobrimento de sua superfície com diferentes ligantes foi demonstrada claramente na reação de semi-hidrogenação de alcinos catalisada por NPs de Pd recobertas com diferentes fenantrolinas.¹²⁸ Enquanto que a

utilização de NPs contendo fenantrolina como agente estabilizante leva à resultados semelhantes que os obtidos utilizando-se Pd/C (**Figura 22A**), a utilização de 3-butilfenantrolina leva à grande seletividade pelo alceno (**Figura 22B**), apesar de ter um tempo reacional mais longo. Curiosamente, a quando a reação é realizada utilizando NPs recobertas por 3-decifenantrolina nenhuma seletividade é observada. Infelizmente, os autores não reportaram resultados utilizando o catalisador de Lindlar.¹²⁸

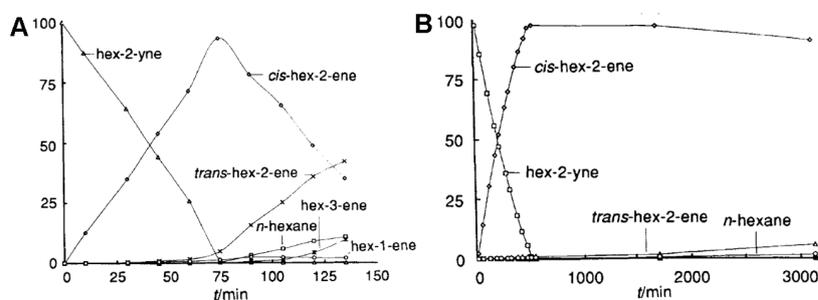


Figura 22 - Hidrogenação catalítica do 2-hexino utilizando-se NPs de Pd suportadas em C e modificadas com 1,10-fenatrolina (A) e 3-butil 1,10-fenatrolina (B). Note que apesar de mais lenta, a reação em (B) é muito mais seletiva para o alceno *cis*. Reproduzido da Ref.¹²⁸

O efeito do agente estabilizante empregado na seletividade em reações de hidrogenação catalisada por NPs de Pd foi detalhadamente estudado por Bönneman e col.¹²⁹ Nesse trabalho, NPs de Pd foram estabilizadas por sulfobetáinas em THF. Após a adsorção em vários suportes, como CaCO₃, carbono e alumina, os catalisadores foram testados na hidrogenação seletiva do 3-hexin-1-ol para *cis*-3-hexen-1-ol onde ficou evidente que tanto o tamanho da cadeia alquílica do surfactante empregado quanto o tipo de suporte utilizado tem grande influência na velocidade e seletividade da reação de hidrogenação.¹²⁹

Outra reação de bastante importância é a hidrogenação seletiva de alcenos^{73,130} e uma série de trabalhos utilizando NPs metálicas especialmente modificadas aponta o grande potencial que esses materiais apresentam nessa área. Kidambi e col.^{116,130} demonstraram que é possível hidrogenar seletivamente alcenos não ramificados (enquanto que os ramificados permanecem inalterados) quando um catalisador suportado em alumina, composto de NPs “presas” em

multicamadas de polieletrólitos, é empregado (**Figura 23**). Quando utilizado o catalisador comercial de Pd/Al₂O₃ nenhuma seletividade é observada.^{116,130}

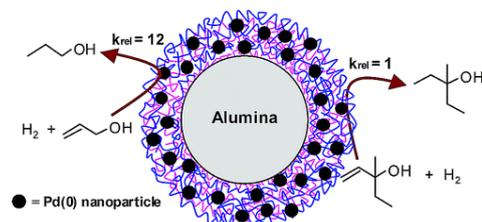


Figura 23 - Hidrogenação seletiva de alcenos empregando um catalisador de Pd suportado em alumina preparado pela deposição de multicamadas de polieletrólitos.^{116,130}

Analogamente, Vasylyev e col.⁷³ utilizaram NPs de Pd estabilizadas com polietileno imina alquilada para realizar a hidrogenação seletiva de alcenos não ramificados em condições bifásica em água (**Figura 24**). Ficou evidenciado que a existência de uma camada polimérica na superfície das NPs atua como um filtro que pode “selecionar” as moléculas que entrarão em contato com a superfície das NPs.

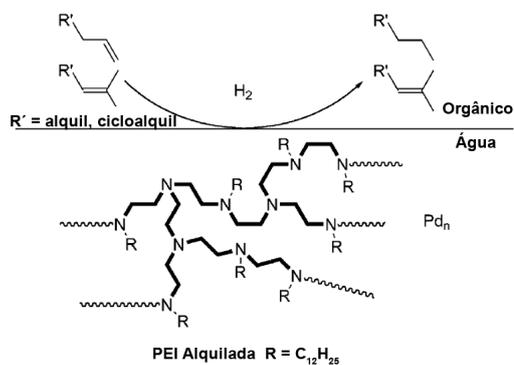
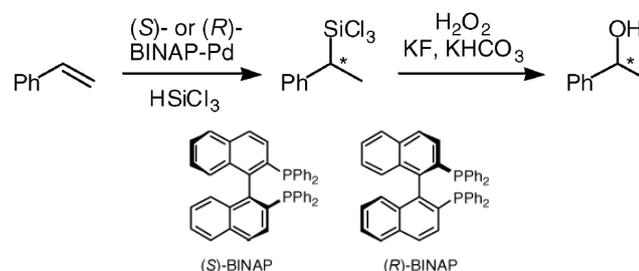


Figura 24 - Hidrogenação seletiva de alcenos empregando um catalisador de Pd suportado estabilizado em polietileno imina alquilada em condições bifásicas.⁷³

Ligantes com estrutura quiral também já foram propostos para a modificação da superfície de NPs com geração de catalisadores enantioseletivos. Por exemplo, Bönneman e col. demonstraram que a

redução seletiva de piruvato de etila ocorre quando NPs de Rh e Pd são modificadas com cinchonidina³⁰ e Fujihara, utilizando NPs de Pd modificadas com o famoso ligante BINAP, realizou a hidrosilação do estireno com alto excesso enantiomérico, em contraste com o que ocorre com complexos monometálicos de BINAP-Pd (**Esquema 6**).¹³¹



Esquema 6 – Processo de hidrosilação seletiva na presença de NPs de Pd modificadas com (*S*)- ou (*R*)-BINAP.

Outro exemplo bastante interessante na redução seletiva de alcenos é o trabalho desenvolvido por Ooe e col.¹³² que produziram NPs de Pd encapsuladas em dendrímeros de polipropileno imina. Devido à alta polaridade adquirida pela superfície da NP, provida pelos grupos polares do dendrímero, alcenos polares são hidrogenados mais rapidamente que alcenos apolares (**Figura 25**). Essa seletividade não foi observada para catalisadores tradicionais de Pd/C.

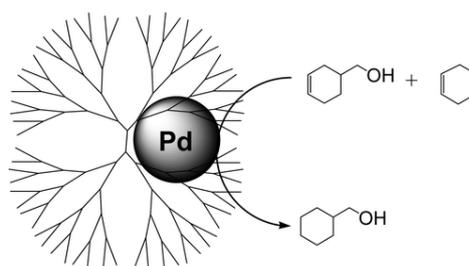


Figura 25 - Hidrogenação seletiva de alcenos por NPs de Pd estabilizadas por dendrímeros. Alcenos polares são hidrogenados mais rapidamente que alcenos apolares.¹³²

O uso de catalise bifásica líquido-líquido também foi realizado para a hidrogenação de aromáticos e monoenos utilizando-se NPs de Rh

estabilizadas por polivinilpirrolidona¹²³ e por surfactantes catiônicos⁸⁴ em água. Em ambos os casos, a síntese do catalisador foi realizada em água e durante os testes catalíticos notou-se pouca perda de atividade.

Ao contrário do que geralmente acreditava-se, NPs de Au também possuem atividade em reações de hidrogenação. Porém, contrariamente ao observado para Pd e Rh, que geralmente exibem algum atividade catalítica independentemente do tamanho de partícula, a atividade catalítica do Au é a apenas observada a partir de um tamanho crítico.¹³³ Esse fato é justamente o que levou o interesse na aplicação de catalisadores de Au para reações de hidrogenação ser desenvolvido com certo atraso em relação aos outros metais.

A quimioseletividade de NPs de Au na hidrogenação de C=O frente a C=C em uma série de aldeídos α,β -insaturados já foi reportada.¹³³ A redução seletiva do grupo NO₂ em uma série de haletos de arila sem ocorrência de hidrogenólise também já foi reportada para NPs de Au em SiO₂.¹³⁴ Na química de olefinas, exemplos recentes e promissores apontam a possibilidade da hidrogenação seletiva de alcinos e alcadienos frente à monoenos, um processo de extrema importância na obtenção de 1-alquenos mais puros para a produção de polímeros.¹³⁵

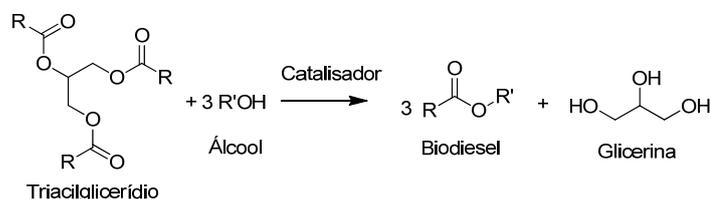
1.3.1.1 Reações de Hidrogenação para o Melhoramento do Biodiesel

Nas últimas décadas, o biodiesel tem surgido como um importante substituto ao diesel derivado do petróleo.¹³⁶ Para incentivar o seu uso e diminuir a dependência atual da sociedade por combustíveis fósseis, o Brasil, Estados Unidos e União Européia introduziram de forma compulsória misturas de biodiesel/diesel no mercado.¹³⁷

A ASTM define o biodiesel como um éster monoalquílico derivado de um ácido graxo de cadeia longa proveniente de um óleo ou gordura de fonte renovável.¹³⁷ O termo “bio” representa o fato da fonte produtora ser natural e renovável (óleos/gorduras vegetais ou animais), enquanto o termo “diesel” representa sua utilização em motores diesel.

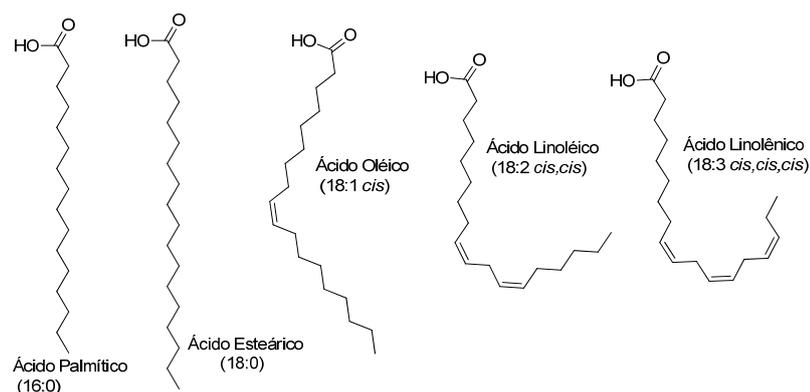
Na grande maioria dos casos, o biodiesel apresenta-se como uma mistura de ésteres metílicos (etílicos tem sido menos utilizados por diversas razões) produzidos pela transesterificação de triacilglicerídios (**Esquema 7**) ou pela esterificação de ácidos graxos. Quando utilizado metanol como álcool para a reação de transesterificação, o biodiesel

também é chamado de FAME (fatty acid methyl esters; $R' = \text{CH}_3$ no esquema abaixo). A necessidade da utilização de ésteres monoalquílicos derivados dos triacilglicerídios é a diminuição da viscosidade pois óleos vegetais (triacilglicerídios) apresentam em média uma viscosidade dez vezes superior àquela dos ésteres alquílicos derivados (biodiesel).¹³⁶



Esquema 7 – Produção de biodiesel através da transesterificação de triacilglicerídios. R e R' = grupos alquila.

Dependendo da fonte natural utilizada para a obtenção dos triacilglicerídios, o grupo R do **Esquema 7** pode variar tanto de tamanho (quantidade de grupos metílenos) como de número de ligações duplas presentes na cadeia. Atualmente, no Brasil e Estados Unidos o biodiesel mais utilizado é obtido pela transesterificação do óleo de soja que basicamente é um triacilglicerídio derivado dos ácidos oléico (um monoeno), linolênico (um dieno), linolênico (um trieno), palmítico e esteárico (ambos saturados) (**Esquema 8**). Pode-se descrever esses ácidos graxos utilizando-se uma notação simplificada, na qual escreve-se o número de átomos de carbono da cadeia seguido de dois pontos e então um número que descreve quantas insaturações existem na cadeia. Por exemplo, o ácido oléico pode ser representado por 18:1, pois possui 18 carbonos e uma dupla ligação. Nesse trabalho, a mesma notação será utilizada para os ésteres metílicos derivados dos ácidos graxos (FAME), isto é, um FAME 18:1 corresponde ao metil éster do ácido oléico.



Esquema 8 – Estrutura dos principais ácidos graxos presentes como triacilglicerídios no óleo de soja

O percentual em massa no óleo de soja de cada um dos ácidos graxos dispostos no **Esquema 8** está apresentado na **Tabela 1**, juntamente com os respectivos pontos de fusão. Como pode-se notar, há uma grande variação no ponto de fusão desses ácidos graxos em função do número de insaturações presentes na molécula. Assim, os ácidos palmíticos e esteárico, que não apresentam insaturação, são sólidos a temperatura ambiente, enquanto que o ácido oléico apresenta-se como líquido e funde a 13 °C.¹³⁸

Tabela 1 – Ponto de fusão e percentual em massa de ácidos graxos no óleo de soja.¹³⁸

Ácido Graxo	Percentual no óleo de soja (m:m)	Ponto de Fusão (°C)
Palmítico (16:0)	9	62,9
Esteárico (18:0)	3	69,9
Oléico (18:1 <i>cis</i>)	24	13,0
Linoléico (18:2 <i>cis,cis</i>)	58	-5,0
Linolênico (18:3 <i>cis,cis,cis</i>)	6	-11,0

A grande variação no ponto de fusão causada pela presença ou não de insaturação deve-se à eficiência no empacotamento molecular no estado sólido que depende, dentre outros fatores, da linearidade da molécula. Assim, a presença de uma dupla ligação *cis* confere uma geometria não linear à molécula, enquanto que ligações duplas *trans* ou ausência de insaturação permite maior linearidade e um empacotamento por forças de van der Waals mais eficiente. Dessa forma, o isômero geométrico do ácido oléico, chamado de ácido eláidico (18:1 *trans* ou *E*) tem ponto de fusão de 45 °C (**Figura 26**), muito superior ao do isômero *cis* (ácido oléico).

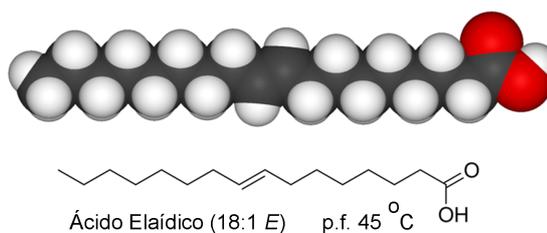
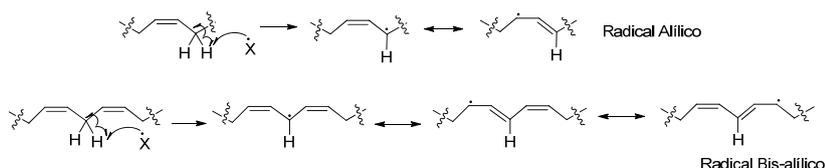


Figura 26 – Modelo de bolas e estrutura molecular do ácido eláidico. Note a linearidade da molécula.

O ponto de fusão de ésteres metílicos e etílicos derivados de ácidos graxos (como os apresentados no **Esquema 8**) também está diretamente relacionado ao número de insaturações e à configuração dessas insaturações. Por exemplo, os ésteres metílicos derivados do ácido oléico (*cis*) e eláidico (*trans*) fundem a -19,8 °C e +9 °C, respectivamente. Logo, um biodiesel derivado de óleo com alto teor de ácidos graxos saturados apresenta propriedades à frio distintas daquele proveniente de um óleo com alta fração de cadeias insaturadas, por exemplo. Como consequência, a quantidade e a configuração das insaturações presentes no biodiesel são fatores extremamente importante para a utilização do mesmo em regiões temperadas. Assim, diversos parâmetros físico-químicos são utilizados para caracterizar as propriedades à frio do biodiesel, como ponto de névoa, ponto de fluidez e ponto de aparecimento de ceras e todos estes fatores estão relacionados com composição dos ácidos graxos que compõe o biodiesel.^{136,139}

Um biodiesel que apresenta pouca insaturação (ou elevada quantidade de duplas com configuração *trans*) apresenta alta viscosidade e alta tendência de se cristalizar, o que afeta diretamente a atomização do combustível no momento de sua injeção na câmara de combustão, pode favorecer a formação de depósitos no motor além de provocar entupimento do filtro de combustível.¹³⁶ Assim, fica evidente que as propriedades à frio de um biodiesel proveniente de um óleo vegetal com alto grau de poliinsaturação torna o combustível adequado para a aplicação final. Por outro lado, sabe-se que óleos vegetais com alta fração de cadeias poliinsaturadas são altamente susceptíveis à reações de oxidação¹⁴⁰. Esse é um dos maiores problemas na produção de biodiesel a partir de óleos com alto teor de poliinsaturação, como é o caso do óleo de soja, pois inevitavelmente a susceptibilidade à oxidação do óleo é passada para o biodiesel.¹⁴¹

O mecanismo de oxidação de óleos vegetais já foi vastamente estudado e segue as etapas de iniciação, propagação e término, comuns nas reações de substituição radicalar.¹⁴⁰ A instabilidade oxidativa do biodiesel (e de óleos vegetais) é causada pela formação de radicais alílicos que são estabilizados por ressonância¹³⁶ sendo que os ácidos graxos poliinsaturados apresentam maior tendência à oxidação em relação aos monoinsaturados pois nos primeiros há a possibilidade de formação de radicais bis-alílicos, mais estáveis que os alílicos. As taxas relativas de autooxidação dos ácidos 18:1, 18:2 e 18:3 são 1, 41 e 98, respectivamente (**Esquema 9**).¹³⁶



Esquema 9 – Geração de radicais alílicos e bis-alílicos a partir do ataque de uma espécie radicalar X•.

A formação de radicais livres tem graves conseqüências para a qualidade dos óleos vegetais e o mesmo ocorre para o biodiesel. Os radicais podem sofrer reações com oxigênio, levando à formação de hidroperóxidos que geram aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos como produtos do processo de oxidação em cadeia¹⁴², sendo que esses

produtos podem causar corrosão e ataque aos elastômeros que compõem os componentes do sistema de combustível dos veículos. Além disso, os radicais podem sofrer reações de polimerização gerando produtos de maior massa molecular que podem precipitar e entupir filtros e bombas de combustível.¹³⁶

A importância dos processos oxidativos na qualidade do biodiesel é tão grande que atualmente toda especificação desse combustível inclui um parâmetro de estabilidade à oxidação, sendo o teste Rancimat (realizado de acordo com as especificações presentes na norma Européia EN-14112) o parâmetro mais utilizado. Basicamente, esse teste expõe o biodiesel às condições de oxidação acelerada, onde um fluxo de ar de 10L/h é passado pelo combustível a 110 °C.¹⁴³ Um biodiesel de qualidade deve apresentar um tempo de indução maior que 6 h. Como o óleo de soja tem grande percentual de 18:2, Brasil e Estados Unidos enfrentam um grande problema pois tipicamente o biodiesel do óleo de soja apresenta tempo de indução menor que 0,5 h.¹⁴¹

Uma das estratégias empregadas para aumentar a estabilidade oxidativa do biodiesel é a utilização de antioxidantes com BHA, BHT e TBHQ, que servem como sequestradores de radicais livres.¹⁴¹ Para atingir um tempo de indução superior à 6 h, Domingos e col. utilizaram cerca de 7000 ppm de BHT ou TBHQ no biodiesel etílico do óleo de soja.¹⁴¹ Porém, como destacado por Dunn e colaboradores,¹⁴⁴ a adição de quantidades tão altas de antioxidantes pode tornar o biodiesel inapropriado para ser misturado ao petrodiesel (atualmente no Brasil vende-se uma mistura de 5 % de biodiesel e 95 % de petrodiesel, chamada de B5).

O melhoramento do biodiesel também é viável através da modificação química das duplas ligações. Por exemplo, Wadumesthrige e col. realizaram o melhoramento do biodiesel derivado de gordura de aves utilizando reações de epoxidação e hidroxilação de duplas ligações atingindo um período de indução de 4,3 h e 2,3 h, respectivamente, com propriedades à frio adequadas, isto é, sem aumento do ponto de névoa.¹⁴⁵

Outra estratégia bastante recente para aumentar a estabilidade do biodiesel é realizar a hidrogenação do combustível, eliminando as duplas ligações. Porém, como apresentado anteriormente, ácidos graxos saturados tem propriedades à frio muito diferentes daqueles insaturados

e o mesmo ocorre para o biodiesel. Logo, se a hidrogenação catalítica do biodiesel traz um ganho em relação à estabilidade oxidativa, as propriedades à frio do combustível são muito prejudicadas. Isso é exatamente o que foi reportado por Wadumesthrige e col. no mesmo trabalho acima citado,¹⁴⁵ onde foi utilizado Pd/C para a hidrogenação do biodiesel, obtendo-se um combustível com excelente estabilidade oxidativa (período de indução de 11,8 h) porém com péssimas propriedades à frio (alta viscosidade).

Fica claro que para melhorar a estabilidade oxidativa do biodiesel sem comprometer as propriedades à frio desse material é necessário realizar uma hidrogenação parcial e seletiva, diminuindo a fração de cadeias poliinsaturadas sem que ocorra um aumento elevado na fração de cadeias saturadas, ou seja, é necessário aumentar a fração de cadeias monoinsaturadas, que apresentam melhor estabilidade à oxidação e propriedades à frio mais adequadas.¹⁰⁸ Porém, além de promoverem a redução de duplas ligações, os catalisadores metálicos também podem levar a isomerização configuracional, isto é, um alceno *cis* pode isomerizar-se para um alceno *trans* através da adsorção na superfície metálica, seguida de rotação da ligação σ e desorção.¹⁴⁶ Assim, o objetivo na reação de hidrogenação do biodiesel é atingir a maior fração possível do éster 18:1 *cis*.

Esta isomerização é justamente o processo que ocorria até alguns anos atrás na hidrogenação de óleos vegetais para obtenção da margarina utilizando-se catalisadores de Ni. O objetivo nesse caso era aumentar a consistência possibilitando o uso como margarina e melhorar a estabilidade oxidativa do produto. Atualmente sérias restrições ao uso de produtos contendo gorduras *trans* tem sido impostas pois há uma relação direta entre o consumo desse produto e o aumento do colesterol LDL no plasma sanguíneo.¹⁴⁷

Zaccheria e col.¹⁴⁸ reportaram recentemente a utilização de Cu impregnado em SiO₂ para a semi-hidrogenação de uma série de ésteres metálicos de óleos não comestíveis, como óleo de pinus, cânhamo, tabaco, linhaça etc. Os autores reportaram que para todos os ésteres estudados houve um pequeno aumento no ponto de névoa e um considerável aumento no número de cetanas (outro efeito positivo da semi-hidrogenação). Para os óleos de linhaça e pinus reportou-se um aumento do período de indução para 5,3 h e 4,0 h, respectivamente, números ainda abaixo dos exigidos internacionalmente.

Em 2010 Bouriazos e col.¹⁴⁹ reportaram um dos primeiros trabalhos na área de catálise bifásica em água com utilização de catalisadores homogêneos para o melhoramento do biodiesel. Empregou-se o complexo de Rh (III) com trifenilfosfina *m*-sulfonato de sódio para a hidrogenação seletiva de ésteres metílicos do óleo de girassol, linhaça e soja em condições verdes, utilizando água como meio reacional. Para o éster metílico do óleo de soja foi obtida baixa seletividade para o isômero 18:1 *cis*. Além disso, nenhuma informação sobre a estabilidade oxidativa e propriedades à baixa temperatura foram reportadas.

Na área de nanocatálise para o melhoramento do biodiesel, destaca-se o trabalho pioneiro de Suarez e col.¹⁰⁸ que utilizaram nanopartículas de Pd para a hidrogenação seletiva do biodiesel metílico do óleo de soja. As NPs foram preparadas *in situ* na presença do líquido iônico BMIM.BF₄ que além de estabilizar as NPs possibilita a fácil separação do biodiesel semi-hidrogenado do catalisador. Nessas condições, conseguiu-se um aumento de aproximadamente 180 % na fração de FAME monoinsaturado (18:1) e uma diminuição no total de polienos. As NPs puderam ser recicladas por simples decantação do LI, porém observou-se perda da atividade catalítica com usos consecutivos.

Vale ressaltar também que os ésteres contendo apenas uma insaturação apresentam o maior número de cetanas quando comparados aos ésteres di- e tri-insaturados.¹⁴⁹

1.1 OBJETIVOS

Com base na breve revisão bibliográfica apresentada, o presente trabalho tem como objetivos:

- 1- Preparar e caracterizar novas NPs de Pd, Au e Rh utilizando surfactantes dipolares iônicos derivados do imidazol em solução aquosa;
- 2- Preparar NPs de Pd utilizando surfactantes dipolares iônicos derivados do imidazol em micelas reversas;
- 3- Imobilizar as NPs de Pd em suportes sólidos;
- 4- Avaliar a atividade catalítica das NPs de Pd imobilizadas ou dispersas em água na hidrogenação do ciclohexeno e do biodiesel;

Como estratégias a serem seguidas, podem-se citar:

- 1- Sintetizar os surfactantes dipolares iônicos ImS3-12, ImS3-14 e ImS3-16, além do co-estabilizante ImS3-4/8 que contém uma ramificação na cadeia alquílica;
- 2- Avaliar se os surfactantes dipolares podem estabilizar NPs de Au, Pd e Rh em solução aquosa;
- 3- Determinar se o detergente ImS3-14 forma micelas reversas em clorofórmio e se as mesmas permitem a solubilização de sais em seu interior para a preparação de nanoestruturas;
- 4- Caracterizar as NPs por MET, DLS, UV-vis e XPD;
- 5- Investigar o mecanismo de estabilização das NPs pelos surfactantes dipolares iônicos;
- 6- Realizar a hidrogenação bifásica do ciclohexeno em água, utilizando as NPs de Pd;
- 7- Realizar a adsorção das NPs de Pd em Al_2O_3 e carbono;
- 8- Avaliar a aplicação das NPs de Pd na hidrogenação parcial do biodiesel na presença e ausência de BMIM.NTf₂.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Reagentes e Procedimentos Experimentais

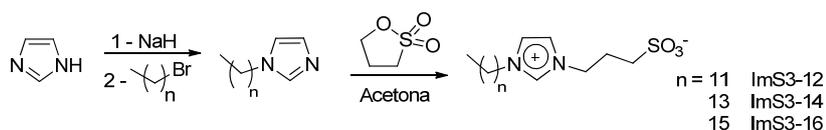
Os estabilizantes ImS3-12, ImS3-14, ImS3-16 e ImS3-4/8 foram preparados como descrito na seção 2.1.1. Os brometos de dodecila, tetradecila de hexadecila foram adquiridos da Sigma-Aldrich com um teor de pureza superior a 98 %. Os sais precursores K_2PdCl_4 , $AuCl_3$ e $RhCl_3$ e o agente redutor $NaBH_4$ foram adquiridos da Sigma-Aldrich com um teor de pureza superior a 99%. O 1,4-dioxano e a acetona (VETEC), utilizados para a síntese dos estabilizantes, foram secos utilizando-se peneira molecular 3Å. O NaH utilizado (Sigma-Aldrich) continha 40 % (m/m) de parafina e antes do uso a mesma foi removida utilizando-se éter de petróleo 40-60. O imidazol (Sigma-Aldrich) e a *N*-bromosuccinimida (NBS) (Sigma-Aldrich) foram recristalizados em CH_2Cl_2 e água, respectivamente. A trifenilfosfina (TPP) utilizada foi da marca Riedel-deHaën (99%). O ciclohexeno utilizado foi da marca VETEC com pureza superior a 98 %. O líquido iônico BMIM.NTf₂ foi gentilmente cedido pelo Professor Paulo A. Z. Suarez e preparado pelo Químico David Mark Mendes Pinho, ambos do Laboratório de Materiais e Combustíveis (LMC) – localizado no Instituto de Química da Universidade de Brasília.

Todas as soluções aquosas foram preparadas com água ultrapura com resistividade superior a 18,2 MΩ.cm. A acetonitrila utilizada nas análises cromatográficas (Tedia, classe HPLC) foi degaseificada em ultrassom antes do uso. A adsorção das NPs de Pd foi realizada utilizando-se alumina básica (Al_2O_3) Merck (número para rastreamento 1010761000, lote TA838776) e carbono ativado (VETEC).

