



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



KELLY DE OLIVEIRA SANTOS

Nanopartículas de prata e prata-paládio estabilizadas pela polietilenoimina linear funcionalizada: formação, caracterização e aplicações catalíticas

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

Orientador: Prof. Dr. Josiel Barbosa Domingos

Co-orientador: Prof. Dr. Hong Yang

Florianópolis - SC
2012

KELLY DE OLIVEIRA SANTOS

Nanopartículas de prata e prata-paládio estabilizadas pela polietilenoimina linear funcionalizada: formação, caracterização e aplicações catalíticas

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

Florianópolis - SC
2012

*"Ciência é muito mais uma maneira de
pensar do que um corpo de conhecimentos."
Carl Sagan*

*Aos meus pais, Luísa e Gilson, pelo amor e
apoio incondicionais*

LISTA DE TRABALHOS GERADOS A PARTIR DESTA TESE

Artigos publicados em revistas científicas:

Signori, A.M.; Santos, K.O.; Eising, R.; Albuquerque, B.L.; Giacomelli, F.C.; Domingos, J.B. Formation of Catalytic Silver Nanoparticles Supported on Branched Polyethyleneimine Derivatives. *Langmuir*, 26 (22), 17772–17779, **2010**.

Santos, K.O.; Elias, W.C.; Signori, A.M.; Giacomelli, F.C.; Yang, H.; Domingos, J.B. Synthesis and Catalytic Properties of Silver Nanoparticles-Linear Polyethylene Imine Colloidal Systems. *Journal of Physical Chemistry C*, 116 (7), 4594–4604, **2012**.

Santos, K.O.; Wu, J.; Giacomelli, F.C.; Yang, H.; Domingos, J.B. Hollow silver-palladium nanoparticles supported on linear polyethylene imine derivatives and their catalytic activity over the formic acid oxidation reaction. *Em preparação*.

Trabalhos publicados em congressos:

- Santos, K.O.; Signori, A.M.; Domingos, J.B. Formação de nanopartículas de prata na presença da polietilenoimina linear funcionalizada. In: 33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2010, Águas de Lindóia - SP.

- Signori, A.M.; Santos, K.O.; Domingos, J.B. Preparação e caracterização de nanopartículas de prata (Ag-NPs) para uso em catálise.. In: 33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2010, Águas de Lindóia - SP.

- Signori, A.M.; Santos, K.O.; Domingos, J.B. Estudo cinético da reação de redução do *p*-nitrofenol catalisada por nanopartículas de prata. In: XVIII Encontro de Química da Região Sul, 2010, Curitiba-PR.

- Signori, A.M.; Santos, K.O.; Domingos, J.B.. Obtenção de nanopartículas de prata estabilizadas pela polietilenoimina funcionalizada.. In: 32^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2009, Fortaleza - CE.

- Albuquerque, B.L.; Elias, W.C.; Signori, A.M.; Santos, K.O.; Domingos, J.B. Funcionalização da polietilenoimina para estabilização de nanopartículas metálicas. In: XVI Encontro de Química da Região Sul, 2008, Blumenau - SC.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, por sua generosidade, desprendimento e sacrifício.

Ao Prof. Dr. Josiel B. Domingos pela efetiva orientação, paciência, disponibilidade, compreensão, bom humor e importantíssimo apoio para que eu pudesse realizar meu sonho de morar fora do país por um ano.

Dirijo um importante agradecimento à Universidade de Rochester e em especial ao Prof. Dr. Hong Yang, por terem me recebido por um ano e terem sido de fundamental importância no desenvolvimento do meu trabalho e no meu crescimento pessoal e profissional. Além disso, agradeço a ajuda da Miao e do Jianbo. Também agradeço de forma especial ao Prof. Dr. Fernando Carlos Giacomelli, da UFABC, pela indispensável ajuda nas análises de SAXS e DLS.

Aos professores que compõem a banca de avaliação desse trabalho e aos professores do Departamento de Química que de alguma forma contribuíram para minha formação.

Aos colegas do LaCBio: Aline, porque sem sua ajuda eu não teria sido capaz de concluir esse trabalho e por ter se tornado uma amiga querida; Juan, pelo suporte no laboratório, pela amizade e pelas tantas risadas; Welman, que contribuiu diretamente nesse trabalho e pela diversão; e a todos os demais, Brunno, Caio, Deonildo, Fabrício, Juliano, Lidiane, Luciano, Marcelo, Rafaela, Renato, Rosane e Tábata, que de uma maneira ou de outra sempre me ajudaram prontamente em tudo o que precisei e também contribuíram nos momentos de relaxamento, tanto nas discussões sobre nossos seriados preferidos quanto nas confraternizações.

Agradeço especialmente aos queridos amigos que conquistei em Florianópolis, Evandro, Tati, Naiara, Gabi, Paola, Vavá e tantos outros, mas especialmente Maryene e Sílvia, por terem se tornado minhas irmãs, por terem ficado sempre ao meu lado me dando força, por terem me amado independentemente dos meus defeitos e por terem dividido comigo tantas alegrias, tristezas e meus melhores momentos na ilha.

Também agradeço aos meus amigos de outras partes do Brasil e do mundo por terem me proporcionado o conforto nas horas difíceis, a alegria de saber que sempre posso contar com eles e a esperança de encontrá-los novamente um dia, mas em especial Alejandro, Eliana, Flávia, Patrícia, Rívia, Sárach e Saulo.

E por fim, mas não menos importante, agradeço à UFSC, ao LNLS, à CAPES, ao CNPq e à FAPESC pelo suporte financeiro.

RESUMO

A proposta deste trabalho foi a síntese, caracterização e estudo da atividade catalítica de nanopartículas (NPs) de prata e bimetalicas prata-paládio utilizando-se a polietilenoimina linear (LPEI) funcionalizada como estabilizante. Para tanto, utilizou-se uma metodologia baseada em cinco etapas: (i) funcionalização da LPEI por meio de síntese do tipo “paralela” com grupos etanólicos e octílicos; (ii) seleção dos melhores estabilizantes das Ag-NPs utilizando-se uma abordagem de processamento rápido (*high-throughput screening*); (iii) otimização das condições de síntese das Ag-NPs utilizando-se um planejamento fatorial; (iv) síntese das NPs bimetalicas utilizando a banda plasmon das Ag-NPs para acompanhamento *in situ* e (v) determinação das atividade catalítica das Ag-NPs na reação de redução do *p*-nitrofenol (Nip) utilizando-se NaBH₄ como agente redutor e das AgPd-NPs na reação de oxidação do ácido fórmico. As NPs foram caracterizadas por meio das técnicas de UV-Vis, MET, HR-TEM, EDX, DRX, SAXS e DLS.

Para a síntese das Ag-NPs foram selecionados dois estabilizantes: F1 (LPEI funcionalizada com 0,4 equivalentes de cloroetanol) e F12 (LPEI funcionalizada com 0,4 equivalentes de cloroetanol e 0,5 equivalentes de bromoetano). Para a reação de redução do Nip (utilizada como modelo de reação para estudos da atividade catalítica de M-NPs) com NaBH₄ catalisada por F1- e F12-Ag-NPs, obtiveram-se as constantes catalíticas (constantes de velocidade normalizadas pela área superficial das NPs por unidade de volume) de 1,66 e 0,37 s⁻¹ m⁻² L, respectivamente. Esses valores estão entre os mais altos encontrados na literatura para esta reação. A completa análise cinética (baseada no modelo de Langmuir) sugere que as espécies que participam da reação são adsorvidas e acomodadas na superfície do catalisador antes que a reação ocorra e que as moléculas de Nip têm uma afinidade de adsorção muito maior do que as espécies BH₄⁻.

Finalmente, utilizando-se as Ag-NPs como *templates*, foram obtidas as NPs bimetalicas (AgPd-NPs) pela adição de acetato de paládio ao meio reacional. As F1-AgPd-NPs se mostraram completamente esféricas e ocas, enquanto as NPs preparadas a partir das F12-Ag-NPs se apresentam como esferas porosas. Em termos de catálise, foi possível verificar que apenas F1-AgPd-NPs se mostrou eficiente na reação de oxidação do ácido fórmico (para uso em células a combustível), sendo que a área superficial eletroquimicamente ativa (ECSA) encontrada foi de 1,28 m² g⁻¹ e a atividade por área foi de 61

mA cm^{-2} . Mesmo assim, este é o maior valor já encontrado na literatura, até mesmo quando comparado com NPs apenas de Pd.

Palavras-chave: Nanopartículas de prata, nanopartículas bimetálicas prata-paládio, polietilenoimina linear, catálise, redução do *p*-nitrofenol e oxidação do ácido fórmico.

ABSTRACT

The goal of this work was the synthesis, characterization and catalytic study of silver and bimetallic silver-palladium nanoparticles (NPs) having the modified linear polyethylene imine (LPEI) as stabilizer. In order to achieve this goal, the methodology used was based on five steps: (i) the LPEI functionalization with chloroethanol and bromoethane; (ii) selection of the best Ag-NPs stabilizers using a high-throughput *in situ* screening; (iii) optimization of the conditions to synthesize the Ag-NPs using a multivariate analysis; (iv) synthesis of bimetallic NPs using the Ag-NPs SPR band as a probe *in situ*; e (v) determination of Ag-NPs catalytic activity over the *p*-nitrophenol (Nip) reaction using NaBH_4 as a reducing agent and AgPd-NPs catalytic activity over the formic acid oxidation reaction. The NPs were characterized by UV-Vis, TEM, HR-TEM, EDX, XRD, SAXS e DLS techniques.

The Ag-NPs were synthesized using two stabilizers: F1 (LPEI functionalized with 0.4 equivalents of chloroethanol) and F12 (LPEI functionalized with 0.4 eq. of chloroethanol and 0.5 eq. of bromoethane). For the Nip reduction reaction (used as a model for the M-NPs catalytic study) with NaBH_4 and F1- and F12-Ag-NPs as catalysts the rate constant normalized to the surface area of the NPs per unit volume found were 1.66 and 0.37 $\text{s}^{-1} \text{m}^{-2} \text{L}$, respectively. These values are among the highest ones found in literature. A full kinetic analysis based on the Langmuir model indicates that all species are likely adsorbed and accommodated on the surface before they take part in any reaction, and the Nip molecules have a much stronger adsorption affinity than BH_4^- ions for the Ag-NP surface.

Finally, using the Ag-NPs as templates, the silver-palladium nanoparticles (AgPd-NPs) were obtained by adding palladium acetate in the reaction medium. These NPs were also fully characterized by the UV-Vis, TEM, HR-TEM, EDX and XRD techniques, and it was possible to verify that the F1-AgPd-NPs are spherical and hollow, while the F12-AgPd-NPs are spherical and solid. The bimetallic NPs were used as catalysts for the formic acid oxidation reaction (for further use in fuel cells), but only the F1-AgPd-NPs system was active. For this system, the electrochemically active surface area (ECSA) found was $1.28 \text{m}^2 \text{g}^{-1}$, and the area activity was 61mA cm^{-2} , the highest value found in the literature, even when compared with nanocatalysts based only in Pd.

Keywords: Silver nanoparticles, silver-palladium bimetallic nanoparticles, linear polyethylene imine, catalysis, *p*-nitrophenol reduction and formic acid oxidation reaction.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	XI
RESUMO.....	XIII
ABSTRACT.....	XV
SUMÁRIO.....	XVII
LISTA DE FIGURAS.....	XIX
LISTA DE TABELAS.....	XXIII
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....	XXV
CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO.....	29
CAPÍTULO II – REVISÃO DA LITERATURA.....	31
2.1. NANOPARTÍCULAS METÁLICAS (M-NPS) – CONSIDERAÇÕES INICIAIS	31
2.2. COMPOSIÇÃO E CARACTERIZAÇÃO	32
2.2.1. UV-Visível: Ressonância de Plasmon de Superfície.....	33
2.3. SÍNTESE E ESTABILIZAÇÃO DE M-NPS.....	35
2.3.1. Estabilização por polímero: polietilenoimina (PEI).....	37
2.4. CINÉTICA DE FORMAÇÃO DE M-NPS	39
2.5. ATIVIDADE CATALÍTICA	41
2.5.1. Redução do Nip.....	43
2.5.2. Eletrocatalise	45
2.5.3. Nanopartículas de prata (Ag-NPs).....	47
2.5.4. Nanopartículas bimetálicas de prata e paládio (AgPd-NPs) 48	
CAPÍTULO III – OBJETIVOS.....	49
CAPÍTULO IV - PARTE EXPERIMENTAL.....	51
4.1. REAGENTES E SOLVENTES	51
4.2. MATERIAIS E EQUIPAMENTOS.....	51
4.3. DERIVATIZAÇÃO DO POLÍMERO E OBTENÇÃO DAS M-NPS EM PEQUENA ESCALA.....	54
4.4. DERIVATIZAÇÃO DA LPEI COM AUMENTO DE ESCALA.....	56
4.5. AUMENTO DE ESCALA PARA A PREPARAÇÃO DAS AG-NPS	57
4.5.1. Experimentos preliminares	57
4.5.2. Planejamento fatorial.....	59

4.5.2.1. <i>Verificação da eficiência do planejamento fatorial</i>	61
4.5.3. <i>Aumento de escala final</i>	61
4.6. REDUÇÃO DO NIP UTILIZANDO AG-NPS COMO CATALISADORES.....	62
4.7. OBTENÇÃO DAS AGPD-NPS	64
4.8. AUMENTO DE ESCALA PARA A PREPARAÇÃO DAS AGPD-NPS.....	64
4.9. OXIDAÇÃO DO ÁCIDO FÓRMICO UTILIZANDO AGPD-NPS COMO CATALISADORES	64
4.9.1. <i>Determinação da concentração das AgPd-NPs</i>	64
4.9.2. <i>Preparação do eletrodo</i>	65
4.9.3. <i>Determinação da ECSA e reação de oxidação do ácido fórmico</i>	65
CAPÍTULO V – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	67
5.1. DERIVATIZAÇÃO DA LPEI PARA A OBTENÇÃO DE M-NPS	67
5.2. OTIMIZAÇÃO DA SÍNTESE DAS AG-NPS	72
5.3. CARACTERIZAÇÃO DAS AG-NPS.....	80
5.4. REAÇÃO DE REDUÇÃO DO NIP	86
5.5. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS DE AG E Pd (AGPd-NPs)	95
5.6. AUMENTO DE ESCALA PARA A FORMAÇÃO DAS AGPD-NPS	104
5.7. REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DO ÁCIDO FÓRMICO.....	106
CAPÍTULO VI – CONCLUSÕES.....	111
CAPÍTULO VII – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	115
ANEXO A – BREVE DESCRIÇÃO DAS TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	135
ANEXO B – ϵ NIP.....	141
ANEXO C – DADOS EXPERIMENTAIS DOS EXPERIMENTOS PRELIMINARES.....	143
ANEXO D – DADOS ANOVA.....	145
ANEXO E – HISTOGRAMAS.....	147
ANEXO F – IMAGENS DE MET E EDX.....	149
ANEXO G – IMAGENS DE HR-TEM E EDX.....	153

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Ilustração da porcentagem de átomos na superfície com o aumento da partícula.	31
Figura 2. Algumas estruturas de nanopartículas bimetálicas.	33
Figura 3. Esquema ilustrativo da SPR para NPs esféricas (adaptada). ¹⁷	33
Figura 4. NPs de prata nos formatos: cubo (<i>cube</i>), cubo truncado (TC), octaedro (CO), icosaedro (IH) e esfera (<i>sphere</i>). ¹⁷	34
Figura 5. Ilustração esquemática do processo de preparação de NPs metálicas.	35
Figura 6. Esquema de estabilização eletrostática (a), estérica (b) e eletrostérica (c).	36
Figura 7. Ilustração esquemática da estabilização de NPs metálicas por (a) polímeros; (b) surfactantes e (c) ligantes.	36
Figura 8. Estrutura da LPEI.	38
Figura 9. Estrutura de alguns dos derivatizantes encontrados na literatura que foram utilizados para a derivatização da LPEI.	38
Figura 10. Ilustração esquemática do controle do tamanho das NPs metálicas.	39
Figura 11. Ilustração do mecanismo de 4 etapas para a nucleação, crescimento e aglomeração bimolecular e autocatalítica de nanoclusters de metais de transição.	40
Figura 12. Dois principais mecanismos em catálise heterogênea gás/sólido: a) Langmuir-Hinshelwood; b) Eley-Rideal (adaptado). ⁶⁵	42
Figura 13. Redução do Nip para Amp na presença de Ag-NPs.	44
Figura 14. Modelo de Langmuir-Hinshelwood para a reação de redução do Nip utilizando NaBH ₄ na presença de M-NPs (esferas cinza). ⁷⁹	44
Figura 15. Ilustração da catálise e reações em células-combustível como PEMFC e DMFC.	46
Figura 16. Caminhos de reação para a reação de oxidação do ácido fórmico (ROAF).	46
Figura 17. (A) Espectrofotômetro de UV-Vis Spectra Max Plus 384 da Molecular Devices. (B) Microprato de 2 mL. (C) Microplaca de 300 µL.	52
Figura 18. Combinações escolhidas para derivatização da LPEI: F1 (esfera vermelha) e F12 (esfera azul).	56
Figura 19. Esquerda: 96 espectros obtidos em uma quimioteca. Direita: banda SPR típica de Ag-NPs predominantemente esféricas. Na Figura estão representados os parâmetros A_{\max} , λ_{\max} e FWHH. Derivatização combinatorial da PEI em pratos de 96 micropoços.	70
Figura 20. Gráficos 3D a partir da quimioteca para a preparação de Ag-NPs com 1-bromobutano e 2-cloroetanol (a) e 1-bromooctano e 2-cloroetanol (b). O número de equivalentes variou de 0 a 0,5 (por monômero de LPEI) para	

	cada um dos reagentes. A concentração final foi 0,04 mmol L ⁻¹ para LPEI, 0,80 mmol L ⁻¹ para AgNO ₃ e 0,08 mmol L ⁻¹ para HQ.....	71
Figura 21.	Possíveis estruturas da LPEI derivatizada com: a) 0,4 equivalentes de 2-cloroetanol; e b) 0,4 equivalentes de 2-cloroetanol e 0,5 equivalentes de 1-brometano.....	72
Figura 22.	Espectros das Ag-NPs para (a) F1 e (b) F12 em diferentes concentrações de LPEI, mantendo $C(\text{AgNO}_3)/C(\text{LPEI}) = 2,5$ e $C(\text{AgNO}_3)/C(\text{HQ}) = 0,5$	73
Figura 23.	Espectros das Ag-NPs para (a) F1 e (b) F12 em diferentes concentrações de LPEI, mantendo $C(\text{AgNO}_3)/C(\text{LPEI}) = 2,5$ e $C(\text{AgNO}_3)/C(\text{HQ}) = 1$	74
Figura 24.	Espectros das Ag-NPs para (a) F1 e (b) F12 em diferentes concentrações de LPEI, mantendo $C(\text{AgNO}_3)/C(\text{LPEI}) = 2,5$ e $C(\text{AgNO}_3)/C(\text{HQ}) = 2$	75
Figura 25.	Superfície de resposta como função das variáveis para o sistema F1-Ag-NPs: (a) concentração de LPEI e HQ (com nitrato de prata em 0,12 mmol L ⁻¹); (b) concentrações de HQ e nitrato de prata (com LPEI em 0,12 mmol L ⁻¹); e (c) concentrações de LPEI e nitrato de prata (com HQ em 0,22 mmol L ⁻¹).	78
Figura 26.	Superfície de resposta como função das variáveis para o sistema F12-Ag-NPs: (a) concentração de LPEI e HQ; (b) concentrações de HQ e nitrato de prata; e (c) concentrações de LPEI e nitrato de prata.....	79
Figura 27.	Espectros de UV-Vis para F1-Ag-NPs ($C(\text{LPEI}) = 0,12$ mmol L ⁻¹ , $C(\text{AgNO}_3) = 0,14$ mmol L ⁻¹ e $C(\text{HQ}) = 0,35$ mmol L ⁻¹) e F12-Ag-NPs ($C(\text{LPEI}) = 0,12$ mmol L ⁻¹ , $C(\text{AgNO}_3) = 0,20$ mmol L ⁻¹ e $C(\text{HQ}) = 0,40$ mmol L ⁻¹).	80
Figura 28.	Micrografias de MET (lado esquerdo) e histogramas (lado direito) para: (a) e (b) F1-Ag-NPs ($C(\text{LPEI}) = 0,12$ mmol L ⁻¹ , $C(\text{AgNO}_3) = 0,14$ mmol L ⁻¹ e $C(\text{HQ}) = 0,35$ mmol L ⁻¹); e (c) e (d) F12-Ag-NPs ($C(\text{LPEI}) = 0,12$ mmol L ⁻¹ , $C(\text{AgNO}_3) = 0,20$ mmol L ⁻¹ e $C(\text{HQ}) = 0,40$ mmol L ⁻¹).	81
Figura 29.	Micrografias das Ag-NPs preparadas sob as condições: (a) F1.1, (b) F1.2, (c) F1.3, (d) F1.4 (e) F12.1, (f) F12.2, (g) F12.3 e (h) F12.4, respectivamente. As concentrações de LPEI, AgNO ₃ e HQ em cada uma das condições encontra-se na tabela 10.....	83
Figura 30.	Distribuição de tamanho ponderadas por volume R_H (a e c) e potencial- ζ (b e d) para F1-Ag-NPs (acima) e F12-Ag-NPs (abaixo). ...	84
Figura 31.	Dados de SAXS (círculos) e ajustes correspondentes (traços) para (a) F1-Ag-NPs e (b) F12-Ag-NPs.	85
Figura 32.	SAXS para F12.3-Ag-NPs.	86
Figura 33.	Variação no espectro de UV-Vis com o tempo para a reação de redução do Nip na presença de F12-Ag-NPs. $C(\text{Nip}) = 0,08$ mmol L ⁻¹ , $C(\text{F12-Ag-NPs}) = 0,06$ mmol L ⁻¹ e $C(\text{NaBH}_4) = 100$ mmol L ⁻¹ , a 15 °C.	87

- Figura 34. Dependência da absorção do Nip em função do tempo em 400 nm com o ajuste linear para as cinéticas de primeira ordem. $C(\text{Nip}) = 0,10 \text{ mmol L}^{-1}$; $C(\text{F1-Ag-NPs}) = 0,01 \text{ mmol L}^{-1}$; $C(\text{NaBH}_4) = 25 \text{ mmol L}^{-1}$ a $15 \text{ }^\circ\text{C}$ 88
- Figura 35. (a) F1-Ag-NPs: velocidade inicial (v_0) em função da $C(\text{NaBH}_4)$ (quadrados pretos) com $C(\text{Nip}) = 0,05 \text{ mmol L}^{-1}$ e velocidade inicial (v_0) em função da $C(\text{Nip})$ (círculos vermelhos) com $C(\text{NaBH}_4) = 25 \text{ mmol L}^{-1}$, sendo que a área superficial nos dois experimentos é $0,0225 \text{ m}^2 \text{ L}^{-1}$. (b) F12-Ag-NPs: velocidade inicial (v_0) em função da $C(\text{NaBH}_4)$ (quadrados pretos) com $C(\text{Nip}) = 0,05 \text{ mmol L}^{-1}$ e velocidade inicial (v_0) em função da $C(\text{Nip})$ (círculos vermelhos) com $C(\text{NaBH}_4) = 100 \text{ mmol L}^{-1}$, sendo que a área superficial nos dois experimentos é $0,0510 \text{ m}^2 \text{ L}^{-1}$. Os experimentos foram realizados pelo menos em duplicata. 90
- Figura 36. Constante de velocidade aparente (k_{app}) em função da área superficial das Ag-NPs normalizada por unidade de volume (S) para F1-Ag-NPs (círculos vermelhos, $C(\text{NaBH}_4) = 25 \text{ mmol L}^{-1}$, $C(\text{Nip}) = 0,03 \text{ mmol L}^{-1}$, $R^2 = 0,995$) e F12-Ag-NPs (quadrados pretos, $C(\text{NaBH}_4) = 80 \text{ mmol L}^{-1}$, $C(\text{Nip}) = 0,015 \text{ mmol L}^{-1}$, $R^2 = 0,990$) a $15 \text{ }^\circ\text{C}$ 93
- Figura 37. Gráficos do tempo de indução em função da concentração de Ag-NPs para F1-Ag-NPs (círculos, $C(\text{NaBH}_4) = 25 \text{ mmol L}^{-1}$, $C(\text{Nip}) = 0,03 \text{ mmol L}^{-1}$) e F12-Ag-NPs (quadrados, $C(\text{NaBH}_4) = 80 \text{ mmol L}^{-1}$, $C(\text{Nip}) = 0,015 \text{ mmol L}^{-1}$) a $15 \text{ }^\circ\text{C}$ 95
- Figura 38. Espectros de UV-Vis para (a) F1-AgPd-NPs (Ag-NPs $0,10 \text{ mmol L}^{-1}$, $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ de $0,05$ a $0,15 \text{ mmol L}^{-1}$) e (b) F12-AgPd-NPs (Ag-NPs $0,10 \text{ mmol L}^{-1}$, $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ de $0,01$ a $0,05 \text{ mmol L}^{-1}$). (c) Da esquerda para direita: F12-Ag-NPs e F12-AgPd-NPs ($\text{Pd}(\text{OAc})_2$ $0,01$; $0,02$; $0,03$ e $0,05 \text{ mmol L}^{-1}$). 96
- Figura 39. F1-AgPd-NPs: (a) imagem de MET; (b) imagem de HR-TEM; e (c) histograma de distribuição de tamanho. F12-AgPd-NPs: (d) imagem de MET; (e) imagem de HR-TEM; e (f) histograma de distribuição de tamanho. 97
- Figura 40. (a) Análise de EDX; (b) imagem de HAADF-STEM; mapas elementais de (c) Ag e (d) Pd; (e) imagem de HAADF-STEM; e (f) correspondente linha de varredura dos elementos Ag e Pd para as nanopartículas bimetalicas ocas do sistema F1. 98
- Figura 41. (a) Análise de EDX; (b) imagem de HAADF-STEM; mapas elementais de (c) Ag e (d) Pd; (e) imagem de HAADF-STEM; e (f) correspondente linha de varredura dos elementos Ag e Pd para as nanopartículas bimetalicas porosas do sistema F12. 99
- Figura 42. Ilustração esquemática das mudanças na morfologia e na estrutura envolvendo uma reação de substituição galvânica envolvendo nanocubos de Ag e uma solução de HAuCl_4 . (A) o início da reação em um ponto específico de alta energia na superfície do cubo; a formação de uma nanoestrutura parcialmente oca; (B) a continuação da reação de

substituição entre Ag e HAuCl₄ e a formação de uma estrutura parcialmente oca; (C) a formação de uma nanocaixa completamente oca, uniforme e com parede homogênea de uma liga Au-Ag; (D) o início da dissolução da liga (*dealloying*), por causa do aumento da quantidade de Au adicionada, com consequente reconstrução da morfologia da nanocaixa de Au-Ag; (E) e (F) a contínua dissolução da liga, junto com a formação de poros nas paredes; (G) por fim, a fragmentação total das nanocaixas porosas.¹⁴⁶101

- Figura 43. *Lado esquerdo*: deslocamento galvânico com AuCl₄⁻ em uma Ag-NPs positivamente carregada usada como *template*. (A) Caminho de reação esquemático, resultando em uma estrutura oca. (B) Imagens de MET (escala: 20 nm) e MEV (escala: 100 nm). *Lado direito*: deslocamento galvânico com AuCl₄⁻ em uma Ag-NPs negativamente carregada usada como *template*. (A) Caminho de reação esquemático, resultando em uma estrutura porosa e agregada. (B) Imagens de MET (escala: 20 nm) e MEV (escala: 100 nm).¹⁴⁵102
- Figura 44. Pd-NPs obtidas utilizando-se HQ como redutor.104
- Figura 45. Imagens de TEM para F1-AgPd-NPs (a) e F12-AgPd-NPs (b); difratograma para F1-AgPd-NPs e F12-AgPd-NPs (c).105
- Figura 46. Voltamogramas cíclicos obtidos em HClO₄ 0,1 mol L⁻¹ para F1 e F12. Velocidade de varredura 50 mVs⁻¹.107
- Figura 47. ROAF em HClO₄ 0,1 mol L⁻¹ e HCOOH 0,5 mol L⁻¹ para F1 and F12. Velocidade de varredura de 50 mVs⁻¹.108