2.1.1 Síntese dos Estabilizantes Dipolares Iônicos

A preparação dos estabilizantes ImS3-12, ImS3-14 e ImS3-16 foi realizada como descrito na literatura⁸⁵ de acordo com o **Esquema 10**. Em um balão de duas bocas (150 ml) são solubilizados 16,3 g (0,24 mol) de imidazol em 100 ml de 1,4-dioxano. Essa mistura é adicionada, sob atmosfera de argônio e utilizando uma cânula, a uma suspensão de hidreto de sódio (5,8 g; 0,24 mol; previamente lavados com 3x30 ml éter

de petróleo) em 30 ml de 1,4-dioxano. A mistura é agitada por 2h a 90 °C sob atmosfera de argônio. Após esse período, uma solução contendo 0,12 mol do brometo de alquila (dodecil, tetradecil ou hexadecil) em 50 ml de 1,4-dioxano é adicionada ao imidazolato de sódio com o auxílio de uma cânula. A mistura é deixada reagindo a 90 °C por 48 h. Após esse período o 1,4-dioxano é removido por destilação à pressão reduzida e o material bruto é parcialmente dissolvido em 200 ml de acetato de etila e lavado com 4 porções de água (4 x 50 ml) para remoção dos sais inorgânicos e do imidazol que não reagiu. Após evaporação do solvente da fase orgânica, obtém-se um óleo amarelo que é então destilado por volta de 120 °C a 160 °C (dependendo do tamanho da cadeia alquímica) em pressões inferiores a 0,2 torr em um aparato Kugelrohr. Os alquils imidazóis foram identificados por ¹HNMR e GCMS. O rendimento médio (após purificação) foi de 90 %.



Esquema 10 – Síntese dos estabilizantes ImS3-12, ImS3-14 e ImS3-16.

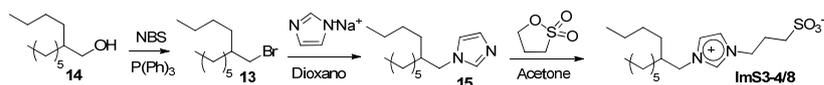
Após a preparação do alquilimidazol, uma solução da 1,3-propanosulfona (9,0 g, 0,074 mol) em 80 ml de acetona foi adicionada aos poucos à uma solução contendo 0,067 mol do respectivo alquilimidazol também em acetona (80 ml) a 0 °C. A mistura foi agitada por 5 dias a temperatura ambiente, ocorrendo precipitação de um sólido branco que foi filtrado, lavado com acetona a frio e caracterizado por ¹HNMR. O rendimento médio dessa etapa foi de 85 %.

Os espectros de ¹H NMR dos surfactantes ImS3-12, ImS3-14 e ImS3-16, juntamente com o material referente aos alquilimidazóis, estão dispostos nos Apêndices A-F.

2.1.1.1 Síntese do Estabilizante ImS3-4/8

Haja visto que o brometo de alquila necessário para a preparação do estabilizante ImS3-4/8 não é disponível comercialmente, a preparação do ImS3-4/8 envolveu uma etapa adicional (**Esquema 11**), adaptando-se a metodologia descrita na literatura.¹⁵⁰ A uma solução

contendo 11,20 g (0,06 mol) de 2-butil-1-octanol e 25,00 g (0,09 mol) de TPP em 40 ml de diclorometano, resfriados a 0 °C, foram adicionados (aos poucos) 16,20 g (0,09 mol) de NBS. A mistura é mantida sob agitação por 12 h a temperatura ambiente e após esse período o solvente é removido, o resíduo disperso em hexano (boa parte do material não se dissolve) e filtrado em uma cama de sílica gel. Após remoção do solvente, obtêm-se um óleo levemente amarelado, que após ser purificado em coluna de sílica gel (hexano como eluente) rende 14,5 g (rendimento de 95 %) de um óleo incolor que foi caracterizado por ¹HNMR e GCMS como sendo o 1-bromo-2-butiloctano.



Esquema 11 – Etapas envolvidas na preparação do ImS3-4/8.

A preparação do estabilizante ImS3-4/8 foi realizada seguindo-se o procedimento descrito na seção 2.1.1: primeiramente obteve-se o alquilimidazol (rendimento de 95 %) que foi caracterizado por GCMS. Esse material foi alquilado com a 1,3-propano sultona, obtendo-se um sólido branco que foi caracterizado por ¹HNMR (rendimento dessa etapa: 89 %). Os dados referentes à caracterização desses compostos estão dispostos nos Apêndices G-I.

2.1.2 Síntese do Biodiesel de Soja

O biodiesel utilizado nesse trabalho foi produzido no Laboratório de Materiais e Combustíveis, sob orientação do Professor Paulo Anselmo Suarez e com o auxílio do Químico David Mark Mendes Pinho. A síntese consiste na transesterificação em meio básico do óleo de soja. Neste procedimento, KOH (1 g, 1 % em relação ao óleo; 4 eq.) foi dissolvido em metanol (40 g) sob atmosfera de nitrogênio. Simultaneamente, o óleo de soja (100 g) foi seco em tubo Schlenk sob pressão reduzida até que o desprendimento de gases cessasse. Em seguida, os dois conteúdos foram colocados para reagir por 2 h a temperatura ambiente (27 °C). Após esse período, a glicerina foi separada num funil de separação e o biodiesel foi lavado várias vezes com água destilada, tratado com MgSO₄ anidro e filtrado em uma coluna de alumina básica e terra de diatomácea. Em todos os experimentos o

biodiesel foi manipulado sob atmosfera inerte de N_2 e armazenado no congelador ($-22\text{ }^\circ\text{C}$) quando não estava em uso.

2.1.3 Preparação das Nanopartículas em Água

A síntese das NPs metálicas foi realizada através da redução dos íons metálicos Pd^{2+} , Au^{3+} ou Rh^{3+} , provenientes dos sais K_2PdCl_4 , $AuCl_3$ e $RhCl_3$, respectivamente, na presença de 3,3 equivalentes do estabilizante dipolar iônico ImS3-12, ImS3-14 ou ImS3-16, utilizando-se um método semelhante ao descrito na literatura^{73,76} para a preparação de nanopartículas de Pd e Rh.

A otimização das condições de síntese foi realizada utilizando-se o estabilizante ImS3-14 e o precursor K_2PdCl_4 , onde variou-se a relação estabilizante/ Pd^{2+} mantendo-se constante a relação de 10 eq. de $NaBH_4$ por íon metálico. Para condições onde se utilizou menos que 2,5 eq. de ImS3-14 por Pd^{2+} , observou-se a formação de precipitado de Pd (Pd Black) minutos após a redução. Em outro experimento, manteve-se a relação de 3,3 eq. de ImS3-14 por Pd^{2+} em diversas concentrações (até a máxima solubilidade do ImS3-14 em solução NaCl 0,08 M que é de aprox. $0,03\text{ mol.L}^{-1}$) com posterior redução com 10 eq. de $NaBH_4$ e em todos os casos foram obtidos colóides estáveis por semanas.

Como condição padrão para a síntese das NPs, em um balão de fundo redondo com capacidade de 500 ml preparou-se 175 ml de uma solução $0,01\text{ mol.L}^{-1}$ do surfactante, $0,08\text{ mol.L}^{-1}$ de NaCl e 3 mmol.L^{-1} do sal precursor metálico em água. Após a dissolução total de todos os materiais e sob forte agitação magnética, 17,5 ml de uma solução $0,3\text{ mol.L}^{-1}$ de $NaBH_4$ (preparada instantes antes de ser adicionada) é adicionada rapidamente utilizando-se uma pipeta volumétrica, ocorrendo desprendimento quase que instantâneo de gás (H_2) e formação de bastante espuma. Esse procedimento também foi realizado para os sais de Au e Rh. No caso do Pd e Rh, após a adição do agente redutor ocorreu escurecimento instantâneo da solução e no caso do Au, a solução, inicialmente amarela devido aos íons Au^{3+} , torna-se vermelho rubi (**Figura 27**). Os materiais gerados serão aqui denominados M/n, onde M corresponde ao metal utilizado (Pd, Au ou Rh) e n corresponde ao número de carbonos na cadeia alquílica do estabilizante utilizado.

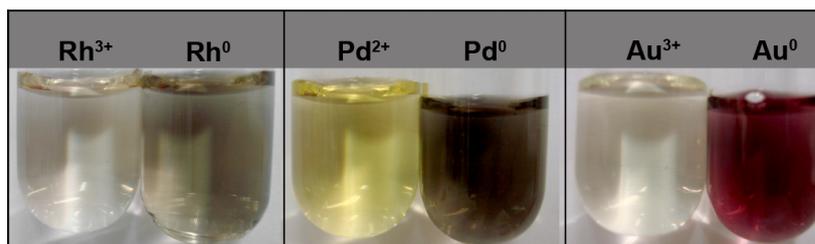


Figura 27 – Soluções aquosas $0,3 \text{ mmol.L}^{-1}$ dos sais precursores M^{n+} e das nanopartículas M^0 .

A mistura foi mantida sob agitação magnética por adicionais 24 h, não ocorrendo precipitação visível a olho nu de qualquer material em um período superior a 2 anos. Destaca-se ainda que após centrifugação a 6000 rpm por um período superior a 20 min não houve formação de precipitados visíveis, indicando a alta “solubilidade” e estabilidade das NPs em água.

2.1.3.1 Remoção do excesso de NaCl para análises de XPD e MET

Um vez formadas as NPs de Pd/12 em solução, tentou-se realizar a caracterização das estruturas por MET pingando-se uma gota de uma dispersão das NPs diluída 10 vezes (em água) em um grid de carbono e cobre. Com esse procedimento, foram obtidas imagens de microscopia eletrônica muito ruins e grandes cristalitos de NaCl foram observados, obstruindo uma visualização adequada das NPs.

Para obter-se um material adequado para a XPD, removeu-se a água da dispersão coloidal por liofilização, congelando-se 50 ml da dispersão com N_2 líquido. Após a liofilização, obteve-se um sólido preto que foi caracterizado por difração de raios-x de pó (XPD), sendo que basicamente obteve-se o espectro característico da halita (NaCl). Ficou claro que a quantidade excessiva de NaCl impede uma caracterização adequada das NPs e que o mesmo deveria ser removido.

Assim, o sólido proveniente da liofilização das NPs foi completamente dispersado em pequenas porções de $CHCl_3$ (3 x 8 ml) seguido de filtração em membrana $0,45 \mu\text{m}$ de Nylon, retendo-se assim o excesso de NaCl da amostra. Após evaporação do $CHCl_3$, obteve-se um sólido preto higroscópico, que pode ser facilmente redispersado em

água e CHCl_3 que foi submetido à análise de XPD. Um pequena parte desse sólido foi dispersa em CHCl_3 e gotejado no grid para MET. Esse material mostra-se livre de NaCl pelo teste de AgNO_3 .

2.1.4 Formação de Micelas Reversas de Ims3-14 e Síntese de Nanopartículas de Pd

Para avaliar a capacidade de formação de micelas reversas de ImS3-14, o surfactante foi solubilizado em CHCl_3 previamente seco com peneira molecular do tipo 3A. A seguir, pequenas alíquotas de uma solução aquosa $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ do sal K_2PdCl_4 foram adicionadas obtendo-se uma microemulsão do tipo água em óleo transparente. Para detectar o ponto de saturação, isto é, o volume máximo da solução aquosa que pode ser adicionado ao sistema sem que ocorra segregação de fases, utilizou-se um espectro fotômetro UV-Vis. O mesmo experimento foi realizado com adição de uma solução aquosa de ascorbato de sódio $2,0 \text{ M}$ em pH $7,5$ preparada no momento do uso e mantida em um frasco escuro sob argônio.

A formação de micelas reversas foi também acompanhada por ^1H NMR em CDCl_3 . À uma solução do $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ do detergente ImS3-14 foram adicionadas alíquotas de uma solução $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ de K_2PdCl_4 em D_2O . A cada nova adição foi coletado um espectro de ^1H NMR até o ponto de turvamento.

Para a síntese de NPs de Pd nas micelas reversas de ImS3-14 foram utilizadas duas condições de w_o . Basicamente, preparou-se 2 ml de uma solução contendo o surfactante ImS3-14 $0,05 \text{ M}$ em CHCl_3 , adicionando-se em seguida $8,3 \mu\text{l}$ de uma solução K_2PdCl_4 $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ ($w_o=4,6$). Paralelamente preparou-se outra solução com as mesmas condições substituindo a solução de Pd^{2+} por $8,3 \mu\text{l}$ de uma solução de ascorbato de sódio $2,0 \text{ M}$ ($w_o=4,6$). As duas soluções foram então rapidamente misturadas e acompanhando-se as mudanças espectrais no UV-vis ao longo do tempo. A síntese das NPs de Pd foi também realizada em $w_o=14,7$ bastando para isso adicionar mais $20 \mu\text{l}$ de H_2O às microemulsões do sal de Pd^{2+} e de ascorbato de sódio previamente formadas.

2.1.5 Adsorção das Nanopartículas de Pd Em Al_2O_3 e carbono

Visando a obtenção de um catalisador sólido para reações de hidrogenação do ciclohexeno e redução parcial do biodiesel de soja, 1,27 g de Al_2O_3 básica foram magneticamente agitados com 25 ml de uma solução contendo as NPs de Pd (135 μmol) preparadas em água e estabilizadas com os surfactantes ImS3-12, ImS3-14 ou ImS3-16 como descrito anteriormente. A mistura heterogênea apresentou pH 9,5 e foi mantida sob agitação durante 7 dias. Durante esse período, pequenas alíquotas do sobrenadante foram retiradas, centrifugadas e a absorção de luz em 400 nm foi lida para acompanhar a adsorção das NPs pela matriz sólida. Nessas condições experimentais, apenas as NPs preparadas na presença do estabilizante ImS3-12 puderam ser quantitativamente adsorvidas, enquanto que para as NPs preparadas com o ImS3-14 e ImS3-16, estimou-se uma adsorção inferior a 10 e 5 %, respectivamente. O material preparado a partir da adsorção das NPs de Pd estabilizadas com o ImS3-12 foi lavado com 20 ml de água e centrifugado. Este procedimento foi realizado mais duas vezes. Após esse procedimento, o material cinza foi seco em estufa (65 °C) por 24 h. Esse catalisador foi chamado de Pd/12@ Al_2O_3 e continha 0,56 % de Pd (m/m) baseado na análise UV-vis.

Para confirmar a adsorção quantitativa de Pd na Al_2O_3 , realizou-se a abertura da amostra com água régia ($\text{HCl}:\text{HNO}_3$ 3:1), oxidando o Pd(0) para Pd^{2+} . Após diluição adequada, a concentração de Pd^{2+} foi obtida por FAAS, obtendo-se um teor de Pd na Al_2O_3 de $0,57 \pm 0,02$ %, em excelente acordo com o valor estimado por UV-Vis.

As NPs Pd/12 foram também adsorvidas em carbono amorfo seguindo-se o mesmo procedimento realizado para a Al_2O_3 , obtendo-se um teor de Pd de 0,56 % (m/m) baseado no UV-vis.

2.1.6 Hidrogenação Catalítica do Ciclohexeno

As medidas cinéticas para as reações de redução do ciclohexeno foram realizadas utilizando um reator contendo um frasco do tipo Fischer-Porter para reações envolvendo gases. A mistura reacional é preparada em um tubo de ensaio (h=110 mm, ϕ =14 mm) e o mesmo é inserido dentro do frasco Fischer-Porter contendo óleo mineral como condutor térmico. Durante a reação, a pressão no frasco reacional é

mantida constante e o gás $H_{2(g)}$ é provido por um reservatório de pressão munido de um transmissor de pressão acoplado a um microcomputador (**Figura 28**). O monitoramento da queda de pressão pôde ser convertido em número de mols de $H_{2(g)}$ consumidos e número de mols de produto gerado através da calibração prévia para determinação do volume útil do reservatório de pressão.

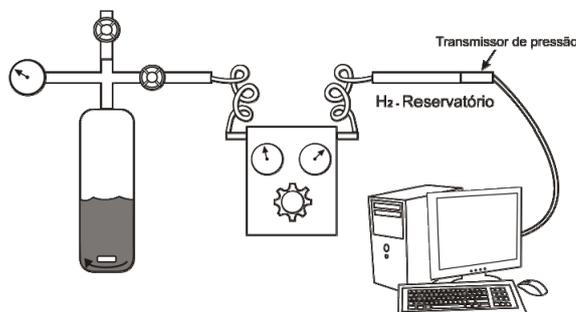


Figura 28 – Esquema do reator utilizado nos testes catalíticos de reações G-L envolvendo H_2 gasoso.

O controle de temperatura foi realizado através de uma camisa de vidro conectada a um banho refrigerado. A agitação da mistura reacional foi realizada com uma barra magnética de 3 mm a 1500 rpm. Reações realizadas com velocidade de rotação acima de 1000 rpm renderam resultados semelhantes, logo a 1500 rpm a velocidade da reação não depende da dissolução do hidrogênio, mas sim da própria reação química.

A hidrogenação catalítica do ciclohexeno foi realizada de duas maneiras:

- 1- Utilizando as NPs de Pd estabilizadas em água, de maneira bifásica líquido-líquido;
- 2- Utilizando as NPs de Pd previamente adsorvidas na Al_2O_3 e no carbono amorfo.

Em condições líquido-líquido, o procedimento experimental consiste em dispersar uma alíquota da dispersão das NPs em água no tubo de ensaio. Sobre essa dispersão 1 ou 2 ml de ciclohexeno são adicionados. O tubo é inserido no frasco Fischer-Porter, H_2 é admitido ao sistema até a pressão de 2 bar e o gás é então rapidamente liberado.

Esse procedimento é realizado 5 vezes para purgar o sistema. O reator é então novamente pressurizado com H_2 e a agitação magnética é iniciada, ocorrendo formação de uma emulsão opaca em poucos segundos sob agitação magnética (Figura 29). Apesar da pequena quantidade de surfactante presente, a emulsão é muito estável e não ocorre separação de fases apreciável mesmo após 12 h.



Figura 29 – Emulsão formada pela mistura de 1 ml de ciclohexeno, 1,8 ml de H_2O e 200 μl de solução Pd/12.

É necessário destacar que, a fim de obterem-se resultados reprodutíveis, antes da primeira utilização das NPs é necessário realizar um pré-tratamento em atmosfera de H_2 por 12 h a 35 °C. Esse pré-tratamento serve para remover possíveis espécies oxidadas da superfície metálica.

2.1.7 Hidrogenação do Biodiesel de Soja

A hidrogenação do biodiesel de soja foi realizada em um reator de aço inoxidável com o interior vitrificado, munido de um manômetro, um poço para termopar, uma válvula do tipo esfera para adição de reagentes e uma válvula do tipo agulha para liberação da pressão. O controle de temperatura foi realizado através de uma camisa externa conectada a um banho refrigerado. A agitação da mistura reacional foi realizada com uma barra magnética a 600 rpm para evitar a projeção de materiais acima da linha do líquido.

Em um procedimento típico, uma pequena massa do catalisador é adicionada no reator juntamente com 6 ml de biodiesel de soja sob atmosfera de N_2 . O reator é evacuado por 10 min na temperatura desejada com posterior pressurização com H_2 . O início da reação foi contado a partir do início da agitação magnética. Após o tempo de reação desejado, a agitação foi interrompida, o reator foi despressurizado e, sob fluxo de N_2 , uma pequena alíquota (50 μ l) da mistura heterogênea foi retirada com utilização de uma microseringa. A amostra foi pesada e diluída com CH_3CN , filtrada com filtro 0,45 μ m para imediata injeção em cromatógrafo líquido. Após a retirada da alíquota, o reator é novamente pressurizado com H_2 para dar continuidade à reação.

Nas reações onde utilizou-se LI, na retirada da alíquota formam-se duas fases, sendo a fase inferior constituída pelo LI e pelo catalisador e a fase superior (orgânica), formada pelo biodiesel e seus produtos hidrogenados. Nessas reações, o reciclo foi realizado retirando-se todo o material do reator com uma seringa, sendo que na própria seringa ocorre rápida separação entre a fase do biodiesel e a fase líquida iônica, que contém o catalisador. A fase do biodiesel semi-hidrogenado foi separada e a fase contendo o catalisador foi novamente injetada no reator para reagir com mais 6 ml de biodiesel.

2.2 EQUIPAMENTOS E SOFTWARES

As medidas de espectroscopia UV-vis foram realizadas em um equipamento HP8453. A determinação da geometria molecular do estabilizante ImS3-12 e ImS3-14 foi obtida utilizando-se o programa Gaussian 03¹⁵¹. Os equipamentos relacionados à caracterização das NPs e materiais orgânicos preparados estão descritos nas seções abaixo.

2.2.1 Caracterização das Nanoestruturas

Os materiais sólidos obtidos após a remoção do NaCl (seção 2.1.3.1) foram analisados em um difratômetro X'Pert Pro instalado no Dept. de Física da UFSC. O ajuste dos picos de difração foi realizado utilizando-se curvas Gaussianas para determinação da largura à meia altura, necessária para cálculo do tamanho de cristalito.

A microscopia eletrônica de transmissão, MET, foi realizada em um microscópio de transmissão eletrônica JEOL JEM-1011 operado a 100 kV (utilizando um filamento de tungstênio como fonte de elétrons) e a microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução foi realizada em um microscópio de transmissão eletrônica JEOL JEM-3010 operado a 300 kV (utilizando um monocristal de LaB₆ como fonte de elétrons) e equipado com uma sonda Noram Voyager EDS localizado no Laboratório Nacional de Luz Síncroton. As amostras para o MET foram preparadas por deposição de uma solução das nanopartículas dispersas em CHCl₃ (livre de NaCl) em um grid de carbono Cu. Para a obtenção dos histogramas de tamanho de partícula utilizou-se o programa ImageJ, fazendo-se a contagem de no mínimo 300 partículas.

A análise de espalhamento dinâmico de luz (DLS) foi realizada a 25 °C utilizando um instrumento 90Plus/BI-MAS da Brookhaven com um laser operando a 657 nm e com ângulo de espalhamento de 90°. A amostra de NPs Pd/12 foi diluída 10 vezes com água e filtrada duas vezes em um filtro 0.20 µm PVDF antes das medidas. Os tamanhos de partícula foram determinados pelo algoritmo NNLS (Non-Negative Least-Squares) implementado no software do equipamento e correspondem à distribuição de número relativo de partículas, que utiliza, dentre outras aproximações, a solução de Mie para as equações

de Maxwell. O índice de refração real (n) e imaginário (k) utilizados foram 2.40 e 4.13 como recomendado por Avila et al.¹⁵² Experimentos realizados utilizando diferentes concentrações (5 a 10 vezes menores) de NPs forneceram resultados semelhantes.

A análise de TGA das NPs Pd/12 foi realizada utilizando-se um analisador termogravimétrico TGA – 50 operando com N₂ a 10 mL/min localizado na Central de Análises de nosso Departamento.

2.2.2 Caracterização dos Compostos Orgânicos

Os espectros de ¹H NMR dos estabilizantes preparados foram obtidos em um equipamento AC200 Bruker, operando a 200 MHz, utilizando-se CDCl₃ como solvente e tetrametilsilano como referência. As análises de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria (GCMS) de massas foram realizadas em um equipamento Shimadzu QP5050 equipado com uma coluna DB-5 (30 m x 0,25 mm x 0,25 μm, Agilent), utilizando-se He a 1ml/min como gás de arraste. A temperatura do injetor e interface foram mantidas a 300 °C e 280 °C, respectivamente, e a temperatura do forno foi iniciada a 125 °C por 3 minutos e elevada até 300 °C com uma taxa de 25 °C/min. A ionização é do tipo impacto de elétrons acelerados a 70 eV.

A caracterização do ciclohexano, produto da reação de hidrogenação do ciclohexeno, foi realizada por GCMS mantendo-se o forno a 50 °C durante toda a análise.

Os produtos de hidrogenação do biodiesel de soja foram analisados por CLAE, utilizando-se o método desenvolvido por Myller de Sousa Carvalho¹⁵³ do LMC (UnB, Brasília) que permite determinar a porcentagem de cada FAME (18:0, 18:1c, 18:1t, 18:2, 18:2' e 18:3) no biodiesel. Essa análise foi realizada em um cromatógrafo Shimadzu CTO-20A com detector UV-vis em 205 nm, equipado com duas colunas Shim-Pack VP-ODS (C18, 250 mm, 4,6 mm de diâmetro interno) mantidas a 40 °C. Um volume de injeção de amostra de 10 μL e um fluxo de 1 mL/min de acetonitrila foram usados em todos os experimentos. Nessa metodologia, a quantificação de cada FAME foi realizada utilizando-se fatores de respostas distintos, obtidos através de uma curva de calibração obtida à partir de amostras autênticas de todos os compostos.

Além da análise cromatográfica, o biodiesel antes e depois da reação de hidrogenação foi submetido à análise de estabilidade à oxidação, utilizando-se um analisador Metrohm 873 Biodiesel Rancimat, operando de acordo com o teste EN-14112, exigido na Resolução ANP 7/2008. Nesse método, 3,0 g de biodiesel são mantidos a 110 °C e um fluxo de ar de 10L/h passa pela amostra sendo então coletado em um recipiente com água, e a condutividade elétrica da solução onde o gás é borbulhado é medida constantemente. Finalmente, realizaram-se análises DSC para determinação do ponto de mudança de fase do biodiesel em um equipamento de calorimetria exploratória diferencial DSC – 50 Shimadzu, operando com N₂ 10 mL/min, com cerca de 8 mg de amostra.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização das NPs de Pd

Como descrito anteriormente, a síntese das NPs metálicas foi realizada através da redução dos íons metálicos Pd²⁺, Au³⁺ ou Rh³⁺ na presença de 3,3 equivalentes do estabilizante dipolar iônico ImS3-12, ImS3-14 ou ImS3-16 utilizando-se 10 eq. de NaBH₄.

Certamente, a técnica mais empregada para o estudo de nanoestruturas é a MET, pois ela provê, na maioria dos casos, uma imagem direta das NPs.¹⁵⁴ O princípio básico dessa técnica é a passagem de um feixe de elétrons acelerado através de uma amostra fina (cerca de 100 nm). No modo de operação mais utilizado, chamado de campo claro, regiões mais espessas da amostra ou que contenham átomos mais pesados aparecem mais escuras em relação às regiões mais finas ou que contém átomos mais leves.¹⁵⁵ Esse fenômeno está intimamente relacionado ao caminho livre médio dos elétrons. A MET é, sem dúvida, uma ferramenta imprescindível para obter informações em relação à homogeneidade da amostra. Entretanto, a confiabilidade na elaboração de curvas de tamanho é limitada ao número de partículas observadas. Além disso, a sobreposição de partículas, a dificuldade na determinação precisa da borda do objeto ou ainda a possível coalescência entre partículas devido à remoção do solvente podem ser artefatos que contribuem para possíveis erros nessas medidas.¹⁵⁴ Dessa forma, faz-se necessário a complementação da MET com o uso de outras técnicas, como o XPD, por exemplo. Essa técnica provê uma medida indireta do tamanho médio das partículas pelo fenômeno de alargamento dos picos de difração causados pela diminuição no tamanho dos objetos que difratam os raios-x. Esse fenômeno, descrito por P. Scherrer¹⁵⁶ em 1918, é comumente utilizado através da **Equação 4**:

$$d = \frac{K\lambda}{w \cos \theta} \quad (4)$$

onde: *d*- diâmetro médio das partículas; *K*- constante dependente da forma do objeto; *λ*- comprimento de onda da radiação incidente; *w*- largura à meia altura do pico de difração em uma escala 2θ multiplicada por 3,14 e dividida por 180.

Um tratamento rigoroso, que leva em conta diversos efeitos, como a polidispersidade das partículas e correções ao modelo de Scherrer (desenvolvido para partículas cúbicas) recomenda um valor de $K=1.2$ para partículas aproximadamente esféricas.¹⁵⁷

A **Figura 30A** apresenta a MET a 100 kV das NPs de Pd/12 (outras imagens estão dispostas no Apêndice J). Como é possível observar na **Figura 30B**, obtida por HRMET, as NPs são aproximadamente esféricas e estão bem distribuídas no grid. Uma contagem realizada com aproximadamente 300 partículas revela um tamanho médio de cerca de 3,4 nm, podendo-se observar algumas partículas com até 9 nm de diâmetro (**Figura 30C**).

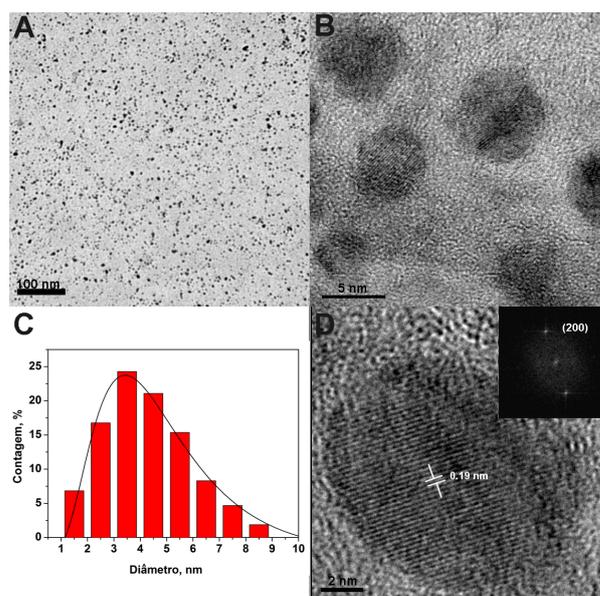


Figura 30 – Microscopia eletrônica de transmissão das NPs de Pd estabilizadas com o surfactante ImS3-12 obtidas a 100 kV (A) e 300 kV (B). Distribuição de tamanho de partículas (C) e observação de uma partícula orientada ao longo do eixo (200) com espaçamento interplanar de 0.19 nm

O arranjo atômico das NPs de Pd/12 pôde ser confirmado por HRMET (**Figura 30D**). Essa técnica diferencia-se da MET tradicional

pois dependendo da magnificação utilizada o contraste não é dado pela absorção dos elétrons pela amostra, mas sim pela interferência construtiva e destrutiva das ondas de elétrons que saem da amostra e chegam no detector. As diferenças de fase dessas ondas são causadas pela presença dos átomos da amostra, que estão arranjados em colunas atômicas e atuam como potenciais positivos no caminho dos elétrons.¹⁵⁸ Como a imagem obtida depende da separação interplanar, pode-se efetuar a Transformada de Fourier da imagem da partícula, obtendo-se um spot que revela uma distância interplanar de 0.19 nm^{-1} (ver inset da **Fig. 30D**) correspondente aos planos (200), em concordância com o observado para NPs de Pd de 4nm por outros autores.¹⁵⁹

A **Figura 31A** mostra o diagrama de difração de raios-x para a amostra de NP de Pd/12 obtida após a liofilização, remoção do NaCl por filtração e posterior evaporação do clorofórmio. Como se pode observar, há existência de picos de difração próximo de 40° , 46° , 68° e 82° o que correspondem aos planos (111), (200), (220) e (311) identificados no difratograma do Pd massivo (linha preta da **Figura 31A**, obtido da base de dados JCPDS) que é cúbico de face centrada, com grupo espacial $Fm\bar{3}m$.¹⁵⁹ Isso nos permite afirmar que as NPs de Pd/12 também são cúbicas de face centrada. Nota-se ainda que os sinais de difração do Pd/12 estão levemente deslocados para valores menores de 2θ em relação ao Pd massivo. Por exemplo, o sinal correspondente aos planos (111) que no Pd massivo localiza-se em 40.113° na amostra Pd/12 está centrado em 39.510° , respectivamente. Esse comportamento indica que há uma expansão da constante de rede das NP em relação ao Pd massivo como observado por diversos autores.^{160,161,162} Essa expansão pode ser oriunda de diversas causas, como incorporação de oxigênio, carbono ou hidrogênio na rede cristalina.¹⁶⁰

O inset da **Figura 31A** mostra o ajuste de uma curva gaussiana (em vermelho) do pico correspondente ao plano {111}. A partir da largura à meia altura e utilizando-se a **Equação 4**, um tamanho de partícula de 3,60 nm pôde ser estimado com excelente concordância com os dados de MET. Finalmente, a **Figura 31B** mostra a análise de Raios-x Dispersivos (EDS) obtida da região indicada na **Figura 30B**, onde se podem observar os picos correspondentes à emissão do Pd, S e O. Os sinais do Cu e Si são provenientes do grid e do detector de raios-x, respectivamente.

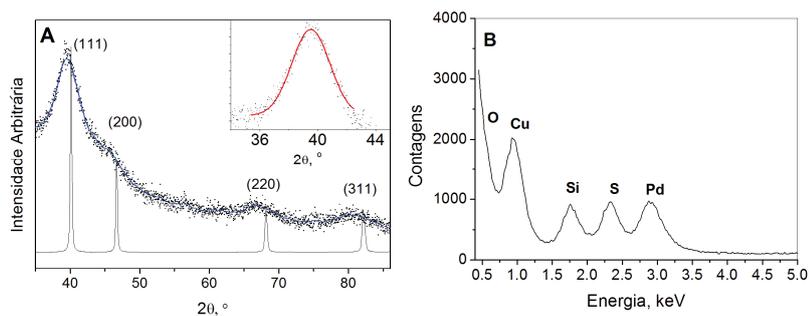


Figura 31 – (A) Difratoograma de raios-x de pó das NPs de Pd/12. (■) Pontos experimentais; linha azul: interpolação dos pontos experimentais; linha preta: padrão de difração do Pd massivo obtido do JCPDS. O inset mostra o ajuste de uma gaussiana relativa à difração dos planos (111). (B) Espectro de EDS das NPs de Pd/12.

As NPs de Pd foram preparadas também utilizando-se os surfactantes ImS3-14 e ImS3-16. Para ambos surfactantes, as NPs foram caracterizadas por MET a 100 kV. Para certificar-se que a caracterização por MET rende valores de tamanho médio semelhantes aos obtidos por XPD, as NPs Pd/14 também foram caracterizadas por XPD. Os resultados obtidos estão apresentados na **Tabela 2** e as imagens de microscopia para Pd/12 e Pd/14 além dos resultados de XPD para Pd/14 estão apresentadas no Apêndice K-M. Para todos os surfactantes estudados, foram obtidos tamanhos levemente inferiores com o aumento da cadeia alquílica juntamente com uma pequena diminuição da polidispersidade.

Tabela 2 - Comparação entre os diâmetros das NPs de Pd estimados por MET e XPD (valores em nm).

Surfactante	d MET	d XPD
ImS3-12	3,4 -1,4/+2,6	3,6
ImS3-14	$3,3 \pm 1,4$	3,5
ImS3-16	$3,0 \pm 1,2$	--

3.2 Caracterização das NPs de Rh

As NPs de Rh foram preparadas com os surfactantes ImS3-14 e ImS3-12 e os resultados de MET a 100 kV estão apresentados na **Figura 32**, juntamente com os histogramas de tamanho de partícula. Em ambos os casos, tamanhos de partícula muito pequenos, com cerca de $1,64 \pm 0,41$ nm e $1,69 \pm 1,14$ nm, para Rh/12 e Rh/14, respectivamente, foram obtidos. Aqui vale ressaltar que o uso de um microscópio operando nessa aceleração não é o ideal para a caracterização de estruturas tão pequenas, pois há pouca resolução para definir com precisão os objetos observados. Dessa forma, a pequena diferença observada não deve ser significativa.

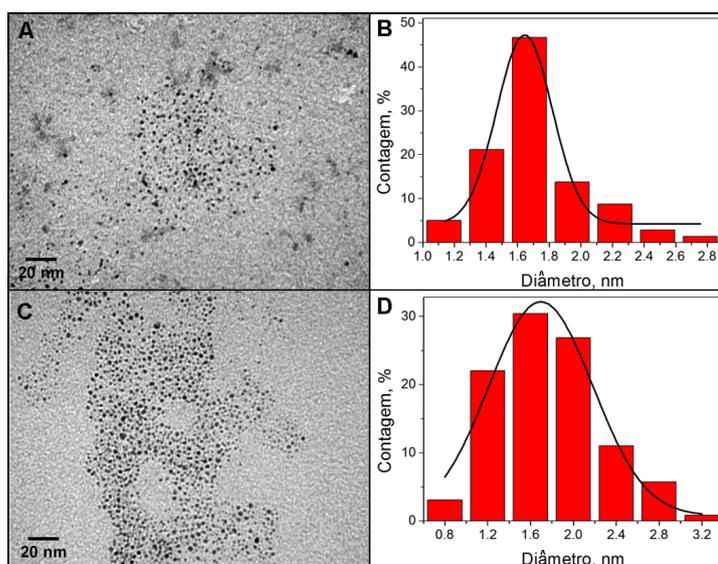


Figura 32 – Microscopia Eletrônica de Transmissão a 100 kV e histogramas de distribuição de tamanhos de NPs de Rh estabilizadas com surfactante ImS3-12 (A e B) e ImS3-14 (C e D).

As NPs de Rh/14 foram também caracterizadas por XPD (**Figura 33**), obtendo-se um tamanho médio de partícula de 1,59 nm (utilizando-se a **Equação 4**), em excelente concordância com o valor de $1,69 \pm 1,14$

obtido por MET. Devido ao pequeno tamanho das NPs, ocorre um grande alargamento dos sinais e apenas a difração correspondente ao plano (111) pôde ser observada em $2\theta = 40.47^\circ$. Como no caso do Pd/12, há uma expansão da rede cristalina em relação ao Rh massivo, que apresenta difração do plano (111) em 41.19° .

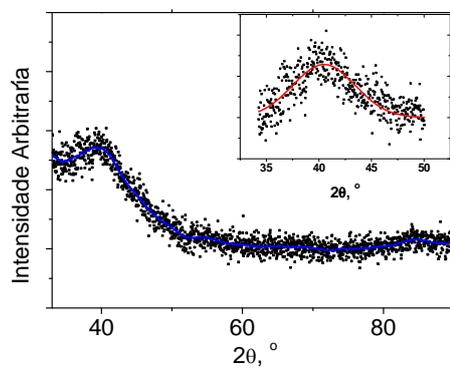


Figura 33 – Difratoograma de raios-x de pó das NPs de Rh/14. Os pontos pretos são os dados experimentais e a curva em azul corresponde à interpolação dos dados. O inset mostra o ajuste de uma gaussiana com centro em $40,47^\circ$.

3.3 Caracterização das NPs de Au

As NPs de Au foram preparadas utilizando-se o estabilizante ImS3-14. Imagens de MET obtidas a 100 kV estão dispostas na **Figura 34**, onde é possível observar que algumas partículas apresentam-se bastante assimétricas, com formato elipsoidal. Como descrito na seção experimental, a redução da solução de AuCl_3 com NaBH_4 é instantânea, tornando a solução vermelho rubi, que é uma forte evidência para a formação de NPs de Au. Essa coloração está relacionada à presença de uma banda de absorção plasmônica na região de cerca de 500 nm e pode ser utilizada para estimar o tamanho médio das NPs de Au complementando análises de MET e XPD.^{163,164}

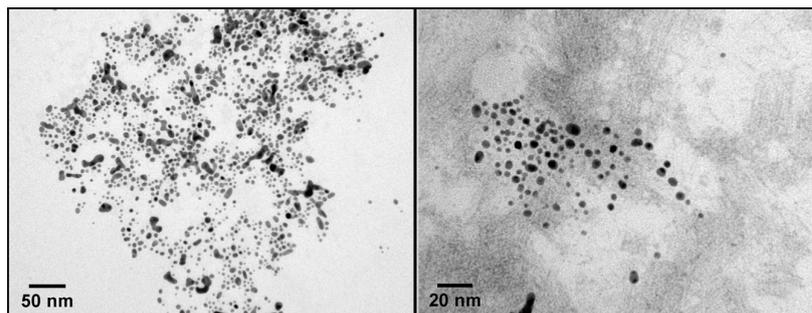


Figura 34 – MET a 100 kV das NPs de Au estabilizadas com ImS3-14.

A **Figura 35A** apresenta o espectro UV-vis das NPs de Au/14. Utilizando-se a **Equação 5**,¹⁶⁴ derivada a partir de aproximações teóricas e empíricas, é possível estimar um tamanho aproximado de partícula de 7,6 nm, um valor razoavelmente próximo do limite superior de $3,7 \pm 2,0$ nm obtido pela MET (**Fig. 35B**). Aqui observa-se que o histograma da **Fig. 35B** foi criado considerando apenas as partículas que apresentam uma circularidade superior a 0,8. Assim, a grande polidispersidade da amostra de Au/14 e a presença de partículas não esféricas pode ser apontada como fonte da discrepância entre as medidas de tamanho obtidas por UV-vis e MET.¹²⁴ Além disso, a determinação do tamanho médio por UV-vis sofre influência de vários fatores específicos abaixo de 5 nm.

$$d = \left(\frac{A_{spr} (5.89 \times 10^{-6})}{c_{Au} e^{C_1}} \right)^{1/C_2} \quad (5)$$

Onde: d = diâmetro das NPs

A_{spr} = absorvância na banda plasmônica

c_{Au} = concentração das NPs (mol.L⁻¹)

C_1 e C_2 = Constantes com valores de -4,7 e -0,3, respectivamente

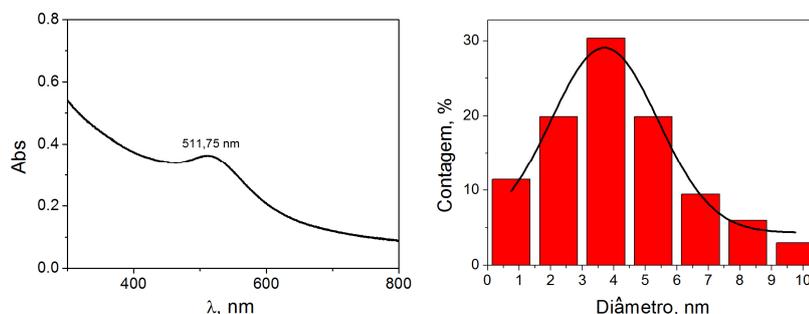


Figura 35 – (A) Espectro UV-vis das NPs de Au/14 a 0,128 mM em água. (B) Histograma das NPs de Au/14 obtido excluindo-se partículas não esféricas.

A **Figura 36** apresenta o difratograma de raios-x das NPs de Au/14 juntamente com o padrão de difração do Au massivo (linha preta, obtido da base de dados JCPDS) cúbico de face centrada, com grupo espacial Fm3m. Como se pode observar, há existência de picos de difração próximo de 38°, 44°, 65°, 78° e 81° que correspondem aos planos (111), (200), (220), (311) e (222) identificados no difratograma. Através do ajuste do pico (111) por uma gaussiana e utilizando-se a **Equação 4** pôde-se estimar um tamanho de partícula de 5,4 nm, em boa concordância com os dados de MET e UV-vis.

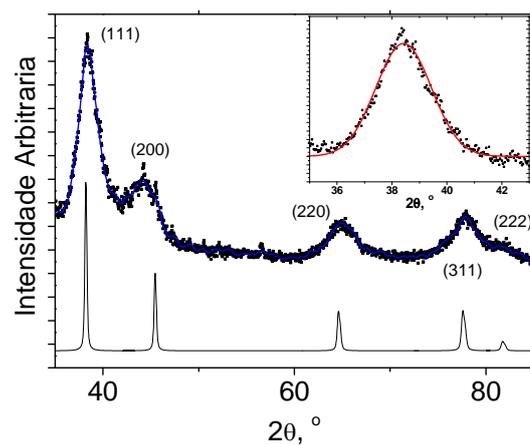


Figura 36 - Difratoograma de raios-x de pó das NPs de Au/14. Os pontos pretos são os dados experimentais e a curva em azul corresponde à interpolação dos dados. O inset mostra o ajuste de uma gaussiana com centro em $38,46^\circ$. A linha preta corresponde à difração de um padrão de Au massivo.

3.4 Caracterização do catalisador heterogêneo Pd/12@Al₂O₃

O catalisador heterogêneo obtido pela adsorção das NPs Pd/12 na Al₂O₃ foi caracterizado por microscopia eletrônica de transmissão a 200 kV e a imagem está apresentada na **Figura 37**. Como pode-se notar, as NPs estão homogêneamente dispersas na alumina, com o formato esférico sendo mantido.

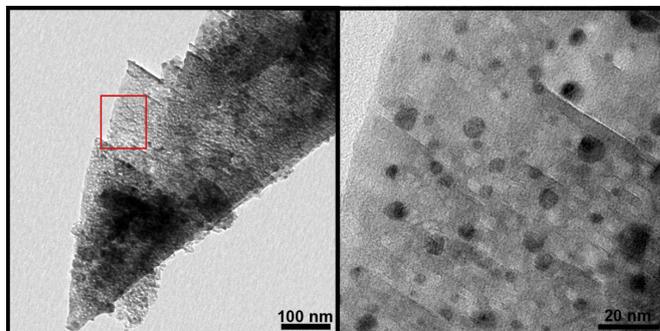


Figura 37 – MET das NPs de Pd/12 adsorvidas na Al₂O₃. A imagem à direita corresponde à ampliação da região destacada no painel esquerdo.

A partir da contagem de aproximadamente 150 NPs de Pd obteve-se um tamanho médio de 5 ± 2 nm (**Figura 38A**), valor ligeiramente superior do que o apresentado na **Figura 30**. Esse aparente aumento no diâmetro médio das partículas pode ser oriundo do longo processo de impregnação nas partículas na Al₂O₃ que pode levar à sinterização. Outra hipótese é que a presença da estrutura do suporte dificulta a visualização clara das partículas menores, o que pode alterar o histograma da **Figura 38A**.

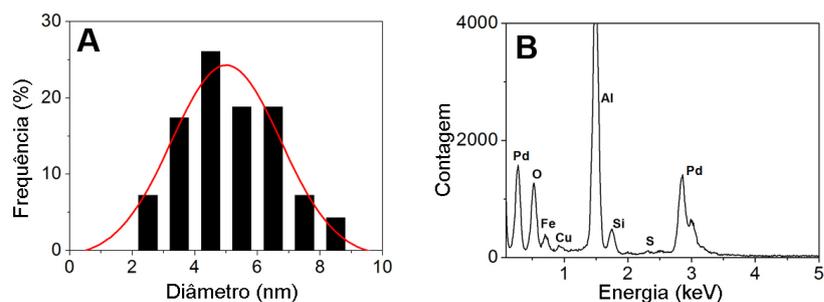


Figura 38 – (A) Distribuição de tamanhos de NPs no catalisador Pd/12@Al₂O₃. (B) Espectro de EDS da região destacada na Figura 37.

A **Figura 38B** apresenta o espectro de EDS da área apresentada na **Figura 38A** e é possível notar com clareza a presença de Al, O e Pd, provenientes da alumina e das NPs. O sinal do Fe e Si deve-se à presença de 0,03 % Fe₂O₃ e 0,16 % de SiO₂ na alumina (determinado por fluorescência de raios-x). É possível notar também a presença de um pequeno sinal na região do enxofre, o que indica que uma pequena quantidade de surfactante pode estar coordenada à superfície das NPs de Pd, porém em uma quantidade muito inferior àquela apresentada na **Figura 31B**.

3.5 Mecanismo da Formação e Estabilização das NPs em Água

Com o intuito de entender o mecanismo de estabilização das NPs de Pd, Au e Rh em água, foram realizadas titulações UV-Vis de uma solução 1 mM de K_2PdCl_4 contendo 80 mM de NaCl em água. A **Figura 39** apresenta dois espectros UV-vis típicos das titulações realizadas. Como pode-se observar, o espectro da solução de íons Pd^{2+} apresenta uma banda com um máximo em 431 nm atribuída à transição d-d proibida por spin de um complexo do tipo $[PdCl_3(H_2O)]^{-165}$ e uma forte absorção que inicia abaixo de 400 nm e se estende para comprimentos de onda menores. Com adição de ImS3-12 ocorre um aumento da absorbância na região em torno 340 nm e também na região próxima à 500 nm (ver inset), sem alteração da absorbância em 431 nm.

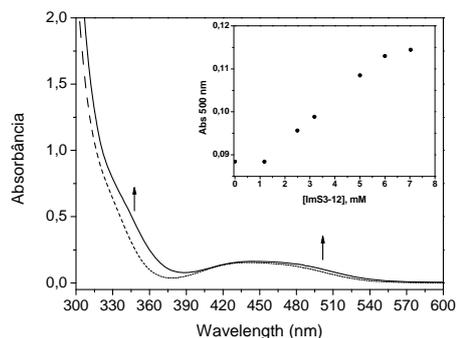


Figura 39 – Espectro UV-vis de uma solução contendo íons Pd^{2+} e NaCl na ausência (---) e presença (—) de 5 mM ImS3-12. O inset mostra a variação de absorbância em 500 nm.

A **Figura 40** apresenta a variação de absorbância em 344 nm em função da adição de ImS3-12 e ImS3-14 à solução de íons Pd^{2+} (1 mM K_2PdCl_4 , 80 mM NaCl). Como se pode notar, para o ImS3-12 ocorre o aumento na absorbância em 344 nm somente após a concentração de surfactante ultrapassar cerca de 1 mM (**Figura 40A**), valor muito próximo da *cmc* do ImS3-12 na presença de 80 mM NaCl (*cmc*=0,90 mM).¹⁶⁶ Por outro lado, para o surfactante ImS3-14 o aumento na absorbância já é observado no início da titulação (**Figura 40B**) em concordância com o baixo valor de *cmc* deste surfactante (0,1 mM).¹⁶⁶

Para ambos os surfactantes, não é observada variação significativa no espectro na ausência de íons Pd^{2+} .

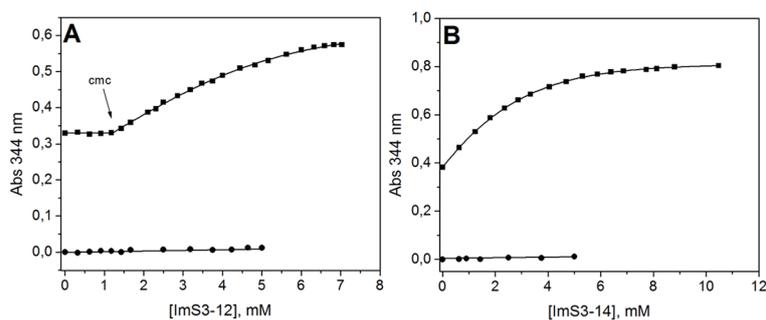


Figura 40 – Variação da absorbância em 344 nm na presença (■) e ausência de (●) 1 mM Pd^{2+} em função da adição de (A) ImS3-12 e (B) ImS3-14. T = 25 °C, 80 mM NaCl.

As razões pelas quais há um aumento na absorbância do complexo de Pd devido à adição do surfactante podem ser diversas, como a variação da constante dielétrica na região interfacial, por exemplo. De qualquer forma, os resultados apresentados na **Figura 40** são forte indício de que os íons Pd^{2+} , que nas condições experimentais apresentam-se complexados com íons Cl^- e água formando $[\text{Pd}(\text{Cl})_3\text{H}_2\text{O}]^-$, ligam-se às micelas de ImS3-12 e ImS3-14 somente após uma certa concentração crítica, muito próxima *cmc* determinada por outros métodos. Além disso, o formato da curva é típico de uma isoterma de adsorção do tipo Langmuir.¹⁶⁷ Um comportamento semelhante já foi vastamente observado e estudado para a ligação de ânions como Cl^- , ClO_4^- , Tos^- , etc., em micelas dipolares iônicas de sulfobetainas,^{86,168} fosfocolinas¹⁶⁹ e também para o próprio surfactante ImS3-14.⁸⁵

O comportamento observado para o Pd^{2+} também foi estudado para o sal AuCl_3 , mantendo-se as mesmas condições experimentais e os resultados estão apresentados na **Figura 41**. Na presença de 80 mM NaCl e mantendo-se a concentração de AuCl_3 fixa em 1 mM, a adição de ImS3-12 provoca um aumento da absorbância somente após uma determinada concentração da mesma forma observada para o íon Pd^{2+} , sendo que o valor de *cmc* na presença do Au^{3+} foi inferior ao observado

para o Pd^{2+} (0,3 mM, ver inset), evidenciando a presença de um efeito íon específico.

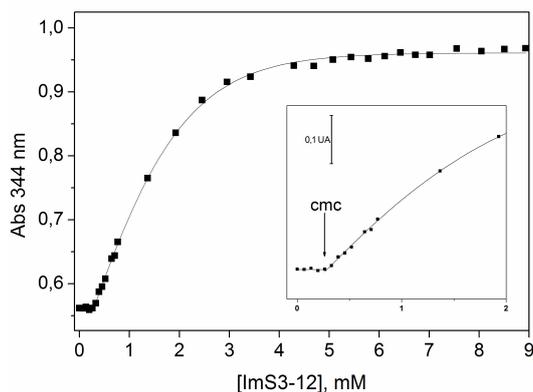


Figura 41 - Variação da absorbância em 344 nm na presença de 1 mM Au^{3+} em função da adição de ImS3-12. T = 25 °C, 80 mM NaCl.

O processo de estabilização das NPs promovido pelos surfactantes da classe dipolar iônica que contém o anel imidazol certamente está intimamente relacionado à capacidade que os mesmos têm de associar-se aos íons metálicos precursores. Além disso, instantes após o início do processo de redução dos íons e formação dos primeiros núcleos metálicos, os surfactantes devem se auto-organizar na superfície metálica evitando a coalescência.

Como demonstrado anteriormente por Daniel. W. Tondo em sua Tese de Doutorado,¹⁶⁶ os estabilizantes utilizados no presente trabalho têm baixíssima solubilidade em água pura, tornando-se solúveis somente com a adição de eletrólitos. Esse fato provavelmente tem relação direta com a formação de fortes ligações de hidrogênio entre os grupos SO_3^- e imidazólio de moléculas vizinhas. Essa interação foi observada na fase cristalina para o composto análogo 3-(1-metil-3-imidazólio)propanosulfonato ImS3-1 (**Figura 42**).¹⁷⁰ Em solução salina essa ligação de hidrogênio pode ser quebrada pela presença de ânions e cátions que podem interagir com as cargas do surfactante.

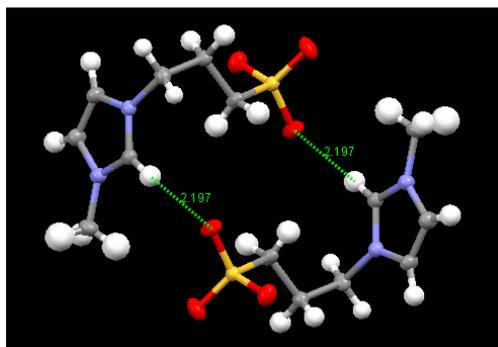


Figura 42 – Estrutura cristalina do ImS3-1 obtida da Ref. ¹⁷⁰. Note a presença de ligação de hidrogênio entre o grupo SO_3^- e imidazólio.

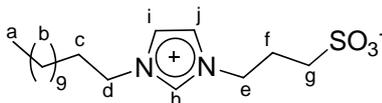
Como discutido na seção experimental, após o processo de liofilização, redispersão em CHCl_3 , filtração e remoção do solvente, obtêm-se um sólido higroscópico contendo as NPs de Pd, Rh ou Au estabilizadas pelos surfactantes dipolares iônicos. Uma vez que esses sólidos puderam ser facilmente redispersados em clorofórmio e água ultra-pura (sem adição de sais) é razoável assumir que a cabeça polar do surfactante deva estar dirigida para a superfície metálica em um tipo de associação forte o suficiente para impedir a forte tendência que os estabilizantes tem para se agregar (e precipitar) em água.

Como apontado por Jashcke e col.¹⁷¹, superfícies metálicas podem ser hidrofílicas ou hidrofóbicas. Assim, a princípio, o surfactante poderia se ligar à superfície metálica tanto pela cabeça polar quanto pela cauda apolar. Para responder essa dúvida, as NPs de Pd/12, livres de NaCl, foram dispersas em CDCl_3 e analisadas por ressonância magnética nuclear de hidrogênio. A **Tabela 3** apresenta os valores de deslocamento químico dos hidrogênios do surfactante ImS3-12 e das NPs de Pd/12 (espectro encontra-se no Apêndice N). A atribuição do deslocamento químico de cada hidrogênio está apresentada no **Esquema 12** e pôde ser realizada comparando-se o deslocamento químico dos hidrogênios do surfactante com uma série de líquidos iônicos derivados do imidazol disponíveis na literatura.

Tabela 3 – Deslocamentos químicos dos hidrogênios do surfactante ImS3-12 e das NPs Pd/12 em CDCl₃.^a

H ^b	ImS3-12 Puro	NPs Pd/ImS3-12
a	0,88 (3H, s)	0,87 (3H, s)
b	1,25 (18 H, m)	1,24 (18 H, m)
c	1,87 (2H, m)	1,83 (2H, m)
f	2,39 (2H, quint)	2,33 (2H, quint)
g	2,85 (2H, t)	2,92 (2H, t)
d	4,25 (2H, t)	4,24 (2H, t)
e	4,57 (2H, t)	4,48 (2H, t)
j	7,23 (1H, s)	7,45 (1H, s)
i	7,60 (1H, s)	7,81 (1H, s)
h	9,64 (1H, s)	9,39 (1H, s)

^aDeslocamentos em relação ao TMS em ppm; ^bAtribuição segundo Esquema 12.



Esquema 12 – Atribuição dos deslocamentos químicos dos hidrogênios do surfactante ImS3-12 apresentados na Tabela 3.

Como pode-se perceber, a interação entre a superfície da NP e o surfactante altera o deslocamento dos hidrogênios correspondentes à cabeça polar do surfactante (hidrogênios *e, f, g, h, i, j*), enquanto que os hidrogênios da cadeia alquílica exibem praticamente o mesmo deslocamento químico do surfactante puro (hidrogênios *a, b, c, d*). Assim, podemos inferir que a interação surfactante-superfície metálica ocorre pela cabeça polar do detergente.