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Número de equivalentes dos reagentes derivatizantes em relação ao monômero da LPEI.	54
Tabela 2. Número de equivalentes e concentrações finais de bromobutano, bromoctano e cloroetanol.	55
Tabela 3. Parâmetros de todos os reagentes utilizados na derivatização da LPEI em larga escala para F1 e F12.	57
Tabela 4. Concentrações dos reagentes para obtenção das Ag-NPs no primeiro grupo de experimentos preliminares (F1 e F12) para um volume final de 3 mL (soluções estoque: $C(\text{LPEI}) = 0,3 \text{ mmol L}^{-1}$, $C(\text{AgNO}_3) = 1 \text{ mmol L}^{-1}$ e $C(\text{HQ}) = 2 \text{ mmol L}^{-1}$).	58
Tabela 5. Concentrações dos reagentes para obtenção das Ag-NPs no segundo grupo de experimentos preliminares (F1 e F12) para um volume final de 3 mL (soluções estoque: $C(\text{LPEI}) = 0,3 \text{ mmol L}^{-1}$, $C(\text{AgNO}_3) = 1 \text{ mmol L}^{-1}$ e $C(\text{HQ}) = 1 \text{ mmol L}^{-1}$).	58
Tabela 6. Concentrações dos reagentes para obtenção das Ag-NPs no terceiro grupo de experimentos preliminares (F1 e F12) para um volume final de 3 mL (soluções estoque: $C(\text{LPEI}) = 0,3 \text{ mmol L}^{-1}$, $C(\text{AgNO}_3) = 1 \text{ mmol L}^{-1}$ e $C(\text{HQ}) = 0,5 \text{ mmol L}^{-1}$).	58
Tabela 7. Planejamento fatorial 2^3 : dois níveis composto central, 3 variáveis, 6 pontos axiais e 4 repetições do ponto central.	59
Tabela 8. Concentrações individuais dos reagentes em cada um dos 16 experimentos.	60
Tabela 9. Concentrações finais dos reagentes para obtenção das Ag-NPs para um volume final de 3 mL (soluções estoque: $C(\text{LPEI}) = 2 \text{ mmol L}^{-1}$, $C(\text{AgNO}_3) = 5 \text{ mmol L}^{-1}$ e $C(\text{HQ}) = 5 \text{ mmol L}^{-1}$).	60
Tabela 10. Concentrações finais dos reagentes para obtenção das Ag-NPs em 10 condições diferentes. Volume final = 3 mL. Soluções estoque: $C(\text{LPEI}) = 2 \text{ mmol L}^{-1}$, $C(\text{AgNO}_3) = 5 \text{ mmol L}^{-1}$ e $C(\text{HQ}) = 5 \text{ mmol L}^{-1}$	61
Tabela 11. Variação nas concentrações dos reagentes para a reação de redução do Nip utilizando Ag-NPs como catalisador e NaBH_4 como agente redutor. Volume final de 3 mL. Assumiu-se a concentração das Ag-NPs como sendo a concentração de AgNO_3	62
Tabela 12. Valores de λ_{max} , F_{WHH} e A_{max} para três diferentes concentrações de LPEI para o polímero F12.	73

Tabela 13. Valores de λ_{max} , $FWHH$ e A_{max} para três diferentes concentrações de LPEI para o polímero F12.....	74
Tabela 14. Valores de λ_{max} , $FWHH$ e A_{max} para três diferentes concentrações de LPEI para o polímero F12.....	75
Tabela 15. Concentrações de LPEI, nitrato de prata e hidroquinona e <i>Resposta</i> (ψ) para cada um dos experimentos de planejamento fatorial.	76
Tabela 16. Diâmetros médios e valores de $FWHH$ obtidos por meio da análise de MET para F1-Ag-NPs e F12-Ag-NPs preparadas com a utilização de planejamento fatorial no ponto ótimo e fora do ponto ótimo. As concentrações de LPEI, $AgNO_3$ e HQ em cada uma das condições encontra-se na tabela 10.	82
Tabela 17. Diâmetros médios e dados de polidispersão para F1-Ag-NPs e F12-Ag-NPs utilizando diferentes técnicas de caracterização.	86
Tabela 18. Constantes de velocidade e de adsorção de Nip e BH_4^- para F1 e F12-Ag-NPs. k_L é a constante de velocidade de Langmuir normalizada pela área superficial total das NPs por volume. K_{BH_4} e K_{Nip} são as constantes de adsorção de Langmuir.	92
Tabela 19. Comparação entre a atividade catalítica de Ag-NPs obtidas em diferentes sistemas na redução do Nip.	94
Tabela 20. ECSA, atividades por massa e atividades por área para F1-AgPd-NPs e a comparação com outros catalisadores encontrados na literatura.....	109

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- AFM: Microscopia de Força Atômica, do inglês *Atomic Force Microscopy*
- Ag-NPs: Nanopartículas de prata
- Amp: *p*-aminofenol
- CV: Voltametria Cíclica, do inglês *Cyclic Voltammetry*
- DAFC: Célula-combustível a álcool direta, do inglês *Direct Alcohol Fuel Cell*
- DEFC: Célula-combustível a metanol direta, do inglês *Direct Ethanol Fuel Cell*
- DFAFC: Célula-combustível a ácido fórmico direta, do inglês *Direct Formic Acid Fuel Cell*
- DIPEA: *N,N*-diisopropiletilamina
- DLS: Espalhamento de luz dinâmico, do inglês *Dynamic Light Scattering*
- DMF: Dimetilformamida
- DMFC: Célula-combustível a metanol direta, do inglês *Direct Methanol Fuel Cell*
- DMSO: Dimetilsulfóxido
- DRX: Difração de Raios X
- ϵ : Absortividade molar
- ECSA: Área Superficial Eletroquimicamente Ativa, do inglês *Electrochemical Active Surface Area*
- EDX: Energia de Dispersão de Raios X
- EM: Eletromagnético
- eq: equivalentes
- EXAFS: Espectroscopia de Estrutura Fina Estendida de Absorção de Raios-X, do inglês *Extended X-Ray Absorption Fine Structure*
- Fcc: cúbica de face centrada, do inglês *face centered cubic*
- FWHH: largura da banda à meia altura, do inglês *full width at half-height*
- HRTEM: Microscopia Eletrônica de Alta Resolução, do inglês *High Resolution Transmission Electron Microscopy*
- HQ: hidroquinona
- k_1 : Constante de velocidade normalizada pela área superficial por unidade de volume
- k_{app} : Constante de velocidade aparente
- K_{BH4} : Constante de adsorção de Langmuir para $NaBH_4$

k_L : Constante de velocidade de Langmuir
 K_{Nip} : Constante de adsorção de Langmuir para Nip
LPEI: Polietilenoimina linear
MET: Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura
M-NPs: Nanopartículas metálicas
Nip: *p*-nitrofenol
NPs: Nanopartículas
Pd(OAc)₂: Acetato de paládio
PEI: Polietilenoimina
PEMFCs: Célula-combustível de membrana trocadora de prótons, do inglês *Proton Exchange Membrane Fuel Cells* ou *Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells*
PL: Espectroscopia de Fotoluminescência, do inglês *Photoluminescence Spectroscopy*
PVP: Polivinilpirrolidona
RED: redutor
RHE: Eletrodo de Hidrogênio Reversível, do inglês *Reversible Hydrogen Electrode*
ROAF: Reação de Oxidação do Ácido Fórmico
ROE: Reação de Oxidação do Etanol
rpm: Rotações por minuto
RRO: Reação de Redução do Oxigênio
S: Área superficial das nanopartículas
SAXS: Espalhamento de Raios-X a Baixos Ângulos, do inglês *Small Angle X-Ray Scattering*
SERS: do inglês *Surface-Enhanced Raman Scattering*
SPR: Ressonância de Plasmon de Superfície, do inglês *Surface Plasmon Resonance*
STM: Microscopia de Tunelamento com Varredura, do inglês *Scanning Tunneling Microscopy*
 T_g : Temperatura de transição vítrea
TGA: Análise termogravimétrica, do inglês *Thermogravimetric Analysis*
TOF: Frequências de rotação
UPS: Espectroscopia Fotoeletrônica no Ultravioleta, do inglês *Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy*
UV-Vis: Ultravioleta-Visível
 V_0 : Velocidade inicial da reação
XANES: Espectroscopia de Alta Resolução da Borda de Absorção, do inglês *X-ray Absorption Near Edge Structure*

XES: Espectroscopia de Emissão de Raios X, do inglês *X-Ray Emission Spectroscopy*

XPS: Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X, do inglês *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO

Nanopartículas metálicas (M-NPs) têm sido alvo de grande interesse na pesquisa científica e nas aplicações industriais pelo fato de possuírem uma área superficial, por unidade de volume ou massa, muito maior do que um aglomerado metálico,¹ levando tais NPs a apresentarem fascinantes propriedades físico-químicas que, por sua vez, são drasticamente dependentes das suas morfologias e tamanhos.² As M-NPs têm sido amplamente exploradas por suas propriedades óticas, elétricas e magnéticas singulares,² além de potencial aplicação em catálise,³ armazenamento de informação,⁴ classificação biológica⁵ e SERS (do inglês *Surface-Enhanced Raman Scattering*).⁶

Já que a catálise é uma área chave no desenvolvimento de produtos químicos, a utilização de NPs como catalisadores tem atraído muita atenção nos últimos anos porque esses catalisadores podem ser seletivos, eficientes e recicláveis, preenchendo os requisitos de uma catálise verde.⁷ Inclusive, no recente artigo de Virkutyte e Varma,⁸ os autores fazem uma interessante comparação entre nanotecnologia e química verde, afirmando que o principal objetivo de ambas é a obtenção de processos que se assemelhem a ecossistemas ou células, onde materiais são utilizados à temperatura ambiente, reações químicas são conduzidas em água (ao invés de se utilizar solventes tóxicos e perigosos), rejeitos são reciclados e a energia é utilizada de forma eficiente. Por esse motivo, o desenvolvimento de novos métodos de síntese de NPs e sua aplicação catalítica em novas reações é um campo de pesquisa amplo e irrestrito.

Quando se fala em síntese de NPs, a utilização de agentes estabilizantes é fundamental, pois esses se adsorvem na superfície da partícula. Sem esses estabilizantes (como surfactantes, polímeros, entre outros) as NPs são termodinamicamente instáveis e tendem a se agregar. Quando um polímero é usado como agente protetor, modificações na estrutura do polímero, efetuadas com a utilização de grupos funcionais, podem ajudar no controle do tamanho das NPs e na modificação das suas propriedades físicas e químicas.^{9,10} Especificamente em relação à catálise, os polímeros funcionalizados se tornam atrativos, pois a atividade catalítica das NPs pode ser fruto das propriedades da cadeia polimérica e do núcleo metálico de forma combinada.^{1,10}

Quanto à funcionalização de polímeros, a diversidade de metodologias e reações para inserção de grupos funcionais (e

consequente modificação dos mesmos) encontrada na literatura é um fator positivo para este trabalho. Por exemplo, a derivatização da polietilenoimina linear (LPEI) pode ser realizada através de reações do tipo SN_2 diretamente aos grupos amino do polímero, em uma única etapa. Contudo, a eficiência dos estabilizantes poliméricos depende de mudanças sutis na estrutura do polímero, incluindo a quantidade de cargas e o grau de hidrofobicidade presentes no polímero. É nesse ponto que a maioria dos trabalhos já realizados encontra maior dificuldade - o controle quantitativo de grupos funcionais para otimizar a formação das NPs. É nesse contexto que este trabalho se concentrou, buscando o desenvolvimento de uma nova metodologia, inovadora, fazendo-se uso de uma aproximação “combinatória”, ou ainda, através de síntese do tipo “paralela”. É importante notar que estes grupos funcionais seriam os principais responsáveis pela estabilização das NPs por meio da variação estérica e/ou eletrônica e a escolha dos mesmos é racional.

Percebe-se muito claramente na literatura especializada que, atualmente, na obtenção de M-NPs, busca-se a melhoria das suas propriedades catalíticas em termos de aumento da atividade, seletividade e a compreensão dos mecanismos catalíticos.⁷ Neste trabalho, buscou-se contribuir com o estado-da-arte da síntese de M-NPs a partir da obtenção de: (i) Ag-NPs com propriedades catalíticas na reação de redução do *p*-nitrofenol (Nip); e (ii) AgPd-NPs capazes de catalisar a reação de oxidação do ácido fórmico para a utilização em células a combustível.

Para que esses objetivos fossem alcançados, a LPEI foi funcionalizada por meio de síntese do tipo “paralela” com diferentes grupos funcionais. Em seguida, a seleção dos melhores estabilizantes foi efetuada por meio de uma abordagem de processamento rápido (*high-throughput screening*) e a otimização das condições de sínteses se deu por meio de planejamento fatorial. Essa abordagem de escolha dos melhores agentes estabilizantes e condições de preparação das NPs tornou o trabalho mais rápido e eficiente, além de levar em consideração os diversos fatores que conduziram à formação de NPs com menores tamanhos e menos polidispersas. Em seguida, as NPs bimetálicas foram preparadas utilizando-se as Ag-NPs como *templates*, utilizando-se a banda plasmon dessas NPs para acompanhamento *in situ*. Finalmente, tanto as NPs mono quanto as bimetálicas foram completamente caracterizadas e utilizadas como catalisadores em duas reações do tipo redox: a redução do *p*-nitrofenol (Nip, utilizando-se as Ag-NPs) e a oxidação do ácido fórmico (utilizando-se as AgPd-NPs).

CAPÍTULO II – REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Nanopartículas metálicas (M-NPs) – Considerações iniciais

As M-NPs podem se apresentar na forma de coloides, que são definidos como partículas isoláveis, de tamanho entre 1 e 50 nm, protegidas de aglomeração por uma camada protetora. Elas podem ser redispersas em água (hidrossóis) ou em solventes orgânicos (organossóis).¹¹

O tamanho das M-NPs é um dos fatores mais importantes que afetam as suas propriedades catalíticas. A área superficial total por unidade de volume das partículas metálicas aumenta na proporção do quadrado do seu diâmetro. Então, a razão superfície/volume aumenta com o decréscimo do tamanho da partícula.¹ A fim de correlacionar os campos da física, química e ciência de nanomateriais, a meta dos cientistas é controlar a morfologia (nanoesferas, nanofios, nanotubos, etc.), estrutura, composição e tamanho, que são as características que definem as propriedades físicas dos materiais resultantes.^{12, 13}

Ao contrário de materiais macroscópicos, as NPs possuem alta porcentagem de seus átomos constituintes na superfície (Figura 1).¹³



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

Figura 1. Ilustração da porcentagem de átomos na superfície com o aumento da partícula.

2.2. Composição e caracterização

A completa caracterização das dispersões coloidais de M-NPs não é fácil. As dificuldades surgem não apenas devido ao seu tamanho, mas também devido à sua complexidade.¹ Porém, a determinação estrutural adequada de NPs é necessária para o entendimento de suas propriedades e funcionalidades. Devido ao seu pequeno tamanho, ferramentas apropriadas são requeridas para caracterizar sua estrutura e superfície em detalhes no nível atômico.

Uma série de poderosas técnicas analíticas é utilizada para caracterização da estrutura e superfície de NPs. Algumas destas técnicas são mais sensíveis à superfície que outras. A escolha da técnica depende fortemente das informações específicas que se deseja obter, bem como da natureza do material. Por exemplo, algumas técnicas fornecem resultados de propriedades locais ou de apenas pequena parte da amostra de cada vez, enquanto outras oferecem propriedades estatísticas médias de todo o conjunto da amostra.¹⁴

De maneira mais específica, as NPs bimetálicas, ou seja, compostas por dois elementos diferentes, podem ser caracterizadas utilizando-se MET, espectroscopia de UV-Vis, DRX, XPS e EXAFS. As micrografias de MET fornecem informação a respeito do tamanho e formato das NPs. Adicionalmente, a análise de EDX, que é obtida durante as análises de MET, fornece informação quantitativa a respeito da composição das NPs individualmente, e, portanto, mostra se todas as NPs são bimetálicas ou se há também a formação de NPs monometálicas puras. O MET de alta resolução (HRTEM, do inglês *High Resolution Transmission Electron Microscopy*) pode fornecer informação a respeito da cristalinidade. Comparações de espectros de UV-Vis das NPs bimetálicas com aqueles de misturas das respectivas dispersões de NPs monometálicas também ajudam a confirmar a estrutura bimetálica das NPs. O monitoramento das mudanças no espectro de UV-Vis durante o método da redução sucessiva pode fornecer informações importantes a respeito da formação de NPs bimetálicas com estrutura do tipo caroço-casca (Figura 2). A técnica de DRX também confirma se as NPs bimetálicas foram formadas ou se há a mistura de NPs monometálicas, já que o padrão de difração de uma mistura física de nanopartículas monometálicas é claramente diferente daquele atribuído às NPs bimetálicas. Além dessas técnicas, a análise quantitativa do espectro de XPS elucidada quais são os elementos mais abundantes na superfície das partículas, assim como as possíveis trocas das densidades eletrônicas de um elemento para o outro.¹⁵

Utilizando-se algumas dessas técnicas de caracterização pode-se verificar a estrutura interna das NPs bimetálicas, sendo que as três mais comuns são ilustradas na Figura 2: (a) liga, (b) *cluster-in-cluster* e (c) carço-casca.¹

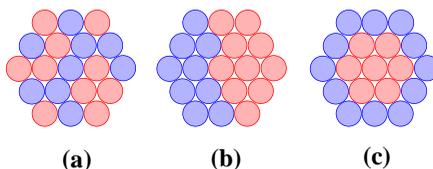


Figura 2. Algumas estruturas de nanopartículas bimetálicas.

2.2.1. UV-Visível: Ressonância de Plasmon de Superfície

Dentre os métodos de caracterização de NPs, a espectroscopia de UV-Vis é um dos mais simples e acessíveis. Algumas NPs metálicas exibem uma forte banda de absorção na região do UV-Vis, que é atribuída à banda de ressonância de plasmon de superfície (SPR, do inglês *Surface Plasmon Resonance*) dos *nanoclusters*. A origem física para essa absorção de luz pelas NPs metálicas é a oscilação coletiva dos elétrons de condução induzida pela interação com um campo eletromagnético (EM), como ilustrado na Figura 3. Esse fenômeno está relacionado somente a NPs, estando ausente em átomos individuais, assim como em aglomerados metálicos.¹⁶ A densidade eletrônica, os efeitos de massa, o formato da partícula, o tamanho, a constante dielétrica do meio determinam o número, a frequência e a largura das bandas SPR (Figura 3).¹⁷

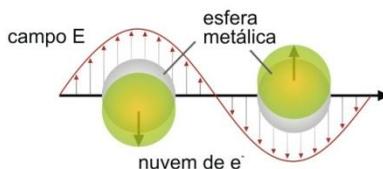


Figura 3. Esquema ilustrativo da SPR para NPs esféricas (adaptada).¹⁷

Como as partículas esféricas são, em princípio, completamente simétricas, existe apenas uma ressonância de plasmon dipolar, ou em

outras palavras, todos os possíveis modos dipolares são degenerados. Com a partícula se tornando mais complexa surgem muitos modos dipolares não degenerados e suas absorções ópticas se tornam mais complexas, com muitas bandas em uma região espectral mais larga. Além disso, conforme as partículas se tornam menos simétricas, a nuvem eletrônica induzida nessas NPs é distribuída de forma menos homogênea na superfície, conforme pode-se observar na Figura 4.¹⁷

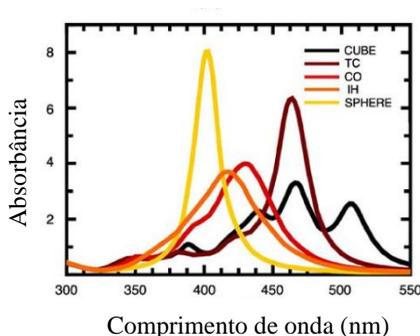


Figura 4. NPs de prata nos formatos: cubo (*cube*), cubo truncado (TC), octaedro (CO), icosaedro (IH) e esfera (*sphere*).¹⁷

Embora a caracterização por espectroscopia de UV-Vis seja usada para muitos sistemas, é necessário que as M-NPs absorvam na região UV-Vis e isto restringe o método para alguns metais como Ag^{10,18} e Au.^{19,20} Outras duas restrições do método são: 1) a menos que a reação de formação das NPs possa ser estudada *in situ*, não há como ter certeza de que o comportamento observado é o mesmo que seu comportamento real sob condições específicas de reação; 2) sendo o método *in situ*, há muitas vezes outras espécies no meio reacional que podem absorver na região UV-Vis e interferir no espectro das NPs, como por exemplo, íons metálicos, solvente, redutor e estabilizante.²¹ De qualquer maneira, técnicas de monitoramento morfológico *in situ* desempenham um papel de importância primordial e a utilização de absorção UV-Vis tem se mostrado eficiente.²²

2.3. Síntese e estabilização de M-NPs

As NPs metálicas podem ser preparadas por métodos físicos e químicos (Figura 5). Os métodos químicos são baseados na redução de íons metálicos ou decomposição de precursores para a formação de átomos, seguida da agregação desses átomos de forma controlada. As NPs obtidas dessa forma geralmente apresentam uma distribuição de tamanho mais estreita. Os agentes redutores envolvem hidrogênio molecular,²³ álcoois,²⁴ hidrazina,²⁵ boroidreto de sódio,²⁶ citrato de sódio,²⁷ entre outros. Já a energia necessária para decompor os precursores metálicos pode ter como fonte a luz ultravioleta e visível,²⁸ calor,²⁹ ultrassom³⁰ e microondas,³¹ entre outros.¹

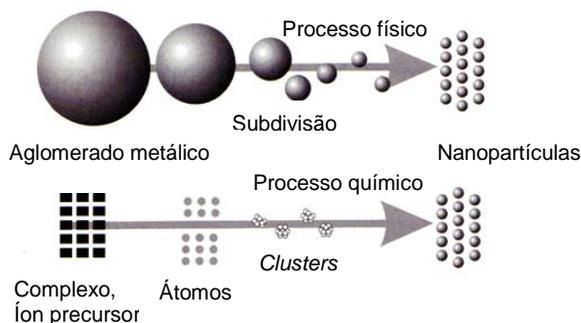


Figura 5. Ilustração esquemática do processo de preparação de NPs metálicas.

Com respeito aos métodos químicos de preparação de NPs bimetálicas, existem dois mais gerais: corredução e redução sucessiva. A estratégia da corredução utiliza a redução simultânea de dois sais metálicos na presença de agentes estabilizantes, e as NPs sintetizadas tipicamente apresentam uma estrutura de liga se os dois metais são reduzidos em velocidades similares. Já a estratégia da redução sucessiva é um método eficiente de se preparar estruturas do tipo caroço-casca (do inglês *core-shell*), já que o metal que é reduzido primeiro forma o centro e o segundo metal é depositado na superfície das NPs pré-formadas para formar a casca.¹⁵

Os principais desafios para a obtenção de M-NPs com amplas aplicações estão relacionados ao controle do tamanho e forma durante a síntese, bem como ao tipo de interações: i) com os agentes

estabilizante e o meio; e ii) com o substrato, quando essas NPs são utilizadas em catálise. As nanoestruturas devem ser estáveis em diferentes meios (por exemplo, na presença de ar) e em uma apropriada faixa de temperatura.³² A escolha do redutor é de grande importância, sendo que a habilidade redutora determina a formação cinética das MNPs.³³ A utilização de estabilizantes também é essencial, já que eles são capazes de compensar as forças atrativas de van der Waals por meio de forças de repulsão estéricas e eletrostáticas entre íons adsorvidos e contra-íons associados (Figura 6).³⁴

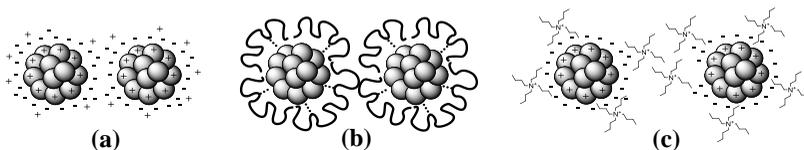


Figura 6. Esquema de estabilização eletrostática (a), estérica (b) e eletrostérica (c).

A estabilização eletrostática (Figura 6a), que ocorre pela adsorção de íons à superfície metálica, em multicamadas, provoca uma força de repulsão Coulômbica entre partículas individuais. Já a estabilização estérica (Figura 6b) é obtida envolvendo o centro metálico por uma camada de um material que é estericamente volumoso, promovendo uma barreira que previne a aproximação dos centros metálicos. Alguns estabilizantes combinam ambos os efeitos, dando origem à estabilização eletrostérica (Figura 6c), como é o caso dos polioxoânions.³⁵

A estabilização estérica pode ser promovida por polímeros³⁶ (sendo a polivinilpirrolidona, PVP, um dos mais comumente usados⁷), surfactantes³⁷ e ligantes (moléculas de aminas,³⁸ fosfinas³⁹ e tióis,⁴⁰ por exemplo), como ilustrado na Figura 7.

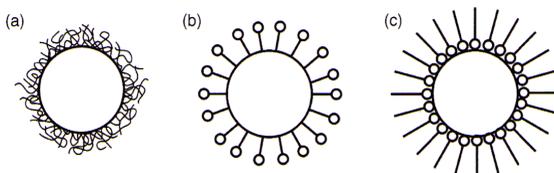


Figura 7. Ilustração esquemática da estabilização de NPs metálicas por (a) polímeros; (b) surfactantes e (c) ligantes.

Além dos exemplos citados anteriormente, ainda encontram-se inúmeros exemplos na literatura de NPs estabilizadas por dendrímeros^{41,42} e líquidos iônicos.^{43,44}

2.3.1. Estabilização por polímero: polietilenoimina (PEI)

Apesar da diversidade de estabilizantes encontrada na literatura ser bastante ampla, a proteção de NPs metálicas por polímero apresenta muitas vantagens, entre elas:

- a) a obtenção de dispersões coloidais homogêneas;
- b) o polímero pode proteger a superfície da nanopartícula de desativação pelos envenenadores ou ar;
- c) o polímero pode interagir atrativamente ou repulsivamente com sistemas moleculares específicos, por exemplo, com um substrato de estrutura específica em aplicações catalíticas, o que resulta em maior seletividade e/ou, em alguns casos, alta atividade; e
- d) dispersões coloidais de M-NPs transmitem luz mais facilmente do que pós (aplicação nas investigações fotoquímicas).¹

O interesse em NPs metálicas protegidas por polímeros é crescente, já que esses materiais oferecem formidáveis opções para as propriedades que se originam de ambos, NPs e polímeros. Uma característica importante para as nanopartículas metálicas contendo polímeros, que as distingue de coloides metálicos preparados a partir de um meio de baixa massa molecular, é a possibilidade de preparação de filmes e revestimentos. Isso, por sua vez, aumenta as perspectivas para aplicações adicionais em potencial.⁴⁵

Um polímero de grande interesse, que vem se destacando pela sua diversidade de aplicações, inclusive na preparação de NPs metálicas, é a polietilenoimina (PEI). A PEI pode ser encontrada comercialmente nas formas ramificada ou linear. Como a forma linear da PEI é objeto de estudo deste trabalho, a seguir serão enfatizadas suas propriedades, modificações estruturais e aplicações.

A polietilenoimina linear (LPEI, Figura 8) tem apenas grupos amino secundários na cadeia polimérica, o que fornece um meio macromolecular local mais simples em solução aquosa que a PEI ramificada.⁴⁶

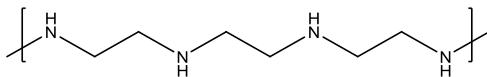


Figura 8. Estrutura da LPEI.