Em água, a estabilização promovida por surfactantes adsorvidos na superfície metálica das NPs é geralmente associada à formação de uma bicamada que recobre a partícula^{81,82,84}. Na primeira camada estão localizadas moléculas de detergente com a cabeça polar orientada para a superfície metálica, o que torna a NP virtualmente hidrofóbica e poderia resultar em floculação.¹⁷² A segunda camada corresponde à moléculas de surfactante orientadas em sentido contrário aos surfactantes da primeira camada, isto é, com a parte apolar voltada para a superfície metálica e a cabeça polar voltada para a solução aquosa. De fato, essa

proposição não é recente, e constitui a base de um método proposto na década de 1970 para a determinação da área superficial de argilas.¹⁷²

Dentre as técnicas utilizadas para verificar esse tipo de associação, comumente utiliza-se o espalhamento dinâmico de luz (DLS) e a análise termogravimétrica (TGA) e no presente trabalho, os estudos de TGA e DLS foram voltados às NPs Pd/12.

A curva de decomposição térmica das NPs de Pd/12 (**Figura 43A**) apresenta um mecanismo de decomposição complexo, com três perdas de massa (por volta de 300 – 380 °C, 55 %; 380 – 460 °C, 20 %; e 580 – 900 °C, 10 %). Por outro lado, a curva do surfactante puro (**Figura 43B**) mostra apenas duas perdas de massa (310 – 410 °C, 95 %; e 410 – 700 °C, 5 %). Essa série de decomposição complexa é típica de bicamadas metálicas e já foi observada por outros.^{81,82,173} Segundo Roucoux,⁸⁴ El-Sayed,⁸¹ e Fu⁷ a decomposição em etapas deve-se à desorção/decomposição consecutiva das camadas externas e internas arranjadas na superfície das NPs devido às diferentes forças de atração existentes. Aqui vale destacar que uma análise mais detalhada envolvendo a caracterização dos produtos oriundos da decomposição térmica é necessária para confirmação do processo proposto.

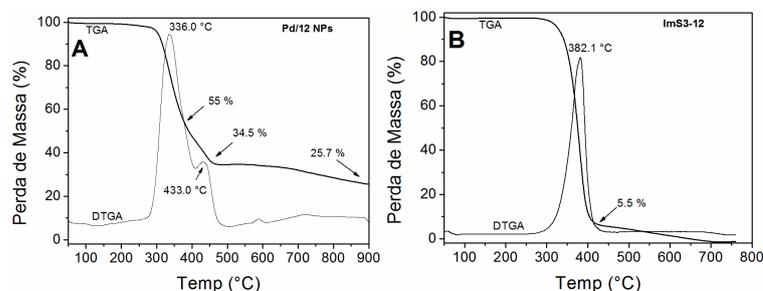


Figura 43 – Análise termogravimétrica das NPs de Pd/12 (A) e do surfactante ImS3-12 (B). As curvas de DTGA também estão apresentadas.

A **Figura 44** mostra os resultados de DLS para as NPs Pd/12 em água e o inset apresenta o decaimento da função de auto-correlação experimental que não pode ser ajustado com o uso de apenas uma função exponencial. Para realizar esse experimento, as NPs dispersas na solução salina (tal qual preparadas na seção 2.1.3) foram diluídas 10 vezes, chegando-se em uma solução que contém 7,2 mM de NaCl, 0,9 mM de ImS3-12 e 0,27 mM de Pd.

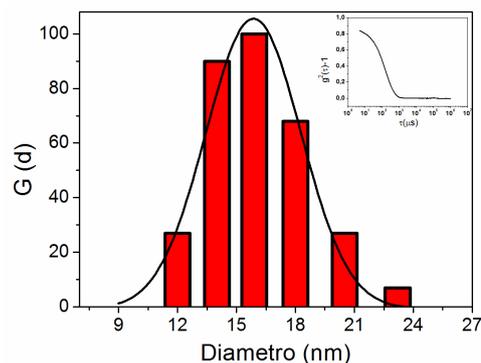


Figura 44 – Distribuição de tamanhos das NPs de Pd em solução aquosa obtida por DLS. O inset mostra a função de auto-correlação.

Devido à polidispersidade da amostra, a análise de distribuição de tamanhos (correspondente ao número de partículas) foi obtida pelo método de cumulantes juntamente com a utilização da análise de mínimos quadrados não negativos. Como indicado, a análise DLS mostra a presença de estruturas grandes, com tamanho médio de ~15,0 nm, um valor muito superior ao determinado por MET e XPD, que permitem mensurar apenas a parte metálica das partículas.¹⁷⁴ Assim, as medidas de DLS estão coerentes com a proposição de que em solução aquosa as moléculas de surfactantes provavelmente encontram-se associadas na forma de bicamadas rodeando o núcleo metálico. Como citado na Introdução do presente trabalho, a proposta de formação de bicamadas de surfactante já foi vastamente empregada por diversos autores como o mecanismo mais provável de estabilização de NPs por surfactantes em água.^{81,82,84,88}

Cálculos computacionais utilizando a Teoria do Funcional da Densidade¹⁷⁵ em nível B3LYP foram realizados para modelar o tamanho de uma molécula de ImS3-12, obtendo-se valores de cerca de 2,3 a 2,5 nm (incluindo-se os raios de van der Waals, **Figura 45**). Dessa forma, uma bicamada com cerca de 9,2 nm à 10 nm (4 moléculas de ImS3-12 alinhadas) seria formada e incluindo-se uma pequena camada de solvatação de 1 ou 2 moléculas águas (cerca de 0,27 nm) além de íons associados chega-se em um valor de diâmetro de uma NP (incluindo a parte orgânica) próximo do observado pelo DLS.

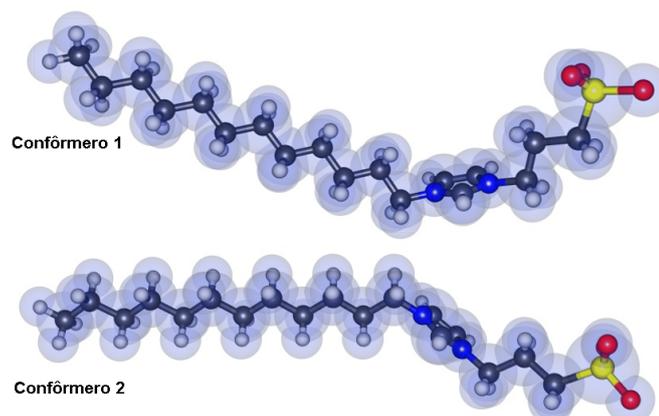


Figura 45 – Estrutura otimizada do surfactante ImS3-12 em nível B3LYP/PCM/6-31+g(d). O confômero 2 é apenas $0,2 \text{ kcal.mol}^{-1}$ mais estável que o confômero 1.

Geralmente os valores de raio hidrodinâmico medidos por DLS são maiores que à aqueles estimados por simples modelos moleculares. Por exemplo, para o CTABr estima-se um tamanho de molécula de aproximadamente 2,2 nm. Logo, um micela teria cerca de 4,4 nm ($2 \times 2,2$ nm), porém experimentalmente observa-se um valor de 5,8 nm a 40°C .¹⁷⁶ Para confirmar a eficácia de nosso equipamento de DLS, repetiu-se a medida do tamanho das micelas de CTABr e valores de 5,6 nm a 25°C foram obtidos.

Com base na incorporação dos íons metálicos nas micelas de ImS3-12 juntamente com os resultados de DLS e TGA podemos propor o modelo apresentado na **Figura 46** para a formação e estabilização das NPs. A primeira etapa consiste na incorporação de íons do sal precursor nas micelas, seguido da rápida redução com NaBH_4 e formação dos primeiros núcleos metálicos. A associação de outras micelas contendo os íons metálicos e posterior redução leva ao aumento do diâmetro das NPs, que devem ser estabilizadas por uma estrutura tipo vesicular que cresce e finalmente ocupa toda a superfície metálica.

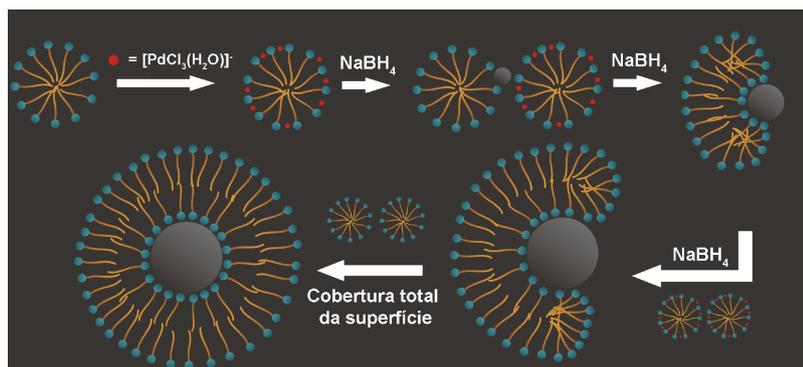


Figura 46 – Possível mecanismo para a formação e estabilização das NPs na presença do surfactante dipolar iônico.

Tal qual vesículas em solução aquosa, a bicamada formada na superfície das NPs é dinâmica e pode ser desfeita caso as NPs sejam dispersas em solventes que tenham a capacidade de solubilizar o detergente, como observado para NPs de Au estabilizadas por fosfatidilcolina.⁸⁸ Assim, uma vez que a água do sistema é removida pode-se dispersar as NPs em $CHCl_3$ sem que ocorra precipitação.

Por outro lado, quando pequenas quantidades de $CHCl_3$ são adicionadas à uma dispersão aquosa das NPs, observa-se a formação de um precipitado preto em poucos minutos. A provável causa dessa instabilidade deve-se à uma partição do surfactante entre a fase aquosa e orgânica, fazendo com que um número insuficiente de estabilizante permaneça aderido na superfície.

3.6 Formação de Micelas Reversas e Síntese de NPs de Paládio

Como discutido na seção experimental, o primeiro passo para avaliar a capacidade de formação de micelas reversas de ImS3-14 em CHCl_3 é verificar se uma solução orgânica desse surfactante pode ou não solubilizar água. Assim, pequenas alíquotas de água foram adicionadas à uma solução do detergente ImS3-14 0,05 M em CHCl_3 , observando-se que nessas condições não foi possível a formação de uma dispersão transparente, o que caracteriza a não formação de micelas reversas.

Por outro lado, quando faz-se a adição de uma solução salina o resultado é bastante distinto. Assim, a adição de alíquotas de uma solução $0,2 \text{ mol.L}^{-1} \text{ K}_2\text{PdCl}_4$ à solução de ImS3-14 em CHCl_3 não provoca segregação de fases e uma microemulsão transparente é obtida. A **Figura 47** apresenta a absorvância da microemulsão água em óleo obtida adicionando-se a solução aquosa de Pd^{2+} à 3 ml de uma solução ImS3-14 $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$, $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ e $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ em uma cubeta de quartzo.

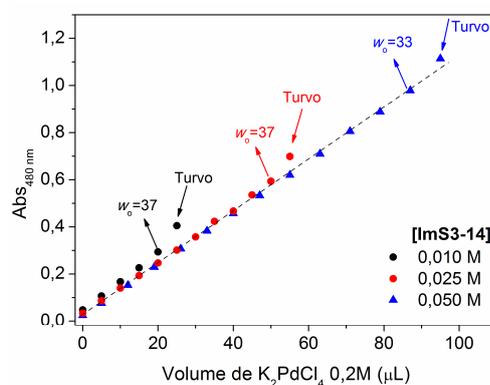


Figura 47 – Absorvância em 480 nm de uma solução do surfactante ImS3-14 em CHCl_3 (3 ml) em função da adição de K_2PdCl_4 0,2 M a 25 °C.

A determinação do ponto de turbidez pôde ser feita detectando-se o momento em que com a adição de determinada alíquota da solução salina ocorre aumento da absorvância acima do ponto esperado considerando-se um aumento aproximadamente linear da absorvância. Esse ponto de turvamento ocorre muito próximo do turvamento

observado a olho nú. Como esperado, com o aumento da concentração de surfactante em CHCl_3 ocorre aumento da quantidade de solução salina que pode ser efetivamente solubilizada.

Os valores de w_0 máximo calculados são muito próximos e independem da concentração de ImS3-14, o que permite afirmar que o tipo e tamanho dos agregados não muda na região de concentração estudada. De maneira análoga, realizou-se a adição da solução aquosa de ascorbato de sódio 2,0 M à uma solução do surfactante ImS3-14 0,05 M em CHCl_3 acompanhando-se a variação no UV-Vis. O valor máximo de w_0 obtido para esse sistema foi de apenas 15.

A não formação de micelas reversas de ImS3-14 na ausência de sal pode ser explicada pela formação de uma forte interação intramolecular entre o grupo SO_3^- e o grupo imidazólio. A **Figura 48** apresenta duas conformações do surfactante ImS3-14 otimizadas em nível B3LYP/6-31+g(d) em CHCl_3 (modelo PCM). Apesar da conformação fechada apresentar grupos metilenos da cabeça em conformação eclipsada, essa estrutura é cerca de $4,81 \text{ kcal.mol}^{-1}$ mais estável que a estrutura aberta. Esse valor significa que a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ mais de 99,9 % das moléculas apresentam-se na forma de um sal interno, uma conformação inadequada para formação de micelas reversas. Como comparação, quando os cálculos são realizados utilizando-se o modelo de solvatação em água, resultados contrários são obtidos e a conformação aberta é mais estável por $2,70 \text{ kcal.mol}^{-1}$.

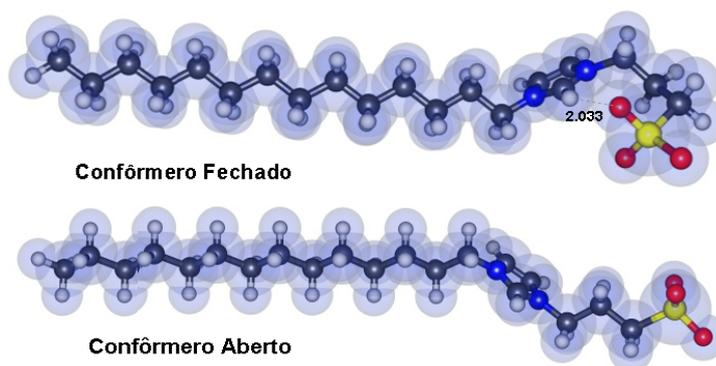


Figura 48 – Confômeros do ImS3-14 otimizados em nível B3LYP/6-31+g(d) utilizando o modelo PCM em CHCl_3 . A estrutura fechada é $4,81 \text{ kcal.mol}^{-1}$ mais estável que a aberta.

Obviamente o tratamento teórico realizado não considera interações explícitas entre a água e o surfactante, mas qualitativamente ajuda a descrever a mudança da estabilidade relativa das conformações adotadas pelo surfactante em função da polaridade do meio.

A formação das micelas reversas de ImS3-14 também foi acompanhada por ^1H NMR através da adição de uma solução 0,2 M de K_2PdCl_4 (em D_2O) à uma solução de ImS3-14 em CDCl_3 e os resultados estão apresentados na **Figura 49**. Como pode-se notar, antes da adição da solução de Pd^{2+} , o deslocamento químico correspondente ao hidrogênio da água semi-pesada (HDO) é de cerca de 2,50 ppm, sendo que o HDO um contaminante típico presente no CDCl_3 . Em CDCl_3 puro, o pico da água normalmente tem δ de cerca de 1,56 ppm¹⁷⁷ e o valor de 2,50 ppm observado deve-se à formação de pequenos agregados entre a água e o surfactante ImS3-14.

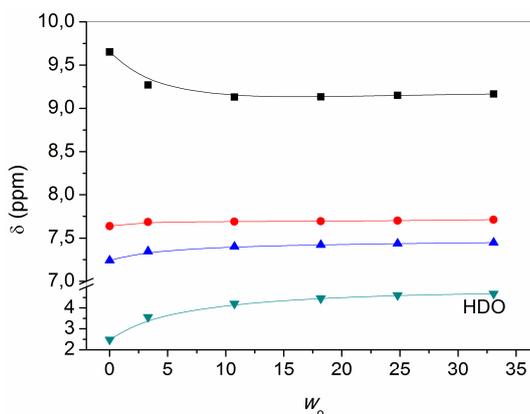


Figura 49 – Variação do deslocamento químico do grupo imidazólio e do HDO em função do w_o para micelas reversas de ImS3-14 em CDCl_3 .

Quando a solução de Pd^{2+} é adicionada à solução de ImS3-14 em CDCl_3 , ocorre formação de uma dispersão transparente. Como apresentado na **Figura 49**, o sinal da água sofre um deslocamento, saindo de 2,50 ppm chegando até 4,70 ppm em $w_o=33$. Esse valor de δ é muito próximo do observado para água pura que é de 4,79 ppm¹⁷⁷ e indica a presença de água formada no *core* não associada à interface. Além da mudança no sinal da água, os sinais correspondentes aos

hidrogênios *h*, *i* e *j* (veja Tabela 3) do grupo imidazólio também sofrem mudança.

A síntese das NPs de Pd nas micelas reversas de ImS3-14 foi realizada através da mistura rápida de uma microemulsão reversa contendo o sal precursor K_2PdCl_4 com uma microemulsão reversa contendo o agente redutor ascorbato de sódio em duas condições de w_o , porém com a mesma quantidade de Pd total. Após a mistura, a coloração da solução passa de amarelo para marrom escuro em poucos minutos, sem presença de precipitados. As soluções foram mantidas sob agitação magnética por aproximadamente 1 h e alíquotas foram analisadas por espectroscopia UV-Vis e após aproximadamente 1 h não observaram-se mais mudanças no espectro. Uma pequena alíquota da dispersão coloidal foi então diluída em $CHCl_3$ e gotejada sobre um grid para microscopia. Os resultados obtidos estão apresentados na **Figura 50**.

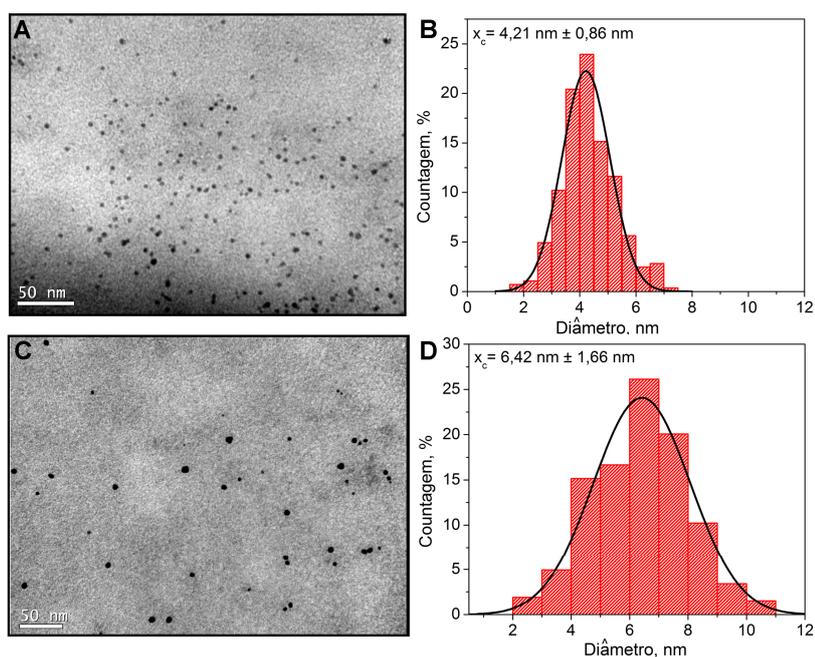


Figura 50 – MET a 100 kV e histograma das NPs de Pd preparadas em $CHCl_3$ em $w_o = 4,6$ (A e B) e $w_o = 14,7$ (C e D).

Os resultados apresentados na **Figura 50** indicam que em $w_o=4,6$ o tamanho médio das partículas é de 4,2 nm, e o aumento do w_o para 14,7 também leva ao aumento no tamanho médio das partículas para 6,4 nm. Além disso, a polidispersidade das partículas também aumenta com o aumento da quantidade de água no sistema, passando de 20 % para cerca de 25 %.

Para ambos os sistemas, não notou-se desestabilização das NPs por um período superior à 6 meses. O CHCl_3 pode ser removido e após nova adição de solvente as NPs podem ser totalmente redispersas.

3.7 Hidrogenação Líquido-Líquido do Ciclohexeno

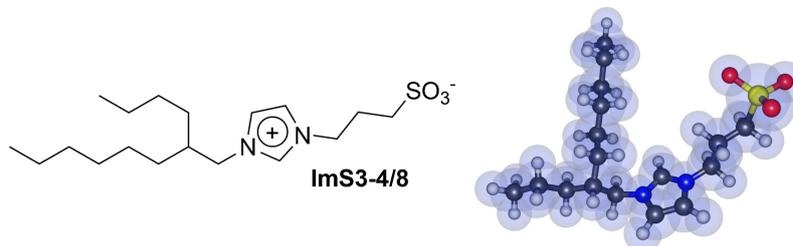
Para avaliar a estabilidade e atividade catalítica das NPs de Pd, foi realizada a hidrogenação bifásica líquido-líquido do ciclohexeno. Nos primeiros testes, 200 µl da dispersão das NPs Pd/12 em solução aquosa (contendo 72 mM NaCl, 9 mM ImS3-12 e 2,7 mM Pd total) foram diluídos em 1,8 ml de água. Isso equivale a 0,54 µmol de Pd em 2 ml de água. À essa dispersão, foi adicionado 1 ml de ciclohexeno. Com agitação magnética forte (1500 rpm) há a formação de uma emulsão opaca que não se separa quando em repouso (ver **Figura 29**). Essa mistura foi mantida a 2 bar de H₂ a 35 °C, não ocorrendo conversão apreciável (menor que 5 %) do ciclohexeno em ciclohexano num período de 24 h. Após a centrifugação do tupo contendo a mistura heterogênea, nota-se a separação da fase orgânica e aquosa, que aparece límpida, sem a presença da coloração típica das dispersões contendo NPs de Pd. Notou-se ainda formação de um precipitado preto, comumente conhecido como *palladium black*, sinalizando a desestabilização das NPs.

A provável causa da desestabilização das NPs nas condições acima é a baixa razão estabilizante-metal empregada (3:1). Por exemplo, na preparação de NPs de Rh, ativas na hidrogenação de vários compostos aromáticos e estabilizadas por surfactantes catiônicos, Roucoux empregou uma relação de 20:1 ligante:metal.⁸⁴

Assim, visando obter um catalisador que fosse estável e ativo para a hidrogenação do ciclohexeno, adicionou-se mais 15 equivalentes do estabilizante ImS3-12 à 200 µl da solução de NPs Pd/12 em 1,8 ml de água, realizando-se a hidrogenação do ciclohexeno utilizando-se o mesmo procedimento anteriormente relatado. Nessas condições reacionais ocorreu a formação de uma emulsão muito estável e baixa conversão de ciclohexeno em ciclohexano em 24 h de reação, o que provavelmente é resultado de uma alta densidade de surfactantes sobre a superfície metálica, o que pode estar impedindo a adsorção do dieno.

Como estratégia para a obtenção de NPs ativas e estáveis para reações de hidrogenação, avaliou-se o uso do co-estabilizante ImS3-4/8, que possui um região dipolar iônica idêntica aos detergentes da classe ImS3-*n* porém com uma cadeia alquílica que possui uma ramificação na

sua estrutura (**Esquema 13**). Este co-estabilizante foi especialmente desenhado para manter a estabilização de NPs sem que haja comprometimento da atividade catalítica, pois a ramificação na cadeia alquílica impede um empacotamento denso na superfície metálica da NP, deixando a estrutura mais “aberta” para a adsorção e hidrogenação do dieno.



Esquema 13 – Estrutura do co-estabilizante ImS3-4/8 e mínimo de energia obtido por cálculos B3LYP/6-31+g(d)/PCM (água).

O co-estabilizante ImS3-4/8 exibe solubilidade em água desionizada superior aos surfactantes ImS3-12, ImS3-14 e ImS3-16. Por exemplo, a 25 °C, a solubilidade do ImS3-12 (na ausência de sais) é de aproximadamente 2 mM¹⁶⁶ enquanto que a solubilidade do ImS3-4/8 é de 10 mM, apesar de ambas estruturas conterem o mesmo número de átomos de carbono em sua estrutura. Esse fenômeno está intimamente relacionado ao balanço de forças hidrofílicas e hidrofóbicas que governam a solubilidade de compostos orgânicos em água.

Um estudo de tensão superficial foi conduzido para o co-estabilizante ImS3-4/8 e verificou-se que o mesmo não forma micelas mesmo em alta concentração, ocorrendo apenas um decréscimo na tensão superficial em contraste ao que ocorre para o surfactante ImS3-12, que forma micelas acima de 1,5 mM na presença de 80 mM NaCl (**Figura 51**).¹⁶⁶

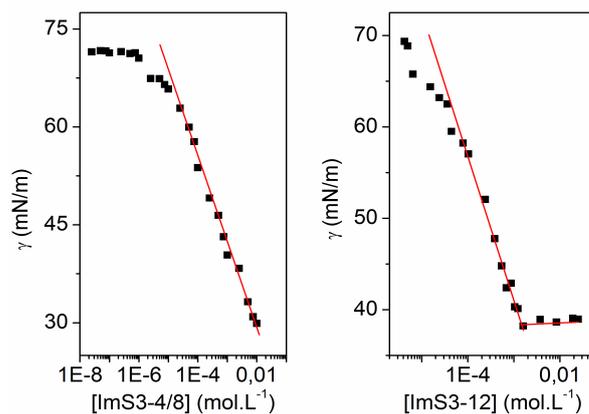


Figura 51 –Tensão superficial em função da concentração de ImS3-4/8 ou ImS3-12 a 25 °C. Os dados para ImS3-12 são da Ref.¹⁶⁶ e foram obtidos em 80 mM NaCl.

Como teste de eficácia do co-estabilizante ImS3-4/8 para a manutenção da estabilidade das NPs, realizou-se novamente a reação de hidrogenação do ciclohexeno catalisada pelas NPs Pd/12 porém com adição de ImS3-4/8. A **Figura 52** apresenta as curvas cinéticas de conversão de 1 ml de ciclohexeno em ciclohexano a 35 °C, 2 bar de H₂ e 1500 rpm utilizando-se 200 µl da dispersão coloidal das NPs Pd/12 pré-sintetizadas ([Pd]_{total}=2,72 mM, 72 mM NaCl, 9,09 mM ImS3-12) em 1,8 ml de H₂O contendo 10 mg (27,9 µmol) do co-estabilizante ImS3-4/8. A quantidade total de Pd presente na reação é de 0,54 µmol e a relação ImS3-12:ImS3-4/8 é de aproximadamente 1:15 enquanto que a relação ciclohexeno:Pd é de 18300:1.

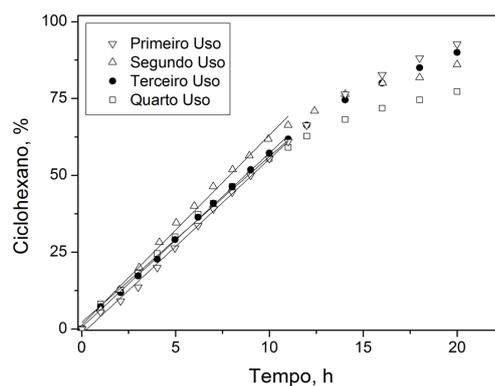


Figura 52 – Hidrogenação bifásica de 1 ml de ciclohexeno a 25 °C, 2 bar de H₂, 1500 rpm na presença de 0,54 μmol de Pd⁰.

Como demonstrado acima, a conversão do ciclohexeno em ciclohexano apresenta uma região linear até cerca de 70 % de conversão, com posterior decréscimo na velocidade. Esse comportamento é típico de reações onde o excesso do alceno no início da reação garante uma cinética de ordem zero em relação à concentração desse reagente e já foi observado na hidrogenação de diversos alcenos na presença de NPs de Ir.¹¹ A reação de hidrogenação de 2 ml de ciclohexeno rendeu resultados semelhantes, com uma velocidade de conversão idêntica (até cerca de 70 % de conversão) da reação conduzida com 1 ml de ciclohexeno.

Após a reação de hidrogenação, a mistura heterogênea é deixada em repouso, ocorrendo separação de fases, onde a fase superior é formada pelo produto da reação (ciclohexano) e a fase inferior é constituída da dispersão coloidal das NPs de Pd⁰. A **Figura 53** mostra uma seqüência de imagens obtidas após a reação de hidrogenação de 2 ml de ciclohexeno. Ao término da reação, no momento em que a agitação magnética é interrompida inicia-se uma segregação de fases e após cerca de 30 s a fase orgânica mostra-se bem límpida, enquanto que a fase aquosa ainda apresenta turbidez. Após uma rápida centrifugação obtêm-se uma excelente separação de fases sem sinal de precipitação. A fase orgânica é então removida com uso de uma pipeta de Pasteur e mais ciclohexeno adicionado ao catalisador. Como demonstrado na **Figura 52**, após o quarto uso consecutivo, há uma pequena perda da atividade catalítica das NPs Pd/12, e o TOF médio obtido na região linear é de cerca de 1000 h⁻¹, com um TON final de cerca de 80000.

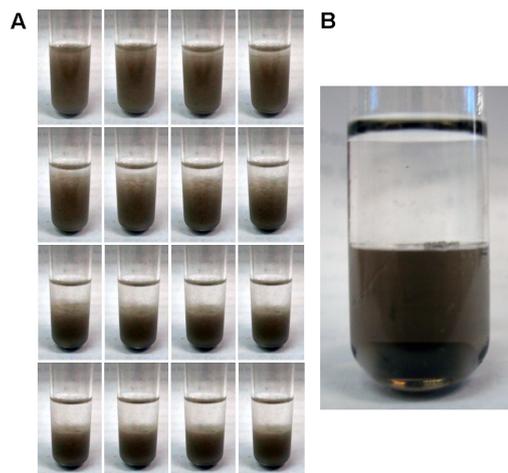


Figura 53 – (A) Seqüência de imagens demonstrando a separação de fases para a reação de hidrogenação de 2 ml de ciclohexeno. A imagem superior esquerda corresponde ao momento que a agitação magnética é interrompida e a imagem inferior direita foi obtida aproximadamente 20 s após a primeira. (B) Detalhe das fases orgânica e aquosa após centrifugação a 1000 rpm por 5 minutos.

Após o quarto teste catalítico observou-se a desestabilização do sistema, e a fase aquosa que continha a dispersão coloidal tornou-se transparente e notou-se a presença de aglomerados de Pd black no fundo do tubo reacional.

O provável motivo da estabilização das NPs de Pd/12 quando na presença do co-estabilizante ImS3-4/8 é a adsorção do último na superfície metálica juntamente com surfactante ImS3-12. Se esse efeito sinérgico ocorre na superfície das NPs, ele também deve ocorrer na ausência das mesmas e a adição de ImS3-4/8 deve exibir algum efeito na *cmc* do detergente ImS3-12. Assim, repetiu-se o experimento demonstrado na **Figura 40A** porém na presença de 2 mM e 5 mM de ImS3-4/8 (**Figura 54**).

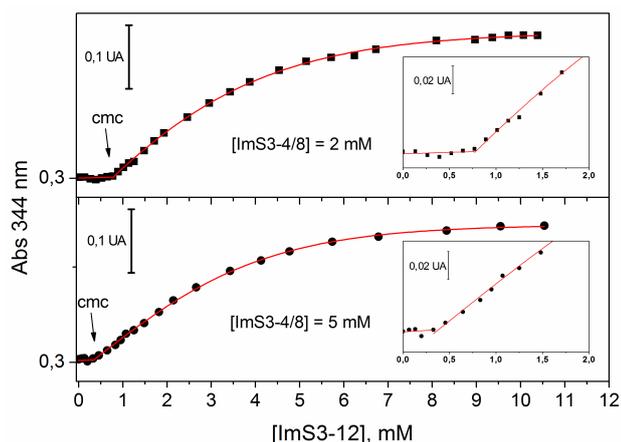


Figura 54 – Variação da absorbância em 344 nm na presença de 1 mM Pd^{2+} e 2 mM ou 5 mM de ImS3-4/8 em função da adição de ImS3-12.

Na ausência de ImS3-4/8, obteve-se um valor de *cmc* para o surfactante ImS3-12 de cerca de 1 mM (**Figura 40A**). Já na presença de 2 mM e 5 mM de ImS3-4/8 o valor de *cmc* para o ImS3-12 foi de 0,8 mM e 0,3 mM, respectivamente. Isso é um forte indício de que o aditivo ImS3-4/8 favorece o empacotamento micelar em solução aquosa e espera-se que o mesmo ocorra na dupla camada formada na superfície das NPs, aumentando a estabilidade coloidal sem prejudicar a atividade catalítica das NPs.

Após o quarto ciclo catalítico realizou-se uma análise de MET das NPs e os resultados estão apresentados na **Figura 55**. Como pode-se notar, as NPs estão bem dispersas, sem sinal de aglomeração. A contagem do tamanho de partículas revela um tamanho médio de 1,9 nm e uma menor polidispersidade em relação às NPs Pd/12 (compare com os dados da **Figura 30**). Essa diminuição no diâmetro médio das NPs pode indicar que o desprendimento de átomos ligados à superfície metálica está ocorrendo e que nas condições experimentais utilizadas esse desprendimento leva à formação de partículas menores, provavelmente devido ao excesso de estabilizante empregado (ImS3-12 + ImS3-4/8). Esse resultado é interessante e aponta a possibilidade de que a síntese das NPs de Pd estabilizada pelo detergente ImS3-12 juntamente com o co-estabilizante ImS3-4/8 provavelmente leva à formação de NPs menores e mais monodispersas.

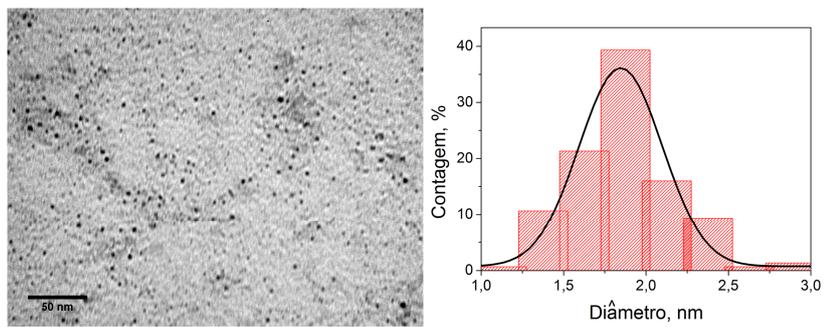


Figura 55 – MET e distribuição de tamanho das NPs Pd/12 após quatro ciclos de hidrogenação do ciclohexeno.

3.8 Hidrogenação Sólido-Líquido do Ciclohexeno

A morfologia de partículas presentes na estrutura de um catalisador heterogêneo pode ter grande influência na atividade desse catalisador. Nadgeri e col.¹⁷⁸ demonstraram que na reação de hidrogenação de duplas e triplas ligações catalisada por catalisador heterogêneos preparados a partir da impregnação de NPs de Pd em suportes inertes, como carbono ou alumina, exibem atividade catalítica 2-10 superior que os catalisadores preparados pela técnica clássica de impregnação do precursor metálico no suporte seguido de redução. O catalisador preparado pela rota envolvendo NPs exibe uma maior dispersão metálica e uma maior adsorção de H₂ por grama de catalisador.¹⁷⁸

Para testar a atividade catalítica das NPs de Pd de forma heterogênea, as NPs Pd/12@Al₂O₃ foram quantitativamente adsorvidas na Al₂O₃ e carbono amorfo. Como descrito na seção experimental, o catalisador Pd/12@Al₂O₃ contém 0,56 % de Pd. A **Figura 56** mostra a conversão de 1 ml de ciclohexeno em ciclohexano a 35 °C, 2 bar de H₂ utilizando-se 20 mg do catalisador Pd/12@Al₂O₃.

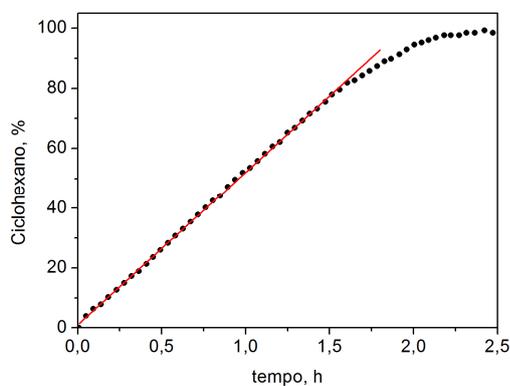


Figura 56 – Conversão de 1ml de ciclohexeno em ciclohexano a 35 °C, 2 bar H₂, 1500 rpm. A quantidade total de Pd é de 1,05 μmol (ciclohexeno/Pd=11934).

Como se pode notar, até cerca de 80 % de conversão a reação exibe ordem zero em relação ao ciclohexeno, e a taxa de conversão é constante. O formato da curva cinética obtido para a hidrogenação do

ciclohexeno é muito semelhante ao observado na mesma reação catalisada por um catalisador de Pd preparado pelo método convencional, isto é, impregnação do Pd²⁺ na matriz sólida seguido de redução em atmosfera redutora¹⁷⁹ e também é semelhante ao formato da reação de hidrogenação catalisada por Pd/C comercialmente disponível.

A linha traçada para ajustar os dados apresentados na **Figura 56** permite um cálculo de TOF de 5570 h⁻¹. Ao término da reação, a agitação é descontinuada e o catalisador rapidamente decanta no fundo do frasco reacional. Uma separação mais eficiente é alcançada quando a amostra é centrifugada a 1000 rpm por aproximadamente 5 minutos. Após a remoção do ciclohexeno com o uso de uma seringa, 1 ml adicional de ciclohexeno foi adicionado ao catalisador e a reação foi repetida. Esse procedimento foi realizado num total de 6 vezes e os resultados estão apresentados na **Figura 57** juntamente com os dados obtidos utilizando-se o catalisador comercial Pd/C 10%.

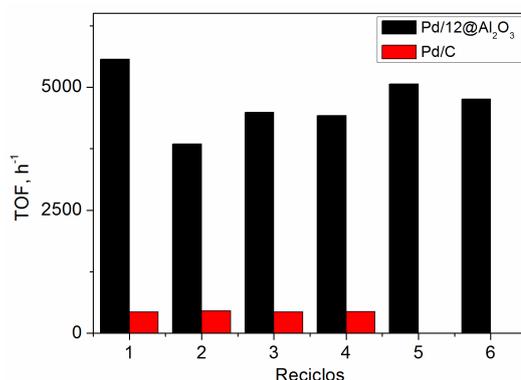


Figura 57 – Atividade catalítica do catalisador Pd/12@Al₂O₃ (barras pretas) e do catalisador comercial Pd/C (barras vermelhas) em função do número de recargas de 1ml de ciclohexeno. T=35°C, 2 bar H₂, 1500 rpm.

Como pode-se notar na **Figura 57**, após a primeira utilização o catalisador Pd/12@Al₂O₃ apresenta uma ligeira queda na atividade catalítica, que sobe novamente e permanece aproximadamente constante nos demais ciclos. O TOF médio para esse sistema foi de 4690 ± 589 h⁻¹. Em comparação, a atividade catalítica do catalisador comercial Pd/C foi testada por 4 ciclos, obtendo-se um valor de 440 ± 10 h⁻¹. Assim, observou-se uma diferença de aproximadamente 10 vezes na atividade

catalítica do catalisador nanoestruturado Pd/12@Al₂O₃ em relação ao catalisador comercial Pd/C.

Para avaliar o efeito do suporte das NPs na velocidade de hidrogenação do ciclohexeno, as NPs Pd/12 foram também adsorvidas em carbono ativado por simples impregnação em solução, obtendo-se um catalisador contendo 0,65 % de Pd em massa (determinado por UV-Vis) e a curva cinética para a hidrogenação do ciclohexeno a 2 bar, 35 °C, 1500 rpm utilizando-se 17,4 mg do catalisador Pd/12@C (1,06 μmol de Pd) está apresentada na **Figura 58**. Nessas condições reacionais, obteve-se um TOF inicial de 7571 h⁻¹, cerca de 17 vezes superior ao obtido pelo catalisador comercial Pd/C. Vale ressaltar que a linearidade observada foi menor em relação ao Pd/12@Al₂O₃ e o tempo reacional total foi praticamente o mesmo.

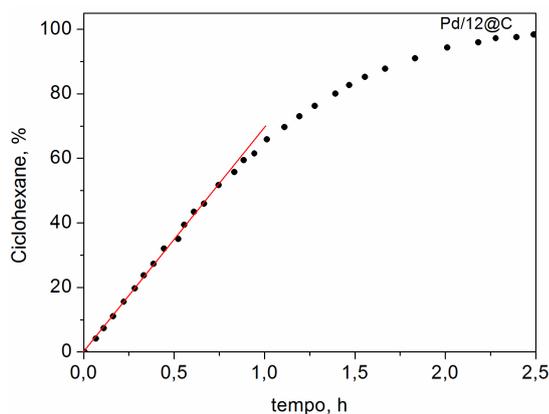


Figura 58 – Hidrogenação catalítica de 1 ml de ciclohexeno na presença do catalisador Pd/12@C a 35 °C, 2 bar H₂ e 1500 rpm. A quantidade total de Pd é de 1,06 μmol.

A atividade catalítica do Pd/12@C foi 25 % maior em relação ao Pd/12@Al₂O₃ (para o primeiro ciclo) e provavelmente está relacionada à diferenças na velocidade de difusão dos reagentes no carbono em relação à alumina. No mesmo trabalho citado anteriormente¹⁷⁸ verificou-se que NPs de Pd estabilizadas por PVP e adsorvidas em carbono, Al₂O₃, SiO₂ e CaCO₃ exibem atividade catalítica distinta, onde, para a mesma reação, observaram-se variações de até 80 % na velocidade de redução seletiva do 2-butino-1,4-diol.

No presente trabalho ficou evidente que, no caso da hidrogenação do ciclohexeno, a utilização das NPs impregnadas na alumina fornece uma velocidade de reação muito maior do que a utilização das NPs em água, provavelmente devido à efeitos de transferência de massa. Como na catálise bifásica líquido-líquido o catalisador permanece em solução aquosa, a etapa limitante deve ser a migração do ciclohexeno da fase orgânica para a aquosa. Quando as NPs estão adsorvidas na Al_2O_3 ou no carbono amorfo, provavelmente há uma maior fração de alceno adsorvida no Pd e uma maior velocidade de hidrogenação é observada.

3.9 Hidrogenação Parcial do Biodiesel de Soja

Como discutido na revisão bibliográfica do presente trabalho, o objetivo da utilização de catalisadores para a hidrogenação parcial do biodiesel de soja é diminuir a propensão que esse material exibe em sofrer reações de oxidação.

Os testes catalíticos foram realizados sempre utilizando-se 6 ml do biodiesel metílico e uma pequena quantidade do catalisador Pd/12@Al₂O₃ (25 mg, total de 1,3 μmol de Pd) em diferentes condições de temperatura e pressão de H₂. Nessas condições, a relação biodiesel/Pd é de 11320 em mol. Como comparativo, realizou-se também a hidrogenação com a utilização da mesma quantidade de Pd proveniente do catalisador comercial Pd/C 5 %. Para ambos os catalisadores, a reação também foi realizada na presença do líquido iônico BMIM.NTf₂ (**Tabela 4**).

Tabela 4. Hidrogenação do biodiesel metílico da soja com diferentes catalisadores^a

Entrada	Catalisador	Meio	18:2	18:2 ^b	18:1c	18:1t	18:0
0 ^c	-	-	58	0	24	0	3
1	Pd/12@Al ₂ O ₃	-	0	0	0	0	84
2	Pd/C 5 %	-	22	1	8	16	40
3	Pd/12@Al ₂ O ₃	LI ^d	1	7	26	33	18
4	Pd/C 5 %	LI ^d	1	1	8	24	50

^aCondições reacionais: 80 °C, 75 atm de H₂, tempo reacional 4 h, 6 mL de biodiesel, 1.3 μmol de Pd. ^b18:2=(Z,E), (E,Z) e (E,E); ^cContém também 6 % de 18:3 (o qual não foi detectado nos produtos de hidrogenação) e 9 % de 16:0 (o qual permanece no biodiesel hidrogenado). ^d1 mL de BMIM.NTf₂.

A entrada 0 da **Tabela 4** representa a composição percentual dos ácidos graxos que compõe o biodiesel de soja preparado conforme descrito na seção experimental e está de acordo com os valores descritos na literatura.^{138,180} A entrada 1 apresenta a composição do biodiesel após a utilização do catalisador Pd/12@Al₂O₃ e é possível concluir que

ocorre a hidrogenação total do biodiesel nessas condições reacionais, com formação de 84 % de 18:0. O produto dessa reação é um sólido opaco, com característica de banha animal. Nas mesmas condições, o catalisador Pd/C leva a formação de apenas 40 % do 18:0, com presença de 23 de dienos (18:2+18:2') e 24 % de monoeno total (18:1c+18:1t). Nesse primeiro estudo fica claro que o catalisador nanoestruturado é muito mais ativo do que o comercial Pd/C, em concordância com os resultados obtidos na hidrogenação modelo do ciclohexeno.

As entradas 3 e 4 revelam o efeito da adição do LI BMIM.NTf₂ na reação de hidrogenação, e pode-se observar um decréscimo e um acréscimo na atividade catalítica dos catalisadores Pd/12@Al₂O₃ e Pd/C, respectivamente. No primeiro caso (entrada 3), observa-se um aumento considerável no total de monoeno formado (59 %, 18:1c+18:1t) e uma queda no total de 18:0 em relação à reação conduzida na ausência do LI. Esse resultado é um forte indicativo do efeito benéfico do LI na reação pois aqui busca-se justamente uma alta fração de monoenos. Por outro lado, no caso do Pd/C (entrada 4) ocorre um ligeiro aumento na fração 18:0 e 18:1 e decréscimo no total de dieno.

A alta fração de produto isomerizado trans observado na entrada 3 provavelmente é resultado da alta temperatura empregada. Assim, buscou-se aperfeiçoar as condições de temperatura e pressão a fim de diminuir a formação de produto 18:2 sem aumentar a fração 18:0 e 18:1t tanto na ausência e presença de LI e os resultados estão apresentados na **Tabela 5**.

Tabela 5. Hidrogenação do biodiesel metílico da soja com diferentes condições experimentais.^a

Entrada	T ^b	P ^c	Meio	18:2	18:2'	18:1c	18:1t	18:0
5	27	10	LI ^d	20	8	43	12	8
6	27	30	-	1	0	8	32	50
7	27	30	LI ^d	9	9	46	19	8
8	27	75	LI ^d	7	7	44	18	15
9	27	110	LI ^d	0	0	33	26	32
10	60	30	-	0	0	5	17	69

11	60	30	LI ^d	1	2	21	38	29
12	60	110	LI ^d	0	1	13	34	43
13	80	30	LI ^d	1	4	17	41	28
14	80	110	LI ^d	0	0	9	30	52

[a] 6 mL de biodiesel, 1.3 μmol de Pd, 4h; ^b Temperatura ($^{\circ}\text{C}$); ^c Pressão (atm); ^d 1 mL de BMIM.NTf₂.

Comparando-se os dados das entradas 6/7 e 10/11 pode-se notar que na ausência do LI o catalisador é muito mais ativo, porém exibe baixa seletividade para o 18:1c. A menor atividade catalítica observada na reação quando na presença do LI é um efeito comum e está associada à efeitos de transporte de massa.¹⁰⁸ Apesar da diminuição da atividade catalítica, o LI promove a seletividade ao produto monoinsaturado.

A seletividade na reação de hidrogenação de dienos para monoenos na presença de LI já foi observada para outros dienos simples, como o 1,3-butadieno, e também para o biodiesel de soja e está associado à maior solubilidade que os dienos exibem no LI em relação aos monoenos.^{108,181} Como o catalisador fica contido na fase LI, ocorre seletividade na reação de hidrogenação.

Os resultados da entrada 5 demonstram que na presença do LI e com a baixa temperatura e pressão há formação de alta fração de monoeno *cis* e pouca isomerização (12%), além de uma queda considerável na fração total de dieno em relação ao biodiesel não hidrogenado. A 27 $^{\circ}\text{C}$ o aumento da pressão de H₂ de 10 atm a 110 atm (entradas 5, 7, 8 e 9) leva à uma diminuição considerável na fração de dieno, enquanto que o total de 18:1c é aproximadamente constante, exceto a 110 atm onde ocorre uma diminuição significativa. Na presença de LI e a 27 $^{\circ}\text{C}$, o aumento da pressão de H₂ promove um aumento na fração 18:1t (12 % a 10 atm para 26 % a 110 atm) e na fração de 18:0 (8% a 10 atm e 32 % a 110 atm).

Reações realizadas a 60 $^{\circ}\text{C}$ (entradas 11 e 12) a 30 atm e 110 atm na presença do LI levaram a uma maior formação de monoeno *trans* e de 18:0, enquanto que a fração de monoeno *cis* decresce bastante. Com o estudo de variação de temperatura e pressão pode-se chegar a conclusão que as melhores condições reacionais são baixa temperatura e médias pressões (de 30 atm a 75 atm).

A **Figura 59** mostra a composição do biodiesel metílico em função do tempo de reação utilizando-se as condições reacionais da entrada 9. Como pode-se notar, as cadeias poliinsaturadas 18:3 são rapidamente hidrogenadas e após 3 h não são mais detectadas, enquanto que o total de dieno cai rapidamente no início da reação, atingindo o valor de 3 % após 20 h, provavelmente devido à sua alta solubilidade no BMIM.NTf₂. Essa queda na fração de 18:2 é acompanhada por um aumento na fração 18:1c e 18:1t, sendo que a 18:1c atinge um máximo após 4 h. Os resultados cinéticos também mostram que a fração 18:0 começa a aumentar após 3 h de reação, sugerindo que o 18:0 é proveniente da hidrogenação do 18:1c. Após o aumento rápido da quantidade de 18:1t e 18:0 no início da reação, a velocidade de formação dessas espécies diminui e atinge um valor aproximadamente constante. A partir das 5 horas de reação a soma da velocidade de formação do 18:1t e 18:0 é igual à variação na concentração do 18:1c em função do tempo.

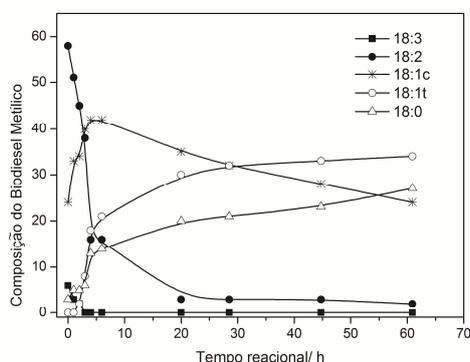


Figura 59 – Composição do biodiesel metílico em função do tempo de hidrogenação. Condições: 6 ml de biodiesel, 1 ml de BMIM.NTf₂, 25 mg Pd/12@Al₂O₃ (1.3 μmol de Pd), 27 °C, 75 bar de H₂.

Como discutido anteriormente, a vantagem da utilização de sistemas bifásicos líquido-líquido na catálise de reações orgânicas é a facilidade de separação de produtos e catalisador, sem a necessidade de etapas de filtração. O uso do líquido iônico BMIM.NTf₂ produz um sistema bifásico, e o biodiesel semi-hidrogenado pode ser facilmente removido do catalisador e mais biodiesel pode ser hidrogenado.

Após a hidrogenação parcial do biodiesel utilizando-se as condições da entrada 8, a agitação magnética foi interrompida, ocorrendo rápida separação de fases, com o produto orgânico na fase superior. O mesmo foi então removido com auxílio de uma seringa de vidro, enquanto que a fase LI, contendo o catalisador, permaneceu no reator. Uma alíquota adicional de 6 ml de biodiesel foi então adicionada, o reator foi pressurizado a 75 bar de H₂ e a agitação magnética foi reiniciada. Após 4 horas realizou-se nova separação de produtos com posterior recarga com mais biodiesel. Esse processo foi repetido 4 vezes e os resultados de distribuição de produtos estão apresentados na **Figura 60**.

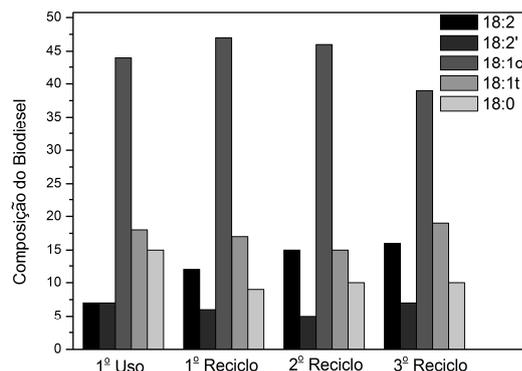


Figura 60 – Composição do produto da reação de semi-hidrogenação do biodiesel em função do reciclo. Condições: 6 ml de biodiesel, 1 ml de BMIM.NTF₂, 25 mg Pd/12@Al₂O₃ (1.3 μmol de Pd), 27 °C, 75 bar de H₂.

Como pode-se notar, após 4 usos sucessivos a quantidade de 18:1c permanece alta, com um valor médio de 44 ± 4 %, enquanto que a fração de dieno 18:2 aumenta ligeiramente de 7 % para 16 %. Apesar desse aumento, o valor ainda é muito inferior aos 58 % encontrados no biodiesel bruto. Em relação aos ácidos graxos 18:2', 18:1t e 18:0 não observa-se grande variação em função do número de reciclo. O TON para os quatro usos foi de aproximadamente 45000.

Para avaliar se o biodiesel semi-hidrogenado possui maior estabilidade oxidativa em relação ao biodiesel bruto, utilizou-se o teste Rancimat, que consiste em expor o biodiesel quente (110 °C) à um fluxo constante de ar. Assim, após a semi-hidrogenação utilizando as

condições da entrada 7, realizou-se a análise Rancimat para o 3 g do biodiesel semi-hidrogenado e comparou-se o resultado com o Rancimat do biodiesel bruto (**Figura 61**).

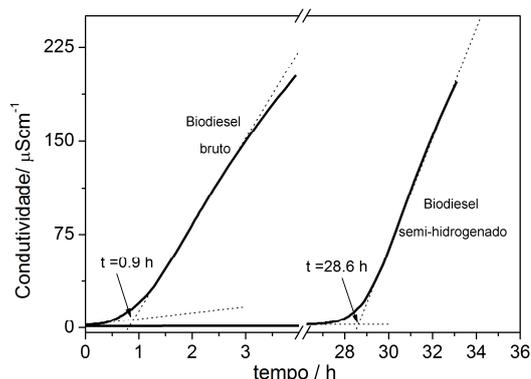


Figura 61 – Rancimat para o biodiesel bruto e para o biodiesel semi-hidrogenado conforme entrada 7 (Tabela 5).

A determinação do tempo de indução é realizada traçando-se duas linhas tangentes à variação de condutividade em função do tempo. Como mostrado na **Figura 61**, o biodiesel bruto apresenta um tempo de indução inferior a 0,9 h, provavelmente devido ao refino e à etapa de síntese, onde os antioxidantes naturais, como os tocoferóis, acabam sendo removidos.¹⁸² Como a especificação para biodiesel contida na EN 14214 e na Resolução ANP 7/2008 exige um tempo de indução maior que 6 h, o biodiesel não hidrogenado é classificado como não adequado e em teoria não poderia ser comercializado. Já o biodiesel semi-hidrogenado segundo as condições da entrada 7 apresenta um tempo de indução superior a 28 h. Esse valor é extremamente alto, demonstrando o sucesso no emprego do catalisador $\text{Pd}/12@\text{Al}_2\text{O}_3$ juntamente com o LI BMIM.NTf₂. Apenas a título de comparação, utilizando-se 2000 ppm de ácido caféico como antioxidante para o biodiesel etílico, chegou-se a um valor de tempo de indução de cerca de 15 h.¹⁸³ Finalmente, a amostra de biodiesel contendo alta fração de 18:0, obtida nas condições da entrada 1, apresentou um tempo de indução superior a 100 h.

Além de boa estabilidade oxidativa, as propriedades à frio do biodiesel devem ser mantidas após a semi-hidrogenação. No presente trabalho isso foi verificado realizando-se a análise de calorimetria

diferencial de varredura para três amostras: biodiesel bruto, biodiesel semi-hidrogenado utilizando-se as condições da entrada 7, e biodiesel totalmente hidrogenado obtido utilizando-se as condições da entrada 1 (**Figura 62**).

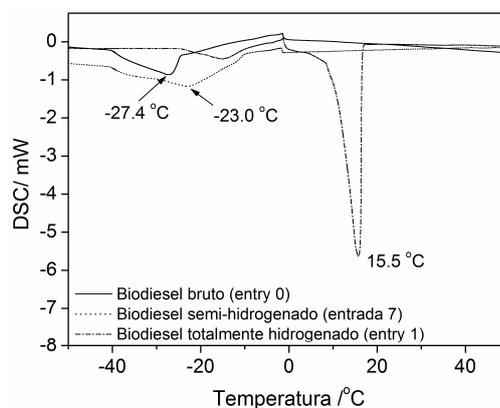


Figura 62 – Análise de calorimetria diferencial de varredura para o biodiesel bruto, semi-hidrogenado e totalmente hidrogenado.

As curvas da **Figura 62** apresentam picos exotérmicos que correspondem às temperaturas de cristalização, como determinado por Claudy e col.¹⁸⁴ Para o biodiesel não hidrogenado, a transição de fase ocorre de $-40,0\text{ °C}$ a $-27,0\text{ °C}$, com um pico em $-27,4\text{ °C}$. Já o biodiesel semi-hidrogenado apresenta uma transição que começa em $-40,0\text{ °C}$ e termina em cerca de $-9,0\text{ °C}$, com um pico em $-23,0\text{ °C}$. Já a temperatura de cristalização de uma amostra de biodiesel totalmente hidrogenada apresenta uma temperatura de cristalização bem pronunciada em $15,5\text{ °C}$.

A vantagem da utilização da calorimetria diferencial de varredura para análise de combustíveis já foi destacada por outros pesquisadores, e já demonstrou-se a existência de uma correlação entre a temperatura de cristalização determinada por este método e o ponto de névoa, ponto de fluidez e ponto de entupimento de filtro à frio,¹³⁶ testes comumente empregados na análise de combustíveis. Assim, pode-se afirmar que o biodiesel semi-hidrogenado produzido utilizando-se as condições da entrada 7 (Tabela 5) tem as propriedades à frio adequadas e muito próximas ao do biodiesel não hidrogenado.