Entre os polímeros poliamínicos é o que possui a maior densidade de grupos amino⁴⁷ e é solúvel em água quente, em água fria em pH baixo, metanol, etanol e clorofórmio.⁴⁸ Em pH ácido, os grupos amino presentes na PEI estão protonados, fornecendo um polieletrólito carregado positivamente, mas em pH básico esse polímero é essencialmente neutro.⁴⁹ Uma característica desse polímero é sua habilidade de formar um número de diferentes complexos com íons metálicos, polieletrólitos aniônicos e surfactantes.⁴⁵ Apresenta temperatura de transição vítrea (T_g) ($-23\text{ }^\circ\text{C}$) e ponto de fusão (aproximadamente $60\text{ }^\circ\text{C}$) relativamente baixos.⁴⁷

Uma das características que torna esse polímero interessante na sua utilização como agente protetor para a obtenção de M-NPs é o fato dele ser facilmente modificado com diversos grupos funcionais. Encontram-se na literatura uma variedade de exemplos dessas funcionalizações, como a funcionalização da LPEI com grupos *n*-octil/*n*-decil glicidil éter⁴⁵ (Figura 9); iodeto de laurila e dimetilssulfato;^{46,50} 3-glicidiloxipropil-trimetoxi-silano⁴⁷ (GLYMO, Figura 9); a síntese de uma família de ésteres-derivados utilizando acrilato de metila e *N,N*-dimetilacrilamida (Figura 9), com posterior hidrólise com NaOH das amostras obtidas com acrilato de metila para a síntese dos polímeros funcionalizados com ácidos carboxílicos;^{51,52} e dextrinas.⁵³

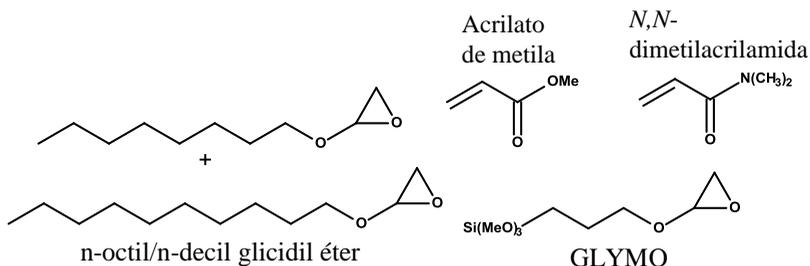


Figura 9. Estrutura de alguns dos derivatizantes encontrados na literatura que foram utilizados para a derivatização da LPEI.

Por outro lado, não é óbvio encontrar o tipo e a proporção em que tais grupos resultariam numa combinação ideal de propriedades (cargas, hidrofobicidade, etc.) na estabilização de M-NPs. Uma alternativa para contornar este problema foi proposta por Hollfelder e colaboradores^{54,55} na derivatização sistemática do tipo “combinatorial” da PEI ramificada, onde obtiveram-se simultaneamente 96 estruturas poliméricas diferentes para utilização em catálise. Essas derivatizações foram realizadas em micropratos de 96 poços de 2 mL, e a seleção dos melhores “candidatos” foi baseada na atividade catalítica frente à reação de interesse. Foram realizadas diferentes derivatizações da PEI, com a introdução de grupos dodecila, metila, benzila e guanidina.⁵⁵

2.4. Cinética de formação de M-NPs

Na síntese planejada de NPs, é importante a escolha do sistema reacional de acordo com o tipo de NPs que se deseja, e o entendimento fundamental do mecanismo de formação de *nanoclusters* permitiria um maior controle sobre as propriedades das NPs, resultando na habilidade de ajustar essas propriedades simplesmente pela variação das condições experimentais.^{56,57} A Figura 10, por exemplo, apresenta uma ilustração esquemática da influência da velocidade da nucleação no tamanho final das NPs.

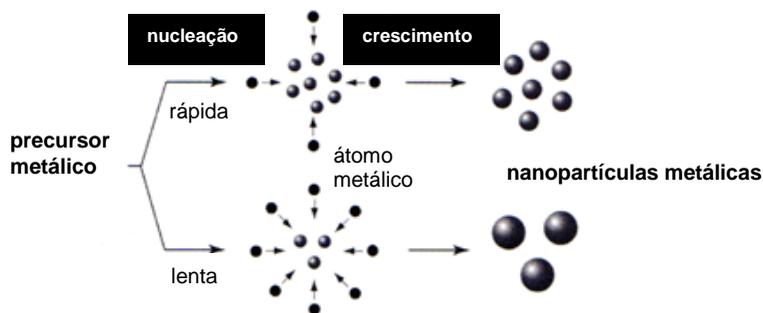


Figura 10. Ilustração esquemática do controle do tamanho das NPs metálicas.

Nos anos 50, LaMer e colaboradores⁵⁸ estudaram extensivamente a formação de sós de enxofre. Eles estabeleceram que, em soluções

homogêneas e supersaturadas, a formação de partículas coloidais consistia, primeiro, na rápida nucleação em suspensão supersaturada e, em seguida, no lento crescimento controlado por difusão. Seu mecanismo é um dos mais famosos e mais largamente citados⁵⁶ e a separação temporal da nucleação e do crescimento do núcleo desempenha um papel fundamental na obtenção de partículas monodispersas.⁵⁹

Quase 50 anos após a publicação da teoria de LaMer,⁵⁸ começam a surgir os trabalhos de Watzky e Finke,⁵⁹ mais recentes e detalhados, sobre os mecanismos de formação dos *nanoclusters*. Seus resultados fornecem um mecanismo completamente diferente quando comparado ao mecanismo de LaMer, onde primeiro ocorre a nucleação em um processo lento, contínuo, em uma suspensão que está longe de ser supersaturada, e posteriormente ocorre uma fase de crescimento autocatalítico na superfície, o que efetua com êxito a separação no tempo que é necessária para a síntese de *nanoclusters* praticamente monodispersos.

Um mecanismo geral para a formação de *nanoclusters* de metais de transição foi descrito e pode ser visualizado na Figura 11.⁶⁰

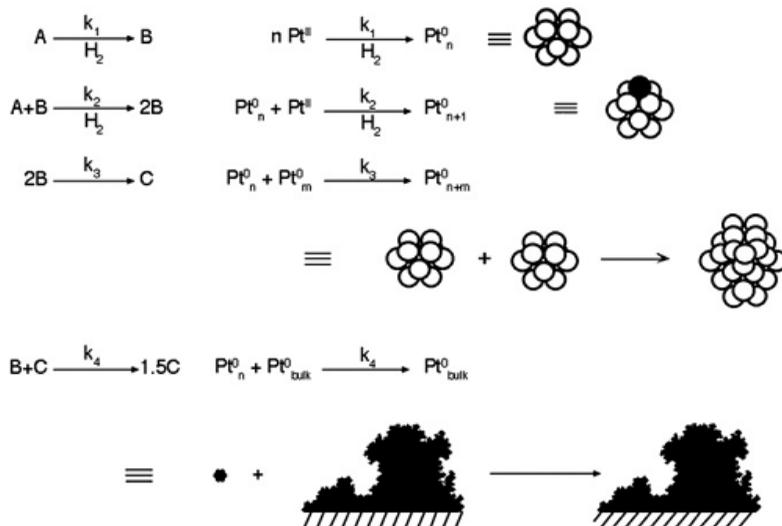


Figura 11. Ilustração do mecanismo de 4 etapas para a nucleação, crescimento e aglomeração bimolecular e autocatalítica de nanoclusters de metais de transição.

O primeiro passo, $A \rightarrow B$, representa a etapa de nucleação contínua, que é uma etapa lenta, e é seguida pela segunda etapa, $A + B \rightarrow 2B$, que é o crescimento autocatalítico na superfície. O composto A é um precursor metálico geral e B é um nanocluster. $A + B \rightarrow 2B$ é a definição cinética de autocatalise, onde o produto B é, também, um reagente, e isso significa que a reação autocatalítica ocorre cada vez mais rapidamente conforme a reação prossegue, gerando uma curva cinética de formato sigmoidal. Conforme a etapa de crescimento autocatalítico, que é a etapa rápida, se inicia, o reagente A disponível é consumido, cessando a etapa de nucleação $A \rightarrow B$ e levando, portanto, à separação temporal entre as etapas de nucleação e crescimento. Essa separação é importante para a obtenção de nanoclusters monodispersos. Já a terceira etapa, $2B \rightarrow C$, consiste na etapa de aglomeração entre dois nanoclusters e, finalmente, a quarta etapa, a aglomeração autocatalítica, onde pequenos nanoclusters aglomeram-se em partículas maiores ($B + C \rightarrow 1,5 C$).⁶⁰

2.5. Atividade catalítica

Coloides metálicos nanoestruturados lipofílicos ou hidrofílicos, dissolvidos na forma de organossóis ou hidrossóis, podem agir como catalisadores em soluções orgânicas e em fase aquosa, respectivamente. Coloides mono- e bimetálicos altamente dispersos podem ser usados como precursores para um novo tipo de catalisador que é aplicável tanto em fase homogênea quanto em fase heterogênea.¹¹

Em termos de aplicação em catálise das NPs estabilizadas com polímeros, esses polímeros usualmente têm interações com as moléculas do substrato, o que aumenta a velocidade da reação e/ou aumenta a seletividade pela escolha de um substrato em particular.¹ Os catalisadores de M-NPs estabilizadas por polímero podem: (a) formar soluções homogêneas e transmitir luz mais facilmente (aplicação nas investigações fotoquímicas); (b) proteger as NPs da desativação por envenenadores catalíticos ou ar e (c) interagir de forma atrativa ou repulsiva com o substrato resultando em alta seletividade e/ou às vezes alta atividade.¹ As propriedades mecânicas, térmicas, óticas e elétricas do polímero mais as propriedades elétricas, óticas e catalíticas das NPs metálicas podem somar-se para obter um sistema catalítico com performance superior.⁶¹

Apesar de os nanocatalisadores serem seletivos e eficientes e terem potencial para serem reciclados (ou seja, atenderem os pré-requisitos para uma catálise verde), a determinação da natureza de um nanocatalisador em solução não é trivial, pois a região interfacial da superfície das NPs não é bem entendida.^{7,62} Porém, alguns autores têm denominado a catálise por NPs de semi-heterogênea,⁶³ *quasi-homogênea*^{11,62,64} ou ainda *micro-heterogênea*.¹⁶

Dois dos principais modelos para descrever a catálise heterogênea são o modelo de Langmuir-Hinshelwood e o de Eley-Rideal. O primeiro assume que os reagentes (A e B) devem estar adsorvidos na superfície do catalisador antes de reagir, como pode ser visto na Figura 12a. A reação ocorre no sítio ativo e o produto C é então dessorvido da superfície do catalisador e retorna ao meio reacional. O que é interessante é que essa também é uma boa descrição para muitas (mas não todas) das catálises homogêneas e também reações de biocatálise. O que ocorre é que o reagente ou o substrato primeiro coordena ao complexo metálico ou à enzima e então a reação ocorre. Por fim, o produto se dissocia do catalisador e difunde de volta à solução.⁶⁵ O outro modelo é aquele em que o reagente A é adsorvido na superfície do catalisador e B reage em seguida com A para fornecer C. Esse mecanismo é chamado de Eley-Rideal (Figura 12b). O primeiro mecanismo citado, o de Langmuir-Hinshelwood, é muito mais comum, em parte porque muitos reagentes são ativados pela adsorção na superfície do catalisador.⁶⁵

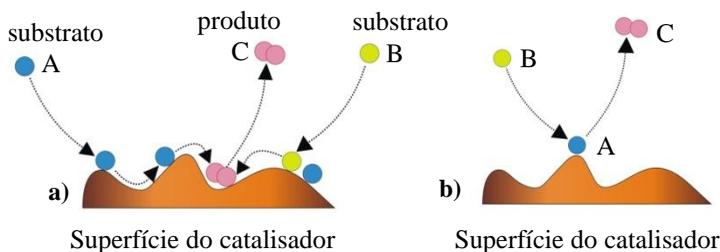


Figura 12. Dois principais mecanismos em catálise heterogênea gás/sólido: a) Langmuir-Hinshelwood; b) Eley-Rideal (adaptado).⁶⁵

Os nanocatalisadores coloidais combinam as vantagens das catálises homogênea e heterogênea, enquanto contornam muitos dos seus inconvenientes individuais. Os inconvenientes da catálise

homogênea incluem o pobre potencial de reciclagem e a contaminação dos produtos pelo catalisador (o que muitas vezes significa perda do catalisador). A catálise heterogênea alivia esses inconvenientes; entretanto, as frequências de rotação (TOF) desses catalisadores são altamente inferiores comparando-se com seus homólogos na catálise homogênea, devido ao baixo número de sítios ativos por volume de material catalítico, isto porque apenas os átomos da superfície participam diretamente na catálise. O uso de NPs coloidais suaviza essa limitação dimensional porque esses catalisadores apresentam elevadas razões superfície/volume comparadas às apresentadas pelos suportes heterogêneos.⁶²

Existem dois tipos de reações que empregam nanopartículas em catálise de fase sólida: reações redox e reações de formação de ligação carbono-carbono.⁶² Dentre as reações redox, uma das mais estudadas é a redução catalítica de compostos orgânicos⁶² (exemplo: nitroarilas, como o Nip,⁶⁶ e álcoois, como o álcool *p*-hidroxibenzílico²⁰). Essas reações têm grande importância já que os compostos nitrados são reduzidos em seus equivalentes nitrato ou amino menos tóxicos⁶⁷ e a eletro-oxidação do metanol, por exemplo, é utilizada em células-combustíveis.⁶⁸ Além disso, essas reações podem ser facilmente seguidas espectrofotometricamente. Vários metais são usados para a catálise de reações redox, incluindo a prata.^{10,62}

2.5.1. Redução do Nip

Na classe dos nitro-compostos, a redução do *p*-nitrofenol (Nip) para *p*-aminofenol (Amp, Figura 13) tem sido usada como modelo de reação para demonstrar a atividade catalítica de M-NPs.^{69,70} Essa reação é importante porque a presença de compostos fenólicos em águas residuais é preocupante por causa da sua alta toxicidade. Os nitrofenóis, em particular, estão na lista de prioridade de poluentes tóxicos pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos, sendo que sua produção mundial tem crescido continuamente.⁷¹ O Nip é associado a algumas propriedades indesejáveis como irritação dos olhos, pele e trato respiratório, e pode causar inflamação nessas partes.⁷¹ Já o Amp é um importante intermediário na síntese de medicamentos como paracetamol, acetanilida e fenacetina, e suas outras aplicações incluem: revelador em fotografia, inibidor de corrosão em pinturas, aditivo em combustíveis e na síntese de corantes.^{72,73} Devido à importância do

Amp, existe uma demanda para a hidrogenação catalítica direta deste composto.⁷² É importante acrescentar que o NaBH_4 não é eficiente para reduzir o Nip, a menos que haja um catalisador no meio que remova a barreira cinética da reação.⁶⁷

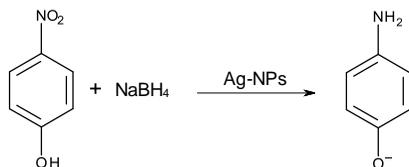


Figura 13. Redução do Nip para Amp na presença de Ag-NPs.

Existem diversos trabalhos que buscaram elucidar o mecanismo da reação de redução do Nip na presença de M-NPs como catalisadores.^{74,75,76,77,78} Wunder e colaboradores,⁷⁹ por exemplo, estudaram detalhadamente essa reação na presença de NPs de Au e Pt e os experimentos consistiram na variação das concentrações de redutor, substrato e M-NPs individualmente, mantendo as concentrações dos outros reagentes constantes. Eles demonstraram que a reação é dependente da superfície das nanopartículas e pode ser analisada em termos do mecanismo de Langmuir-Hinshelwood, ou seja, ambos os reagentes, Nip e NaBH_4 , necessitam estar adsorvidos na superfície do catalisador, como ilustrado na Figura 14. As nanopartículas estão ligadas a um suporte que consiste em um núcleo de poliestireno e uma superfície de cadeias de um polieletrólito catiônico. A redução ocorre na superfície das M-NPs: as nanopartículas reagem com o borohidreto para formar o hidreto metálico. Concomitantemente, o Nip adsorve na superfície do metal. A adsorção/desorção de ambos os reagentes na superfície é rápida e a etapa determinante da velocidade da reação é a redução do Nip adsorvido e a formação do Amp, que é desorvido em seguida.

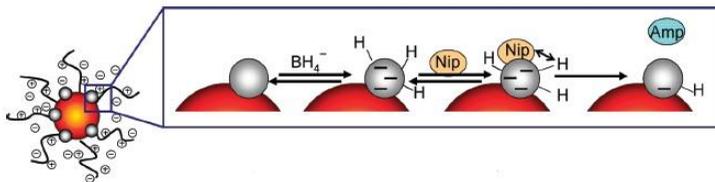


Figura 14. Modelo de Langmuir-Hinshelwood para a reação de redução do Nip utilizando NaBH_4 na presença de M-NPs (esferas cinza).⁷⁹

2.5.2. Eletrocatalise

Já o termo eletrocatalise refere-se ao efeito da natureza do material do eletrodo sobre a cinética de qualquer reação eletroquímica. Na maioria dos casos, o eletrodo não é transformado durante a ocorrência da reação, servindo apenas como um aceitador ou doador de elétrons e participando do processo através de etapas de adsorção de reagentes e/ou intermediários. Neste contexto, verifica-se que os fundamentos que governam as propriedades eletrocatalíticas têm muito em comum com aqueles da catálise heterogênea.⁸⁰

Visto que estamos considerando reações heterogêneas, a idéia intuitiva que surge é a de utilizar o eletrocatalisador em uma forma física que apresente a maior área superficial possível.⁸¹ Em geral, a utilização de eletrocatalisadores pode reduzir a energia de ativação para as reações por meio de interações específicas do catalisador com o reagente, com isso melhorando a cinética global. As moléculas do substrato, primeiramente, adsorvem na superfície eletrocatalítica e reagem para formar intermediários, principalmente por meio da formação de ligações químicas. Após múltiplos passos de reações elementares, moléculas de produtos, como a água, são formadas e deixam a superfície no final do ciclo catalítico.⁸² Nessas reações em série, múltiplas adsorção, dessorção e etapas da reação ocorrem e a velocidade em cada etapa precisa ser bem balanceada para se alcançar alta atividade.⁸³

As células a combustível de membrana trocadora de prótons (PEMFCs, do inglês *Proton Exchange Membrane Fuel Cells* ou *Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells*, Figura 15⁸⁴) são dispositivos que diretamente convertem energia química armazenada nos combustíveis em energia elétrica. Durante a operação, gás oxigênio é eletroquimicamente reduzido no catodo enquanto moléculas com baixo potencial redox padrão são eletroquimicamente oxidadas no anodo (Figura 15). Dependendo do tipo de combustível usado, PEMFCs podem ser posteriormente categorizadas em *Direct Alcohol Fuel Cell* (DAFC, onde álcoois são utilizados), *Direct Methanol Fuel Cell* (DMFC, utilizando metanol), *Direct Ethanol Fuel Cell* (DEFC, utilizando etanol), *Direct Formic Acid Fuel Cell* (DFAFC, utilizando ácido fórmico) e assim por diante.⁸⁵

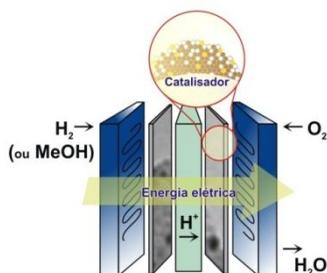
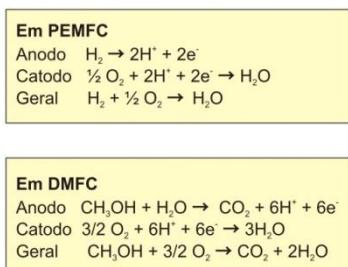


Figura 15. Ilustração da catálise e reações em células-combustível como PEMFC e DMFC.

As DFAFCs têm atraído atenção considerável nas últimas décadas por causa da sua não-toxicidade, não-inflamabilidade à temperatura ambiente, potencial de circuito aberto teórico mais alto e mais baixo cruzamento através da membrana. Portanto, são consideradas fontes de energia promissoras para dispositivos eletrônicos portáteis.⁸⁵ A oxidação eletroquímica do ácido fórmico pode ter dois caminhos possíveis principais, que são o processo de dehidrogenação para formação do CO_2 diretamente ou via etapa de desidratação (Figura 16).⁸³

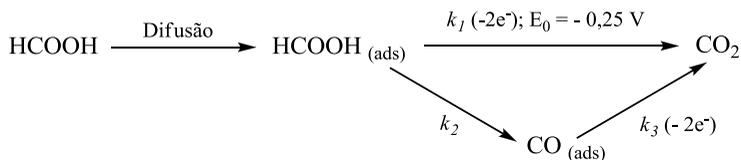


Figura 16. Caminhos de reação para a reação de oxidação do ácido fórmico (ROAF).

Já que as propriedades catalíticas dos nanomateriais dependem de forma crucial de suas morfologias, grandes esforços têm sido feitos na síntese de nanomateriais com diferentes morfologias. NPs ocas de metais nobres (interessantes por questões econômicas) estão despertando, recentemente, grande interesse.⁸⁶ Existem trabalhos^{87,88} sobre a síntese de nanoesferas ocas de paládio e o aumento da atividade catalítica na reação de eletrooxidação do ácido fórmico. A obtenção de ligas com um segundo elemento também é uma forma de aumentar a

atividade catalítica, como foi realizado por Li e colaboradores,⁸⁵ que obtiveram nanoesferas ocas de Pd-Pb.

A bimetalização das M-NPs, por sua vez, pode melhorar as propriedades catalíticas em relação àquelas do metal isolado e, também, criar novas propriedades.⁸⁹ Alguns exemplos encontrados na literatura incluem ligas de Ag com Pt, Au, Ir e Pd para a eletrocatalise de borohidreto,⁹⁰ NPs de Pt sobre Ag utilizadas na reação de redução do oxigênio,⁹¹ sistemas bimetálicos PdAg para a hidrogenação do hexa-1,5-dieno,⁹² e uma liga de PdAu utilizada como catalisador na degradação do vermelho de metila.⁹³

2.5.3. Nanopartículas de prata (Ag-NPs)

Dentre os inúmeros tipos de metais utilizados na preparação de NPs, são de grande interesse os metais de transição, especialmente por suas propriedades catalíticas.⁹⁴ A prata é um dos metais de transição mais estudados na literatura, principalmente no estudo de desenvolvimento de novas metodologias de preparação de NPs e também por ser um material tecnologicamente importante.⁹⁴ Mostra propriedades únicas normalmente atribuídas a metais nobres (excelente condutividade, estabilidade química e atividade catalítica), além de outras características que podem ser controladas dependendo do tamanho das partículas, da distribuição de tamanho e do formato das mesmas, com um custo de produção aceitável. Consequentemente, há um interesse notável no desenvolvimento de processos para a obtenção de dispersões de Ag-NPs em larga escala.⁹⁴

Uma propriedade interessante das Ag-NPs é que elas, em contato com bactérias, podem suprimir a sua respiração e seu crescimento. Esta atividade antibacteriana (nanobiocida) já é amplamente usada no mercado como aplicação em refrigeradores, celulares, roupas, entre outros.¹⁸ Ag-NPs também são usadas principalmente em reações de oxidação/desidrogenação.⁸⁹ As reações de epoxidação catalisadas por Ag são bem conhecidas e largamente utilizadas na produção de óxido de etileno. Ag-NPs solúveis em mistura de etanol/água são catalisadores superiores em relação aos catalisadores de Ag heterogêneos.⁹⁵ Também, é interessante notar que a prata tem sido estudada como um potencial substituto para a Pt como cátodo na reação de redução do oxigênio em meio alcalino, devido a sua boa atividade e baixo custo.⁹⁶ Além disso,

catodos de Ag têm sido relatados como sendo mais estáveis que os catodos de Pt a longo prazo.⁹⁷

2.5.4. Nanopartículas bimetálicas de prata e paládio (AgPd-NPs)

As características que tornam a prata atraente foram discutidas anteriormente; já a escolha pelo paládio deve-se ao fato de que ele é um catalisador único, visto que apresenta elevada atividade catalítica e um amplo espectro de aplicações. Por exemplo, apresenta uma atividade catalítica excelente em frente às reações de hidrogenação/deshidrogenação.^{98,99,100} Além disso, é altamente efetivo para muitas reações de acoplamento C-C.⁸⁹ Entre os metais puros, o paládio é o catalisador mais ativo para a reação de oxidação do etanol (ROE) em meio alcalino, onde sua atividade é consideravelmente maior do que a da platina.¹⁰¹ Também apresenta elevada atividade na reação de redução do oxigênio (RRO) em meio alcalino.¹⁰² Recentemente, catalisadores de Pd apresentaram boa performance na oxidação do ácido fórmico e são considerados bons candidatos para a catalise em DFAFCs.^{103, 104}

Entretanto, mesmo o Pd sendo de custo mais baixo do que a Pt, ele é escasso. Portanto, é necessário o desenvolvimento de um catalisador de Pd com uma baixa carga do metal.¹⁰⁵ Jian e colaboradores¹⁰⁵ recobriram Ag-NPs suportadas em carbono com Pd usando o método do deslocamento galvânico e observaram que o catalisador obtido foi mais ativo na RRO do que Pt/C. Já Nguyen e colaboradores¹⁰⁶ discutiram o aumento da atividade de Pd-Ag/C para a oxidação do etanol em meio alcalino comparado com Ag/C, Pt/C e Pd/C.

CAPÍTULO III – OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho é o desenvolvimento de uma nova metodologia para preparação de Ag-NPs e AgPd-NPs estabilizadas pela LPEI funcionalizada, assim como o estudo dessas NPs como catalisadores nas reações de redução do Nip e de oxidação do ácido fórmico. Em função disso, metas foram estabelecidas:

- Derivatização do tipo “paralela” da LPEI com grupos funcionais escolhidos racionalmente, já que esses grupos funcionais seriam os principais responsáveis pela estabilização das NPs por meio da variação estérica e/ou eletrônica;
- Preparação *in situ* das Ag-NPs pela redução química do sal de prata na presença de um redutor e do polímero, e acompanhamento da formação das NPs por espectrofotometria de UV-Vis e posterior escolha das combinações que melhor estabilizam as NPs;
- Síntese das Ag-NPs em maior escala, após a otimização do processo, aumentando-se progressivamente o volume reacional;
- Realização de um amplo estudo quanto à influência das concentrações de precursor metálico, redutor e polímero na estabilização das NPs utilizando planejamento fatorial;
- Caracterização das Ag-NPs por TEM e avaliação da atividade catalítica das Ag-NPs na reação de redução do Nip;
- Utilização das Ag-NPs como “núcleos” para a obtenção de NPs bimetalicas AgPd, utilizando-se um precursor de paládio e acompanhando-se a formação das NPs bimetalicas por espectrofotometria de UV-Vis (desaparecimento da banda SPR da prata);
- Caracterização das AgPd-NPs por TEM, HRTEM, EDX e XRD;
- Preparação das NPs bimetalicas em larga escala com o objetivo de se preparar o catalisador;
- Avaliação da atividade catalítica das AgPd-NPs na reação de oxidação do ácido fórmico.

CAPÍTULO IV - PARTE EXPERIMENTAL

4.1. Reagentes e solventes

O polímero utilizado nas derivatizações foi a polietilenoimina linear (Polyscience). Para derivatização da LPEI foram utilizados: *N,N*-diisopropiletilamina (DIPEA, Alfa Aesar), 2-cloroetanol (Sigma-Aldrich), 1-bromobutano (Riedel) e 1-bromooctano (Sigma-Aldrich). As diálises, quando efetuadas, foram realizadas em membranas Spectra/Por de 18 mm ou 45 mm, ambas com porosidade de 3.500 Da.

Para a preparação das M-NPs, foram utilizados nitrato de prata (Cennabras ou Sigma-Aldrich) e acetato de paládio (Sigma-Aldrich) como precursores metálicos e hidroquinona (Vetec ou Sigma-Aldrich) como agente redutor. Para os testes catalíticos utilizou-se *p*-nitrofenol (Riedel) e borohidreto de sódio (Aldrich), e para os testes eletrocatalíticos foram utilizados ácido perclórico (GFS Chemicals), ácido fórmico (Sigma-Aldrich), carbono (Vulcan XC-72), álcool isopropílico (JT Baker) e solução de Nafion 117 (Fluka).

Os solventes utilizados foram dimetilformamida (DMF, Vetec) e dimetilsulfóxido (DMSO, Vetec) de grau espectroscópico e acetona PA (Vetec), todos utilizados sem purificação prévia. A água deionizada em sistema Milli-Q (Millipore, resistividade de 18,2 Ω m) e degaseificada em um ultrassom a 40 °C por 30 min.

4.2. Materiais e equipamentos

Para a derivatização da LPEI foram utilizados micropratos de polipropileno, com capacidade para 2 mL (Axigen) e para a preparação das Ag-NPs utilizaram-se microplacas de poliestireno, transparentes no UV-Vis, de 300 μ L (Kartell), ambos de 96 poços. A transferência das soluções foi feita utilizando micropipetas de 12 canais de 5-50 (HTL) e 30-300 μ L (Eppendorf). A formação das Ag-NPs foi acompanhada em um espectrofotômetro de UV-Vis Spectramax Plus 384 da Molecular Devices (Figura 17).

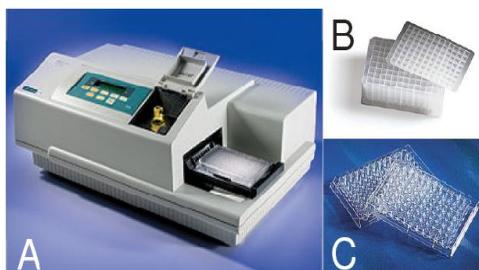


Figura 17. (A) Espectrofotômetro de UV-Vis Spectra Max Plus 384 da Molecular Devices. (B) Microplato de 2 mL. (C) Microplaca de 300 μ L.

A preparação das M-NPs em larga escala, foi acompanhada em um espectrofotômetro de UV-Vis Varian modelo Cary 50 Bio acoplado a um banho termostatzado em cubetas de quartzo da Varian. O acompanhamento da reação de redução do Nip também foi realizado neste mesmo equipamento.

As análises de microscopia eletrônica de transmissão (MET) e energia de dispersão de raios-X (EDX, do inglês *energy dispersive X-ray*) foram realizadas em um microscópio FEI TECNAI F-20 a uma voltagem de aceleração de 200 kV. As amostras foram obtidas pelo gotejamento de alíquotas das soluções de M-NPs em grades de cobre coberto por carbono, sendo que após o gotejamento da suspensão de NPs, essas grades foram mantidas no escuro para a evaporação natural do solvente. O tamanho das partículas foi determinado pela contagem de pelo menos 100 delas utilizando-se o software ImageJ. As imagens de microscopia eletrônica de varredura por transmissão (STEM, do inglês *Scanning Transmission Electron Microscopy*) e de mapeamento elementar foram realizadas no modo de imagem de campo escuro de alto ângulo (HAADF, do inglês *High-Angle Annular Dark Field*) no mesmo microscópio.

As análises de difração de raios X (DRX) foram obtidas em um difratômetro Philips MPD com uma fonte de raios X de Cu Ka ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$).

Tanto as micrografias quanto os difratogramas foram obtidos no Departamento de Engenharia Química da Universidade de Rochester, NY, EUA.

Os estudos utilizando as técnicas de espalhamento de luz dinâmico e eletroforético (DLS, do inglês *Dynamic Light Scattering*, e

ELS, *Electrophoretic Light Scattering*) foram realizados na Universidade Federal do ABC, em São Paulo, para a obtenção do tamanho médio (R_H) e potencial zeta (ζ) das nanopartículas. Os experimentos foram realizados utilizando-se um instrumento Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments, UK) mantendo-se a temperatura constante em 25 ± 1 °C.

Os experimentos de SAXS (do inglês *Small Angle X-ray Scattering*) foram realizados na linha SAXS1 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) em Campinas, São Paulo. As dispersões poliméricas de NPs foram adicionadas em uma célula sob vácuo, com temperatura controlada, composta de duas janelas de mica separadas por 1 mm, normal ao feixe.¹⁰⁷ O feixe de raios-X colimado ($\lambda = 1,55$ Å) incide sobre as amostras e é espalhado para um detector bidimensional Pilatus 300K (DECTRIS). Os padrões de espalhamento 2D foram coletados depois de um tempo de exposição de 120 s. Para cobrir a faixa de q desejada (de $0,07$ a $1,2$ nm⁻¹) onde n é cerca de 1 para raios X, a distância entre a amostra e o detector foi fixada em 1589,2 mm. Em todos os casos, as imagens 2D foram isotrópicas e foram normalizadas pela transmissão da amostra. Esse procedimento foi realizado utilizando-se o software FIT2D desenvolvido por Hammersley.¹⁰⁸ Além disso, as curvas de espalhamento resultantes ($I(q)$ vs. q) foram corrigidas pela subtração do espalhamento proveniente do solvente puro e então foram colocadas em uma escala absoluta utilizando água como padrão. O perfil de espalhamento $I(q)$ vs. q das Ag-NPs pode ser ajustado usando-se o fator forma de esferas homogêneas. Os procedimentos de ajuste e outras análises foram realizados utilizando o software SASfit, que utiliza o ajuste dos mínimos quadrados para minimizar o parâmetro χ^2 . Esse software foi desenvolvido por Kohlbrecher e está disponível livremente para download.¹⁰⁹

Antes dos testes eletroquímicos, a concentração das AgPd-NPs foi determinada por meio de pesagem, utilizando-se uma balança de alta precisão, proveniente do equipamento de TGA SDT-Q600 da TA Instruments, Inc. Esses testes foram, então, realizados em um frasco de 125 mL contendo 5 aberturas utilizando uma estação de trabalho eletroquímica CHI 760 duplo canal da CH Instruments, Inc. Os testes de voltametria cíclica utilizados para o cálculo da área superficial eletroquimicamente ativa (ECSA, do inglês *Electrochemical Active Surface Area*) foram efetuados utilizando-se um sistema de 3 eletrodos consistindo de um eletrodo de trabalho feito de carbono vítreo (RDE, 5 mm de diâmetro), um contra-eletrodo de platina e um eletrodo de

referência de hidrogênio (HydroFlex, Gaskatel). Todos os potenciais foram registrados com respeito a esse eletrodo de hidrogênio reversível (RHE, do inglês *Reversible Hydrogen Electrode*). A velocidade de varredura utilizada foi $0,05 \text{ V s}^{-1}$, a faixa de potencial foi de 0 a 1,0 V e os voltamogramas foram obtidos pelo menos com 10 ciclos.

Todo o material utilizado (béqueres, balões volumétricos, cubetas, etc.) foi lavado previamente com ácido nítrico concentrado (HNO_3) ou água-régia (HNO_3/HCl 1:3), principalmente os frascos de preparação das NPs. As técnicas utilizadas são descritas brevemente no Anexo A.

4.3. Derivatização do polímero e obtenção das M-NPs em pequena escala

Os polímeros funcionais foram sintetizados pela derivatização do tipo “paralela” da LPEI^{55,110} com diferentes grupos funcionais por meio da preparação do que denominamos de quimiotecas. Os reagentes, incluindo-se a LPEI, os derivatizantes e a base foram adicionados em pratos de 96 poços de 2 mL utilizando micropipetas de 12 canais, sob agitação magnética e à temperatura ambiente, permitindo assim diferentes combinações. Foram utilizados cloroetano, 1-bromobutano e 1-bromooctano como derivatizantes da LPEI (Tabela 1), sendo que os mesmos foram adicionados concomitantemente e o tempo total de reação foi de 5 dias.

Tabela 1. Número de equivalentes dos reagentes derivatizantes em relação ao monômero da LPEI.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
A	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
B	0,1											
C	0,2											
D	0,3											
E	0,35											
F	0,4											
G	0,45											
H	0,5											

Para a obtenção dessa quimioteca, soluções estoque de todos os reagentes foram preparadas em DMSO. A LPEI ($1,25 \text{ mmol L}^{-1}$) e a DIPEA ($1,25 \text{ mmol L}^{-1}$) foram preparadas em um balão volumétrico de 50 mL e foram adicionados 0,4 mL dessa solução à quimioteca, dando uma concentração final de LPEI de $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$. Soluções estoque dos reagentes derivatizantes foram preparadas na concentração de 50 mM em balões de 10 mL. A partir dessas soluções, foram preparadas 5 soluções de bromobutano, 5 de bromoctano e 8 de 2-cloroetanol (10 mL de cada) nas concentrações que constam na Tabela 2. Essas concentrações foram calculadas de forma que, ao se pipetar 0,3 mL de cloroetanol e 0,3 mL de bromobutano (ou bromoctano), se obtivesse o número de equivalentes apropriado.

Após os 5 dias de reação, 192 μL dessa quimioteca foram pipetados e foram adicionados 1,408 mL de água deionizada, o que forneceu uma concentração de polímero de $0,06 \text{ mmol L}^{-1}$.

Tabela 2. Número de equivalentes e concentrações finais de bromobutano, bromoctano e cloroetanol.

	Alquilante (eq)	C (mmol L^{-1})		Cloroetanol (eq)	C (mmol L^{-1})
1	0	0,00			
2	0,1	0,17			
3	0,2	0,33	A	0	0,00
4	0,3	0,50	B	0,10	0,17
5	0,4	0,67	C	0,20	0,33
6	0,5	0,83	D	0,30	0,50
7	0	0,00	E	0,35	0,58
8	0,1	0,17	F	0,40	0,67
9	0,2	0,33	G	0,45	0,75
10	0,3	0,50	H	0,50	0,83
11	0,4	0,67			
12	0,5	0,83			

AgNO_3 foi utilizado como precursor metálico para a obtenção das Ag-NPs e hidroquinona (HQ) foi utilizada como agente redutor, e foi possível acompanhar a formação das Ag-NPs por meio da banda SPR no espectro de UV-Vis. A solução de AgNO_3 foi envolvida em papel alumínio para evitar o contato com a luz. Foram realizados diversos testes variando-se as razões $C(\text{AgNO}_3)/C(\text{LPEI})$ e $C(\text{AgNO}_3)/C(\text{HQ})$,

além de se variar a concentração final de LPEI no microprato: 0,04; 0,053 e 0,08 mmol L⁻¹. Quatro experimentos foram selecionados, sendo que em todos eles a C(LPEI) final foi 0,04 mmol L⁻¹:

- $C(\text{AgNO}_3)/C(\text{LPEI}) = 10$ e $C(\text{AgNO}_3)/C(\text{HQ}) = 10$;
- $C(\text{AgNO}_3)/C(\text{LPEI}) = 20$ e $C(\text{AgNO}_3)/C(\text{HQ}) = 10$;
- $C(\text{AgNO}_3)/C(\text{LPEI}) = 30$ e $C(\text{AgNO}_3)/C(\text{HQ}) = 10$;
- $C(\text{AgNO}_3)/C(\text{LPEI}) = 50$ e $C(\text{AgNO}_3)/C(\text{HQ}) = 10$.

4.4. Derivatização da LPEI com aumento de escala

A partir dos resultados obtidos nas microplacas, foram escolhidas as combinações F1 (0,4 eq de 2-cloroetanol) e F12 (0,4 eq de 2-cloroetanol e 0,5 eq de 1-bromooctano) para síntese em larga escala e posterior utilização nos estudos metodológicos de formação das Ag-NPs (Figura 18).

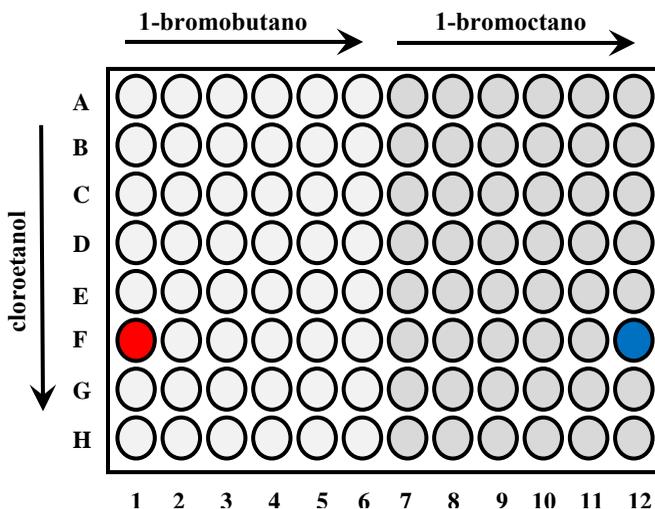


Figura 18. Combinações escolhidas para derivatização da LPEI: F1 (esfera vermelha) e F12 (esfera azul).

O volume reacional para a obtenção da LPEI derivatizada aumentou de 1 mL para 116 mL, mas foram mantidas as mesmas condições da quimioteca: 5 dias de reação sob agitação e temperatura ambiente, utilizando-se DIPEA como base (Tabela 3).

Tabela 3. Parâmetros de todos os reagentes utilizados na derivatização da LPEI em larga escala para F1 e F12.

	F1	F12
C (LPEI) (mmol L⁻¹)	20	20
Massa LPEI (g)	0,043	0,043
C(DIPEA) (mmol L⁻¹)	20	20
Volume DIPEA (µL)	171	171
C(2-cloroetanol) (mmol L⁻¹)	8	8
Volume 2-cloroetanol (µL)	27	27
C(Bromoctano) (mmol L⁻¹)	-	10
Volume bromoctano (µL)	-	86

Parte do material foi dialisado em diferentes membranas (de 18 mm e 45 mm de diâmetro) e solventes (água e etanol em diferentes proporções e DMSO).

4.5. Aumento de escala para a preparação das Ag-NPs

As Ag-NPs foram preparadas em maior escala, ou seja, ao invés da utilização dos micropratos foram utilizadas as cubetas de quartzo e posteriormente balões de fundo redondo para: i) realização de um estudo metodológico mais completo de formação das Ag-NPs; e ii) avaliação da atividade catalítica. Isso foi possível por meio da aquisição espectral em diferentes concentrações de LPEI, sal e redutor, bem como a proporção entre eles.

4.5.1. Experimentos preliminares

A primeira série de experimentos para a obtenção de Ag-NPs utilizando-se cubetas de 3 mL foi realizada. Os experimentos foram iniciados mantendo-se a razão em $C(\text{AgNO}_3)/C(\text{LPEI}) = 2,5$ e a razão $C(\text{AgNO}_3)/C(\text{HQ}) = 0,5$ (Tabela 4).

Tabela 4. Concentrações dos reagentes para obtenção das Ag-NPs no primeiro grupo de experimentos preliminares (F1 e F12) para um volume final de 3 mL (soluções estoque: $C(\text{LPEI}) = 0,3 \text{ mmol L}^{-1}$, $C(\text{AgNO}_3) = 1 \text{ mmol L}^{-1}$ e $C(\text{HQ}) = 2 \text{ mmol L}^{-1}$).

$C(\text{AgNO}_3)/C(\text{LPEI}) = 2,5$ e $C(\text{AgNO}_3)/C(\text{HQ}) = 0,5$					
Concentração (mmol L ⁻¹)	Exp. 1	Exp. 2	Exp. 3	Exp. 4	Exp. 5
LPEI	0,01	0,02	0,04	0,08	0,12
AgNO ₃	0,025	0,05	0,10	0,20	0,30
Redutor	0,05	0,10	0,20	0,40	0,60

Na próxima série de experimentos, alterou-se razão $C(\text{AgNO}_3)/C(\text{HQ})$ para 1 (Tabela 5).

Tabela 5. Concentrações dos reagentes para obtenção das Ag-NPs no segundo grupo de experimentos preliminares (F1 e F12) para um volume final de 3 mL (soluções estoque: $C(\text{LPEI}) = 0,3 \text{ mmol L}^{-1}$, $C(\text{AgNO}_3) = 1 \text{ mmol L}^{-1}$ e $C(\text{HQ}) = 1 \text{ mmol L}^{-1}$).

$C(\text{AgNO}_3)/C(\text{LPEI}) = 2,5$ e $C(\text{AgNO}_3)/C(\text{HQ}) = 1$				
Concentração (mmol L ⁻¹)	Exp. 6	Exp. 7	Exp. 8	Exp. 9
LPEI	0,02	0,04	0,08	0,12
AgNO ₃	0,05	0,10	0,20	0,30
Redutor	0,05	0,10	0,20	0,30

Na próxima série de experimentos, alterou-se razão $C(\text{AgNO}_3)/C(\text{HQ})$ para 2 (Tabela 6).

Tabela 6. Concentrações dos reagentes para obtenção das Ag-NPs no terceiro grupo de experimentos preliminares (F1 e F12) para um volume final de 3 mL (soluções estoque: $C(\text{LPEI}) = 0,3 \text{ mmol L}^{-1}$, $C(\text{AgNO}_3) = 1 \text{ mmol L}^{-1}$ e $C(\text{HQ}) = 0,5 \text{ mmol L}^{-1}$).

$C(\text{AgNO}_3)/C(\text{LPEI}) = 2,5$ e $C(\text{AgNO}_3)/C(\text{HQ}) = 2$				
Concentração (mmol L ⁻¹)	Exp. 6	Exp. 7	Exp. 8	Exp. 9
LPEI	0,02	0,04	0,08	0,12
AgNO ₃	0,05	0,10	0,20	0,30
Redutor	0,025	0,05	0,10	0,15

4.5.2. Planejamento fatorial

Com os resultados dos estudos preliminares foi possível escolher uma faixa de concentração para todos os três reagentes e, então, efetuar as análises utilizando-se planejamento fatorial (otimização multivariada) para os dois polímeros. As Tabelas 7 e 8 apresentam o planejamento fatorial de dois níveis composto central com pontos axiais. A otimização das concentração de LPEI (F1 e F12), AgNO_3 e HQ para a formação das Ag-NPs foi realizada utilizando-se planejamento fatorial de dois níveis com dois pontos axiais e quatro pontos centrais.¹¹¹ Cada variável tem um valor central (0), dois valores mais altos (+) e dois mais baixos (-), que podem ser conferidos nas Tabelas 7 e 8. A avaliação dos resultados obtidos com o planejamento fatorial foi realizada utilizando-se a análise de variância (ANOVA) com nível de confiança de 95%.

Tabela 7. Planejamento fatorial 2^3 : dois níveis composto central, 3 variáveis, 6 pontos axiais e 4 repetições do ponto central.

	-2	-1	0	+1	+2
C(LPEI)	0,040	0,080	0,120	0,160	0,200
C(AgNO₃)	0,050	0,088	0,125	0,163	0,200
C(Redutor)	0,050	0,138	0,225	0,313	0,400

Tabela 8. Concentrações individuais dos reagentes em cada um dos 16 experimentos.

	LPEI	AgNO ₃	Redutor	C(LPEI) (mmol L ⁻¹)	C(AgNO ₃) (mmol L ⁻¹)	C(Redutor) (mmol L ⁻¹)
1	-1	-1	-1	0,080	0,088	0,138
2	-1	-1	+1	0,080	0,088	0,313
3	-1	+1	-1	0,080	0,163	0,138
4	-1	+1	+1	0,080	0,163	0,313
5	+1	-1	-1	0,160	0,088	0,138
6	+1	-1	+1	0,160	0,088	0,313
7	+1	+1	-1	0,160	0,163	0,138
8	+1	+1	+1	0,160	0,163	0,313
9	-2	0	0	0,040	0,125	0,225
10	+2	0	0	0,200	0,125	0,225
11	0	-2	0	0,120	0,050	0,225
12	0	+2	0	0,120	0,200	0,225
13	0	0	-2	0,120	0,125	0,050
14	0	0	+2	0,120	0,125	0,400
15	0	0	0	0,120	0,125	0,225
16	0	0	0	0,120	0,125	0,225
17	0	0	0	0,120	0,125	0,225
18	0	0	0	0,120	0,125	0,225

Após a realização desses testes, foram escolhidas as concentrações finais de reagentes para a obtenção das AgNPs, como descrito na Tabela 9.

Tabela 9. Concentrações finais dos reagentes para obtenção das Ag-NPs para um volume final de 3 mL (soluções estoque: C(LPEI) = 2 mmol L⁻¹, C(AgNO₃) = 5 mmol L⁻¹ e C(HQ) = 5 mmol L⁻¹).

	F1	F12
C(LPEI) (mmol L ⁻¹)	0,12	0,12
C(AgNO ₃) (mmol L ⁻¹)	0,14	0,20
C(HQ) (mmol L ⁻¹)	0,35	0,40

O procedimento padrão adotado para a síntese das Ag-NPs foi misturar o precursor metálico com o polímero, agitar e deixar em descanso por 10 minutos antes da adição do redutor. Após a adição do mesmo e agitação, o sistema foi deixado descansar por 180 minutos, tempo este determinado por medidas cinéticas.

4.5.2.1. Verificação da eficiência do planejamento fatorial

Além da condição ideal para a preparação das Ag-NPs, foram escolhidas mais 4 condições para a preparação das Ag-NPs, com o objetivo de verificar as características dessas NPs por meio de MET. Duas dessas condições foram retiradas da tabela do planejamento fatorial e as outras duas foram estabelecidas fixando-se dois parâmetros da condição ideal e alterando-se o terceiro. As concentrações dos reagentes para a condição ideal e para os outros 4 experimentos são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10. Concentrações finais dos reagentes para obtenção das Ag-NPs em 10 condições diferentes. Volume final = 3 mL. Soluções estoque: $C(\text{LPEI}) = 2 \text{ mmol L}^{-1}$, $C(\text{AgNO}_3) = 5 \text{ mmol L}^{-1}$ e $C(\text{HQ}) = 5 \text{ mmol L}^{-1}$.

Condições	$C(\text{LPEI})$ (mmol L^{-1})	$C(\text{AgNO}_3)$ (mmol L^{-1})	$C(\text{HQ})$ (mmol L^{-1})
F1	0,120	0,140	0,350
F1.1	0,080	0,080	0,200
F1.2	0,200	0,050	0,180
F1.3	0,120	0,140	0,160
F1.4	0,120	0,070	0,350
F12	0,120	0,200	0,400
F12.1	0,080	0,163	0,313
F12.2	0,200	0,125	0,225
F12.3	0,120	0,200	0,200
F12.4	0,120	0,050	0,400

4.5.3. Aumento de escala final

Para o aumento de escala das Ag-NPs, o procedimento adotado foi exatamente o descrito no tópico anterior para a obtenção de 3 mL de

NPs, a única diferença foi o volume final de suspensão, que passou para 180 mL para F1 e 250 mL para F12.

4.6. Redução do Nip utilizando Ag-NPs como catalisadores

A atividade catalítica de F1-Ag-NPs e F12-Ag-NPs foi estudada utilizando-se a reação de redução do Nip para Amp numa célula de quartzo de 3 mL a 15 °C. As soluções de NaBH₄ utilizadas em todos os experimentos foram preparadas em banho de gelo para aumentar a estabilidade do redutor e assumiu-se a concentração de NPs como sendo a concentração do precursor metálico. As concentrações utilizadas nos experimentos estão listadas na Tabela 11.

Tabela 11. Variação nas concentrações dos reagentes para a reação de redução do Nip utilizando Ag-NPs como catalisador e NaBH₄ como agente redutor. Volume final de 3 mL. Assumiu-se a concentração das Ag-NPs como sendo a concentração de AgNO₃.

F1	F12
<i>Variação NaBH₄ (mmol L⁻¹)</i>	<i>Variação NaBH₄ (mmol L⁻¹)</i>
C(Ag-NPs) = 0,025 C(Nip) = 0,05 C(NaBH ₄) = 0 - 40	C(Ag-NPs) = 0,050 C(Nip) = 0,050 C(NaBH ₄) = 0 - 130
<i>Variação Nip (mmol L⁻¹)</i>	<i>Variação Nip (mmol L⁻¹)</i>
C(Ag-NPs) = 0,025 C(NaBH ₄) = 25 C(Nip) = 0 - 0,08	C(Ag-NPs) = 0,050 C(NaBH ₄) = 100 C(Nip) = 0 - 0,07
<i>Variação Ag-NPs (mmol L⁻¹)</i>	<i>Variação Ag-NPs (mmol L⁻¹)</i>
C(NaBH ₄) = 25 C(Nip) = 0,030 C(Ag-NPs) = 0 - 0,06	C(NaBH ₄) = 80 C(Nip) = 0,015 C(Ag-NPs) = 0 - 0,07

As reações foram iniciadas após a adição de NaBH₄ e monitoradas pelo decréscimo da absorbância em 400 nm, que é a banda atribuída ao *p*-nitrofenolato. Todos os experimentos foram repetidos pelo menos uma vez.

Para a análise dos dados foram extraídos dois parâmetros das curvas cinéticas: a velocidade inicial V_0 (que consiste na velocidade na queda da absorbância do Nip nos primeiros 10% da reação) e a

constante de velocidade aparente k_{app} (que foi obtida ajustando-se a curva cinética com uma equação não-linear de *pseudo*-primeira ordem utilizando-se o software Origin). Para a obtenção de V_0 em termos de concentração, os valores de absorvância foram divididos pela absorvidade molar ϵ do Nip. O valor de ϵ foi obtido por meio de um gráfico da absorvância em função da concentração de Nip em duas concentrações de NaBH_4 , 18,75 e 100 mmol L^{-1} , e o valor final de ϵ ($1,9851 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) é uma média entre os dois valores encontrados em cada uma dessas concentrações. O gráfico encontra-se no Anexo B.

Para os experimentos de variação da concentração de Ag-NPs, foi obtido um gráfico de k_{app} versus S , que é a área superficial das NPs. Esse S é calculado de acordo com a equação 1:

$$S = (4\pi R_{NP}^2 \times N_{NP}) / V_R \quad (1)$$

onde S é a área superficial total normalizada para unidade de volume do sistema (área superficial específica), R_{NP} é o raio da nanopartícula (obtido por meio das micrografias), V_R é o volume final da reação e N_{NP} é o número de NPs formadas, que é obtido por meio da equação 2:

$$N_{NP} = W / m_{NP} \quad (2)$$

onde W é a massa de NPs no meio reacional e m_{NP} é a massa de uma NP. Por sua vez, W foi calculado de acordo com a equação 3:

$$W = V_R \times M \times PM \quad (3)$$

onde V_R é o volume final da reação, M é a concentração final de NPs em suspensão e PM é a massa atômica do metal. Já m_{NP} , a massa de uma NP foi calculado por meio da equação 4:

$$m_{NP} = \rho \times V_{NP} \quad (4)$$

onde ρ é a densidade do átomo de prata ($10,5 \text{ g cm}^{-3}$) e V_{NP} é o volume de uma NP, dado pela equação 5:

$$V_{NP} = 4/3 \times \pi \times R_{NP}^3 \quad (5)$$

4.7. Obtenção das AgPd-NPs

Para a obtenção das AgPd-NPs, uma alíquota de 2,145 mL de F1-Ag-NPs ou 1,500 mL F12-Ag-NPs (concentração final de 0,10 mmol L⁻¹ baseando-se na quantidade de íons prata para ambos os sistemas) foi adicionada a uma solução de acetato de paládio, Pd(OAc)₂, com concentrações que variaram de 0,05 – 0,15 mmol L⁻¹ para F1 e 0,01 – 0,05 mmol L⁻¹ para F12, sempre em um volume final de 3 mL. Os dois sistemas foram deixados em descanso por 30 minutos à temperatura ambiente, sendo que esse tempo de reação foi determinado por medidas cinéticas. Após as análises de UV-Vis, MET e EDX escolheram-se as seguintes concentrações de Pd(OAc)₂ para os dois sistemas: 0,12 mmol L⁻¹ para F1 e 0,05 mmol L⁻¹ para F12.

4.8. Aumento de escala para a preparação das AgPd-NPs

As AgPd-NPs também foram sintetizadas em larga escala utilizando-se a mesma metodologia empregada para a síntese de 3 mL. A única modificação efetuada foi no volume final da suspensão, que passou para 250 mL para F1 e 500 mL para F12.

4.9. Oxidação do ácido fórmico utilizando AgPd-NPs como catalisadores

4.9.1. Determinação da concentração das AgPd-NPs

Nesta etapa, a primeira análise realizada foi a medida da concentração das NPs, e para tal, uma alíquota de 60 mL de cada uma das soluções de NPs (F1 e F12) foi centrifugada a 6000 rpm por 40 minutos. Então, as NPs foram redispersas em etanol e transferidas para o porta-amostras da balança, cuja capacidade é 100 µL. Após a pesagem, o porta-amostras foi colocado numa mufla (*tube furnace*), aquecida a 600 °C numa taxa de 10 °C/min e mantida nessa temperatura por 30 minutos, sendo os primeiros 15 minutos em contato com o ar e os 15 minutos seguintes sob atmosfera de argônio com 5% de hidrogênio.