4 CONCLUSÕES

O presente trabalho demonstra que os surfactantes da classe ImS3-*n* (*n*=12, 14 e 16) mostraram-se úteis na preparação de nanopartículas metálicas de Au, Pd e Rh com diâmetros de cerca de 4 nm, 3 nm e 2 nm, respectivamente. O método empregado permite a síntese em meio aquoso, sem a necessidade de adição de outros agentes estabilizantes;

Em água, o mecanismo de estabilização das nanopartículas metálicas ocorre pela formação de uma bicamada de surfactante na superfície metálica, que evita a coalescência das partículas. As nanopartículas Pd/12 mostraram-se ativas na hidrogenação bifásica do ciclohexeno na presença do co-estabilizante ImS3-4/8 e puderam ser recicladas sem perda da atividade catalítica;

As nanopartículas Pd/12 foram adsorvidas em Al₂O₃ e em carbono, produzindo catalisadores heterogêneos cerca de 15 vezes mais ativos que o Pd/C na hidrogenação catalítica do ciclohexeno;

O catalisador Pd@Al₂O₃ mostrou-se altamente ativo para a hidrogenação do biodiesel metílico do óleo de soja. Em conjunto com o líquido iônico BMIM.NTf₂ é possível controlar a extensão da reação de hidrogenação, obtendo-se um biodiesel com excelente estabilidade oxidativa e propriedades a frio adequadas. O catalisador pôde ser reciclado sem ocorrência de lixiviação.

Finalmente, o surfactante ImS3-14 forma micelas reversas em CHCl₃ e os testes realizados indicam que é possível obter nanopartículas de Pd de diferentes diâmetros utilizando-se essas micelas reversas;

5 PERSPECTIVAS

O presente estudo demonstrou a possibilidade da formação de NPs metálicas de ouro, paládio e ródio estabilizadas pelos detergentes da classe ImS3-*n* em água. Como teste catalítico inicial, apenas a atividade catalítica das NPs de Pd estabilizadas pelo surfactante ImS3-12 foi avaliada frente à reação de hidrogenação do ciclohexeno e diversos outros estudos com diferentes substratos podem ser realizados.

Em relação à preparação das NPs, podemos citar as seguintes perspectivas:

- Avaliar o efeito do tipo de agente redutor na formação das NPs;
- Avaliar o efeito da adição do co-estabilizante ImS3-4/8 no momento da formação das NPs;

Em relação à atividade catalítica das NPs formadas, existe uma série de estudos a serem realizados, como por exemplo:

- Investigar a seletividade das NPs de Pd, Au e Rh na hidrogenação de outros alcenos, dienos e alcinos;
- Avaliar a atividade catalítica das NPs de Pd em reações de acoplamento C-C, hidrogenólise, redução de grupo NO₂, etc...;
- Avaliar a utilização das NPs de Au em reações de oxidação seletiva e de acoplamento C-C;

Em relação à preparação das NPs em micelas reversas, o estudo realizado deve ser estendido para o Au e Rh juntamente com a avaliação da formação de micelas reversas dos outros surfactantes da série.

REFERÊNCIAS

- 1 Blackman, J.A. e Binns, C. Introduction. In: J.A. Blackman (Ed.). *Metallic Nanoparticles*. Amsterdam: Elsevier, 2009. Introduction, p.1-16. (Handbook of Metal Physics)
- 2 Thomas, J.M. Colloidal Metals - Past, Present and Future. *Pure and Applied Chemistry*, v.60, n.10, p.1517-1528. 1988.
- 3 Barber, D.J. e Freestone, I.C. An Investigation of the Origin of the Color of the Lycurgus Cup by Analytical Transmission Electron-Microscopy. *Archaeometry*, v.32, p.33-45. 1990.
- 4 Somorjai, G.A., Frei, H. e Park, J.Y. Advancing the Frontiers in Nanocatalysis, Biointerfaces, and Renewable Energy Conversion by Innovations of Surface Techniques. *Journal of the American Chemical Society*, v.131, n.46, p.16589-16605. 2009.
- 5 Ott, L.S. e Finke, R.G. Transition-metal nanocluster stabilization for catalysis: A critical review of ranking methods and putative stabilizers. *Coordination Chemistry Reviews*, v.251, n.9-10, p.1075-1100. 2007.
- 6 Narayanan, R. e El-Sayed, M.A. Catalysis with transition metal nanoparticles in colloidal solution: Nanoparticle shape dependence and stability. *Journal of Physical Chemistry B*, v.109, n.26, p.12663-12676. 2005.
- 7 Hyeon, T. Chemical synthesis of magnetic nanoparticles. *Chemical Communications*, n.8, p.927-934. 2003.
- 8 Andres, R.P., Bielefeld, J.D., Henderson, J.I., Janes, D.B., Kolagunta, V.R., Kubiak, C.P., Mahoney, W.J. e Osifchin, R.G. Self-assembly of a two-dimensional superlattice of molecularly linked metal clusters. *Science*, v.273, n.5282, p.1690-1693. 1996.
- 9 Wolfe, J.P., Singer, R.A., Yang, B.H. e Buchwald, S.L. Highly active palladium catalysts for Suzuki coupling reactions. *Journal of the American Chemical Society*, v.121, n.41, p.9550-9561. 1999.
- 10 Xue, C.H., Palaniappan, K., Arumugam, G., Hackney, S.A., Liu, J. e Liu, H.Y. Sonogashira reactions catalyzed by water-soluble, beta-cyclodextrin-capped palladium nanoparticles. *Catalysis Letters*, v.116, n.3-4, p.94-100. 2007.
- 11 Fonseca, G.S., Domingos, J.B., Nome, F. e Dupont, J. On the kinetics of iridium nanoparticles formation in ionic liquids and olefin hydrogenation. *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical*, v.248, n.1-2, p.10-16. 2006.
- 12 Dai, Q., Liu, X., Coutts, J., Austin, L. e Huo, Q. A one-step highly sensitive method for DNA detection using dynamic light scattering. *Journal of the American Chemical Society*, v.130, n.26, p.8138+. 2008.

- 13 Geso, M. Gold nanoparticles: a new X-ray contrast agent. *British Journal of Radiology*, v.80, n.949, p.64-65. 2007.
- 14 Astruc, D., Lu, F. e Aranzaes, J.R. Nanoparticles as recyclable catalysts: The frontier between homogeneous and heterogeneous catalysis. *Angewandte Chemie-International Edition*, v.44, n.48, p.7852-7872. 2005.
- 15 Bradley, J.S. The Chemistry of Transition Metal Colloids. In: G. Schmid (Ed.). *Clusters and Colloids: From Theory to Applications*. Weinheim: VCH, 1994. The Chemistry of Transition Metal Colloids
- 16 Buffat, P. e Borel, J.P. Size Effect on Melting Temperature of Gold Particles. *Physical Review A*, v.13, n.6, p.2287-2298. 1976.
- 17 Sun, J. e Simon, S.L. The melting behavior of aluminum nanoparticles. *Thermochimica Acta*, v.463, n.1-2, p.32-40. 2007.
- 18 Qi, W.H. e Wang, M.P. Size effect on the cohesive energy of nanoparticle. *Journal of Materials Science Letters*, v.21, n.22, p.1743-1745. 2002.
- 19 Nakajima, A., Hoshino, K., Sugioka, T., Naganuma, T., Taguwa, T., Yamada, Y., Watanabe, K. e Kaya, K. Electronic Shell Structure of Indium Sodium (InNa) Bimetallic Clusters Examined by Their Ionization-Potentials and Mass Distributions. *Journal of Physical Chemistry*, v.97, n.1, p.86-90. 1993.
- 20 Peng, X.G. Mechanisms for the shape-control and shape-evolution of colloidal semiconductor nanocrystals. *Advanced Materials*, v.15, n.5, p.459-463. 2003.
- 21 Bezemer, G.L., Bitter, J.H., Kuipers, H.P.C.E., Oosterbeek, H., Holewijn, J.E., Xu, X.D., Kapteijn, F., Van Dillen, A.J. e De Jong, K.P. Cobalt particle size effects in the Fischer-Tropsch reaction studied with carbon nanofiber supported catalysts. *Journal of the American Chemical Society*, v.128, n.12, p.3956-3964. 2006.
- 22 Brust, M., Walker, M., Bethell, D., Schiffrin, D.J. e Whyman, R. Synthesis of Thiol-Derivatized Gold Nanoparticles in a 2-Phase Liquid-Liquid System. *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications*, n.7, p.801-802. 1994.
- 23 Weisbecker, C.S., Merritt, M.V. e Whitesides, G.M. Molecular self-assembly of aliphatic thiols on gold colloids. *Langmuir*, v.12, n.16, p.3763-3772. 1996.
- 24 Sarathy, K.V., Kulkarni, G.U. e Rao, C.N.R. A novel method of preparing thiol-derivatised nanoparticles of gold, platinum and silver forming superstructures. *Chemical Communications*, n.6, p.537-538. 1997.
- 25 Mossmer, S., Spatz, J.P., Moller, M., Aberle, T., Schmidt, J. e Burchard, W. Solution behavior of poly(styrene)-block-poly(2-vinylpyridine) micelles containing gold nanoparticles. *Macromolecules*, v.33, n.13, p.4791-4798. 2000.

- 26 Zhao, Y., Thorkelsson, K., Mastroianni, A.J., Schilling, T., Luther, J.M., Rancatore, B.J., Matsunaga, K., Jinnai, H., Wu, Y., Poulsen, D., Frechet, J.M.J., Alivisatos, A.P. e Xu, T. Small-molecule-directed nanoparticle assembly towards stimuli-responsive nanocomposites. *Nature Materials*, v.8, n.12, p.979-985. 2009.
- 27 Deng, J.P., Wu, C.H., Yang, C.H. e Mou, C.Y. Pyrene-assisted synthesis of size-controlled gold nanoparticles in sodium dodecyl sulfate micelles. *Langmuir*, v.21, n.19, p.8947-8951. 2005.
- 28 Kim, F., Song, J.H. e Yang, P.D. Photochemical synthesis of gold nanorods. *Journal of the American Chemical Society*, v.124, n.48, p.14316-14317. 2002.
- 29 Stowell, C.A. e Korgel, B.A. Iridium nanocrystal synthesis and surface coating-dependent catalytic activity. *Nano Letters*, v.5, n.7, p.1203-1207. 2005.
- 30 Bonnemann, H. e Braun, G.A. Enantioselectivity control with metal colloids as catalysts. *Chemistry-a European Journal*, v.3, n.8, p.1200-1202. 1997.
- 31 Ozin, G.A. Nanochemistry - Synthesis in Diminishing Dimensions. *Advanced Materials*, v.4, n.10, p.612-649. 1992.
- 32 Xu, T., Lin, C.K., Wang, C., Brews, D.L., Ito, Y. e Lu, J. Synthesis of Supported Platinum Nanoparticles from Li-Pt Solid Solution. *Journal of the American Chemical Society*, v.132, n.7, p.2151-+. 2010.
- 33 Perez, A., Melinon, P., Dupuis, V., Jensen, P., Prevel, B., Tuillon, J., Bardotti, L., Martet, C., Treilleux, M., Broyer, M., Pellarin, M., Vaille, J.L., Palpant, B. e Lerme, J. Cluster assembled materials: A novel class of nanostructured solids with original structures and properties. *Journal of Physics D-Applied Physics*, v.30, n.5, p.709-721. 1997.
- 34 Padovani, S., Chado, I., Scheurer, F. e Bucher, J.P. Transition from zero-dimensional superparamagnetism to two-dimensional ferromagnetism of Co clusters on Au(111). *Physical Review B*, v.59, n.18, p.11887-11891. 1999.
- 35 Torimoto, T., Okazaki, K., Kiyama, T., Hirahara, K., Tanaka, N. e Kuwabata, S. Sputter deposition onto ionic liquids: Simple and clean synthesis of highly dispersed ultrafine metal nanoparticles. *Applied Physics Letters*, v.89, n.24. 2006.
- 36 Burda, C., Chen, X.B., Narayanan, R. e El-Sayed, M.A. Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes. *Chemical Reviews*, v.105, n.4, p.1025-1102. 2005.
- 37 Yang, J., Lee, J.Y., Deivaraj, T.C. e Too, H.P. An improved Brust's procedure for preparing alkylamine stabilized Pt, Ru nanoparticles. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, v.240, n.1-3, p.131-134. 2004.

- 38 Liu, C., Wu, X.W., Klemmer, T., Shukla, N., Yang, X.M., Weller, D., Roy, A.G., Tanase, M. e Laughlin, D. Polyol process synthesis of monodispersed FePt nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry B*, v.108, n.20, p.6121-6123. 2004.
- 39 Goesmann, H. e Feldmann, C. Nanoparticulate Functional Materials. *Angewandte Chemie-International Edition*, v.49, n.8, p.1362-1395. 2010.
- 40 Lamer, V.K. e Dinigar, R.H. Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols. *Journal of the American Chemical Society*, v.72, n.11, p.4847-4854. 1950.
- 41 Kimling, J., Maier, M., Okenve, B., Kotaidis, V., Ballot, H. e Plech, A. Turkevich method for gold nanoparticle synthesis revisited. *Journal of Physical Chemistry B*, v.110, n.32, p.15700-15707. 2006.
- 42 Turkevich, J., Stevenson, P.C. e Hillier, J. A Study of the Nucleation and Growth Processes in the Synthesis of Colloidal Gold. *Discussions of the Faraday Society*, n.11, p.55-&. 1951.
- 43 Zsigmondy, R. The red solution of gold as a reagent for colloids. *Zeitschrift fuer Analytische Chemie*, v.40. 1901.
- 44 Roucoux, A., Schulz, J. e Patin, H. Reduced transition metal colloids: A novel family of reusable catalysts? *Chemical Reviews*, v.102, n.10, p.3757-3778. 2002.
- 45 Shon, Y.S. e Choo, H. Organic reactions of monolayer-protected metal nanoparticles. *Comptes Rendus Chimie*, v.6, n.8-10, p.1009-1018. 2003.
- 46 Neouze, M.A. e Schubert, U. Surface modification and functionalization of metal and metal oxide nanoparticles by organic ligands. *Monatshefte Fur Chemie*, v.139, n.3, p.183-195. 2008.
- 47 Neouze, M.A., Malenovska, M., Schubert, U., Kotlyar, V., Kuperschmidt, E., Peled, A. e Lellouche, J.P. Silica nanoparticles with a hybrid organic-inorganic shell. *Journal of Materials Chemistry*, v.18, n.1, p.121-125. 2008.
- 48 Boal, A.K. e Rotello, V.M. Intra- and intermonolayer hydrogen bonding in amide-functionalized alkanethiol self-assembled monolayers on gold nanoparticles. *Langmuir*, v.16, n.24, p.9527-9532. 2000.
- 49 Boal, A.K., Ilhan, F., Derouchey, J.E., Thurn-Albrecht, T., Russell, T.P. e Rotello, V.M. Self-assembly of nanoparticles into structured spherical and network aggregates. *Nature*, v.404, n.6779, p.746-748. 2000.
- 50 Boal, A.K. e Rotello, V.M. Fabrication and self-optimization of multivalent receptors on nanoparticle scaffolds. *Journal of the American Chemical Society*, v.122, n.4, p.734-735. 2000.

- 51 Liu, X., Dai, Q., Austin, L., Coutts, J., Knowles, G., Zou, J.H., Chen, H. e Huo, Q. A one-step homogeneous immunoassay for cancer biomarker detection using gold nanoparticle probes coupled with dynamic light scattering. *Journal of the American Chemical Society*, v.130, n.9, p.2780-+. 2008.
- 52 Astruc, D. Transition-metal Nanoparticles in Catalysis. In: D. Astruc (Ed.). *Nanoparticle and Catalysis*. Weinheim: Wiley-VHS, 2008. Transition-metal Nanoparticles in Catalysis, p.1-48
- 53 Bonnemann, H., Brijoux, W. e Jousen, T. The Preparation of Finely Divided Metal and Alloy Powders. *Angewandte Chemie-International Edition in English*, v.29, n.3, p.273-275. 1990.
- 54 Bonnemann, H., Brijoux, W., Brinkmann, R., Dinjus, E., Fretzen, R., Jousen, T. e Korall, B. Highly Dispersed Metal-Clusters and Colloids for the Preparation of Active Liquid-Phase Hydrogenation Catalysts. *Journal of Molecular Catalysis*, v.74, n.1-3, p.323-333. 1992.
- 55 Bonnemann, H., Brinkmann, R. e Neiteler, P. Preparation and Catalytic Properties of Nr^{4+} -Stabilized Palladium Colloids. *Applied Organometallic Chemistry*, v.8, n.4, p.361-378. 1994.
- 56 Astruc, D. *Nanoparticles and catalysis*. Weinheim: Wiley-VCH. 2008. xxiii, 640 p. p.
- 57 Quiros, I., Yamada, M., Kubo, K., Mizutani, J., Kurihara, M. e Nishihara, H. Preparation of alkanethiolate-protected palladium nanoparticles and their size dependence on synthetic conditions. *Langmuir*, v.18, n.4, p.1413-1418. 2002.
- 58 Castro, E.G., Salvatierra, R.V., Schreiner, W.H., Oliveira, M.M. e Zarkin, A.J.G. Dodecanethiol-Stabilized Platinum Nanoparticles Obtained by a Two-Phase Method: Synthesis, Characterization, Mechanism of Formation, and Electrocatalytic Properties. *Chemistry of Materials*, v.22, n.2, p.360-370. 2010.
- 59 Hirai, H. Formation and Catalytic Functionality of Synthetic Polymer Noble Metal Colloid. *Journal of Macromolecular Science-Chemistry*, v.A13, n.5, p.633-649. 1979.
- 60 Hirai, H., Chawanya, H. e Toshima, N. Selective Hydrogenation of Cyclooctadienes Catalyzed by Colloidal Palladium in Poly(N-Vinyl-2-Pyrrolidone). *Makromolekulare Chemie-Rapid Communications*, v.2, n.1, p.99-103. 1981.
- 61 Grace, A.N. e Pandian, K. One pot synthesis of polymer protected Pt, Pd, Ag and Ru nanoparticles and nanoprisms under reflux and microwave mode of heating in glycerol - A comparative study. *Materials Chemistry and Physics*, v.104, n.1, p.191-198. 2007.
- 62 Washio, I., Xiong, Y.J., Yin, Y.D. e Xia, Y.N. Reduction by the end groups of poly(vinyl pyrrolidone): A new and versatile route to the kinetically controlled synthesis of Ag triangular nanoplates. *Advanced Materials*, v.18, n.13, p.1745-+. 2006.

- 63 Kurihara, K., Fendler, J.H., Ravet, I. e Nagy, J.B. Hydrogenation of Ethylene and Cyclohexene Catalyzed by Colloidal Platinum Particles Obtained in Polymerized Vesicles. *Journal of Molecular Catalysis*, v.34, n.3, p.325-335. 1986.
- 64 Kurihara, K. e Fendler, J.H. Polymerized Vesicle Entrapped Colloidal Metal-Catalysts. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, v.186, n.Aug, p.41-Pmse. 1983.
- 65 Kurihara, K. e Fendler, J. H. Electron-Transfer Catalysis by Surfactant Vesicle Stabilized Colloidal Platinum. *Journal of the American Chemical Society*, v.105, n.19, p.6152-6153. 1983.
- 66 Kurihara, K. e Fendler, J. H. Photoinduced Metal Colloid Formation in Water-in-Oil Microemulsions and in Vesicles. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, v.185, n.Mar, p.147-COLL. 1983.
- 67 Pileni, M.P. Nanosized particles made in colloidal assemblies. *Langmuir*, v.13, n.13, p.3266-3276. 1997.
- 68 Klabunde, K.J. *Nanoscale materials in chemistry*. New York: Wiley-Interscience. 2001. xi, 292 p. p.
- 69 Esumi, K., Isono, R. e Yoshimura, T. Preparation of PAMAM- and PPI-metal (silver, platinum, and palladium) nanocomposites and their catalytic activities for reduction of 4-nitrophenol. *Langmuir*, v.20, n.1, p.237-243. 2004.
- 70 Zhao, M.Q. e Crooks, R.M. Dendrimer-encapsulated Pt nanoparticles: Synthesis, characterization, and applications to catalysis. *Advanced Materials*, v.11, n.3, p.217-+. 1999.
- 71 Zhao, M.Q. e Crooks, R.M. Homogeneous hydrogenation catalysis with monodisperse, dendrimer-encapsulated Pd and Pt nanoparticles. *Angewandte Chemie-International Edition*, v.38, n.3, p.364-366. 1999.
- 72 Diallo, A.K., Ornelas, C., Salmon, L., Aranzaes, J.R. e Astruc, D. "Homeopathic" catalytic activity and atom-leaching mechanism in Miyaura-Suzuki reactions under ambient conditions with precise dendrimer-stabilized Pd nanoparticles. *Angewandte Chemie-International Edition*, v.46, n.45, p.8644-8648. 2007.
- 73 Vasylyev, M.V., Maayan, G., Hovav, Y., Haimov, A. e Neumann, R. Palladium nanoparticles stabilized by alkylated polyethyleneimine as aqueous biphasic catalysts for the chemoselective stereocontrolled hydrogenation of alkenes. *Organic Letters*, v.8, n.24, p.5445-5448. 2006.
- 74 Piao, Y.Z., Jang, Y.J., Shokouhimehr, M., Lee, I.S. e Hyeon, T. Facile aqueous-phase synthesis of uniform palladium nanoparticles of various shapes and sizes. *Small*, v.3, n.2, p.255-260. 2007.

- 75 Roucoux, A., Schulz, J. e Patin, H. Arene hydrogenation with a stabilised aqueous rhodium(0) suspension: A major effect of the surfactant counter-anion. *Advanced Synthesis & Catalysis*, v.345, n.1-2, p.222-229. 2003.
- 76 Schulz, J., Roucoux, A. e Patin, H. Stabilized rhodium(0) nanoparticles: A reusable hydrogenation catalyst for arene derivatives in a biphasic water-liquid system. *Chemistry-a European Journal*, v.6, n.4, p.618-624. 2000.
- 77 Nakao, Y. e Kaeriyama, K. Preparation of Noble-Metal Sols in the Presence of Surfactants and Their Properties. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.110, n.1, p.82-87. 1986.
- 78 Reetz, M.T. e Helbig, W. Size-Selective Synthesis of Nanostructured Transition-Metal Clusters. *Journal of the American Chemical Society*, v.116, n.16, p.7401-7402. 1994.
- 79 Akiyama, T., Ibata, C. e Fujihara, H. Water-Soluble Palladium and Gold Nanoparticles Functionalized by a New Phosphine with Zwitterionic Liquid Based on Imidazolium Sulfonate Linked Ethylene Glycol Moiety. *Heterocycles*, v.80, n.2, p.925-931. 2010.
- 80 Lim, B., Jiang, M.J., Tao, J., Camargo, P.H.C., Zhu, Y.M. e Xia, Y.N. Shape-Controlled Synthesis of Pd Nanocrystals in Aqueous Solutions. *Advanced Functional Materials*, v.19, n.2, p.189-200. 2009.
- 81 Nikoobakht, B. e El-Sayed, M.A. Evidence for bilayer assembly of cationic surfactants on the surface of gold nanorods. *Langmuir*, v.17, n.20, p.6368-6374. 2001.
- 82 Wu, S.H. e Chen, D.H. Synthesis of high-concentration Cu nanoparticles in aqueous CTAB solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.273, n.1, p.165-169. 2004.
- 83 Fu, L., Dravid, V.P. e Johnson, D.L. Self-assembled (SA) bilayer molecular coating on magnetic nanoparticles. *Applied Surface Science*, v.181, p.173-178. 2001.
- 84 Bile, E.G., Sassine, R., Denicourt-Nowicki, A., Launay, F. e Roucoux, A. New ammonium surfactant-stabilized rhodium(0) colloidal suspensions: Influence of novel counter-anions on physico-chemical and catalytic properties. *Dalton Transactions*, v.40, n.24, p.6524-6531. 2011.
- 85 Tondo, D.W., Leopoldino, E.C., Souza, B.S., Micke, G.A., Costa, A.C., Fiedler, H.D., Bunton, C.A. e Nome, F. Synthesis of a New Zwitterionic Surfactant Containing an Imidazolium Ring. Evaluating the Chameleon-like Behavior of Zwitterionic Micelles. *Langmuir*, v.26, n.20, p.15754-15760. 2010.
- 86 Priebe, J.P., Satnami, M.L., Tondo, D.W., Souza, B.S., Priebe, J.M., Micke, G.A., Costa, A.C.O., Fiedler, H.D., Bunton, C.A. e Nome, F. The Chameleon-like Nature of Zwitterionic Micelles: The Intrinsic Relationship of

Anion and Cation Binding in Sulfobetaine Micelles. *Journal of Physical Chemistry B*, v.112, n.46, p.14373-14378. 2008.

87 Pallavicini, P., Chirico, G., Collini, M., Dacarro, G., Dona, A., D'alfonso, L., Falqui, A., Diaz-Fernandez, Y., Freddi, S., Garofalo, B., Genovese, A., Sironi, L. e Taglietti, A. Synthesis of branched Au nanoparticles with tunable near-infrared LSPR using a zwitterionic surfactant. *Chemical Communications*, v.47, n.4, p.1315-1317. 2011.

88 Mackiewicz, M.R., Ayres, B.R. e Reed, S.M. Reversible, reagentless solubility changes in phosphatidylcholine-stabilized gold nanoparticles. *Nanotechnology*, v.19, n.11. 2008.

89 Turco Liveri, V. *Controlled synthesis of nanoparticles in microheterogeneous systems*. New York: Springer. 2006. xvii, 167 p. p. (Nanostructure science and technology)

90 Bommarius, A.S., Holzwarth, J.F., Wang, D.I.C. e Hatton, T.A. Coalescence and Solubilizate Exchange in a Cationic 4-Component Reversed Micellar System. *Journal of Physical Chemistry*, v.94, n.18, p.7232-7239. 1990.

91 Fletcher, P.D.I., Howe, A.M. e Robinson, B.H. The Kinetics of Solubilizate Exchange between Water Droplets of a Water-in-Oil Microemulsion. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I*, v.83, p.985-1006. 1987.

92 Eastoe, J., Hollamby, M.J. e Hudson, L. Recent advances in nanoparticle synthesis with reversed micelles. *Advances in Colloid and Interface Science*, v.128, p.5-15. 2006.

93 Bagwe, R.P. e Khilar, K.C. Effects of the intermicellar exchange rate and cations on the size of silver chloride nanoparticles formed in reverse micelles of AOT. *Langmuir*, v.13, n.24, p.6432-6438. 1997.

94 Lianos, P. e Thomas, J.K. Cadmium-Sulfide of Small Dimensions Produced in Inverted Micelles. *Chemical Physics Letters*, v.125, n.3, p.299-302. 1986.

95 Petit, C. e Pileni, M.P. Synthesis of Cadmium-Sulfide Insitu in Reverse Micelles and in Hydrocarbon Gels. *Journal of Physical Chemistry*, v.92, n.8, p.2282-2286. 1988.

96 Boutonnet, M., Kizling, J., Mintsaeaya, V., Choplin, A., Touroude, R., Maire, G. e Stenius, P. Monodisperse Colloidal Metal Particles from Nonaqueous Solutions - Catalytic Behavior in Hydrogenation of but-1-Ene of Platinum, Palladium, and Rhodium Particles Supported on Pumice. *Journal of Catalysis*, v.103, n.1, p.95-104. 1987.

97 Boutonnet, M., Kizling, J. e Stenius, P. Preparation of Small, Monodisperse Platinum Metal Particles from Micro-Emulsions. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, v.181, n.Mar, p.11-Coll. 1981.

- 98 Capek, I. Preparation of metal nanoparticles in water-in-oil (w/o) microemulsions. *Advances in Colloid and Interface Science*, v.110, n.1-2, p.49-74. 2004.
- 99 Lopez-Quintela, M.A., Tojo, C., Blanco, M.C., Rio, L.G. e Leis, J.R. Microemulsion dynamics and reactions in microemulsions. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, v.9, n.3-4, p.264-278. 2004.
- 100 Parvulescu, V.I. e Hardacre, C. Catalysis in ionic liquids. *Chemical Reviews*, v.107, n.6, p.2615-2665. 2007.
- 101 Suarez, P.A.Z., Einloft, S., Dullius, J.E.L., De Souza, R.F. e Dupont, J. Synthesis and physical-chemical properties of ionic liquids based on 1-n-butyl-3-methylimidazolium cation. *Journal De Chimie Physique Et De Physico-Chimie Biologique*, v.95, n.7, p.1626-1639. 1998.
- 102 Dupont, J. On the solid, liquid and solution structural organization of imidazolium ionic liquids. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v.15, n.3, p.341-350. 2004.
- 103 Zhu, S.D., Wu, Y.X., Chen, Q.M., Yu, Z.N., Wang, C.W., Jin, S.W., Ding, Y.G. e Wu, G. Dissolution of cellulose with ionic liquids and its application: a mini-review. *Green Chemistry*, v.8, n.4, p.325-327. 2006.
- 104 Dullius, J.E.L., Suarez, P.A.Z., Einloft, S., De Souza, R.F., Dupont, J., Fischer, J. e De Cian, A. Selective catalytic hydrodimerization of 1,3-butadiene by palladium compounds dissolved in ionic liquids. *Organometallics*, v.17, n.5, p.815-819. 1998.
- 105 Suarez, P.A.Z., Dullius, J.E.L., Einloft, S., Desouza, R.F. e Dupont, J. Two-phase catalytic hydrogenation of olefins by Ru(II) and Co(II) complexes dissolved in 1-n-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquid. *Inorganica Chimica Acta*, v.255, n.1, p.207-209. 1997.
- 106 Suarez, P.A.Z., Dullius, J.E.L., Einloft, S., Desouza, R.F. e Dupont, J. The use of new ionic liquids in two-phase catalytic hydrogenation reaction by rhodium complexes. *Polyhedron*, v.15, n.7, p.1217-1219. 1996.
- 107 Dupont, J. e Suarez, P.A.Z. Physico-chemical processes in imidazolium ionic liquids. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v.8, n.21, p.2441-2452. 2006.
- 108 Carvalho, M.S., Lacerda, R.A., Leao, J.P.B., Scholten, J.D., Neto, B.A.D. e Suarez, P.A.Z. In situ generated palladium nanoparticles in imidazolium-based ionic liquids: a versatile medium for an efficient and selective partial biodiesel hydrogenation. *Catalysis Science & Technology*, v.1, n.3, p.480-488. 2011.
- 109 Mu, X.D., Meng, J.Q., Li, Z.C. e Kou, Y. Rhodium nanoparticles stabilized by ionic copolymers in ionic liquids: Long lifetime nanocluster catalysts for benzene hydrogenation. *Journal of the American Chemical Society*, v.127, n.27, p.9694-9695. 2005.

- 110** Fonseca, G.S., Scholten, J.D. e Dupont, J. Iridium nanoparticles prepared in ionic liquids: An efficient catalytic system for the hydrogenation of ketones. *Synlett*, n.9, p.1525-1528. 2004.
- 111** Kramer, J., Redel, E., Thomann, R. e Janiak, C. Use of ionic liquids for the synthesis of iron, ruthenium, and osmium nanoparticles from their metal carbonyl precursors. *Organometallics*, v.27, n.9, p.1976-1978. 2008.
- 112** Gelesky, M.A., Umpierre, A.P., Machado, G., Correia, R.R.B., Magno, W.C., Morais, J., Ebeling, G. e Dupont, J. Laser-induced fragmentation of transition metal nanoparticles in ionic liquids. *Journal of the American Chemical Society*, v.127, n.13, p.4588-4589. 2005.
- 113** Dupont, J. e Spencer, J. On the noninnocent nature of 1,3-dialkylimidazolium ionic liquids. *Angewandte Chemie-International Edition*, v.43, n.40, p.5296-5297. 2004.
- 114** Yan, N., Xiao, C.X. e Kou, Y. Transition metal nanoparticle catalysis in green solvents. *Coordination Chemistry Reviews*, v.254, n.9-10, p.1179-1218. 2010.
- 115** Rothenberg, G. *Catalysis : concepts and green applications*. Weinheim ; Chichester: Wiley-VCH. 2008. xiii, 279 p. p.
- 116** Bhattacharjee, S., Dotzauer, D.M. e Bruening, M.L. Selectivity as a Function of Nanoparticle Size in the Catalytic Hydrogenation of Unsaturated Alcohols. *Journal of the American Chemical Society*, v.131, n.10, p.3601-3610. 2009.
- 117** Sheldon, R.A. e Bekkum, H.V. *Fine chemicals through heterogenous catalysis*. Weinheim ; New York: Wiley-VCH. 2001. xxv, 611 p. p.
- 118** Kavanagh, K.E. e Nord., F.F. Systematic Studies on Palladium-Synthetic High Polymer Catalysts. *Journal of the American Chemical Society*, v.65, p.2121-2126. 1943.
- 119** Cha, D.Y. e Parravan.G. Surface Reactivity of Supported Gold .1. Oxygen Transfer between CO and CO₂. *Journal of Catalysis*, v.18, n.2, p.200-211. 1970.
- 120** Parravan.G. Surface Reactivity of Supported Gold .2. Hydrogen Transfer between Benzene and Cyclohexane. *Journal of Catalysis*, v.18, n.3, p.320-&. 1970.
- 121** 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, n.26, p.4499-4502. 1996.
- 122** Marin-Astorga, N., Alvez-Manoli, G. e Reyes, P. Stereoselective hydrogenation of phenyl alkyl acetylenes on pillared clays supported palladium catalysts. *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical*, v.226, n.1, p.81-88. 2005.
- 123** Choukroun, R., Pellegatta, J.L., Blandy, C., Colliere, V., Chaudret, B., Cheng, P. e Philippot, K. Catalytic investigation of rhodium nanoparticles in

hydrogenation of benzene and phenylacetylene. *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical*, v.178, n.1-2, p.55-61. 2002.

124 Lennon, D., Kennedy, D.R., Webb, G. e Jackson, S.D. Deactivation and selectivity: The effect of hydrogen concentration in propyne hydrogenation over a silica-supported palladium catalyst. *Catalyst Deactivation 1999*, v.126, p.341-348. 1999.

125 Guzzi, L., Schay, Z., Stefler, G., Liotta, L.F., Deganello, G. e Venezia, A.M. Pumice-supported Cu-Pd catalysts: Influence of copper on the activity and selectivity of palladium in the hydrogenation of phenylacetylene and but-1-ene. *Journal of Catalysis*, v.182, n.2, p.456-462. 1999.

126 Semagina, N., Renken, A. e Kiwi-Minsker, L. Palladium nanoparticle size effect in 1-hexyne selective hydrogenation. *Journal of Physical Chemistry C*, v.111, n.37, p.13933-13937. 2007.

127 Pellegatta, J.L., Blandy, C., Colliere, V., Choukroun, R., Chaudret, B., Cheng, P. e Philippot, K. Catalytic investigation of rhodium nanoparticles in hydrogenation of benzene and phenylacetylene. *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical*, v.178, n.1-2, p.55-61. 2002.

128 Schmid, G., Maihack, V., Lantermann, F. e Peschel, S. Ligand-stabilized metal clusters and colloids: Properties and applications. *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions*, n.5, p.589-595. 1996.

129 Bonnemann, H., Brijoux, W., Siepen, K., Hormes, J., Franke, R., Pollmann, J. e Rothe, J. Surfactant stabilized palladium colloids as precursors for cis-selective alkyne-hydrogenation catalysts. *Applied Organometallic Chemistry*, v.11, n.10-11, p.783-796. 1997.

130 Kidambi, S., Dai, J.H., Li, J. e Bruening, M.L. Selective hydrogenation by Pd nanoparticles embedded in polyelectrolyte multilayers. *Journal of the American Chemical Society*, v.126, n.9, p.2658-2659. 2004.

131 Tamura, M. e Fujihara, H. Chiral bisphosphine BINAP-stabilized gold and palladium nanoparticles with small size and their palladium nanoparticle-catalyzed asymmetric reaction. *Journal of the American Chemical Society*, v.125, n.51, p.15742-15743. 2003.

132 Ooe, M., Murata, M., Mizugaki, T., Ebitani, K. e Kaneda, K. Dendritic nanoreactors encapsulating Pd particles for substrate-specific hydrogenation of olefins. *Nano Letters*, v.2, n.9, p.999-1002. 2002.

133 Mcewan, L., Julius, M., Roberts, S. e Fletcher, J.C.Q. A review of the use of gold catalysts in selective hydrogenation reactions. *Gold Bulletin*, v.43, n.4, p.298-306. 2010.

134 Chen, Y.Y., Qiu, J.S., Wang, X.K. e Xiu, J.H. Preparation and application of highly dispersed gold nanoparticles supported on silica for catalytic

hydrogenation of aromatic nitro compounds. *Journal of Catalysis*, v.242, n.1, p.227-230. 2006.

135 Segura, Y., Lopez, N. e Perez-Ramirez, J. Origin of the superior hydrogenation selectivity of gold nanoparticles in alkyne plus alkene mixtures: Triple- versus double-bond activation. *Journal of Catalysis*, v.247, n.2, p.383-386. 2007.

136 Knothe, G., Van Gerpen, J.H. e Krahl, J. *The biodiesel handbook*. Champaign, Ill.: AOCS Press. 2005. ix, 302 p. p.

137 Zhang, Y., Dube, M.A., Mclean, D.D. e Kates, M. Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment. *Bioresource Technology*, v.89, n.1, p.1-16. 2003.

138 Beare-Rogers, J., Dieffenbacher, A. e Holm, J.V. Lexicon of lipid nutrition. *Pure and Applied Chemistry*, v.73, n.4, p.685-744. 2001.

139 Owen, K., Coley, T. e Weaver, C.S. *Automotive fuels reference book*. Warrendale, PA: Society of Automotive Engineers. 1995. xii, 963 p. p.

140 Kamal-Eldin, A. *Lipid oxidation pathways*. Champaign, Ill.: AOCS Press. 2003. vii, 323 p. p.

141 Domingos, A.K., Saad, E.B., Vechiatto, W.W.D., Wilhelm, H.M. e Ramos, L.P. The influence of BHA, BHT and TBHQ on the oxidation stability of soybean oil ethyl esters (biodiesel). *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v.18, n.2, p.416-423. 2007.

142 Freedman, B. e Bagby, M.O. Heats of Combustion of Fatty Esters and Triglycerides. *Journal of the American Oil Chemists Society*, v.66, n.11, p.1601-1605. 1989.

143 En 14112 – Fat and Oil Derivatives. Fatty Acid Methyl Esters (Fame). Determination of Oxidation Stability (Accelerated Oxidation Test), E.C.F.S.C., Belgium, 2003.

144 Dunn, R.O. Effect of antioxidants on the oxidative stability of methyl soyate (biodiesel). *Fuel Processing Technology*, v.86, n.10, p.1071-1085. 2005.

145 Ng, K.Y.S., Wadumesthrige, K. e Salley, S.O. Effects of partial hydrogenation, epoxidation, and hydroxylation on the fuel properties of fatty acid methyl esters. *Fuel Processing Technology*, v.90, n.10, p.1292-1299. 2009.

146 Coenen, J.W.E. Hydrogenation of Edible Oils. *Journal of the American Oil Chemists Society*, v.53, n.6, p.382-389. 1976.

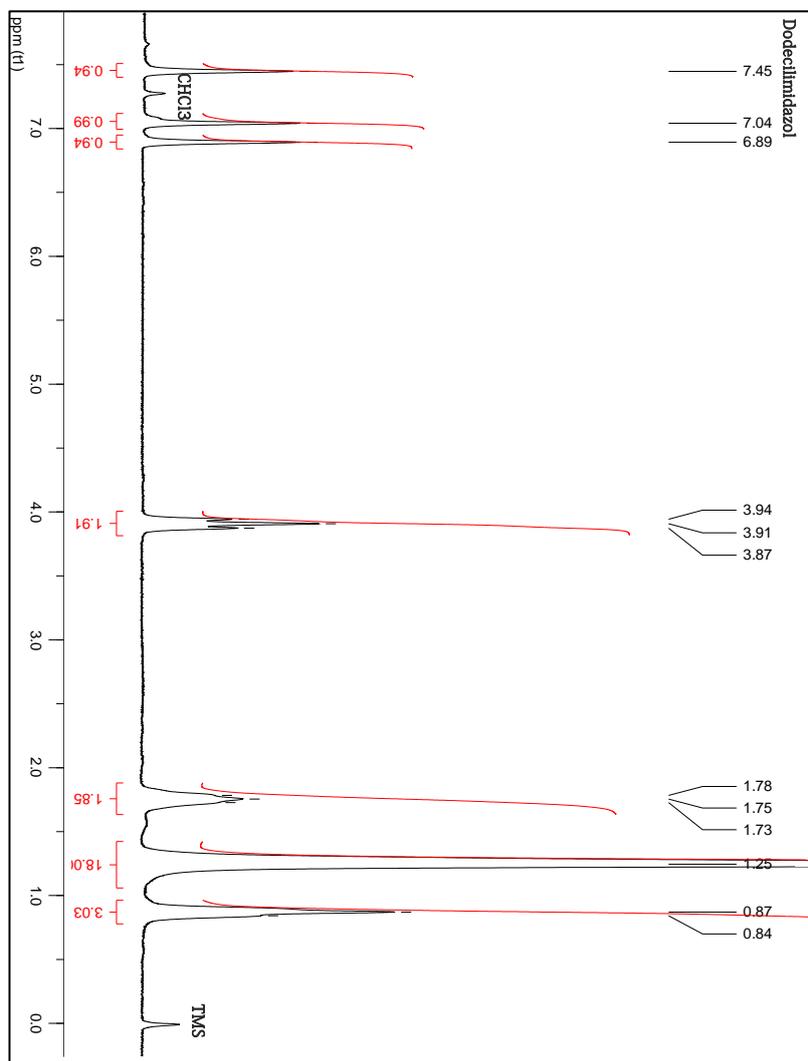
147 Lichtenstein, A.H. Trans fatty acids and cardiovascular disease risk. *Current Opinion in Lipidology*, v.11, n.1, p.37-42. 2000.

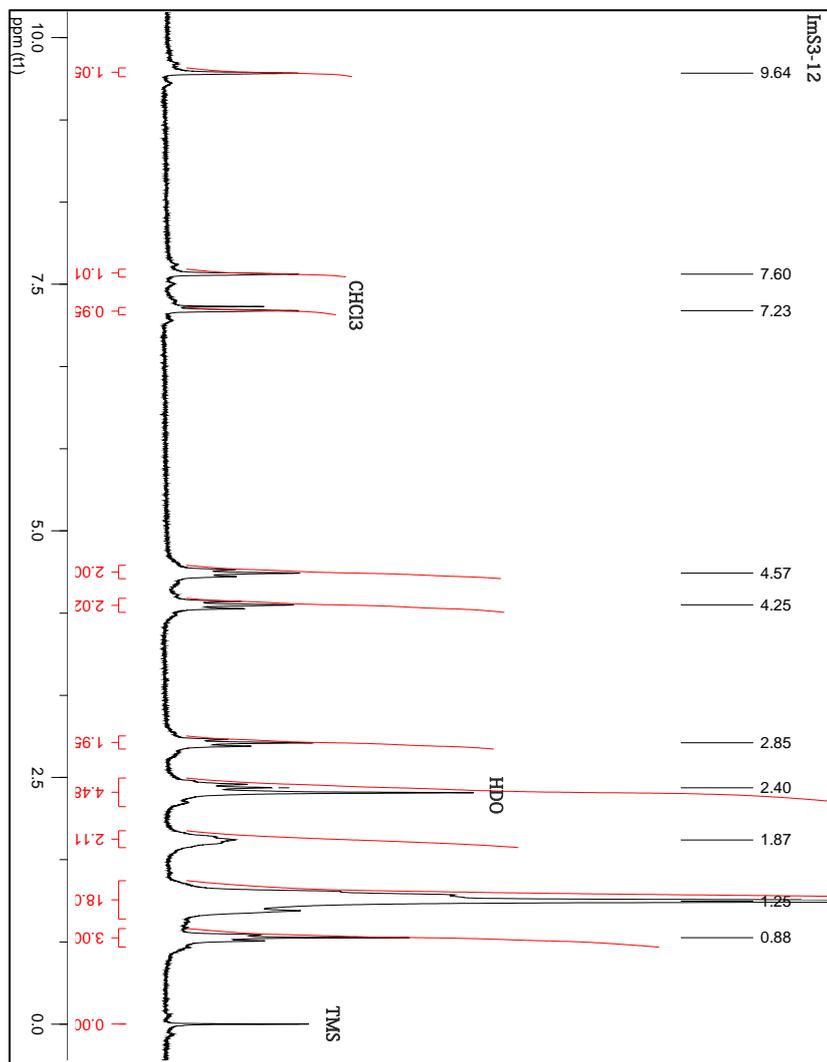
- 148 Zaccheria, F., Psaro, R. e Ravasio, N. Selective hydrogenation of alternative oils: a useful tool for the production of biofuels. *Green Chemistry*, v.11, n.4, p.462-465. 2009.
- 149 Bouriazos, A., Sotiriou, S., Vangelis, C. e Papadogianakis, G. Catalytic conversions in green aqueous media: Part 4. Selective hydrogenation of polyunsaturated methyl esters of vegetable oils for upgrading biodiesel. *Journal of Organometallic Chemistry*, v.695, n.3, p.327-337. 2010.
- 150 Kastler, M., Pisula, W., Wasserfallen, D., Pakula, T. e Mullen, K. Influence of alkyl substituents on the solution- and surface-organization of hexa-peri-hexabenzocoronenes. *Journal of the American Chemical Society*, v.127, n.12, p.4286-4296. 2005.
- 151 Gaussian 03 (Revision C.02): M. J. Frisch Et Al., S.S.I.
- 152 Avila, J.I., Matelon, R.J., Trabol, R., Favre, M., Lederman, D., Volkman, U.G. e Cabrera, A.L. Optical properties of Pd thin films exposed to hydrogen studied by transmittance and reflectance spectroscopy. *Journal of Applied Physics*, v.107, n.2. 2010.
- 153 Carvalho, M.D.S. *Hidrogenação seletiva do biodiesel de soja em sistema bifásico utilizando o líquido iônico BMI.BF4*. Intituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, 2008. 83 p.
- 154 Borchert, H., Shevehenko, E.V., Robert, A., Mekis, I., Kornowski, A., Grubel, G. e Weller, H. Determination of nanocrystal sizes: A comparison of TEM, SAXS, and XRD studies of highly monodisperse COPt3 particles. *Langmuir*, v.21, n.5, p.1931-1936. 2005.
- 155 Williams, D.B. e Carter, C.B. *Transmission electron microscopy : a textbook for materials science*. New York: Springer. 2008. 4 v. (lxii, 760 p.) p.
- 156 Scherrer, P. Estimation of the size and internal structure of colloidal particles by means of Röntgen. *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen*, v.2, p.96-100. 1918.
- 157 Hempelmann, R., Natter, H., Schmelzer, M., Löffler, M.S., Krill, C.E. e Fitch, A. Grain-growth kinetics of nanocrystalline iron studied in situ by synchrotron real-time X-ray diffraction. *Journal of Physical Chemistry B*, v.104, n.11, p.2467-2476. 2000.
- 158 Williams, D.B. e Carter, C.B. *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*.
- 159 Lamber, R., Wetjen, S. e Jaeger, N.I. Size Dependence of the Lattice-Parameter of Small Palladium Particles. *Physical Review B*, v.51, n.16, p.10968-10971. 1995.
- 160 Jacobs, J.W.M. e Schryvers, D. A High-Resolution Electron-Microscopy Study of Photodeposited Pd Particles on Tio2 and Their Oxidation in Air. *Journal of Catalysis*, v.103, n.2, p.436-449. 1987.

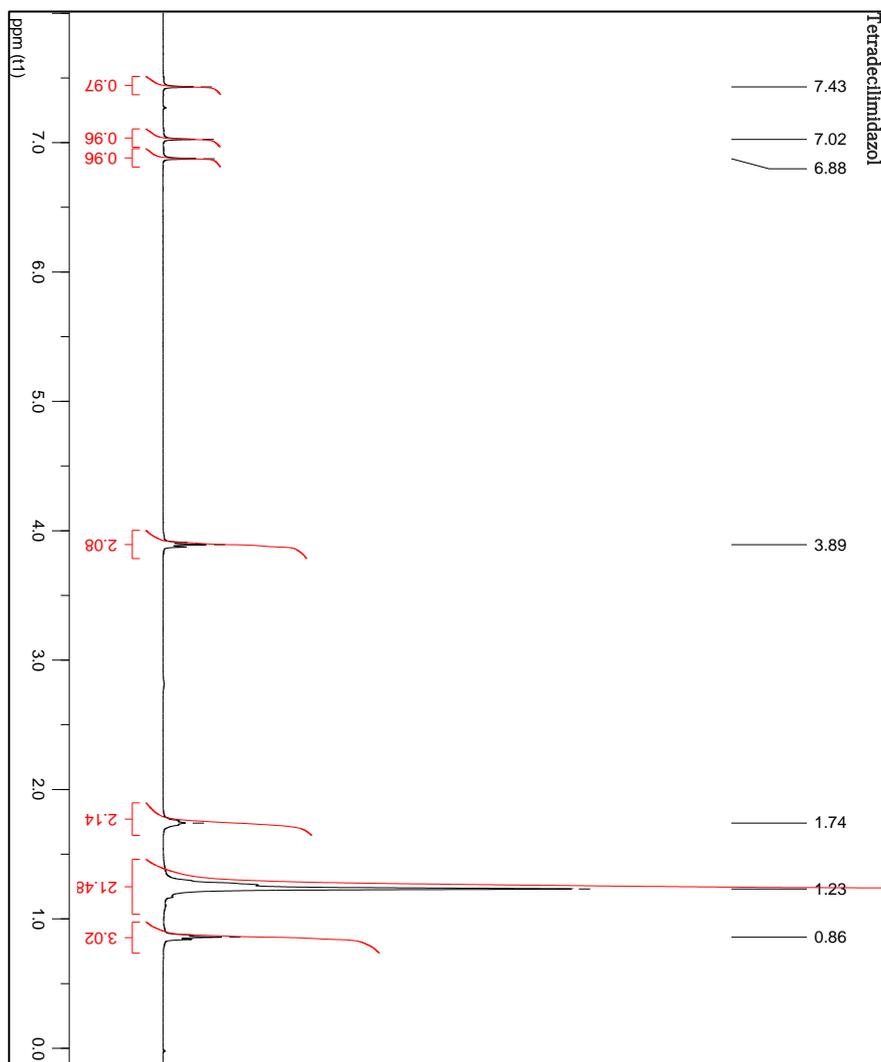
- 161 Lamber, R., Jaeger, N. e Schulzekloff, G. Electron-Microscopy Study of the Interaction of Ni, Pd and Pt with Carbon .2. Interaction of Palladium with Amorphous-Carbon. *Surface Science*, v.227, n.1-2, p.15-23. 1990.
- 162 Kuhrt, C. e Anton, R. On the Origin of a Lattice Expansion in Palladium and Pd-Au Vapor Deposits on Various Substrates. *Thin Solid Films*, v.198, n.1-2, p.301-315. 1991.
- 163 Meneghetti, M. e Amendola, V. Size Evaluation of Gold Nanoparticles by UV-vis Spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry C*, v.113, n.11, p.4277-4285. 2009.
- 164 Haiss, W., Thanh, N.T.K., Aveyard, J. e Fernig, D.G. Determination of size and concentration of gold nanoparticles from UV-Vis spectra. *Analytical Chemistry*, v.79, n.11, p.4215-4221. 2007.
- 165 Espinosa-Alonso, L., De Jong, K.P. e Weckhuysen, B.M. A UV-Vis micro-spectroscopic study to rationalize the influence of Cl(-) (aq) on the formation of different Pd macro-distributions on gamma-Al(2)O(3) catalyst bodies. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v.12, n.1, p.97-107. 2010.
- 166 Tondo, D.W. *Síntese e Estudos Físico-Químicos de Surfactantes Dipolares Iônicos. Avaliando o Efeito da Ligação de Íons em Micelas Zwitteriônicas*. Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010. 197 p.
- 167 Langmuir, I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. part i. solids. *J. Am. Chem. Soc.*, v.38, p.2221-95. 1916.
- 168 Tondo, D.W., Priebe, J.M., Souza, B.S., Priebe, J.P., Bunton, C.A. e Nome, F. The chameleon-like nature of zwitterionic micelles. Control of anion and cation binding in sulfobetaine micelles. Effects on acid equilibria and rates. *Journal of Physical Chemistry B*, v.111, n.41, p.11867-11869. 2007.
- 169 Priebe, J.P., Souza, B.S., Micke, G.A., Costa, A.C.O., Fiedler, H.D., Bunton, C.A. e Nome, F. Anion-Specific Binding to n-Hexadecyl Phosphorylcholine Micelles. *Langmuir*, v.26, n.2, p.1008-1012. 2010.
- 170 Reichert, W.M., Trulove, P.C. e De Long, H.C. 3-(1-Methyl-3-imidazolio)propanesulfonate: a precursor to a Bronsted acid ionic liquid. *Acta Crystallographica Section E-Structure Reports Online*, v.66, p.O591-U4799. 2010.
- 171 Jaschke, M., Butt, H.J., Gaub, H.E. e Manne, S. Surfactant aggregates at a metal surface. *Langmuir*, v.13, n.6, p.1381-1384. 1997.
- 172 Kalb, G.W. e Curry, R.B. Determination of Surface Area by Surfactant Adsorption in Aqueous Suspension .I. Dodecylamine Hydrochloride. *Clays and Clay Minerals*, v.17, n.2, p.47-&. 1969.
- 173 Wu, S.H. e Chen, D.H. Synthesis and stabilization of Ni nanoparticles in a pure aqueous CTAB solution. *Chemistry Letters*, v.33, n.4, p.406-407. 2004.