Em seguida, uma outra alíquota das AgPd-NPs estabilizadas pela LPEI foi suportada em carbono. Num procedimento típico, uma massa

de 6,5 mg de carbono foi dispersa em 15 mL de etanol e sonicada por 1 hora antes da adição da suspensão aquosa de LPEI-AgPd-NPs (150 mL). Essa mistura foi agitada por uma noite antes de ser centrifugada também a 600 rpm por 40 minutos, e o precipitado foi seco sob argônio. A quantidade exata de NPs suportada no carbono foi verificada utilizando novamente a mufla sob as mesmas condições citadas anteriormente.

4.9.2. Preparação do eletrodo

O eletrodo de trabalho foi preparado da seguinte maneira: (i) as NPs suportadas em carbono foram sonicadas em uma solução de água/álcool isopropílico/Nafion na proporção 4: 1: 0,025 por 10 minutos, sendo que a concentração foi 0,1 mg de metal/mL; (ii) 10 μL dessa dispersão foram gotejados na superfície do eletrodo de carbono vítreo isolado com Teflon e o solvente foi evaporado naturalmente; (iii) outros 10 μL foram gotejados na superfície do eletrodo, seguindo o mesmo procedimento anterior. Dessa maneira, a quantidade de metal adicionada à superfície do eletrodo foi 2 μg .

4.9.3. Determinação da ECSA e reação de oxidação do ácido fórmico

Para a determinação da ECSA (testes realizados em triplicata), uma solução 0,1 mol L⁻¹ de ácido perclórico (HClO₄) foi usada como eletrólito de suporte. Antes de cada experimento, a solução foi borbulhada com argônio por 30 minutos para a remoção do oxigênio dissolvido. O potencial foi varrido entre 0 e 1,0 V, a uma velocidade de varredura de 50 mV/s. Os testes da ROAF foram realizados na mesma estação de trabalho eletroquímica descrita anteriormente, utilizando-se os mesmos parâmetros, com a diferença de que foi utilizada uma solução 0,5 mol L⁻¹ de ácido fórmico preparada com uma solução 0,1 mol L⁻¹ de HClO₄. Novamente, esta solução foi borbulhada com argônio por 30 minutos antes dos testes.

CAPÍTULO V – RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Derivatização da LPEI para a obtenção de M-NPs

Antes da realização dos estudos de preparação das Ag-NPs utilizando-se cloroetanol, 1-bromobutano e 1-bromooctano como derivatizantes da LPEI, foi realizada uma série de experimentos preliminares utilizando-se outros precursores metálicos e outros grupos funcionais para a funcionalização do polímero. A avaliação da eficácia da funcionalização do polímero foi feita baseando-se na formação da banda SPR das nanopartículas metálicas. A primeira quimioteca (Q1), preparada com a PEI ramificada e cloroetanol, 1-bromobutano e 1-bromooctano como reagentes derivatizantes, foi utilizada para a tentativa de obtenção de nanopartículas de cobre (que, de acordo com a literatura, apresentam SPR fraca e mal definida em torno de 570 nm^{112,113}) utilizando-se HQ ou NaBH₄ (utilizados separadamente) como agentes redutores (detalhes experimentais sobre a preparação da quimioteca no Anexo C1). Mesmo após diversos testes onde as concentrações do precursor metálico e dos redutores foram variadas, o acompanhamento da formação de NPs de Cu por meio do espectro de UV-Vis não foi bem sucedido, pois em alguns experimentos não houve o surgimento da banda SPR, e em outros experimentos houve precipitação no microprato.

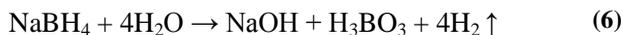
Utilizando-se essa mesma quimioteca, ainda foi realizada outra tentativa de obtenção de nanopartículas de níquel (SPR muito fraca em torno de 350 nm^{114,115}), só que mais uma vez o acompanhamento da formação das NPs não foi bem sucedido: com a utilização de hidroquinona não houve variação de coloração nos micropratos nem formação de banda SPR; já com NaBH₄ houve formação de precipitado no microprato, além de muitas bolhas. Além disso, a Q1 não se demonstrou satisfatória por apresentar problemas de precipitação do polímero.

A segunda quimioteca (Q2, detalhes experimentais sobre a preparação da quimioteca no Anexo C2) foi preparada utilizando-se o ácido *p*-bromotoluico e cloroetanol. A concentração da PEI foi reduzida para 0,5 mmol L⁻¹ para tentar minimizar os problemas de precipitação da quimioteca. Foram realizados novos testes com CuCl₂ e diferentes agentes redutores como hidroquinona, NaBH₄, hidrazina e ácido ascórbico. A formação das NPs de Cu não foi bem sucedida porque: i)

ou a banda SPR não apareceu (ou, quando surgiu, a intensidade foi extremamente baixa) e não houve alteração na coloração dos micropoços; ii) ou, por outro lado, por causa do surgimento de bolhas e/ou precipitado no meio reacional.

Foram realizadas várias tentativas frustradas de obtenção de NPs de Pd com essa mesma quimioteca (Q2) e hidroquinona e NaBH₄ (utilizados em testes distintos). A literatura apresenta uma ampla faixa para a observação da banda de SPR, dependendo do tamanho das Pd-NPs e do agente estabilizante, e alguns valores encontrados foram: 270,¹¹⁶ 302,¹¹⁷ 320,¹¹⁸ 330,¹¹⁹ 350,¹²⁰ 380,¹¹⁸ 390,¹¹⁹ 400^{120,121} e 410¹¹⁸ nm. Independentemente da região no espectro de UV-Vis, a banda encontrada é sempre fraca e pouco definida.

Para aumentar a estabilidade do NaBH₄ em meio aquoso, em um outro conjunto de experimentos, ao invés de se diluir a quimioteca em água deionizada, diluiu-se em NaOH. Esse procedimento foi adotado para aumentar a estabilidade do redutor em meio aquoso, já que a hidrólise do NaBH₄ ocorre de acordo com a equação 6:



A adição de NaOH levaria a uma inibição da decomposição do NaBH₄, diminuindo a presença de bolhas.

Não foi possível acompanhar a formação das NPs de Pd por meio da banda SPR porque houve muita precipitação nos micropratos. Além disso, não houve o surgimento de uma banda bem definida no espectro de UV-Vis que pudesse ser atribuída de maneira inequívoca à banda SPR do Pd, até porque mesmo na literatura essa banda não é definida de forma inequívoca.

Como a prata apresenta uma banda SPR muito bem definida e intensa em torno de 400 nm,^{10,34,94,122} iniciaram-se os testes para a obtenção de Ag-NPs utilizando-se a terceira quimioteca (Q3), que foi obtida com cloroetanol, 1-bromobutano e 1-bromooctano, substituindo-se a PEI ramificada pela linear. Esta se tornou a quimioteca mais importante e foi utilizada no restante do trabalho, sendo que a descrição exata de como a mesma foi obtida está apresentada na parte experimental.

Várias alíquotas da Q3 foram transferidas para a microplaca de 96 poços e foram adicionados o precursor metálico (AgNO₃) e o agente redutor (HQ), sendo realizados testes com diferentes concentrações para os três reagentes. A formação das Ag-NPs foi acompanhada por meio da formação da banda SPR. É interessante notar que a hidroquinona já foi usada anteriormente como reagente redutor no trabalho de Patakfalvi e

colaboradores³⁶ para a obtenção de Ag-NPs, mas esse trabalho foi criticado por Gentry e colaboradores,³⁴ que afirmam que esse redutor tem seletividade única: seria capaz de reduzir os íons prata em partículas metálicas desde que as partículas já estejam presentes na solução, mas seria incapaz de reduzir prata quando os íons estão isolados em solução. Eles ainda afirmam que é possível que o sucesso na obtenção dos coloides de Ag utilizando-se HQ tenha sido resultado de “particularidades fortuitas” do equipamento: o sistema foi exposto à radiação UV contínua, já que as amostras foram irradiadas por um feixe no espectrofotômetro UV-Vis enquanto se fazia a coleta dos dados em função do tempo. Acontece que o nosso grupo de pesquisa também foi capaz de obter Ag-NPs utilizando-se HQ como agente redutor e não foi observada a redução apenas pela radiação UV, sem a utilização de HQ.¹⁰ O que ocorre é que grupos amino têm um papel chave na redução dos íons Ag^+ , que pode ser devido à coordenação entre N e Ag^+ , com diminuição do potencial de redução Ag^+/Ag .⁹⁴

Então, após vários testes nos micropratos, com diferentes concentrações de AgNO_3 , HQ e LPEI, foram selecionados 4 experimentos onde a razão $C(\text{AgNO}_3)/C[\text{HQ}]$ foi mantida constante em 10, mas a razão $C(\text{AgNO}_3)/C[\text{LPEI}]$ foi variada entre 10, 20, 30 e 50, mantendo-se sempre a concentração final de polímero em $0,04 \text{ mmol L}^{-1}$. Esses experimentos foram selecionados tanto em função do aspecto visual dos micropratos, ou seja, alteração da coloração dos poços de incolor para amarelo, além da ausência de precipitado, quanto pelo acompanhamento da banda SPR da prata em torno de 400 nm, utilizando um sistema de processamento rápido^{55,110} para a derivatização da LPEI, como pode ser observado na Figura 19 (esquerda).

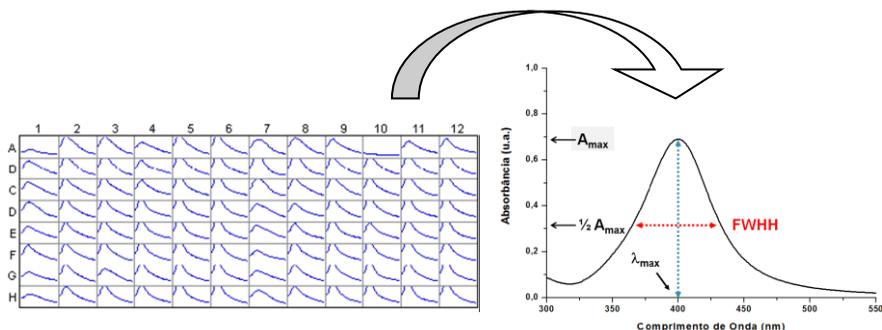


Figura 19. Esquerda: 96 espectros obtidos em uma quimioteca. Direita: banda SPR típica de Ag-NPs predominantemente esféricas. Na Figura estão representados os parâmetros A_{max} , λ_{max} e FWHH. Derivatização combinatória da PEI em pratos de 96 micropoços.

Já que a banda SPR é sensível à estabilidade das NPs, os melhores estabilizantes foram selecionados utilizando-se a equação 7:

$$\Psi = \frac{A_{max}}{\lambda_{max}FWHH} \quad (7)$$

onde Ψ é a *Resposta*, que leva em consideração o máximo da absorbância (A_{max}), relacionado ao rendimento das Ag-NPs formadas;^{123,124} o comprimento de onda no A_{max} (λ_{max}), que é relevante para o tamanho das Ag-NPs;^{124,125} e a largura da banda à meia altura (*FWHH*, do inglês *full width at half-height*), que é associado à distribuição de tamanho^{123,124} e estão apresentados na Figura 19 (direita). É importante ressaltar que essa equação foi desenvolvida pelo nosso grupo de pesquisa e vem sendo utilizada para se avaliar a banda SPR das Ag-NPs obtidas.^{10,126}

Nessa equação, a melhor resposta é obtida quando o valor de A_{max} é maximizado e os valores de λ_{max} e *FWHH* são minimizados, indicando a formação de Ag-NPs pequenas e com estreita faixa de distribuição de tamanho. Em um dos trabalhos publicados pelo nosso grupo¹⁰ foi possível observar o efeito sinérgico entre os grupos alquila (n-butil ou n-octil) e os grupos funcionais etanólicos, quando inseridos na cadeia polimérica da PEI ramificada, para a estabilização das Ag-NPs. Isso significa que a combinação desses reagentes teve um efeito maior do que simplesmente a soma dos efeitos dos reagentes individualmente. Comportamento similar foi observado com a LPEI e mudanças nas propriedades dos estabilizantes ocorreram como função da quantidade

do reagente derivatizante. A Figura 20 apresenta os gráficos 3D obtidos com a Q3, em que a LPEI foi funcionalizada com 1-bromobutano, 1-bromooctano e 2-cloroetanol. As regiões que apresentaram as respostas mais elevadas são evidentes nos gráficos. O grupo n-butil inibiu a estabilização das Ag-NPs, e uma alta concentração de 1-bromobutano, mesmo com uma diminuição na concentração de 2-cloroetanol, não aumentou Ψ de forma significativa. Por outro lado, foi observado um efeito sinérgico entre os grupos etanol e n-octil, e a composição da mistura entre os dois derivatizantes foi crucial para a observação de uma boa *Resposta*.

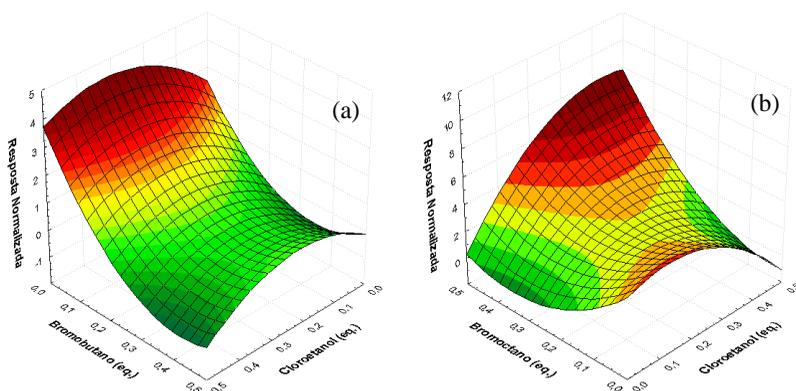


Figura 20. Gráficos 3D a partir da quimioteca para a preparação de Ag-NPs com 1-bromobutano e 2-cloroetanol (a) e 1-bromooctano e 2-cloroetanol (b). O número de equivalentes variou de 0 a 0,5 (por monômero de LPEI) para cada um dos reagentes. A concentração final foi $0,04 \text{ mmol L}^{-1}$ para LPEI, $0,80 \text{ mmol L}^{-1}$ para AgNO_3 e $0,08 \text{ mmol L}^{-1}$ para HQ.

A partir desses experimentos, duas das melhores combinações para a estabilização das Ag-NPs foram escolhidas: F1, com 0,4 equivalentes de 2-cloroetanol, e F12, com 0,4 equivalentes de 2-cloroetanol e 0,5 equivalentes de 1-bromooctano. Essas condições reacionais foram utilizadas para a derivatização do polímero em maior escala. As estruturas esperadas para os dois polímeros podem ser observadas na Figura 21.

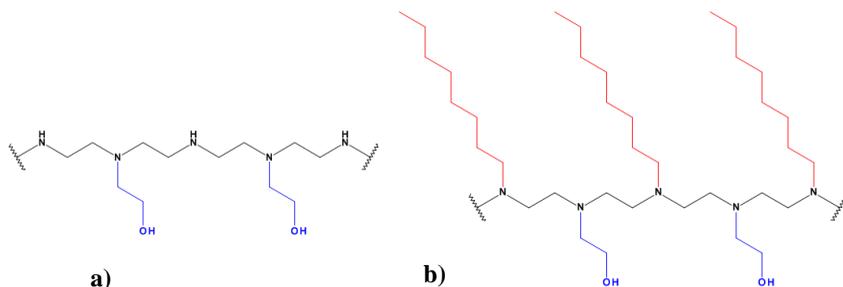


Figura 21. Possíveis estruturas da LPEI derivatizada com: a) 0,4 equivalentes de 2-cloroetanol; e b) 0,4 equivalentes de 2-cloroetanol e 0,5 equivalentes de 1-bromooctano.

Após a obtenção de 116 mL das soluções dos dois sistemas poliméricos, F1 e F12, parte do material foi dialisado em diferentes membranas e solventes. Foram feitos testes de obtenção das Ag-NPs com o polímero dialisado e o não dialisado, e percebeu-se que havia pouca ou nenhuma formação de NPs com o material dialisado. O motivo pode ser a perda de material durante o processo de diálise. Foram realizados experimentos para verificar a influência dos reagentes derivatizantes na estabilização das NPs utilizando-se PEI ramificada, que foi objeto de estudo do trabalho de mestrado da aluna Aline Signori, também do nosso grupo de pesquisa.¹²⁷ Seus resultados demonstram que nos testes utilizando apenas os reagentes derivatizantes (cloroetanol, 1-bromobutano, 1-bromooctano e DIPEA, individualmente ou misturados) há o aparecimento da banda SPR da prata, porém com baixa intensidade, bastante alargada e irregular. Com essas informações prosseguiu-se o estudo da formação das NPs sem diálise.

5.2. Otimização da síntese das Ag-NPs

Após a obtenção do polímero, foi necessário estabelecer a melhor concentração dos 3 reagentes (precursor metálico, polímero e agente redutor) para a obtenção de Ag-NPs pequenas e com baixa polidispersão. A primeira série de experimentos, em um volume final de 3 mL, utilizando-se cubetas de quartzo, foi realizada. Os experimentos foram iniciados mantendo-se a razão em $C(\text{AgNO}_3)/C(\text{LPEI}) = 2,5$ e a razão $C(\text{AgNO}_3)/C(\text{HQ}) = 0,5$ (Figura 22).

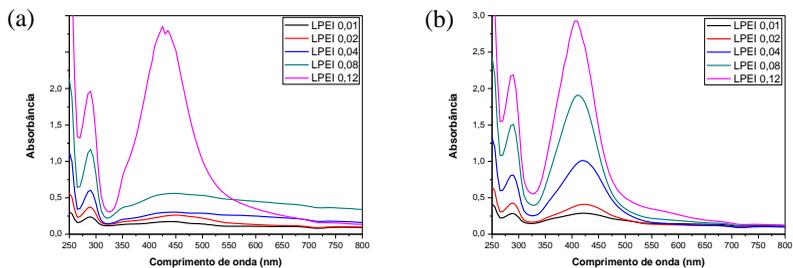


Figura 22. Espectros das Ag-NPs para (a) F1 e (b) F12 em diferentes concentrações de LPEI, mantendo $C(\text{AgNO}_3)/C(\text{LPEI}) = 2,5$ e $C(\text{AgNO}_3)/C(\text{HQ}) = 0,5$.

Como pode-se observar pela Figura 22, para F1, com baixas concentrações de LPEI (entre 0,02 e 0,08 mmol L^{-1}) a banda SPR não é bem definida e é pouco intensa, mas com o aumento da concentração de LPEI para 0,12 mmol L^{-1} há um aumento na intensidade da banda. Para F12, quanto maior o valor da concentração de LPEI, mais estreita, mais intensa e com menor valor de λ_{max} a banda SPR se apresenta. Os valores de *Resposta* para F12 refletem essas características: quanto maior a $C(\text{LPEI})$, maior a ψ (Tabela 12).

Tabela 12. Valores de λ_{max} , *FWHH* e A_{max} para três diferentes concentrações de LPEI para o polímero F12.

$C(\text{LPEI})$ (mmol L^{-1})	λ_{max} (nm)	<i>FWHH</i> (nm)	A_{max} (u.a.)	ψ (nm^{-2} , $\times 10^5$)
0,02	423	152	0,410	0,638
0,04	421	110	1,012	2,185
0,08	412	92	1,907	5,031

Na próxima série de experimentos, alterou-se a razão $C(\text{AgNO}_3)/C(\text{HQ})$ para 1, mantendo-se $C(\text{AgNO}_3)/C(\text{LPEI}) = 2,5$, e os espectros são apresentados na Figura 23.

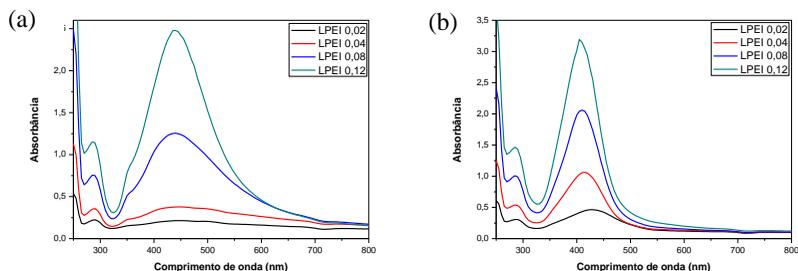


Figura 23. Espectros das Ag-NPs para (a) F1 e (b) F12 em diferentes concentrações de LPEI, mantendo $C(\text{AgNO}_3)/C(\text{LPEI}) = 2,5$ e $C(\text{AgNO}_3)/C(\text{HQ}) = 1$.

Novamente, com o aumento da concentração de PEI, há um aumento na intensidade da banda, que também se torna mais estreita com menor de λ_{max} . Os dados para F12 são apresentados na Tabela 13 e, mais uma vez, quanto maior a $C(\text{LPEI})$, maior a ψ .

Tabela 13. Valores de λ_{max} , $FWHM$ e A_{max} para três diferentes concentrações de LPEI para o polímero F12.

$C(\text{LPEI})$ (mmol L^{-1})	λ_{max} (nm)	$FWHM$ (nm)	A_{max} (u.a.)	ψ (nm^{-2} , $\times 10^5$)
0,02	429	144	0,466	0,754
0,04	414	98	1,064	2,622
0,08	410	86	2,059	5,839
0,12	405	82	3,190	9,605

Já para a última série de experimentos, a $[\text{LPEI}]$ mais uma vez é variada, só que diminuiu-se ainda mais a concentração de redutor. Os espectros são apresentados na Figura 24.

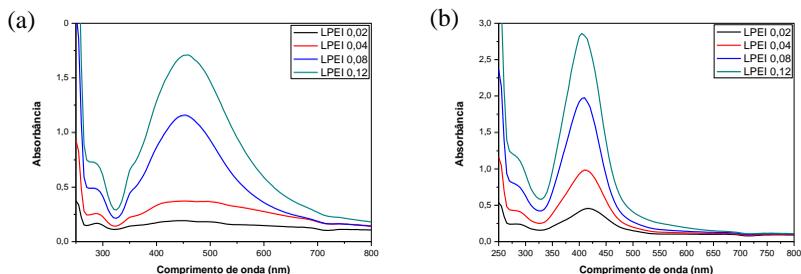


Figura 24. Espectros das Ag-NPs para (a) F1 e (b) F12 em diferentes concentrações de LPEI, mantendo $C(\text{AgNO}_3)/C(\text{LPEI}) = 2,5$ e $C(\text{AgNO}_3)/C(\text{HQ}) = 2$.

Mais uma vez, um aumento da $C(\text{LPEI})$ leva a um aumento da intensidade da absorção, menores valores de $FWHH$ e menores λ_{max} para F12, cujos parâmetros estão apresentados na Tabela 14. Analisando-se os espectros do polímero F1, é visível que a diminuição do agente redutor tem levado a um alargamento da banda SPR na mesma concentração de polímero.

Tabela 14. Valores de λ_{max} , $FWHH$ e A_{max} para três diferentes concentrações de LPEI para o polímero F12.

$C(\text{LPEI})$ (mmol L^{-1})	λ_{max} (nm)	$FWHH$ (nm)	A_{max} (u.a.)	ψ (nm^{-2} , $\times 10^5$)
0,02	417	113	0,455	0,966
0,04	412	95	0,982	2,509
0,08	408	85	1,979	5,706
0,12	405	86	2,861	8,214

Com esses dados foi possível escolher uma faixa de concentração para todos os 3 reagentes e, então, efetuar as análises utilizando-se planejamento fatorial (otimização multivariada) para os 2 polímeros, com o objetivo de entender os efeitos do polímero, precursor metálico e agente redutor na formação das Ag-NPs. A otimização de tais parâmetros tem sido tradicionalmente efetuada utilizando-se métodos univariados, ou seja, alterando-se apenas uma das variáveis por vez, enquanto que as outras são mantidas constantes. Essa abordagem consome tempo e é bastante trabalhosa, já que exige a realização de

vários experimentos,^{128,129,130} além de negligenciar possíveis interações entre as variáveis.

Optou-se, então, pela utilização do planejamento fatorial 2^3 , que contém dois níveis, composto central e leva em consideração três variáveis. Além disso, foram utilizados seis pontos axiais e quatro repetições do ponto central,¹¹¹ gerando um total de 18 experimentos para cada polieletrólito: F1 e F12. Os pontos centrais (itens 15-18 da Tabela 15) foram utilizados para a estimativa do erro e a curvatura do modelo.¹³¹ As concentrações do polímero, precursor metálico e agente redutor e a *Resposta* (calculada utilizando-se a equação 7) para todos os experimentos são mostrados na Tabela 15.

Tabela 15. Concentrações de LPEI, nitrato de prata e hidroquinona e *Resposta* (ψ) para cada um dos experimentos de planejamento fatorial.

	$C(\text{LPEI})$ (mmol L ⁻¹)	$C(\text{AgNO}_3)$ (mmol L ⁻¹)	$C(\text{HQ})$ (mmol L ⁻¹)	<i>Resposta</i> F1 ($\psi \times 10^5$, nm ⁻²)	<i>Resposta</i> F12 ($\psi \times 10^5$, nm ⁻²)
1	0,080	0,088	0,138	0,843	1,304
2	0,080	0,088	0,313	1,134	1,438
3	0,080	0,163	0,138	2,758	3,182
4	0,080	0,163	0,313	3,126	3,513
5	0,160	0,088	0,138	2,557	0,695
6	0,160	0,088	0,313	2,618	0,763
7	0,160	0,163	0,138	4,511	2,047
8	0,160	0,163	0,313	4,078	2,075
9	0,040	0,125	0,225	1,044	2,672
10	0,200	0,125	0,225	1,260	0,854
11	0,120	0,050	0,225	0,284	0,355
12	0,120	0,200	0,225	2,431	3,823
13	0,120	0,125	0,050	3,951	0,809
14	0,120	0,125	0,400	4,886	1,672
15	0,120	0,125	0,225	4,800	1,500
16	0,120	0,125	0,225	4,366	1,368
17	0,120	0,125	0,225	3,434	1,419
18	0,120	0,125	0,225	3,929	1,318

Foi utilizado novamente o modelo da superfície de resposta. É interessante notar que quando o número de variáveis independentes é

pequeno, a sobreposição da superfície de resposta para a escolha das condições ótimas constitui um método simples e altamente efetivo.

Em um nível de confiança de 95%, os resultados, considerando a análise de variância (ANOVA, Anexo D1) para a otimização multivariada do sistema F1-AgNPs, demonstraram que apenas os coeficientes $C(\text{LPEI})$ e $C(\text{AgNO}_3)$ são estatisticamente significantes, como mostrado pela equação analítica 8.

$$\psi = -50,5(\pm 6,5) + 441,9(\pm 64,1)x_1 - 1696,0(\pm 261,6)x_1^2 + 518,5(\pm 75,8)x_2 - 1797,7(\pm 297,7)x_2^2 \quad (8)$$

onde x_1 e x_2 são as concentrações de LPEI e AgNO_3 . Essa equação tem um erro puro quadrático referente à falta de ajuste de 4,08, o que é menor do que 9,01 (valor de $F_{5,3,95\%}$ para 95% de significância) e um coeficiente R^2 de 0,88, indicando que os resultados obtidos são confiáveis e o modelo não sofre falta de ajuste.

A Figura 25 apresenta a superfície de resposta de acordo com o cálculo dessa equação. Nos gráficos 3D, a resposta normalizada é apresentada em função de duas variáveis e o formato reflete as interações e curvaturas (ou a falta desses aspectos) para as variáveis. As melhores condições para a estabilização do sistema F1-Ag-NPs, ou seja, as concentrações de sal, redutor e polímero, foram determinadas levando-se em consideração os três gráficos. Analisando-se as Figuras 25a e 25b, pode-se observar que a $C(\text{HQ})$ não teve uma grande influência na formação das Ag-NPs na faixa de concentração estudada, embora tanto as concentrações de LPEI quanto de AgNO_3 apresentaram um efeito significativo na formação das nanopartículas. Os valores de ψ aumentaram com um aumento nas concentrações de LPEI e precursor metálico, alcançando um ponto de sela, ou seja, a resposta pode aumentar ou diminuir quando se afasta desse ponto. Na Figura 25c pode-se observar um efeito sinérgico entre as concentrações de polímero e sal metálico, que pode ser atribuído a uma interação positiva entre o AgNO_3 e a LPEI. Nesse caso, a resposta alcançou um valor máximo e decresceu quando se distancia desse ponto.

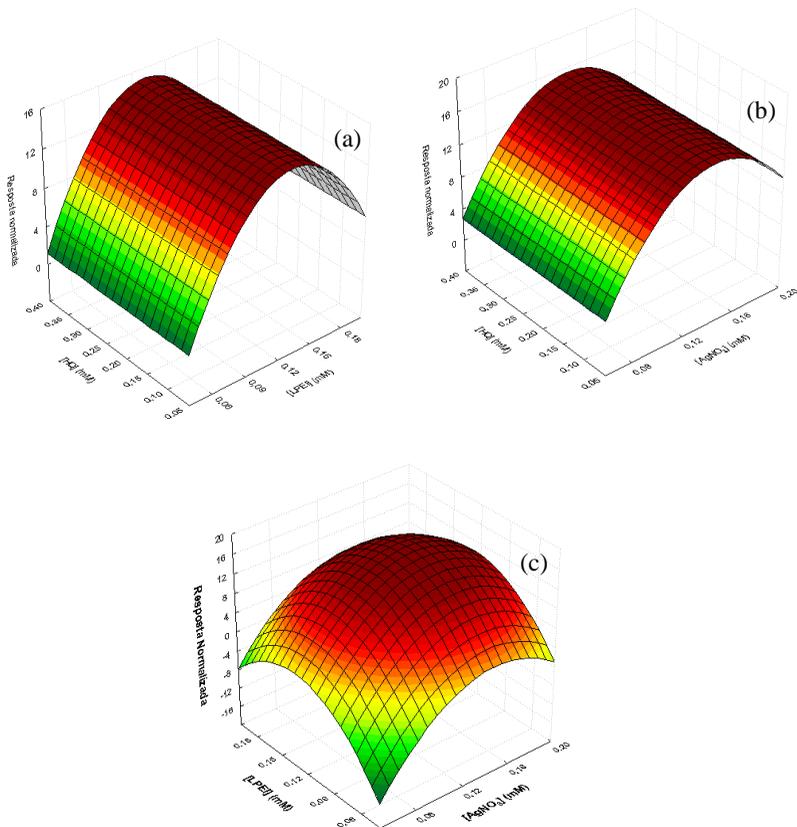


Figura 25. Superfície de resposta como função das variáveis para o sistema F1-Ag-NPs: (a) concentração de LPEI e HQ (com nitrato de prata em $0,12 \text{ mmol L}^{-1}$); (b) concentrações de HQ e nitrato de prata (com LPEI em $0,12 \text{ mmol L}^{-1}$); e (c) concentrações de LPEI e nitrato de prata (com HQ em $0,22 \text{ mmol L}^{-1}$).

A análise similar de variância foi realizada para o sistema F12-Ag-NPs, como apresentado no Anexo D2. Para esse sistema, os resultados mostraram que todos os três fatores individuais, além das interações entre $C(\text{LPEI})$ e $C(\text{AgNO}_3)$ e entre $C(\text{LPEI})$ e $C(\text{HQ})$ são estatisticamente significantes. Os resultados para a análise de regressão ($R^2 = 0,98$) para esses dados são apresentados na equação 9:

$$\psi = 2,2(\pm 0,8) - 34,7(\pm 9,3)x_1 + 191,4(\pm 28,3)x_1^2 + 390,8(\pm 20,2)x_2^2 + 12,7(\pm 3,8)x_3 - 8,1(\pm 5,9)x_3^2 - 285,9(\pm 41,6)x_1x_2 - 37,2(\pm 22,1)x_1x_3 \quad (9)$$

A Figura 26 apresenta a superfície de resposta para o sistema F12. A influência da concentração de HQ não é tão perceptível no gráfico de ψ em função das concentrações de sal e redutor (Figura 26b), mas as Figuras 26a e 26c mostram como a variação da concentração dos três reagentes reflete no valor de ψ .

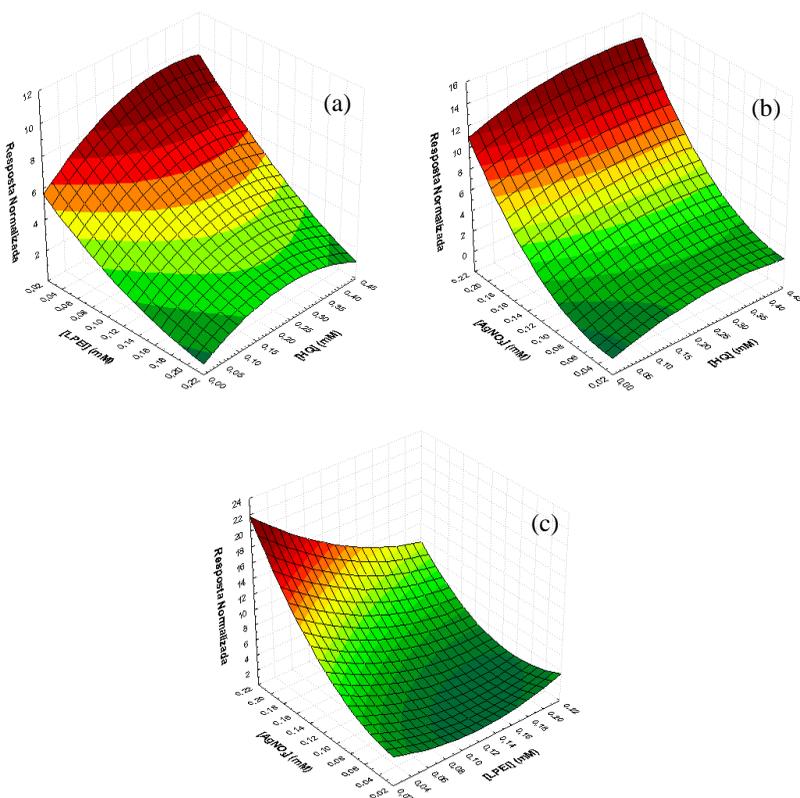


Figura 26. Superfície de resposta como função das variáveis para o sistema F12-Ag-NPs: (a) concentração de LPEI e HQ; (b) concentrações de HQ e nitrato de prata; e (c) concentrações de LPEI e nitrato de prata.

A partir da análise fatorial, as condições que levaram à melhor resposta e, conseqüentemente, a uma estabilização eficiente das NPs foram encontradas: 0,12 mmol L⁻¹ de polímero (tanto F1 quanto F12), 0,14 e 0,20 mmol L⁻¹ de AgNO₃ para F1-Ag-NPs e F12-Ag-NPs, respectivamente, e 0,35 e 0,40 mmol L⁻¹ de HQ para F1-Ag-NPs e F12-Ag-NPs, respectivamente.

Os espectros de UV-Vis para os dois sistemas, apresentados na Figura 27, são típicos para nanopartículas com geometria esférica e estreita distribuição de tamanho.¹²⁵ As NPs preparadas nessas condições apresentaram boa estabilidade por meses quando armazenadas na geladeira. É interessante notar que a manipulação desses coloides, em uma ampla faixa de condições experimentais, não gerou precipitação das NPs nem turbidez da suspensão, em contraste com os sistemas coloidais que foram preparadas com LPEI não derivatizada.

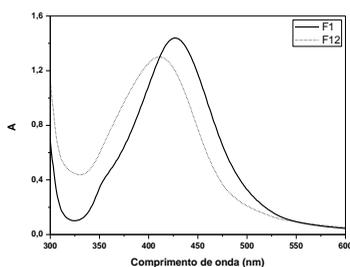


Figura 27. Espectros de UV-Vis para F1-Ag-NPs ($C(\text{LPEI}) = 0,12 \text{ mmol L}^{-1}$, $C(\text{AgNO}_3) = 0,14 \text{ mmol L}^{-1}$ e $C(\text{HQ}) = 0,35 \text{ mmol L}^{-1}$) e F12-Ag-NPs ($C(\text{LPEI}) = 0,12 \text{ mmol L}^{-1}$, $C(\text{AgNO}_3) = 0,20 \text{ mmol L}^{-1}$ e $C(\text{HQ}) = 0,40 \text{ mmol L}^{-1}$).

5.3. Caracterização das Ag-NPs

As Ag-NPs preparadas a partir da análise multivariada foram, então, caracterizadas. O formato e a distribuição do tamanho para F1-Ag-NPs e F12-Ag-NPs foram determinados por meio de MET, como pode-se observar na Figura 28. O diâmetro médio foi determinado por meio de ajuste Gaussiano dos histogramas.

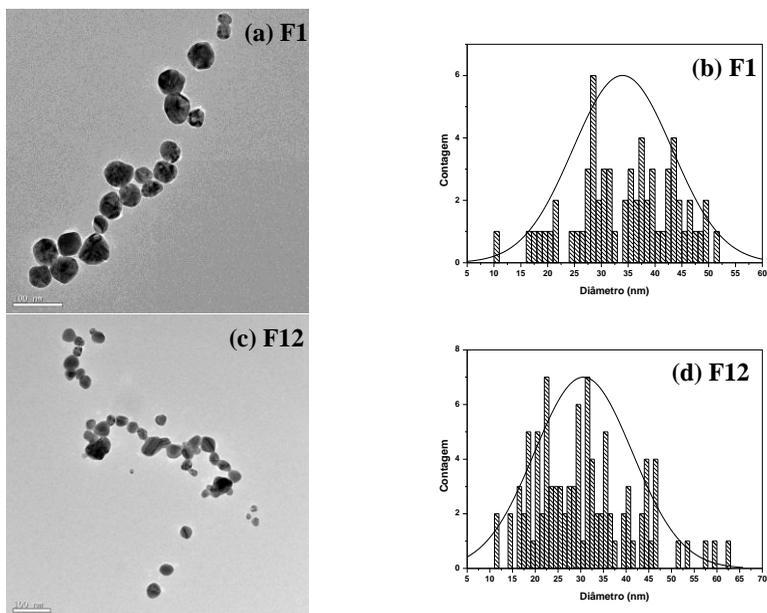


Figura 28. Micrografias de MET (lado esquerdo) e histogramas (lado direito) para: (a) e (b) F1-Ag-NPs ($C(\text{LPEI}) = 0,12 \text{ mmol L}^{-1}$, $C(\text{AgNO}_3) = 0,14 \text{ mmol L}^{-1}$ e $C(\text{HQ}) = 0,35 \text{ mmol L}^{-1}$); e (c) e (d) F12-Ag-NPs ($C(\text{LPEI}) = 0,12 \text{ mmol L}^{-1}$, $C(\text{AgNO}_3) = 0,20 \text{ mmol L}^{-1}$ e $C(\text{HQ}) = 0,40 \text{ mmol L}^{-1}$).

Em geral, a geometria das Ag-NPs foi esférica. Os diâmetros médios e distribuição de tamanho diferiram levemente um do outro ($34 \pm 9 \text{ nm}$ para F1-Ag-NP e $30 \pm 10 \text{ nm}$ para F12-Ag-NP). A título de comparação, as Ag-NPs obtidas em quatro condições (escolhidas aleatoriamente) fora daquelas consideradas “ótimas” também foram analisadas utilizando-se MET, e os resultados são apresentados na Tabela 16.

Tabela 16. Diâmetros médios e valores de FWHH obtidos por meio da análise de MET para F1-Ag-NPs e F12-Ag-NPs preparadas com a utilização de planejamento fatorial no ponto ótimo e fora do ponto ótimo. As concentrações de LPEI, AgNO₃ e HQ em cada uma das condições encontra-se na tabela 10.

Condições	D_m (nm)	FWHH (nm)
F1	34	22
F1.1	51	43
F1.2	31	34
F1.3	18	38
F1.4	28	39
F12	30	25
F12.1	38	38
F12.2	36	60
F12.3	38	29
F12.4	20	40

É interessante notar que a polidispersão (que está relacionada aos valores de FWHH nos histogramas) mudou substancialmente nas condições não otimizadas (F1.1 a F1.4 e F12.1 a F12.4). Os valores de FWHH foram apresentados na Tabela 16, e os histogramas podem ser encontrados no Anexo E. Além disso, a análise de MET indicou que essas NPs apresentaram alta aglomeração e geometrias não esféricas, como bastões e triângulos (Figura 29). Portanto, pode-se concluir que a metodologia empregada para a determinação das condições ótimas nas quais as Ag-NPs foram preparadas se mostrou bastante apropriada.

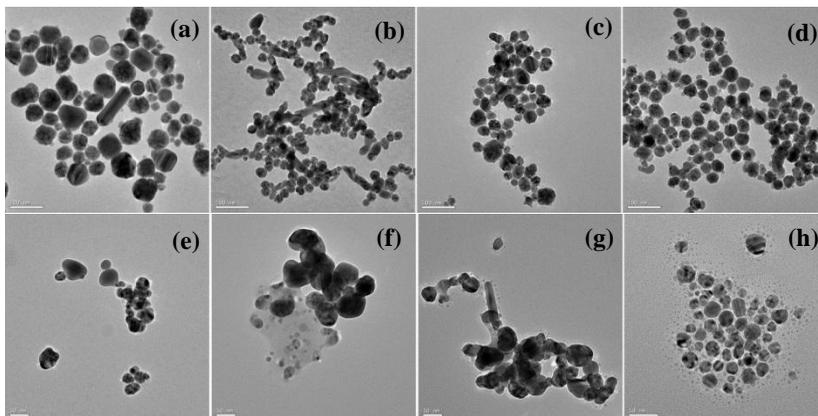


Figura 29. Micrografias das Ag-NPs preparadas sob as condições: (a) F1.1, (b) F1.2, (c) F1.3, (d) F1.4 (e) F12.1, (f) F12.2, (g) F12.3 e (h) F12.4, respectivamente. As concentrações de LPEI, AgNO_3 e HQ em cada uma das condições encontra-se na tabela 10.

Caracterização adicional das Ag-NPs por meio da técnica de espalhamento de luz pode ser observada na Figura 30. As distribuições de tamanho ponderadas por volume para F1-Ag-NPs e F12-Ag-NPs são mostradas nas figuras 30a e 30c. Os diâmetros hidrodinâmicos médios ($D_H = 2R_H$) encontrados foram 37,2 nm para F1-Ag-NPs e 25,8 para F12-Ag-NPs. A polidispersão não pode ser determinada por meio de análise cumulativa porque ambas as amostras tiveram uma segunda distribuição de agregados maiores ($R_H \sim 100$ nm), o que impediu o uso do método dos cumulantes. Porém, a intensidade do espalhamento de luz foi fortemente influenciada pela massa das partículas. Portanto, levando em consideração o número de partículas, a presença de grandes agregados pode ser negligenciada, como claramente evidenciado nas imagens de MET.

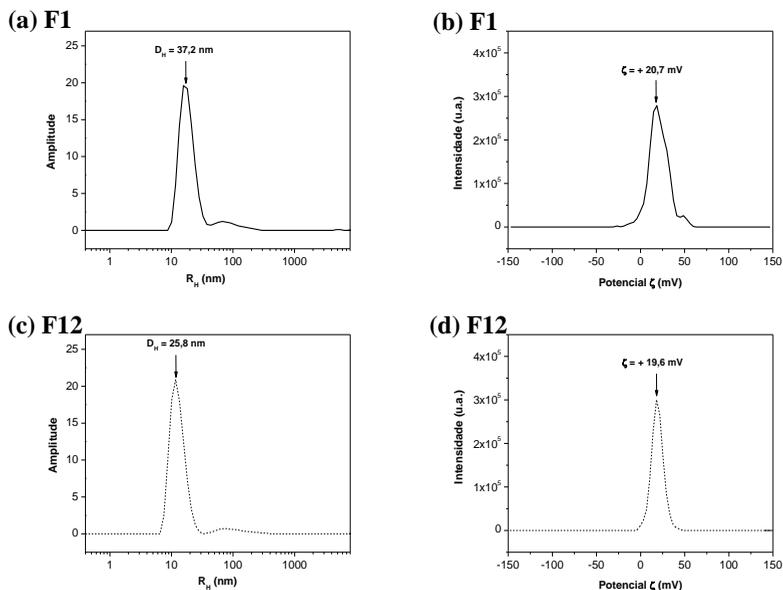


Figura 30. Distribuição de tamanho ponderadas por volume R_H (a e c) e potencial- ζ (b e d) para F1-Ag-NPs (acima) e F12-Ag-NPs (abaixo).

A estabilidade observada para as Ag-NPs é relacionada à sua estabilização eletrostática, que pode ser confirmada pela distribuição de potencial- ζ apresentada nas Figuras 30b e 30d. Os valores médios encontrados foram $+20,7 \pm 11,2$ mV para F1-Ag-NPs e $+19,6 \pm 7,0$ mV para F12-Ag-NPs. Os potenciais- ζ positivos podem ser atribuídos à estabilização pela LPEI, já que em solução aquosa esse polímero se comporta como um polieletrólito fraco com carga positiva.

As medidas de SAXS foram realizadas para se dar continuidade ao exame do tamanho, formato e polidispersão das nanopartículas. A Figura 31 apresenta os perfis de SAXS de F1-Ag-NPs (a) e F12-Ag-NPs (b).

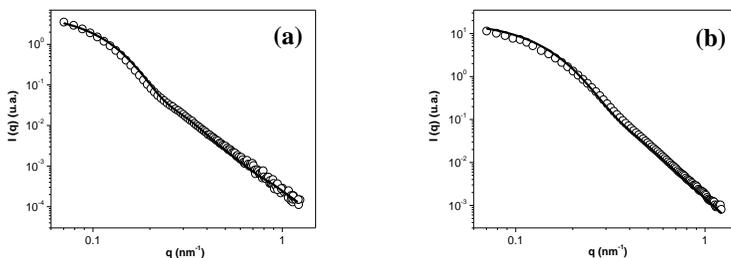


Figura 31. Dados de SAXS (círculos) e ajustes correspondentes (traços) para (a) F1-Ag-NPs e (b) F12-Ag-NPs.

Foram encontrados os valores de $D = 2R = 33,0$ nm e $\sigma = 0,24$ para F1-Ag-NPs, e $D = 2R = 22,4$ nm e $\sigma = 0,29$ para F12-Ag-NPs. É importante notar que a alta qualidade do ajuste, particularmente na faixa de baixo q dos perfis de SAXS, é relacionada à estabilização eletrostática das Ag-NPs atribuída às cadeias da LPEI.

Esses dados estão em concordância com os dados de UV-Vis (Figura 27) e também com os estudos de MET (Figura 28 e Tabela 16), que sugerem que as Ag-NPs obtidas com o polímero F12 são menores que aquelas obtidas com o polímero F1. É importante salientar que os experimentos de espalhamento são fortemente influenciados pela presença de poeira, grandes agregados e impurezas. Portanto, anteriormente à realização das medidas de SAXS e espalhamento de luz, todas as amostras foram filtradas em cubetas completamente limpas. O processo de filtração geralmente remove uma pequena fração de partículas maiores, deslocando a média do tamanho para valores menores. Já que a preparação das amostras é diferente, geralmente os dados de espalhamento e microscopia apresentam diferenças. A despeito dessa discordância, as medidas de MET, SAXS e espalhamento de luz claramente confirmam que F12-Ag-NPs são menores e mais polidispersas quando comparadas com F1-Ag-NPs, como pode ser observado na tabela 17.

Tabela 17. Diâmetros médios e dados de polidispersão para F1-Ag-NPs e F12-Ag-NPs utilizando diferentes técnicas de caracterização.

Técnica	F1-Ag-NPs	F1-Ag-NPs
MET	34 ± 9 nm	30 ± 10 nm
DLS	37,2 nm	25,8 nm
SAXS	33,0 nm ($\sigma = 0,24$)	22,4 ($\sigma = 0,29$)

Adicionalmente, os perfis de SAXS mostram que as Ag-NPs preparadas sob condições não-otimizadas (Figura 29 e Tabela 16) apresentam um alto espalhamento de raios X de tendência ascendente na faixa de baixo q . Essa é uma evidência clara da presença de grandes agregados ou aglomeração das Ag-NPs, indicando novamente a eficiência da metodologia usada. Um perfil de SAXS representativo para F12.3-Ag-NPs é apresentado na Figura 32.

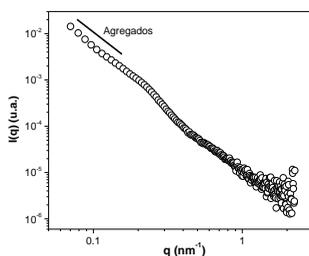


Figura 32. SAXS para F12.3-Ag-NPs.

5.4. Reação de redução do Nip

A atividade catalítica das Ag-NPs estabilizadas pela LPEI (F1 e F12-Ag-NPs) foi analisada utilizando-se a reação de redução do (Nip) com NaBH_4 . A redução do Nip, na presença de um catalisador, é uma reação modelo que tem sido amplamente utilizada para a quantificação e comparação da atividade catalítica de diferentes nanopartículas metálicas imobilizadas em diferentes suportes.^{74,79,132,133} A reação foi

monitorada por meio da intensidade de absorção no UV-Vis do Nip, que apresenta uma banda de absorção bem característica em 317 nm em água, mas que, na presença de NaBH_4 , é visualizada em 400 nm por causa da formação do íon *p*-nitrofenolato,^{134,135} como apresentado na Figura 33.

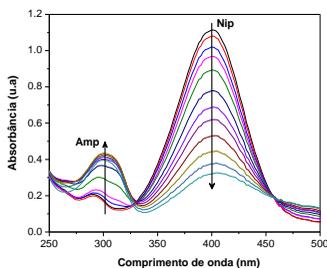


Figura 33. Variação no espectro de UV-Vis com o tempo para a reação de redução do Nip na presença de F12-Ag-NPs. $C(\text{Nip}) = 0,08 \text{ mmol L}^{-1}$, $C(\text{F12-Ag-NPs}) = 0,06 \text{ mmol L}^{-1}$ e $C(\text{NaBH}_4) = 100 \text{ mmol L}^{-1}$, a $15 \text{ }^\circ\text{C}$.

Na presença de dispersões coloidais de F1 e F12-Ag-NPs, a banda em 400 nm gradualmente diminui com o tempo. A coloração amarelada da solução de Nip na presença de NaBH_4 desapareceu e a solução tornou-se completamente incolor, e uma nova banda apareceu em 310 nm, que é atribuída à absorção do *p*-aminofenolato (Amp, Figura 33). Qualquer interferência causada por oxigênio foi evitada degaseificando-se a água utilizada na preparação das NPs. A degaseificação foi realizada com o auxílio de uma bomba de vácuo e ultrassom. A luz do ambiente foi também controlada realizando-se as reações no escuro.

Os primeiros experimentos cinéticos foram realizados a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e adicionando-se NaOH ao sistema, para tentar minimizar a formação de bolhas. Mas em um recente artigo publicado pelo nosso grupo de pesquisa¹²⁶ foi verificada uma forte influência do NaOH na constante de velocidade aparente (k_{app}), provavelmente oriunda da competição entre os íons OH^- e BH_4^- pela superfície das NPs. Então, todos os experimentos foram repetidos sem a adição de NaOH , para se evitar qualquer tipo de interferência, mas diminuindo-se a temperatura do meio de 25 para $15 \text{ }^\circ\text{C}$.

Foi observado um tempo de indução nas cinéticas (Figura 34). Esse é um fenômeno típico de catálise heterogênea e é comumente relacionado ao tempo necessário para a ativação do catalisador. Todas as concentrações de NaBH_4 estavam em excesso considerável em relação à concentração de Nip, assegurando-se condições de *pseudo*-primeira ordem,^{76,136} como pode ser observado pelo ajuste linear de $\ln A/A_0$ (sendo A a concentração de Nip) pelo tempo (inserto na Figura 34).

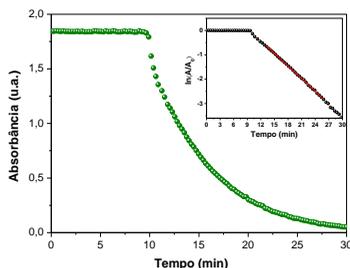


Figura 34. Dependência da absorção do Nip em função do tempo em 400 nm com o ajuste linear para as cinéticas de primeira ordem. $C(\text{Nip}) = 0,10 \text{ mmol L}^{-1}$; $C(\text{FI-Ag-NPs}) = 0,01 \text{ mmol L}^{-1}$; $C(\text{NaBH}_4) = 25 \text{ mmol L}^{-1}$ a $15 \text{ }^\circ\text{C}$.

O tempo de indução, como apresentado na Figura 34, tem sido observado por vários autores, em diferentes sistemas catalíticos, e é geralmente interpretado como sendo o tempo requerido para que o reagente difunda para a superfície das partículas.⁷⁹ De acordo com Zeng e colaboradores,⁷⁶ a velocidade de adsorção do Nip na superfície do catalisador é o fator predominante no tempo de indução. Ainda, Saha *et al.*⁷⁷ alegam que o tempo de indução geralmente é associado à presença de oxigênio dissolvido na água, que reagiria mais rapidamente com o boroidreto do que com o Nip. Neste trabalho, essa possibilidade pode ser excluída, já que o solvente usado para o preparo das soluções foi cuidadosamente degaseificado antes do uso. Além disso, a presença de um período de indução também foi relacionada a uma etapa inicial envolvendo a reação com o boroidreto, tal como o transporte das espécies de hidrogênio para a superfície das M-NPs (Figura 14).⁷⁹

Com o objetivo de se realizar um estudo mecanístico da reação de redução do Nip, foram efetuados diversos experimentos cinéticos onde as concentrações de todos os reagentes foram variadas independentemente. O efeito da concentração de NaBH_4 na reação de

redução do Nip na presença das Ag-NPs foi primeiramente estudado. Como pode ser observado na Figura 35a para F1-Ag-NPs (quadrados pretos), as concentrações de Nip e de catalisador foram mantidas constantes e a concentração de NaBH_4 foi variada. Aumentando-se a concentração de NaBH_4 percebe-se um aumento na velocidade inicial da reação, até que essa velocidade atingiu um patamar de saturação em aproximadamente 25 mmol L^{-1} . No segundo experimento, a concentração de NaBH_4 foi mantida constante em 25 mmol L^{-1} , para assegurar uma condição de *pseudo*-primeira ordem em relação a esse redutor, e observou-se o mesmo perfil para a dependência da velocidade inicial em relação à concentração de Nip (Figura 35a, esferas vermelhas), ocorrendo saturação quando essa concentração atingiu $0,04 \text{ mmol L}^{-1}$. Nesse segundo experimento, a concentração de NPs também foi, mais uma vez, mantida constante.

Já para F12-Ag-NPs, o mesmo comportamento foi observado: mantendo-se a concentração de NPs e de Nip constantes, o aumento da concentração de NaBH_4 levou a um aumento da velocidade inicial da reação até que essa velocidade atingiu um patamar de saturação em 80 mmol L^{-1} (Figura 35b, quadrados pretos). Para o segundo experimento, as concentrações de NPs e NaBH_4 foram mantidas constantes (sendo que para NaBH_4 a concentração escolhida foi 100 mmol L^{-1}), e foi observado o aumento da velocidade inicial da reação com o aumento da concentração de Nip, até que essa velocidade se manteve constante a partir de $0,04 \text{ mmol L}^{-1}$ de Nip (Figura 35b, esferas vermelhas).

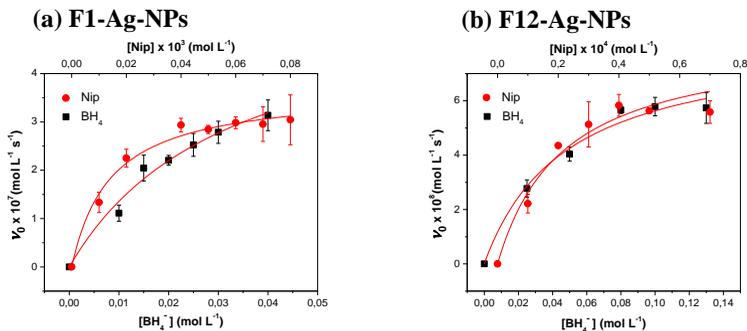
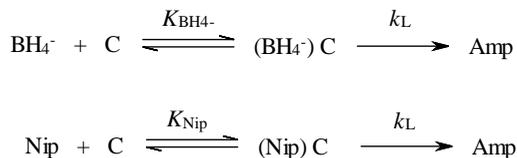


Figura 35. (a) F1-Ag-NPs: velocidade inicial (v_0) em função da $C(\text{NaBH}_4)$ (quadrados pretos) com $C(\text{Nip}) = 0,05 \text{ mmol L}^{-1}$ e velocidade inicial (v_0) em função da $C(\text{Nip})$ (círculos vermelhos) com $C(\text{NaBH}_4) = 25 \text{ mmol L}^{-1}$, sendo que a área superficial nos dois experimentos é $0,0225 \text{ m}^2 \text{ L}^{-1}$. (b) F12-Ag-NPs: velocidade inicial (v_0) em função da $C(\text{NaBH}_4)$ (quadrados pretos) com $C(\text{Nip}) = 0,05 \text{ mmol L}^{-1}$ e velocidade inicial (v_0) em função da $C(\text{Nip})$ (círculos vermelhos) com $C(\text{NaBH}_4) = 100 \text{ mmol L}^{-1}$, sendo que a área superficial nos dois experimentos é $0,0510 \text{ m}^2 \text{ L}^{-1}$. Os experimentos foram realizados pelo menos em duplicata.