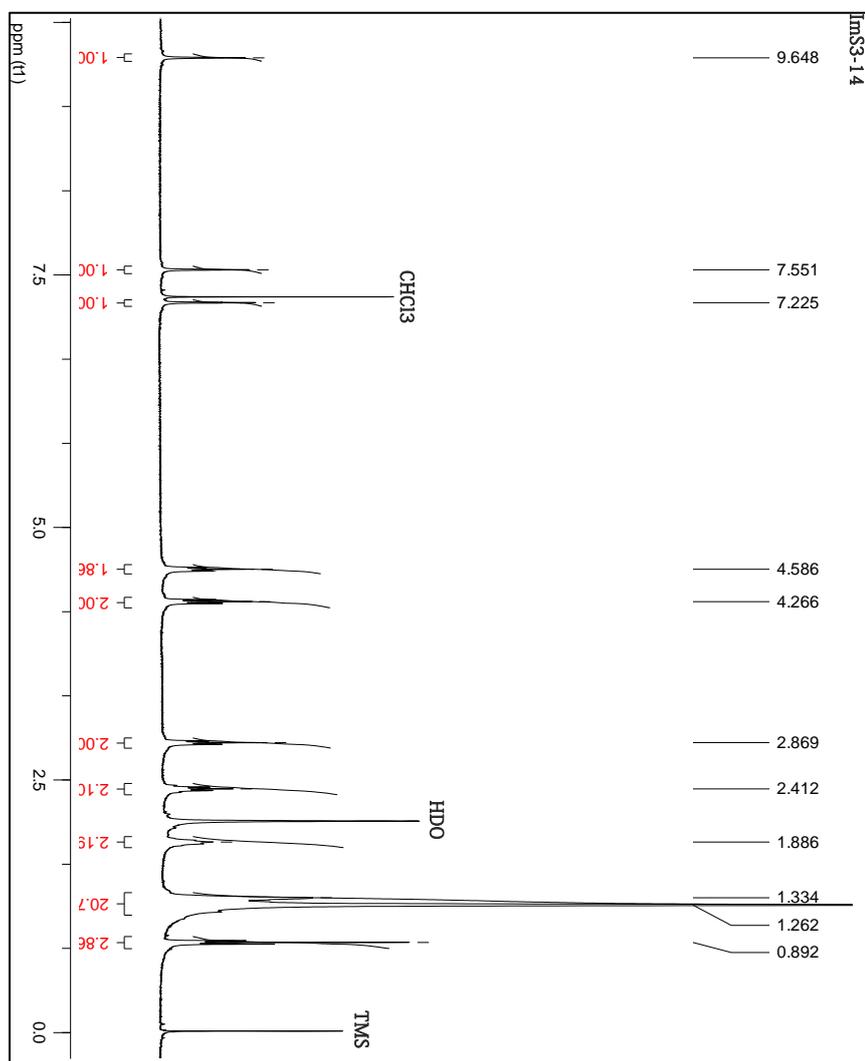
- 174** Reetz, M.T., Helbig, W., Quaiser, S.A., Stimming, U., Breuer, N. e Vogel, R. Visualization of Surfactants on Nanostructured Palladium Clusters by a Combination of Stm and High-Resolution Tem. *Science*, v.267, n.5196, p.367-369. 1995.
- 175** Parr, R.G. e Yang, W. *Density-functional theory of atoms and molecules*. New York
Oxford England: Oxford University Press ;
Clarendon Press. 1989. x, 333 p. p. (International series of monographs on chemistry 16)
- 176** Dorshow, R., Briggs, J., Bunton, C.A. e Nicoli, D.F. Dynamic Light-Scattering from Cetyltrimethylammonium Bromide Micelles - Intermicellar Interactions at Low Ionic Strengths. *Journal of Physical Chemistry*, v.86, n.13, p.2388-2395. 1982.
- 177** Gottlieb, H.E., Kotlyar, V. e Nudelman, A. NMR chemical shifts of common laboratory solvents as trace impurities. *Journal of Organic Chemistry*, v.62, n.21, p.7512-7515. 1997.
- 178** Nadgeri, J.M., Telkar, M.M. e Rode, C.V. Hydrogenation activity and selectivity behavior of supported palladium nanoparticles. *Catalysis Communications*, v.9, n.3, p.441-446. 2008.
- 179** Hussey, A.S. e Nowack, G.P. Kinetics of Hydrogenation of Cycloalkenes on Palladium-Alumina Catalysts. *Journal of Organic Chemistry*, v.34, n.2, p.439-444. 1969.
- 180** Moser, B.R., Haas, M.J., Winkler, J.K., Jackson, M.A., Erhan, S.Z. e List, G.R. Evaluation of partially hydrogenated methyl esters of soybean oil as biodiesel. *European Journal of Lipid Science and Technology*, v.109, n.1, p.17-24. 2007.
- 181** Dupont, J., Suarez, P.A.Z., Umpierre, A.P. e De Souza, R.F. Pd(II)-dissolved in ionic liquids: A recyclable catalytic system for the selective biphasic hydrogenation of dienes to monoenes. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v.11, n.3, p.293-297. 2000.
- 182** Frohlich, A. e Schober, S. The influence of tocopherols on the oxidation stability of methyl esters. *Journal of the American Oil Chemists Society*, v.84, n.6, p.579-585. 2007.
- 183** Santos, N.A., Damasceno, S.S., Araújo, P.H.M.D., Marques, V.C., Rosenhaim, R., Jr., V.J.F., Queiroz, N., Santos, I.M.G., Maia, A.S. e Souza, A.G. Caffeic Acid: An Efficient Antioxidant for Soybean Biodiesel Contaminated with Metals. *Energy & Fuels*, v.25, p.4190-4194. 2011.
- 184** Claudy, P., Letoffe, J.M., Neff, B. e Damin, B. Diesel Fuels - Determination of Onset Crystallization Temperature, Pour Point and Filter Plugging

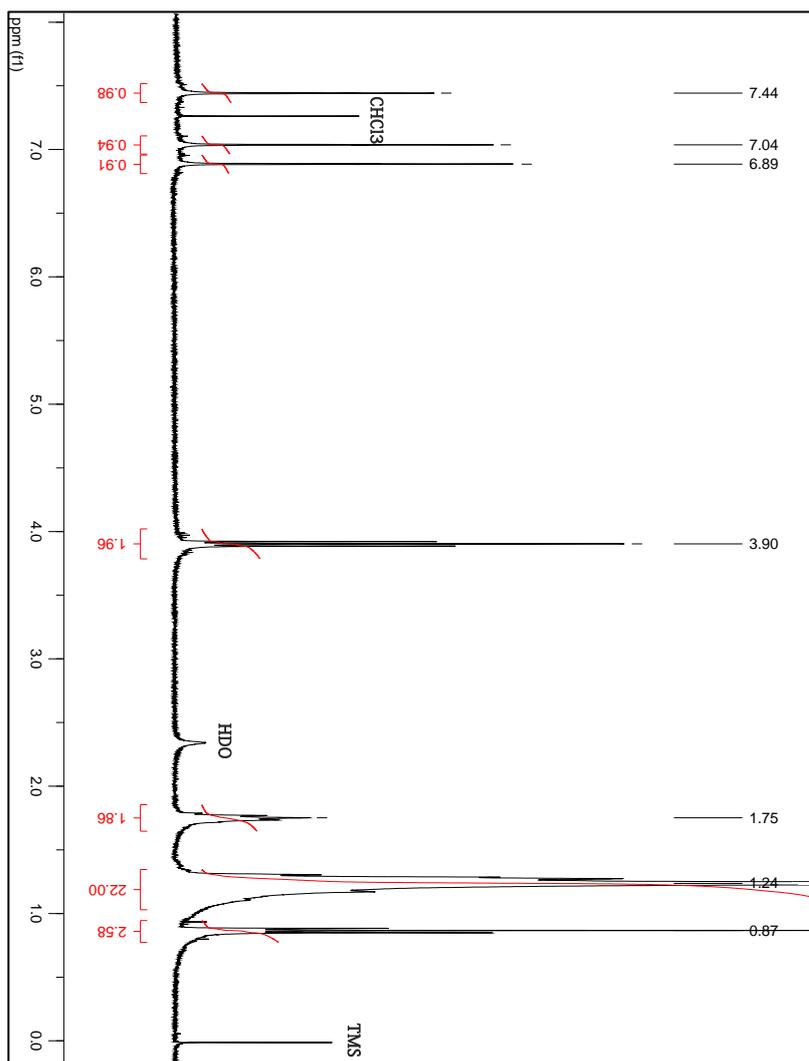
Point by Differential Scanning Calorimetry - Correlation with Standard Test Methods. *Fuel*, v.65, n.6, p.861-864. 1986.

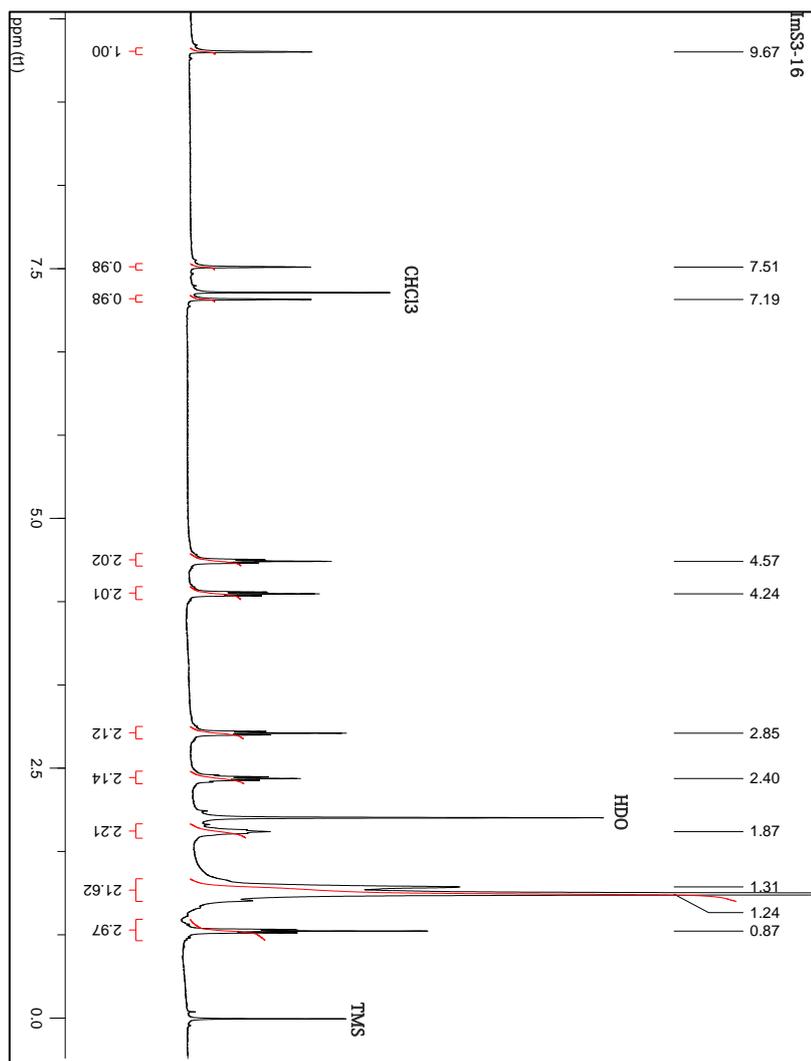
APÊNDICE A – Espectro de ^1H NMR do Dodecilimidazol

APÊNDICE B – Espectro de ^1H NMR do ImS3-12

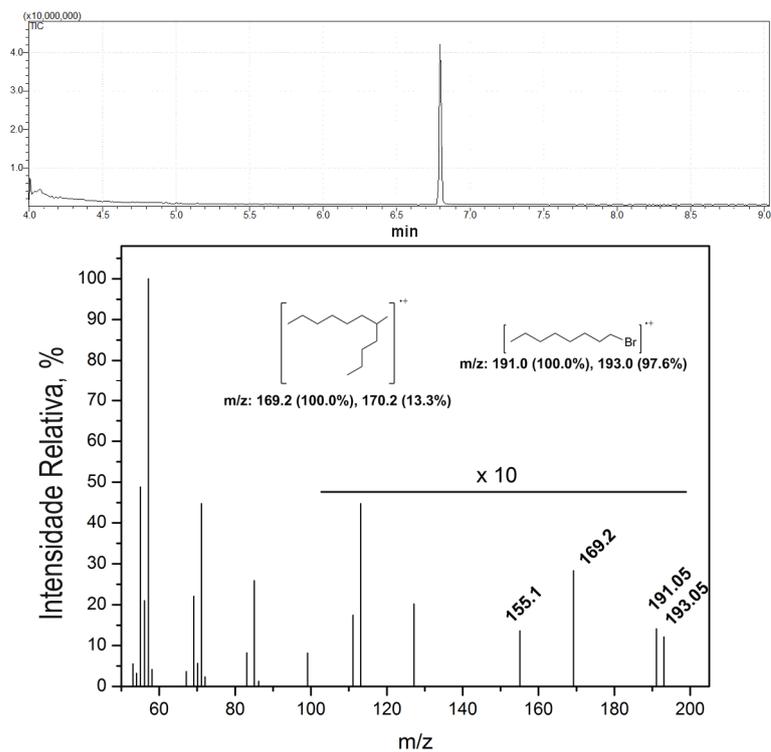
APÊNDICE C – Espectro de ^1H NMR do Tetradecilimidazol

APÊNDICE D – Espectro de ^1H NMR do ImS3-14

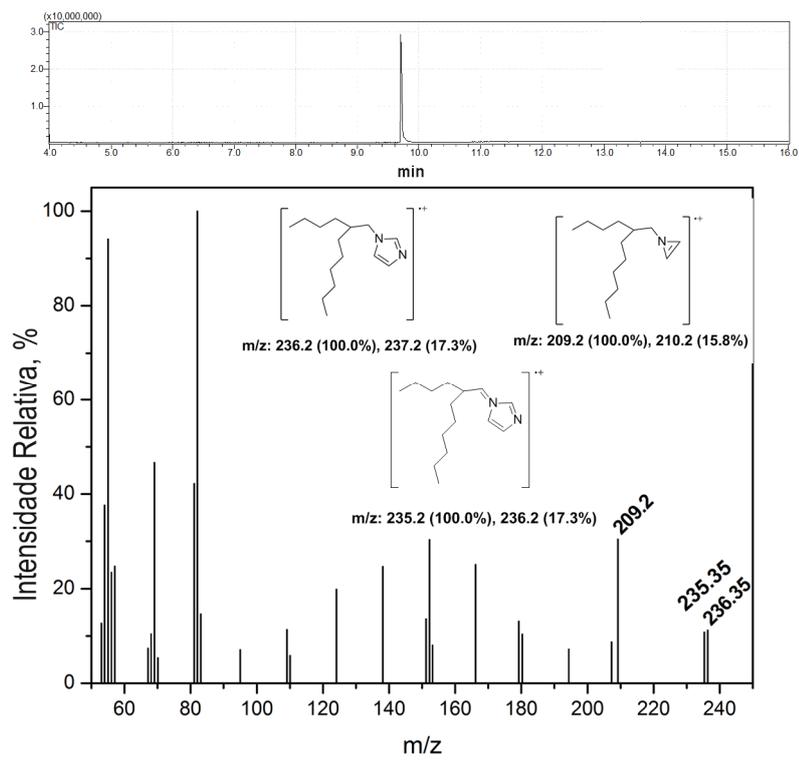
APÊNDICE E – Espectro de ^1H NMR do Hexadecilimidazol

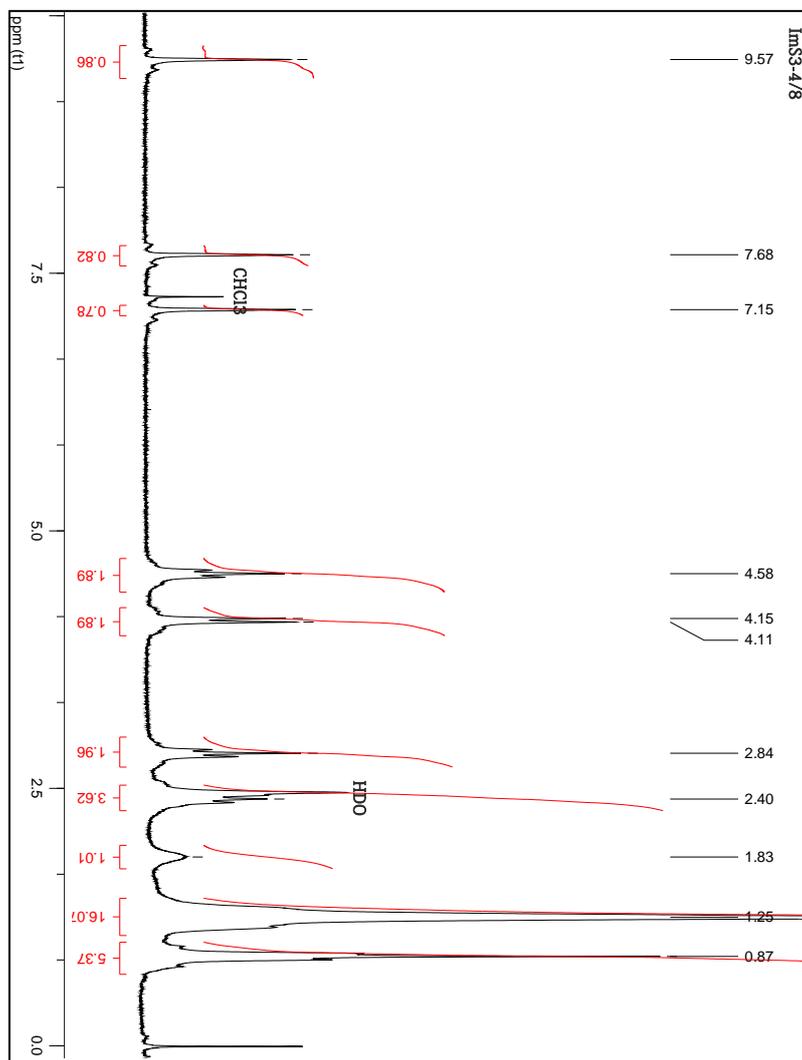
APÊNDICE F – Espectro de ^1H NMR do ImS3-16

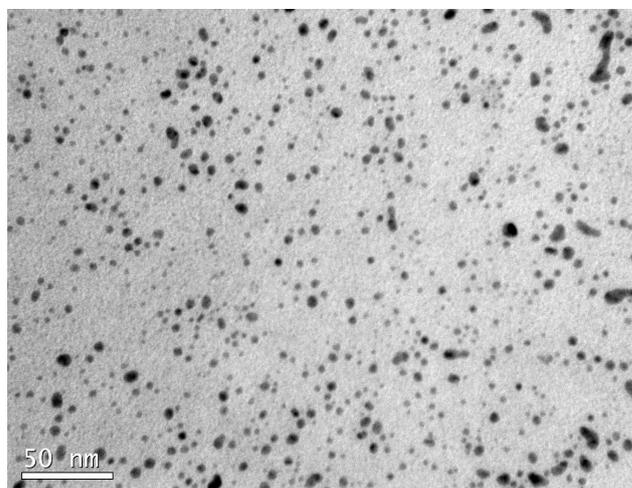
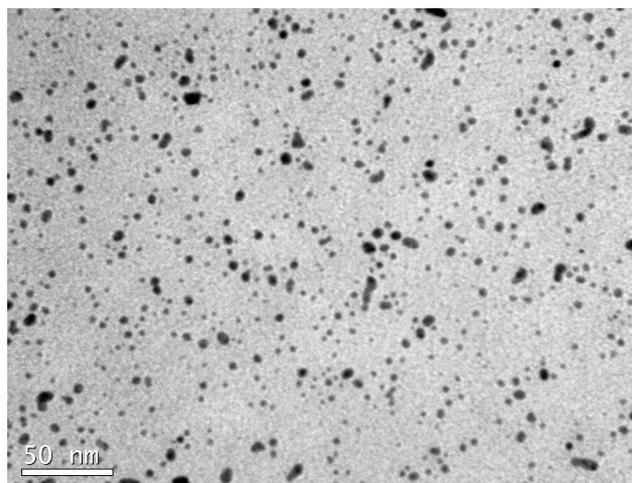
APÊNDICE G – Cromatograma e Fragmentograma do 1-bromo-2-butiloctano

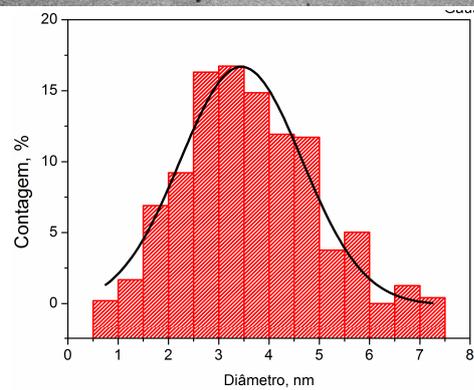
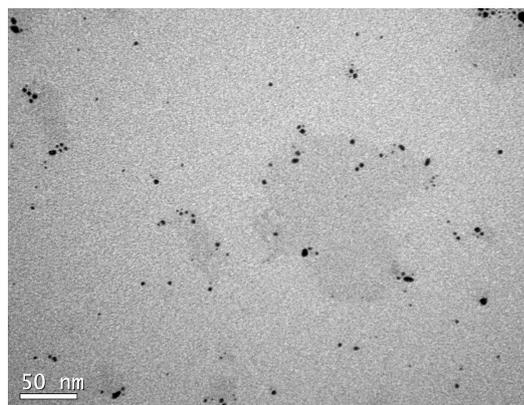
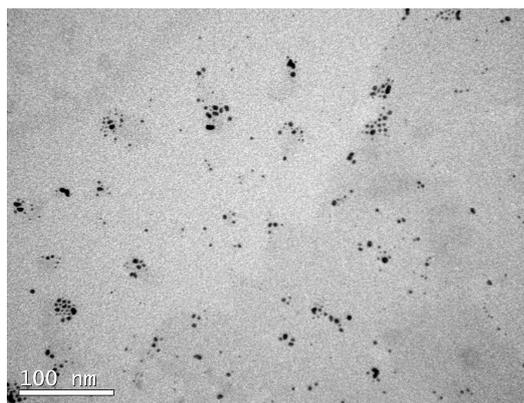


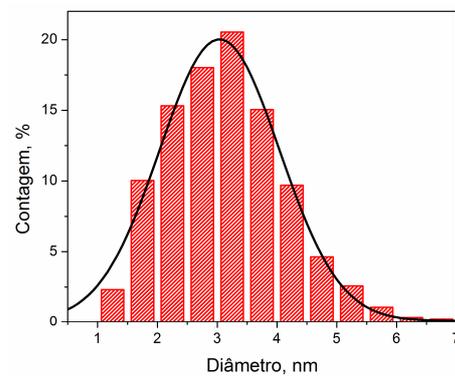
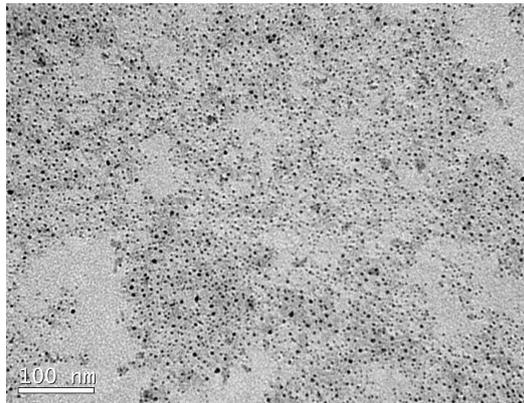
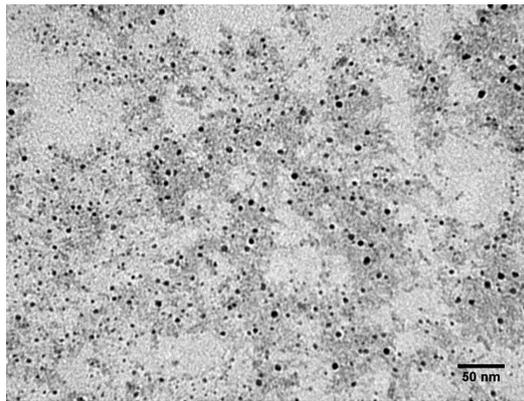
APÊNDICE H – Cromatograma e Fragmentograma do 2-butil-1-imidazolotano

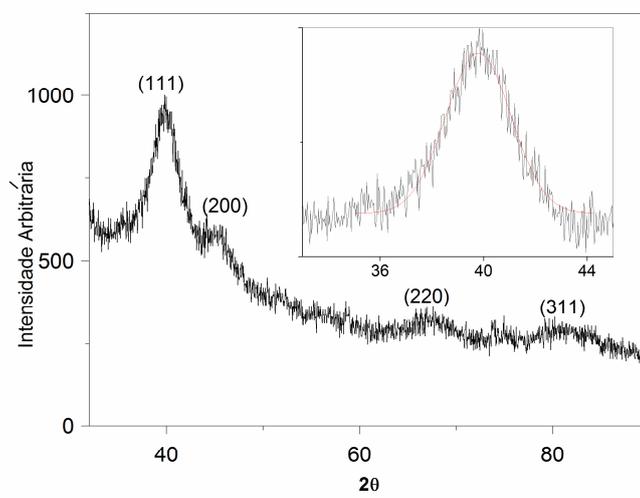


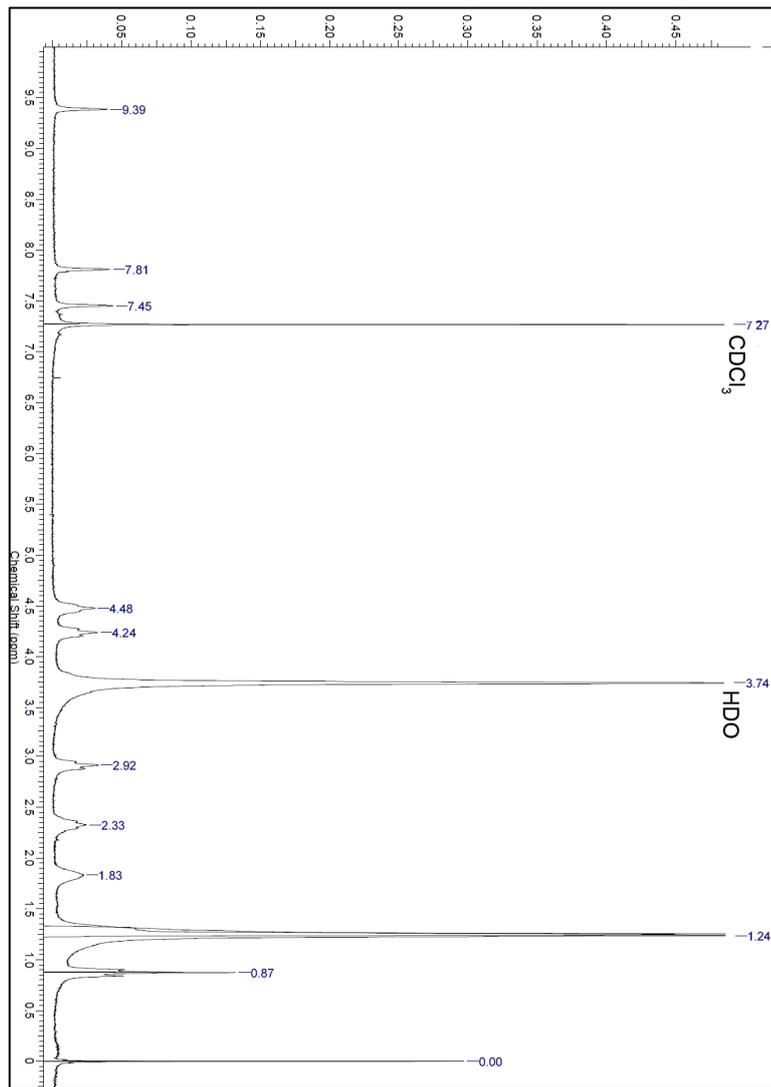
APÊNDICE I – Espectro de ^1H NMR do ImS3-4/8

APÊNDICE J – Imagens de MET adicionais das NPs Pd/12

APÊNDICE K – Imagens de MET das NPs Pd/14

APÊNDICE L – Imagens de MET das NPs Pd/16

APÊNDICE M – Análise de XPD das NPs Pd/14

APÊNDICE N – ^1H NMR das NPs Pd/12 em CDCl_3 

PUBLICAÇÕES 2008-2011

Relacionadas com o presente trabalho:

- 1- Tondo, D.W., Leopoldino, E.C., Souza, B.S., Micke, G.A., Costa, A.C., Fiedler, H.D., Bunton, C.A. e Nome, F. Synthesis of a New Zwitterionic Surfactant Containing an Imidazolium Ring. Evaluating the Chameleon-like Behavior of Zwitterionic Micelles. *Langmuir*, v.26, n.20, p.15754-15760. 2010
- 2- Souza, B. S., Leopoldino, E. C., Tondo, D. W., Dupont, J. e Nome, F. Imidazolium-Based Zwitterionic Surfactant: A New Amphiphilic Pd Nanoparticle Stabilizing Agent. *Langmuir*, v. 28, p. 833-840. 2012

Não relacionadas com o presente trabalho:

1. Souza, B.S., Yunes, S.F., Lima, M.F., Gesser, J.C., Sa, M.M., Fiedler, H.D. e Nome, F. Mechanism of intramolecular catalysis in the hydrolysis of alkyl monoesters of 1,8-naphthalic acid. *Organic & Biomolecular Chemistry*, v.9, n.17, p.6163-6170. 2011.
2. Medeiros, M., Souza, B.S., Orth, E.S., Brandao, T.A.S., Rocha, W., Kirby, A.J. e Nome, F. The reaction of hydroxylamine with aspirin. *Arkivoc*, p.461-476. 2011.
3. Souza, B.S., Vitto, R., Nome, F., Kirby, A.J. e Bortoluzzi, A.J. 3-Acetoxy-2-naphthoic acid. *Acta Crystallographica Section E-Structure Reports Online*, v.66, p.O2848-U471. 2010.
4. Souza, B.S. e Nome, F. Importance of Equilibrium Fluctuations between Most Stable Conformers in the Control of the Reaction Mechanism. *Journal of Organic Chemistry*, v.75, n.21, p.7186-7193. 2010.
5. Priebe, J.P., Souza, B.S., Micke, G.A., Costa, A.C.O., Fiedler, H.D., Bunton, C.A. e Nome, F. Anion-Specific Binding to n-Hexadecyl Phosphorylcholine Micelles. *Langmuir*, v.26, n.2, p.1008-1012. 2010.
6. Orth, E.S., Brandao, T.A.S., Souza, B.S., Pliego, J.R., Vaz, B.G., Eberlin, M.N., Kirby, A.J. e Nome, F. Intramolecular Catalysis of Phosphodiester Hydrolysis by Two Imidazoles. *Journal of the American Chemical Society*, v.132, n.24, p.8513-8523. 2010.
7. Nome, R.A., Souza, A.J., Nome, C.A., Souza, B.S., Nome, F. e Fiedler, H.D. Interaction between an Organic Dye in Water and Sand Packs in a Flume System. *Environmental Toxicology and Chemistry*, v.29, n.11, p.2426-2431. 2010.

8. Souza, B.S., Brandao, T.A.S., Orth, E.S., Roma, A.C., Longo, R.L., Bunton, C.A. e Nome, F. Hydrolysis of 8-Quinolyyl Phosphate Monoester: Kinetic and Theoretical Studies of the Effect of Lanthanide Ions. *Journal of Organic Chemistry*, v.74, n.3, p.1042-1053. 2009.
9. Kirby, A.J., Tondo, D.W., Medeiros, M., Souza, B.S., Priebe, J.P., Lima, M.F. e Nome, F. Efficient Intramolecular General-Acid Catalysis of the Reactions of alpha-Effect Nucleophiles and Ammonia Oxide with a Phosphate Triester. *Journal of the American Chemical Society*, v.131, n.5, p.2023-2028. 2009.
10. Kirby, A.J., Manfredi, A.M., Souza, B.S., Medeiros, M., Priebe, J.P., Brandao, T.A.S. e Nome, F. Reactions of alpha-nucleophiles with a model phosphate diester. *Arkivoc*, p.28-38. 2009.
11. Gallardo, H., Bryk, F.R., Vieira, A.A., Frizon, T.E., Conte, G., Souza, B.S., Eccher, J. e Bechtold, I.H. Optical and thermal properties of unsymmetrical liquid crystalline compounds based on isoxazole. *Liquid Crystals*, v.36, n.8, p.839-845. 2009.
12. Priebe, J.P., Satnami, M.L., Tondo, D.W., Souza, B.S., Priebe, J.M., Mücke, G.A., Costa, A.C.O., Fiedler, H.D., Bunton, C.A. e Nome, F. The Chameleon-like Nature of Zwitterionic Micelles: The Intrinsic Relationship of Anion and Cation Binding in Sulfobetaine Micelles. *Journal of Physical Chemistry B*, v.112, n.46, p.14373-14378. 2008.
13. Kirby, A.J., Souza, B.S., Medeiros, M., Priebe, J.P., Manfredi, A.M. e Nome, F. Hydroxylamine as an oxygen nucleophile. Chemical evidence from its reaction with a phosphate triester. *Chemical Communications*, n.37, p.4428-4429. 2008.