Já que houve esse perfil de saturação para ambos os reagentes, pode-se concluir que a reação seguiu o modelo de Langmuir, onde ambos os reagentes devem estar adsorvidos na superfície do catalisador, tratando-se de uma reação bimolecular. Mas esse tipo de mecanismo é bastante complexo, e diante dessa complexidade, foi utilizado um artifício experimental para simplificar a interpretação dos dados, que foi a utilização de um dos reagentes na concentração de saturação e forçar a reação a seguir um mecanismo monomolecular.

Os perfis cinéticos apresentados na Figura 35 podem ser interpretados como resultado de uma reação monomolecular que ocorre na superfície como apresentado no Esquema 1. Tal reação é possível porque as concentrações de Nip e de NaBH_4 usadas nos experimentos não afetam a velocidade da reação (ou seja, a dependência é de ordem zero) e a superfície das NPs estava saturada.



Esquema 1. Mecanismo de reação para reações monomoleculares que ocorrem na superfície.

De acordo com o Esquema 1, o reagente (BH_4^- em altas concentrações de Nip, ou Nip em altas concentrações de BH_4^-) interage como os sítios ativos na superfície do catalisador C (as Ag-NPs) para formar as espécies adsorvidas, que então formam o produto final (Amp). Em altas concentrações de BH_4^- ou Nip, a reação de redução ocorre na superfície das NPs catalíticas seguindo um mecanismo monomolecular e a velocidade da reação depende da fração da superfície do catalisador recoberta pelo substrato, como é descrito no modelo de Langmuir. Portanto, a lei de velocidade global pode ser expressa pela equação 10:

$$v = k_L S \theta_R \quad (10)$$

onde k_L é a constante de velocidade de Langmuir para a formação do produto normalizada por S, a área superficial de todas as NPs, que é normalizada pelo volume da reação, e θ_R que é a fração da superfície do catalisador recoberta pelos reagentes, sendo que θ_R é expresso pela equação 11:

$$\theta_R = \frac{KC(R)}{1 + KC(R)} \quad (11)$$

onde $C(R)$ é a concentração de um dos reagentes (BH_4^- em altas concentrações de Nip, ou Nip em altas concentrações de BH_4^-). Combinando as equações 10 e 11 temos:

$$v = \frac{k_L SKC(R)}{1 + KC(R)} \quad (12)$$

Aplicando a equação 12 aos dados experimentais, a constante de velocidade k_L e a constante de adsorção K puderem ser calculadas utilizando-se um ajuste não-linear das curvas. Os valores para as duas constantes são apresentados na Tabela 18.

Tabela 18. Constantes de velocidade e de adsorção de Nip e BH_4^- para F1 e F12-Ag-NPs. k_L é a constante de velocidade de Langmuir normalizada pela área superficial total das NPs por volume. K_{BH_4} e K_{Nip} são as constantes de adsorção de Langmuir.

Sistema	k_L $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$	K_{BH_4} L mol^{-1}	K_{Nip} L mol^{-1}
F1-Ag-NPs	$(2,6 \pm 0,4) \times 10^{-5}$	$30,6 \pm 8,6$	$(7,0 \pm 1,3) \times 10^4$
F12-Ag-NPs	$(1,6 \pm 0,1) \times 10^{-6}$	$21,6 \pm 1,5$	$(4,6 \pm 0,5) \times 10^4$

Como pode ser observado na Tabela 18, a constante de adsorção para o Nip, tanto para F1 quanto para F12-Ag-NPs, foi muito maior do que a constante para BH_4^- . Além disso, k_L , que determina a velocidade de reação das moléculas adsorvidas, foi cerca de 16 vezes menor para F12-Ag-NPs do que para F1-Ag-NPs. Portanto, o sistema F12-Ag-NPs foi menos ativo do que o F1 na redução do Nip. Entretanto, é importante notar que assumiu-se que todos os sítios na superfície das NPs possuem a mesma energia de adsorção, ou seja, assumiu-se uma superfície homogênea e qualquer correlação espacial entre as moléculas adsorvidas é completamente ignorada. Essas são suposições simplificadas do modelo clássico de Langmuir.

Uma outra forma de se comparar as atividades catalíticas dos dois sistemas com outros relatados na literatura é a determinação de k_1 , que é a constante catalítica normalizada pela área superficial por unidade de volume. Essa constante de velocidade pode ser determinada a partir do ajuste linear da constante de velocidade aparente (k_{app}) versus S , ou seja, k_{app} é proporcional à área superficial total de todas as M-NPs, de acordo com a equação 13:^{19,35,67,137,138,139}

$$-\frac{dC(Nip)}{dt} = k_{app}C(Nip) = k_1SC(Nip) \quad (13)$$

Essa expressão assume uma condição de catálise *quasi*-homogênea,¹⁴⁰ e uma dependência de ordem zero para a reação em relação ao $NaBH_4$, sendo que $C(Nip)$ é a concentração de Nip. Os

gráficos de k_{app} em função de S para ambos os sistemas catalíticos (F1 e F12-Ag-NPs) são apresentados na Figura 36. Nesses experimentos, a concentração de NaBH_4 foi mantida acima do nível de saturação, determinada nos experimentos apresentados na Figura 35 (25 mmol L^{-1} e 80 mmol L^{-1} para F1-Ag-NPs e F12-Ag-NPs, respectivamente). Pode-se então verificar, de acordo com a Figura 36, que k_{app} é realmente proporcional à área superficial total das NPs; portanto, pode-se concluir que a catálise ocorre na superfície das NPs.

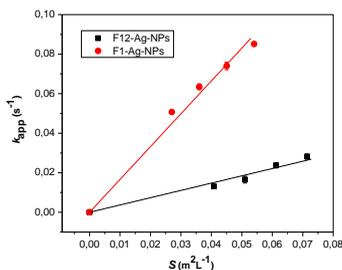


Figura 36. Constante de velocidade aparente (k_{app}) em função da área superficial das Ag-NPs normalizada por unidade de volume (S) para F1-Ag-NPs (círculos vermelhos, $C(\text{NaBH}_4) = 25 \text{ mmol L}^{-1}$, $C(\text{Nip}) = 0,03 \text{ mmol L}^{-1}$, $R^2 = 0,995$) e F12-Ag-NPs (quadrados pretos, $C(\text{NaBH}_4) = 80 \text{ mmol L}^{-1}$, $C(\text{Nip}) = 0,015 \text{ mmol L}^{-1}$, $R^2 = 0,990$) a 15°C .

A partir do coeficiente angular das curvas da Figura 36, os valores encontrados para as constantes de velocidade catalíticas k_1 foram $1,66 \pm 0,05 \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ L}$ para F1-Ag-NPs e $0,37 \pm 0,01 \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ L}$ para F12-Ag-NPs. A constante para F1-Ag-NPs apresenta um dos valores mais altos relatados na literatura para Ag-NPs, como pode ser verificado na Tabela 19.

Tabela 19. Comparação entre a atividade catalítica de Ag-NPs obtidas em diferentes sistemas na redução do Nip.

Estabilizante	Diâmetro (nm)	k_1 ($s^{-1} m^{-2} L$)
<i>F1-LPEI</i> *	34 ± 9	1,66
Dextrana ¹²⁶	$6,1 \pm 1,3$	1,41
PEI ramificada derivatizada ¹⁰	$24,5 \pm 4,1$	0,57
<i>F12-LPEI</i> *	30 ± 10	0,37
Microgel de carboximetil quitosana ¹⁴¹	$3,45 \pm 0,65$	0,196
Aminossilicato ¹⁴²	$\sim 3,6$	0,188
Quitosana ¹⁴³	~ 3	0,15
Microgel de carboximetil quitosana ¹⁴¹	$2,81 \pm 0,62$	0,124
Polieletrólito aniônico ramificado ¹⁴⁴	$3,0 \pm 1,2$	0,078

*Ag-NPs obtidas nesse trabalho.

A diferença na magnitude dos valores de k_1 para F1 e F12-Ag-NPs mostra que a composição do estabilizante apresenta uma grande influência na atividade catalítica. Ambos os polímeros são derivados da LPEI, e tanto F1 (com 0,4 eq de 2-cloroetanol) quanto F12 (com 0,4 eq de 2-cloroetanol e 0,5 eq de 1-bromoctano) foram capazes de formar Ag-NPs estáveis com tamanho, formato e grau de polidispersidade similar. No entanto, a constante de velocidade k_1 foi cerca de 5 vezes maior para F1 do que para F12.

Anteriormente, foi observado que os derivados da PEI ramificada obtidos com cloroetanol e bromoctano apresentaram maior atividade catalítica do que aqueles obtidos com cloroetanol e bromobutano.¹⁰ Essa característica foi atribuída ao efeito hidrofóbico, que atrairia as moléculas de Nip para próximo da superfície catalítica. Mas de forma oposta, neste trabalho, as F1-Ag-NPs, que são menos hidrofóbicas, foram as que apresentaram a maior atividade catalítica. Esse comportamento se deve, provavelmente, à diferença nas velocidades de difusão do Nip até a superfície das NPs, o que é evidenciado quando se comparam os períodos de indução da reações nos níveis de saturação de BH_4^- , como apresentado na Figura 37.⁷⁶ Quanto menor o tempo de indução, mais rápida a difusão das moléculas do substrato para a superfície do catalisador.

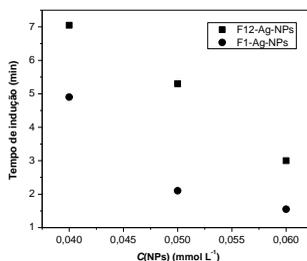


Figura 37. Gráficos do tempo de indução em função da concentração de Ag-NPs para F1-Ag-NPs (círculos, $C(\text{NaBH}_4) = 25 \text{ mmol L}^{-1}$, $C(\text{Nip}) = 0,03 \text{ mmol L}^{-1}$) e F12-Ag-NPs (quadrados, $C(\text{NaBH}_4) = 80 \text{ mmol L}^{-1}$, $C(\text{Nip}) = 0,015 \text{ mmol L}^{-1}$) a 15°C .

Percebe-se que o derivado da LPEI que apresenta em sua estrutura um grupo octil (F12-LPEI), lipofílico, apresentou um tempo de indução maior do que o F1-LPEI, o que implicaria em uma maior resistência à difusão e, por consequência, uma reação mais lenta.

5.5. Síntese e caracterização das nanopartículas bimetálicas de Ag e Pd (AgPd-NPs)

As Ag-NPs foram utilizadas como *templates* para a obtenção das NPs bimetálicas. O precursor metálico, acetato de paládio ($\text{Pd}(\text{OAc})_2$), solubilizado em acetona, foi adicionado a uma dispersão de F1-Ag-NPs e F12-Ag-NPs em água em diferentes concentrações, sendo que a concentração de Ag-NPs final foi mantida constante em $0,10 \text{ mmol L}^{-1}$ (com base na concentração de AgNO_3 utilizada na obtenção das Ag-NPs). Os espectros de UV-Vis são apresentados na Figura 38, assim como uma fotografia onde percebe-se claramente a diferença na coloração das dispersões de NPs bimetálicas obtidas, dependendo da quantidade de precursor de Pd adicionada.

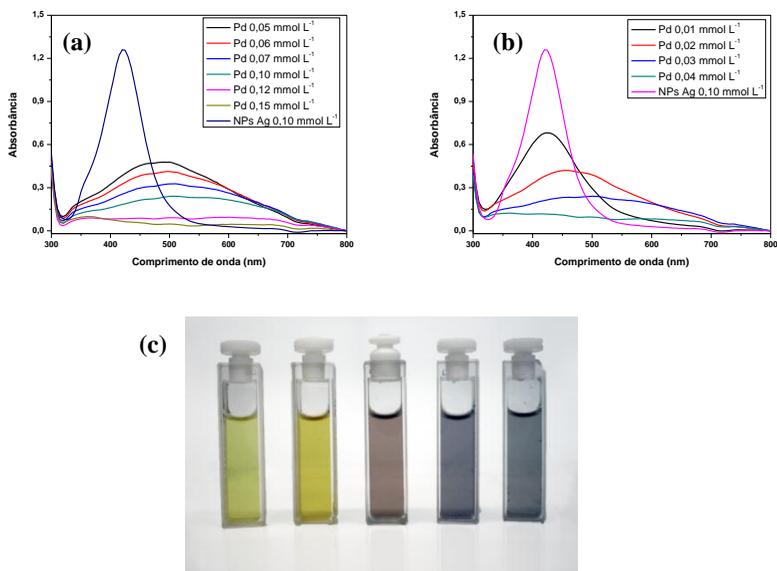


Figura 38. Espectros de UV-Vis para (a) F1-AgPd-NPs (Ag-NPs 0,10 mmol L⁻¹, Pd(OAc)₂ de 0,05 a 0,15 mmol L⁻¹) e (b) F12-AgPd-NPs (Ag-NPs 0,10 mmol L⁻¹, Pd(OAc)₂ de 0,01 a 0,05 mmol L⁻¹). (c) Da esquerda para direita: F12-Ag-NPs e F12-AgPd-NPs (Pd(OAc)₂ 0,01; 0,02; 0,03 e 0,05 mmol L⁻¹).

A banda SPR da Ag diminui e desloca-se gradualmente para o vermelho conforme a quantidade de Pd adicionada aumenta, indicando o aumento do número de átomos de Pd na superfície das NPs. Baseando-se nos espectros de UV-Vis, foram selecionadas 3 concentrações de Pd(OAc)₂ para cada um dos sistemas para os estudos de microscopia, sendo eles: 0,10; 0,12 e 0,15 mmol L⁻¹ para F1-AgPd-NPs, e 0,03; 0,05 e 0,10 mmol L⁻¹ para F12-AgPd-NPs.

A Figura 39 apresenta os dados de TEM e HR-TEM para F1-AgPd-NPs com Pd(OAc)₂ 0,12 mmol L⁻¹ e para F12-AgPd-NPs com Pd(OAc)₂ 0,05 mmol L⁻¹. Nessas concentrações de precursor de paládio, a banda SPR das Ag-NPs desapareceu completamente para ambos os sistemas. As F1-AgPd-NPs são esféricas e ocas, com diâmetro de 50 ± 10 nm (Figuras 39a, 39b e 39c). Já as F12-AgPd-NPs são também esféricas, com diâmetro de 55 ± 10 nm (Figuras 39d, 39e e 39f), mas elas são porosas, como se várias NPs menores estivessem agregadas, e também é perceptível um espaço vazio no interior das F12-AgPd-NPs, só que menor (e muitas vezes não tão visível) do que aquele observado para F1-AgPd-NPs.

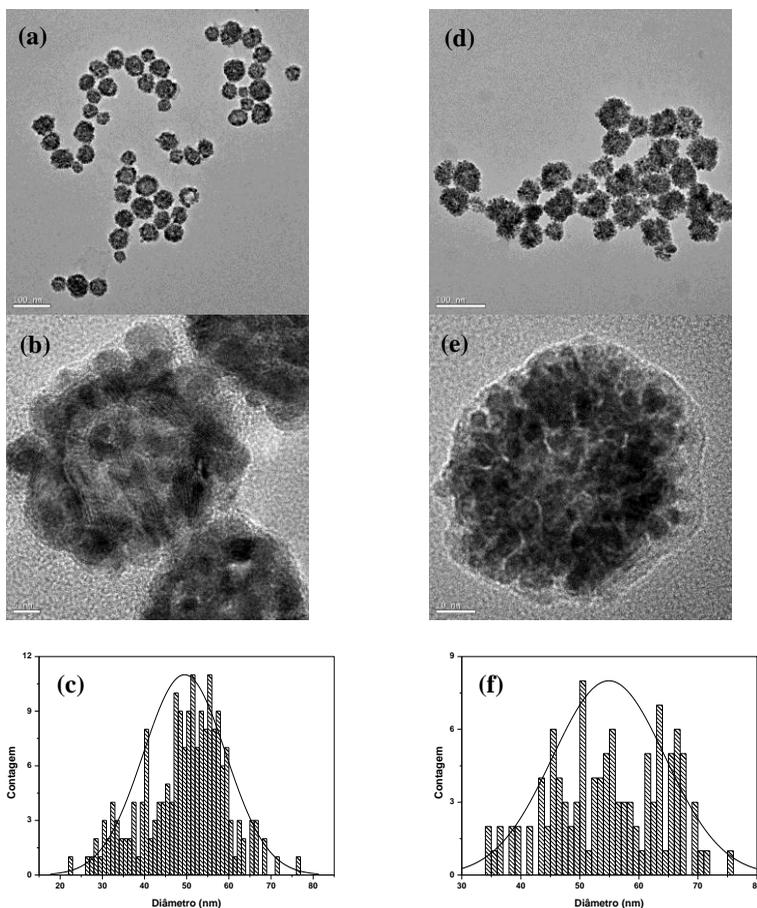


Figura 39. F1-AgPd-NPs: (a) imagem de MET; (b) imagem de HR-TEM; e (c) histograma de distribuição de tamanho. F12-AgPd-NPs: (d) imagem de MET; (e) imagem de HR-TEM; e (f) histograma de distribuição de tamanho.

A composição química das nanopartículas também foi caracterizada a partir da análise de EDX, como apresentado nas Figuras 40 e 41, e pode-se perceber que tanto F1 quanto F12-AgPd-NPs são uma liga uniforme dos dois metais, Ag e Pd. Observando-se o gráfico de varredura dos elementos Ag e Pd (Figuras 40f e 41f), percebe-se uma

variação na contagem desses elementos no que seriam as regiões das paredes e do espaço vazio no interior das NPs. Em ambos os casos, essa contagem dos elementos começa em zero, aumenta até chegar em um máximo, cai um pouco no centro da NP, volta a subir e finalmente cai até chegar no zero novamente. Os picos seriam a região das paredes. Como essa queda no centro das F12-AgPd-NPs é menos pronunciada do que para F1-AgPd-NPs, esse seria mais um indício de que o espaço vazio no interior daquelas NPs é menor, ou seja, a espessura da parede da liga AgPd para F12 é maior que para F1.

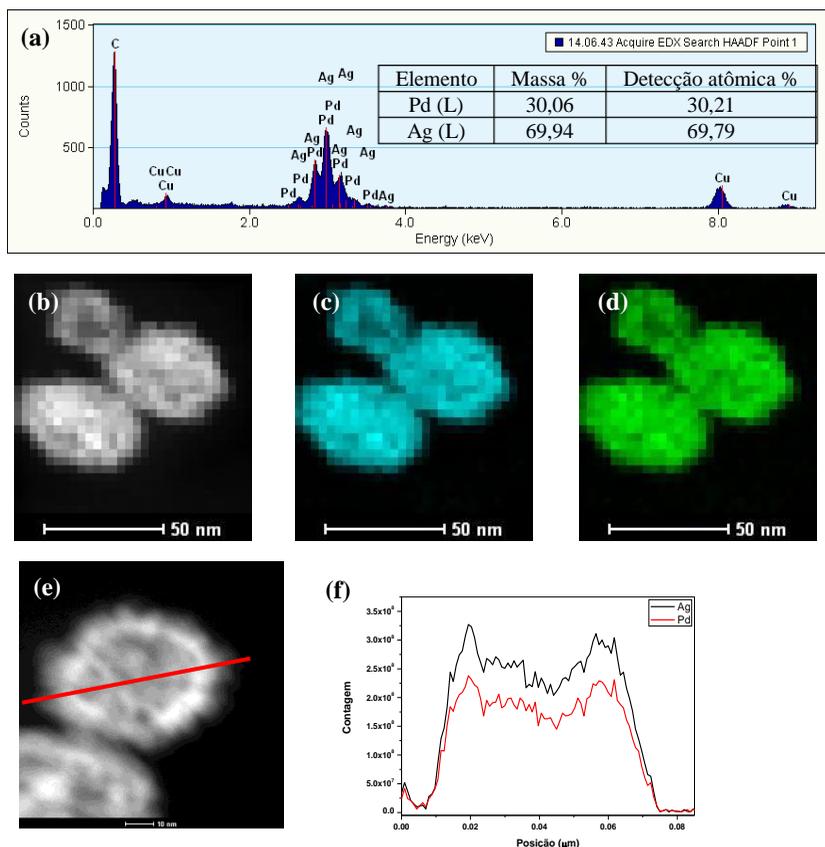


Figura 40. (a) Análise de EDX; (b) imagem de HAADF-STEM; mapas elementais de (c) Ag e (d) Pd; (e) imagem de HAADF-STEM; e (f) correspondente linha de varredura dos elementos Ag e Pd para as nanopartículas bimetais ocas do sistema F1.

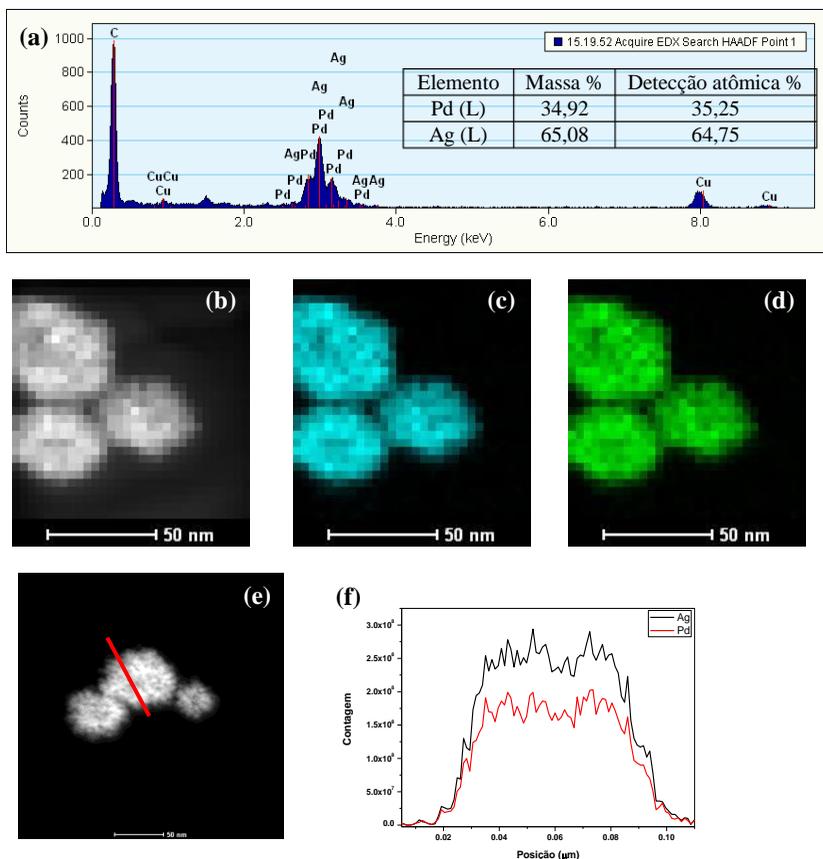


Figura 41. (a) Análise de EDX; (b) imagem de HAADF-STEM; mapas elementais de (c) Ag e (d) Pd; (e) imagem de HAADF-STEM; e (f) correspondente linha de varredura dos elementos Ag e Pd para as nanopartículas bimetaislicas porosas do sistema F12.

Essas mesmas análises foram feitas para as NPs bimetaislicas obtidas a partir das soluções de Pd(OAc)₂ 0,10 e 0,15 mmol L⁻¹ (F1) e Pd(OAc)₂ 0,03 e 0,10 mmol L⁻¹ (F12), e os resultados estão no Anexo F.

As análises de MET e EDX estão de acordo com as análises de UV-Vis, em que a banda SPR da prata gradualmente diminui de intensidade e se desloca para o vermelho. Esse deslocamento é atribuído: (i) a um aumento no diâmetro da NP devido à deposição do Pd; (ii) à mudança na constante dielétrica da liga devido ao aumento da

porcentagem de Pd; e (iii) um aumento no espaço vazio da estrutura oca e uma redução na espessura da parede da liga.^{145,146}

Como anteriormente citado, as NPs bimetálicas podem ser preparadas por dois métodos: corredução e redução sucessiva. Na redução sucessiva, utilizada nesse trabalho, espera-se que a estrutura das NPs seja do tipo caroço-casca (*core-shell*). Entretanto, existe a possibilidade de reações de substituição galvânica (*galvanic replacement reaction*) ocorrerem ao se adotar essa estratégia. Por exemplo, não é possível sintetizar NPs bimetálicas do tipo caroço-casca de Pd e Au, isso por causa dos potenciais de redução desses metais. Quando íons Au^{3+} são adicionados a uma solução contendo Pd-NPs, alguns dos átomos de Pd^0 na NPs são oxidados e reduzem os íons Au^{3+} a Au^0 . Após a redução dos íons Au^{3+} , os íons de Pd que foram formados são novamente reduzidos pelo agente redutor presente no meio, por exemplo, um álcool. Esse processo pode levar à formação de estruturas do tipo *cluster-in-cluster* (Figura 2) ou outras estruturas misturadas.^{15,147}

Na verdade, essas reações de substituição galvânica têm se mostrado como um método efetivo para a preparação de nanoestruturas metálicas por meio do consumo do componente mais reativo.^{146,148} No trabalho de Sun *et al.*,¹⁴⁶ os autores propõem um mecanismo completo para a reação de substituição galvânica entre nanoestruturas de prata (cubos e bastões) e HAuCl_4 em meio aquoso, como ilustrado na Figura 42.

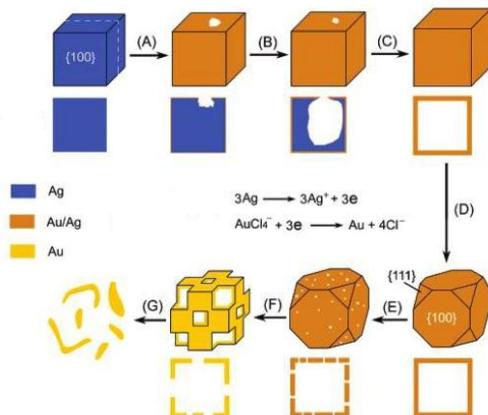
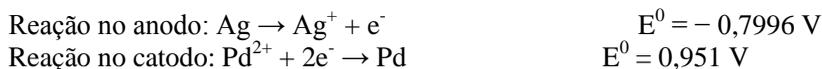


Figura 42. Ilustração esquemática das mudanças na morfologia e na estrutura envolvendo uma reação de substituição galvânica envolvendo nanocubos de Ag e uma solução de HAuCl_4 . (A) o início da reação em um ponto específico de alta energia na superfície do cubo; a formação de uma nanoestrutura parcialmente oca; (B) a continuação da reação de substituição entre Ag e HAuCl_4 e a formação de uma estrutura parcialmente oca; (C) a formação de uma nanocaixa completamente oca, uniforme e com parede homogênea de uma liga Au-Ag; (D) o início da dissolução da liga (*dealloying*), por causa do aumento da quantidade de Au adicionada, com conseqüente reconstrução da morfologia da nanocaixa de Au-Ag; (E) e (F) a contínua dissolução da liga, junto com a formação de poros nas paredes; (G) por fim, a fragmentação total das nanocaixas porosas.¹⁴⁶

Em um trabalho mais recente, Lee e colaboradores¹⁴⁹ obtiveram NPs bimetálicas ocas de prata e paládio por meio de uma reação de deslocamento galvânico, sendo que as meias-reações com seus respectivos potenciais padrão de redução são apresentados no Esquema 2.



Esquema 2. Reação de oxidação do átomo de Ag e de redução do íon Pd^{2+} .

Portanto, o potencial global para a reação é 0,1514 V, ou seja, uma reação espontânea.

Já no trabalho de Hsu *et al.*,¹⁴⁵ Ag-NPs são utilizadas como *templates* de sacrifício para a formação de NPs bimetálicas Au-Ag ocas. A superfície dessas NPs foi modificada utilizando-se polieletrólitos positivos e negativos alternadamente. Com a adição dos íons AuCl_4^- , os núcleos de Ag são convertidos em ligas ocas Au-Ag, como pode ser observado na Figura 43.

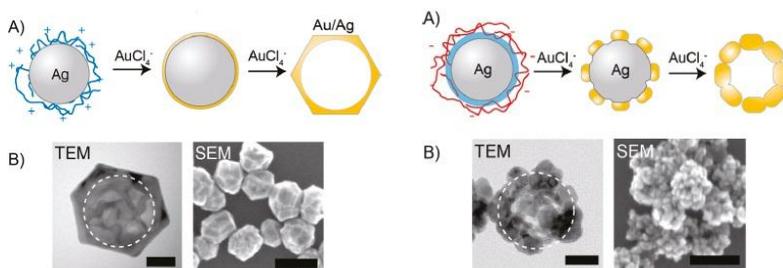


Figura 43. Lado esquerdo: deslocamento galvânico com AuCl_4^- em uma Ag-NPs positivamente carregada usada como *template*. (A) Caminho de reação esquemático, resultando em uma estrutura oca. (B) Imagens de MET (escala: 20 nm) e MEV (escala: 100 nm). Lado direito: deslocamento galvânico com AuCl_4^- em uma Ag-NPs negativamente carregada usada como *template*. (A) Caminho de reação esquemático, resultando em uma estrutura porosa e agregada. (B) Imagens de MET (escala: 20 nm) e MEV (escala: 100 nm).¹⁴⁵

Após uma extensa discussão dos resultados obtidos, inclusive utilizando-se de análises de UV-Vis e de potencial- ζ , Hsu *et al.*¹⁴⁵ concluem que a diferença na morfologia entre os dois tipos de NPs deve-se à carga presente no polieletrólito que reveste a superfície das mesmas. Os autores afirmam que se a superfície das NPs é recoberta com uma camada de polieletrólito positivo, a Ag é consumida do interior das NPs, formando as NPs ocas; por outro lado, se a superfície das NPs é recoberta com uma camada negativa de polieletrólito, a Ag é consumida da superfície exposta das NPs e há a formação de NPs porosas (Figura 43). Ou seja, a morfologia final das NPs bimetálicas é controlada pela camada de polieletrólito, que determina a maneira como o segundo metal será depositado. Além disso, a espessura da camada de polieletrólito determina a barreira hidrodinâmica para a difusão do reagente.

Levando todos esses dados em consideração, no caso das LPEI-AgPd-NPs obtidas nesse trabalho, pode-se concluir que, mesmo

utilizando-se o método da redução sucessiva para a obtenção das NPs bimetálicas, não foi possível se obter uma estrutura do tipo casca-carço e sim, uma liga AgPd, onde os próprios átomos de Ag estão reduzindo os íons Pd^{2+} . Os íons Ag^+ gerados pela oxidação da Ag^0 seriam novamente reduzidos devido à presença de um agente redutor no meio, a hidroquinona, que está em excesso por causa da técnica de preparação das Ag-NPs.

Além disso, assim como no trabalho de Hsu e colaboradores,¹⁴⁵ em que a carga do polieletrólito determina o formato das NPs bimetálicas obtidas, aqui é a estrutura do polímero, que é usado como agente estabilizante, que deve ter mais influência. Como ambos os polímeros (LPEI-F1 e F12) têm um potencial- ζ muito próximos, não deve ser a carga do polieletrólito a responsável pela diferença na formação das diferentes NPs bimetálicas. Contudo, como o polímero F12 é mais denso e compacto por causa dos grupos n-octil presentes em sua cadeia (ou seja, por ser um polímero mais hidrofóbico em meio aquoso), os átomos de Ag utilizados na reação de substituição galvânica estariam sendo consumidos preferencialmente da superfície das Ag-NPs, já que a difusão desses átomos do interior das NPs seria dificultada, gerando NPs porosas, agregadas. Como o polímero F1 não apresenta os grupos n-octil na sua estrutura, apenas os grupos etanólicos, Ag é consumido preferencialmente do interior das NPs, com os átomos de Ag se difundindo do núcleo até a região de interface conforme o Pd é depositado na superfície, gerando uma estrutura oca.

Para comprovar que o excesso de hidroquinona, presente na suspensão, não seria o principal responsável pela redução dos íons Pd^{2+} , foi realizado um experimento utilizando-se apenas hidroquinona e $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, nas mesmas condições reacionais utilizadas para a obtenção das NPs bimetálicas, e então foram feitas análises de MET. As poucas NPs obtidas foram esféricas e sólidas, não ocas, com 100 nm de diâmetro médio, como pode ser visualizado na Figura 44.

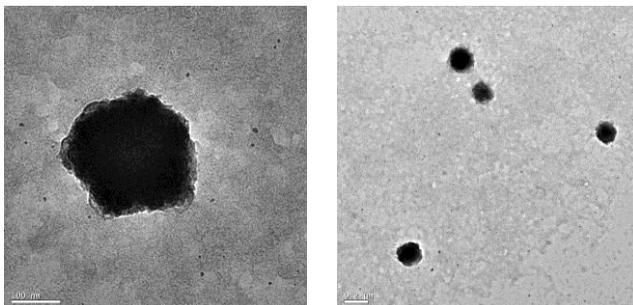


Figura 44. Pd-NPs obtidas utilizando-se HQ como redutor.

5.6. Aumento de escala para a formação das AgPd-NPs

Para que, posteriormente, a atividade catalítica fosse testada, tanto as Ag-NPs quanto as NPs bimetálicas tiveram que ser sintetizadas em larga escala, já que a concentração das mesmas é muito baixa e, para a preparação do eletrodo de trabalho, é necessária uma maior quantidade de metal. Para a preparação das Ag-NPs, o volume final aumentou de 3 para 180 mL no caso de F1 e de 3 para 250 mL para F12. Para a preparação das AgPd-NPs, o volume final da suspensão aumentou de 3 para 250 mL para F1 e de 3 para 500 mL para F12. Após o aumento de escala, as NPs bimetálicas foram novamente caracterizadas por MET e também por DRX, como pode ser visto nas Figuras 45a e 45b.

Para F1-AgPd-NPs, o tamanho mudou de 50 ± 10 nm para 55 ± 18 nm depois do aumento de escala, e para F12-AgPd-NPs a mudança foi de 55 ± 10 nm para 54 ± 9 nm, ou seja, sem mudança significativa no tamanho, mantendo-se também o formato para ambos os sistemas. Portanto, pode-se concluir que o aumento de escala foi bem sucedido.

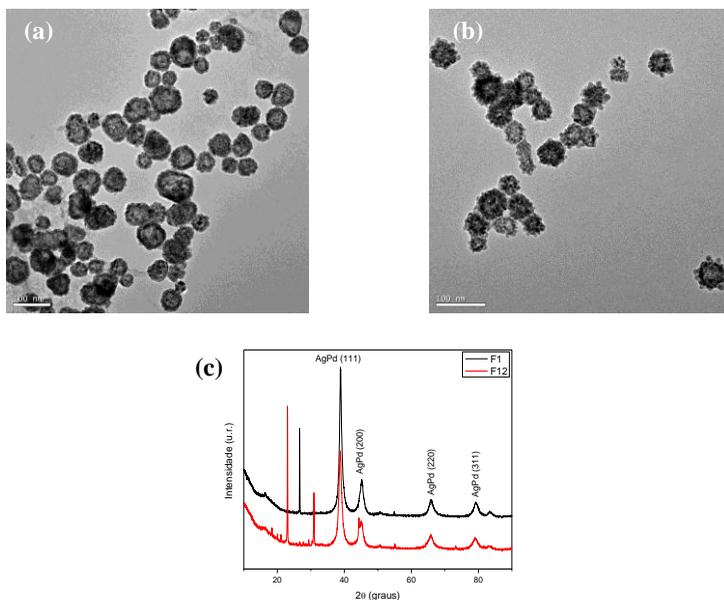


Figura 45. Imagens de TEM para F1-AgPd-NPs (a) e F12-AgPd-NPs (b); difratograma para F1-AgPd-NPs e F12-AgPd-NPs (c).

Na Figura 45c, os picos de difração para F1 e F12-AgPd-NPs em $38,86^\circ$, $45,20^\circ$, $65,94^\circ$ e $79,29^\circ$ podem ser atribuídos às reflexões de Bragg (111), (200), (220) e (311) de ligas AgPd com simetria cúbica de face centrada (fcc, do inglês *face centered cubic*).^{150,151} Chatani e colaboradores¹⁵² demonstraram que a LPEI pode existir em 4 fases cristalinas, dependendo da quantidade de água presente em sua estrutura: anidra, hemi-hidratada, sesqui-hidratada e di-hidratada (0, 0,5, 1,5 e 2 moléculas por unidade de LPEI, respectivamente). Neste trabalho, o estado anidro pode ser automaticamente descartado, já que as NPs são preparadas em meio aquoso. As reflexões em $23,04^\circ$ para F12 e $26,64^\circ$ para F1 podem ser atribuídas à fase cristalina sesqui-hidratada (1,5 moléculas de água), mas podem ser também uma mistura do estado sesqui-hidratado com hemi-hidratado, ou di-hidratado.¹⁵² A composição da amostra é de difícil determinação,^{152,153} mas como a reflexão em $30,95^\circ$ no difratograma da amostra F12 corresponde ao estado di-hidratado,¹⁵² o mais provável é que as duas amostras consistam de uma mistura onde os estados hemi, sesqui e di-hidratados coexistam.

5.7. Reação de oxidação do ácido fórmico

A atividade eletrocatalítica foi testada para ambos os catalisadores, F1-AgPd-NPs e F12-AgPd-NPs. Antes de efetuar qualquer análise, o primeiro passo foi efetuar a determinação da concentração das AgPd-NPs. Para tanto, várias alíquotas dessas NPs tiveram que ser centrifugadas já que a concentração de ambas as soluções coloidais é muito baixa. Depois, utilizando-se uma mufla (*tube furnace*) a 600 °C, o polímero foi carbonizado por 15 minutos sob atmosfera de oxigênio e, em seguida, permaneceu sob a mesma temperatura por mais 15 minutos sob atmosfera de argônio com 5% de hidrogênio, para evitar a oxidação da superfície das NPs. Ao final desse procedimento, a concentração encontrada foi 0,011 mg/mL para os dois sistemas.

Em seguida, uma outra alíquota das suspensões de LPEI-AgPd-NPs foi suportada em carbono (o material que foi carbonizado para fins de cálculo de concentração não foi utilizado nos testes posteriores), conforme descrito na parte experimental. A massa calculada de C é adequada para fornecer 20% de AgPd-NPs adsorvidas nesse suporte. Utilizando-se novamente a mufla sob as mesmas condições descritas anteriormente, ou seja, suficientes para carbonizar toda a matéria orgânica presente nas NPs, verificou-se que, na verdade, para F1 e F12-AgPd-NPs essa porcentagem foi de 26% e 18%, respectivamente. Essa discrepância ocorre porque há perda de C por adsorção aos recipientes usados na agitação (para F1) ou perda de NPs pelo mesmo motivo (para F12). Por isso a importância de se fazer essa medida antes de continuar com os experimentos.

Por fim, a tinta (*ink*), que nada mais é do que a solubilização da AgPd-NPs/C em uma solução de Nafion/álcool isopropílico/água, foi preparada. O Nafion é usado para fixar a tinta na superfície do eletrodo, enquanto que o álcool isopropílico é utilizado para se obter a viscosidade adequada.

Após a preparação da tinta, as AgPd-NPs foram utilizadas como catalisadores na reação de oxidação do ácido fórmico (ROAF). A primeira etapa é determinação da área superficial eletroquimicamente ativa (ECSA) por meio dos voltamogramas cíclicos (Figura 46). Estes, por sua vez, foram obtidos em uma solução aquosa 0,1 mol L⁻¹ de HClO₄ a uma velocidade de varredura de 50 mV/s. Pode-se perceber que no eletrodo preparado com F12-AgPd-NPs não aparece nenhum pico em toda a região de varredura e, portanto, a ECSA não foi calculada para

esse sistema. Provavelmente essas NPs apresentam pouca ou nenhuma atividade frente à ROAF.

Já para o eletrodo preparado com F1-AgPd-NPs, o cálculo da ECSA foi realizado integrando-se o pico catódico em aproximadamente 0,7 V e esse valor foi dividido pela constante $424 \mu\text{C cm}^{-2}$, que é a quantidade de carga necessária para reduzir uma monocamada de PdO na superfície do catalisador.^{154,155} Já que hidrogênio pode penetrar e ser absorvido pelo Pd, o pico de dessorção/adsorção do hidrogênio (entre 0 e 0,5 V aproximadamente) não pode ser usado para o cálculo da ECSA. Embora o método da adsorção de oxigênio seja menos confiável do que o baseado na dessorção/adsorção de H_2 , para o Pd esse é o único método aplicável.^{156,157}

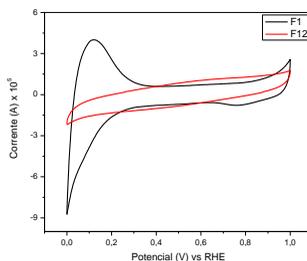


Figura 46. Voltamogramas cíclicos obtidos em HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para F1 e F12. Velocidade de varredura 50 mVs^{-1} .

O valor obtido com a integração do pico em 0,7 V foi $2,22 \times 10^{-7}$ A V. Dividindo-se esse valor pela velocidade de varredura ($0,05 \text{ V s}^{-1}$) e por $424 \mu\text{C cm}^{-2}$ obteve-se uma ECSA total de $1,046 \times 10^{-6} \text{ m}^2$. No entanto, deve-se obter a ECSA específica, que é referente à massa de Pd presente no eletrodo. Para se descobrir a quantidade de Pd presente nas NPs foi necessária a realização das análises de HR-TEM e EDX (Anexo G) para as F1-AgPd-NPs em larga escala, já que as análises obtidas anteriormente eram referentes às NPs obtidas em pequena escala.

Portanto, utilizando-se a massa de metal total adicionada à superfície do eletrodo ($2,18 \mu\text{g}$) e sabendo-se que o Pd contribui com 37,40% dessa massa (Anexo G, Figura b), pode-se concluir que há $0,815 \mu\text{g}$ de Pd presente no eletrodo e que a ECSA é $1,28 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ de Pd.

Em seguida, F1 e F12-AgPd-NPs foram testadas frente à ROAF, e os voltamogramas são apresentados na Figura 47. Como era previsto,

F12-AgPd-NPs não apresenta atividade catalítica, mas F1-AgPd-NPs sim.

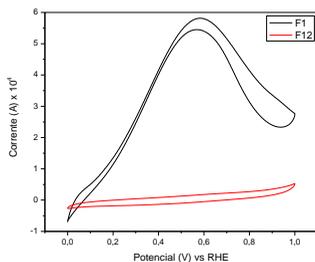


Figura 47. ROAF em HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e HCOOH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ para F1 and F12. Velocidade de varredura de 50 mVs^{-1} .

O pico anódico em $0,6 \text{ V}$ refere-se à ROAF e geração de CO_2 pelo caminho direto. Como não existe nenhum outro pico, não há a formação de CO ou a formação ocorre com velocidade muito lenta.¹⁵⁸ Isso torna o catalisador muito interessante, já que o CO é amplamente conhecido pela capacidade de envenenar os catalisadores.^{83,159} A platina, por exemplo, interage fortemente com o CO , e o acúmulo dessa molécula na superfície do catalisador é comumente observado na ROAF quando utiliza-se Pt pura. Entretanto, tanto as ligas Pt-Pd quanto o Pd puro apresentam uma performance superior por causa da inibição da ROAF pelo caminho indireto (desidratação) e exibem um envenenamento muito inferior comparando-se com Pt pura.^{83,160,161}

O fato das F12-AgPd-NPs não apresentarem atividade catalítica pode ser atribuído, mais uma vez, à estrutura do polímero utilizado na obtenção das NPs, onde o grupo n -octil presente no polímero deve estar dificultando o acesso aos sítios ativos presentes na superfície metálica.

Em seguida, foram calculadas as atividades por massa e por área das F1-AgPd-NPs. Para o cálculo da atividade por massa, divide-se a corrente em $0,6 \text{ V}$ do pico anódico ($0,6298 \text{ mA}$), pela massa de Pd no eletrodo ($8,15 \times 10^{-4} \text{ mg}$). Para o cálculo da atividade por área, utiliza-se a corrente em $0,6 \text{ V}$ ($0,6298 \text{ mA}$) e divide-se esse valor pela ECSA total ($0,01046 \text{ cm}^2$). Os valores são apresentados na Tabela 20.

Tabela 20. ECSA, atividades por massa e atividades por área para F1-AgPd-NPs e a comparação com outros catalisadores encontrados na literatura.

Catalisador	ECSA (m² g⁻¹ Pd)	Atividade por massa (mA mg⁻¹)	Atividade por área (mA cm⁻²)
F1-AgPd-NPs	1,28	773	60
Pd em MWCN*¹⁰³	46,2	-	0,92
	35,7	-	0,79
	21,4	-	0,85
Pd-Ag nanotubos¹⁶²	-	-	3,82
	-	-	1,97
Pd em MWCN*¹⁶³	37,6	-	-
	15,7	-	-
Pd em MWCN*¹⁶⁴	-	945	-
	-	554	-
	-	373 (Pd/C)	-
Pd em nanofibra de carbono¹⁶⁵	-	560	40
Pd¹⁶⁶	56 (Pd/C)	-	20,74
	44	-	18,24

* Nanotubos de carbono de paredes múltiplas (*multi-walled carbon nanotubes*)

Comparando-se com dados disponíveis na literatura sobre nanopartículas monometálicas de Pd ou bimetálicas de Ag-Pd, o valor da ECSA, apresentado na Tabela 20 para F1-AgPd-NPs, é o menor. Esse valor baixo pode ser atribuído ao fato de que muitos autores utilizam o pico de adsorção/dessorção do H₂ nos VCs, sendo que esse pico não deve ser utilizado pelos motivos descritos anteriormente.

Por outro lado, o valor da atividade por massa é um dos maiores, e o valor da atividade por área é o maior. Portanto, as F1-AgPd-NPs sintetizadas com a LPEI funcionalizada com grupos etanólicos, utilizando-se a técnica de redução sucessiva para a obtenção de NPs bimetálicas à temperatura ambiente e utilizando água como solvente, apresentaram uma alta atividade catalítica na reação de oxidação do ácido fórmico.

CAPÍTULO VI - CONCLUSÕES

Com o objetivo de se desenvolver uma metodologia eficiente de preparação de M-NPs que segue alguns dos preceitos da química verde, ou seja, utilizando-se água como solvente e em condições reacionais brandas (como temperatura e pressão ambientes), nesse trabalho foram obtidas nanopartículas de prata e bimetálicas prata-paládio que apresentaram excelente atividade catalítica frente a dois tipos de reação redox: a reação de redução do Nip e a reação de oxidação do ácido fórmico.

Para tanto, algumas etapas foram cumpridas:

- A escolha do agente usado na estabilização das NPs. A LPEI foi escolhida diante da simplificação da sua estrutura, quando comparada à PEI ramificada, e a facilidade de inserção de grupos funcionais em sua cadeia, estratégia usada para modificar e ajustar suas propriedades.
- A funcionalização da LPEI. Para tanto, foi utilizada uma síntese do tipo “paralela”, onde 3 grupos funcionais diferentes (cloroetanol, bromobutano e bromoctano) foram inseridos concomitantemente na cadeia polimérica, em diferentes proporções, gerando-se de forma combinatória 96 polímeros diferentes.
- A escolha dos melhores estabilizantes. Tal escolha foi efetuada com base na capacidade desses polímeros de estabilizar as Ag-NPs obtidas *in situ* por meio da redução química do precursor de prata (AgNO_3) na presença dos polímeros e do redutor (hidroquinona). O acompanhamento da formação das Ag-NPs foi efetuado por espectroscopia UV-Vis e o surgimento da banda SPR da prata. A análise dessa banda foi realizada utilizando o fator *Resposta*, que foi elaborado pelo nosso grupo de pesquisa, e leva em consideração as 3 características relacionadas à essa banda (λ_{max} , A_{max} e $FWHH$), sendo eficaz na identificação das melhores combinações entre LPEI e derivatizantes que levam à formação das nanopartículas com menores tamanho e polidispersidade e maiores rendimentos. Dois polímeros foram escolhidos, F1 (derivatizado com cloroetanol) e F12 (derivatizado com 2-cloroetanol e 1-bromoctano).
- Otimização dos parâmetros utilizados na obtenção das LPEI-Ag-NPs. As LPEI-Ag-NPs foram então obtidas em um volume maior e foi necessário fazer a identificação das condições ideais de preparação das mesmas, ou seja, quais as concentrações de polímero, precursor metálico e agente redutor adequadas para a obtenção de NPs com menor tamanho

e polidispersidade. Foi então utilizado com sucesso o planejamento fatorial (otimização multivariada) para essa otimização, que permite a variação dos 3 parâmetros ao mesmo tempo, consumindo menos tempo e levando em consideração as interações entre esses parâmetros. Novamente foi utilizado o fator *Resposta* para a análise da banda SPR da prata e foram utilizados gráficos tridimensionais que forneceram de maneira bastante clara as informações a respeito das condições ideais de preparação das LPEI-Ag-NPs.

- Caracterização completa das LPEI-Ag-NPs utilizando-se as técnicas de UV-Vis, MET, SAXS, espalhamento de luz e potencial- ζ .

- Estudo da atividade catalítica das Ag-NPs. As LPEI-Ag-NPs foram utilizadas como catalisadores na reação de redução do Nip, utilizando-se NaBH_4 como agente redutor. Foi efetuado um completo estudo cinético baseado no mecanismo de Langmuir-Hinshelwood, que considera que todos os reagentes devam estar adsorvidos na superfície do catalisador para que a reação ocorra. Para os estudos cinéticos, foram variadas as concentrações de Nip, NaBH_4 e LPEI-Ag-NPs individualmente e algumas informações importantes puderam ser obtidas: (i) as moléculas de Nip têm uma afinidade de adsorção ao catalisador muito maior do que as moléculas de BH_4^- ; (ii) as constantes de velocidade normalizadas pela área superficial das F1 e F12-Ag-NPs por unidade de volume (k_I) foram 1,66 e 0,37 $\text{s}^{-1} \text{m}^{-2} \text{L}$, respectivamente. Esses valores estão entre os mais altos encontrados na literatura; (iii) a diferença nos valores de k_I para esses sistemas mostra que a composição do estabilizante apresenta uma grande influência na atividade catalítica, afetando a velocidade de difusão do Nip até a superfície das NPs.

- Obtenção das nanopartículas bimetálicas. Utilizando-se as LPEI-Ag-NPs como *templates*, as LPEI-AgPd-NPs foram obtidas por meio da técnica da redução sucessiva. Para isso, o precursor de paládio, acetato de paládio, foi adicionado ao meio reacional, sem adição de mais agente redutor. A formação das NPs bimetálicas foi acompanhada pela diminuição e deslocamento para o vermelho da banda SPR da Ag.

- Caracterização completa das LPEI-AgPd-NPs utilizando-se as técnicas de UV-Vis, MET, HR-TEM, EDX e DRX. Pode ser observado que as F1-AgPd-NPs são esféricas e ocas, enquanto que as F12-AgPd-NPs são esféricas e porosas, agregadas. Ao se adotar a estratégia da redução sucessiva, o que ocorreu foi, provavelmente, uma reação de substituição galvânica, onde o núcleo de Ag^0 reduziu os íons Pd^{2+} adicionados em solução. Os íons Ag^+ gerados da oxidação da Ag^0 foram novamente reduzidos pela hidroquinona presente em solução, gerando, dessa forma, uma liga de Ag e Pd. A diferença na estrutura das AgPd-NPs nos dois

sistemas, F1 e F12, deve-se mais uma vez ao polímero: para F1, Ag é consumido preferencialmente do interior das Ag-NPs pelo fato do polímero só apresentar grupos etanólicos na estrutura, gerando, dessa forma, as NPs ocas; para F12, Ag é consumido preferencialmente da superfície das Ag-NPs por se tratar de um polímero mais volumoso que inibiria a difusão dos átomos do interior das Ag-NPs, gerando AgPd-NPs porosas e agregadas.

- Estudo da atividade catalítica das AgPd-NPs. Na reação de oxidação do ácido fórmico, apenas F1-AgPd-NPs apresentaram excelente atividade catalítica. Embora a área superficial eletroquimicamente ativa (ECSA) encontrada tenha um valor baixo ($1,28 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) quando comparado com outros valores encontrados na literatura, a atividade catalítica por área encontrada foi 61 mA cm^{-2} , o maior valor encontrado quando comparado, inclusive, com outros catalisadores baseados apenas em Pd.

CAPÍTULO VII – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ¹TOSHIMA, N. Metal Nanoparticles for Catalysis. In: **Nanoscale Materials**. Ed.: Liz-Marzán, L. M. e Kamat, P. V. USA. Springer. v.Capítulo 3, p.79-96. 2007.
- ²JIANG, X.; ZENG, Q.; YU, A. A self-seeding coreduction method for shape control of silver nanoplates. **Nanotechnology**. 17, p. 4929–4935. 2006.
- ³KAMAT, P. V. Photophysical, Photochemical and Photocatalytic Aspects of Metal Nanoparticles. **The Journal of Physical Chemistry B**. 106, 32, p. 7729-7744. 2002.
- ⁴SUN, S.; MURRAY, C. B.; WELLER, D.; FOLKS, L.; MOSER, A. Monodisperse FePt Nanoparticles and Ferromagnetic FePt Nanocrystal Superlattices. **Science**. 287, 5460, p. 1989-1992. 2000.
- ⁵NICEWARNER-PEÑA, S. R.; FREEMAN, R. G.; REISS, B. D.; HE, L.; PEÑA, D. J.; WALTON, I. D.; CROMER, R.; KEATING, C. D.; NATAN, M. J. Submicrometer Metallic Barcodes. **Science**. 294, 5540, p. 137-141. 2001.
- ⁶DICK, L. A.; MCFARLAND, A. D.; HAYNES, C. L.; VAN DUYNE, R. P. Metal Film over Nanosphere (MFON) Electrodes for Surface-Enhanced Raman Spectroscopy (SERS): Improvements in Surface Nanostructure Stability and Suppression of Irreversible Loss. **The Journal of Physical Chemistry B**. 106, 4, p. 853-860. 2001.
- ⁷ASTRUC, D. Transition-metal nanoparticles in catalysis: from historical background to the state-of-the art. In: **Nanoparticles and Catalysis**. Ed.: Astruc, D. Wiley Interscience, p.1-48. 2008.
- ⁸VIRKUTYTE, J.; VARMA, R. S. Green synthesis of metal nanoparticles: Biodegradable polymers and enzymes in stabilization and surface functionalization. **Chemical Science**. 2, 5, p. 837. 2011.
- ⁹JIA, C.-J.; SCHUTH, F. Colloidal metal nanoparticles as a component of designed catalyst. **Physical Chemistry Chemical Physics**. 13, 7, p. 2457-2487. 2011.

- ¹⁰SIGNORI, A. M.; SANTOS, K. D. O.; EISING, R.; ALBUQUERQUE, B. L.; GIACOMELLI, F. C.; DOMINGOS, J. B. Formation of catalytic silver nanoparticles supported on branched polyethyleneimine derivatives. **Langmuir**. 26, 22, p. 17772. 2010.
- ¹¹BÖNNEMANN, H.; RICHARDS, R. M. Nanoscopic metal particles – synthetic methods and potential applications. **European Journal of Inorganic Chemistry**. 10, p. 2455-2480. 2001.
- ¹²USKOKOVIC, V. Nanotechnologies: What we do not know. **Technology in Society**. 29, 1, p. 43-61. 2007.
- ¹³XIA, Y.; XIONG, Y.; LIM, B.; SKRABALAK, S. E. Shape-controlled synthesis of metal nanocrystals: simple chemistry meets complex physics? **Angewandte Chemie International Edition**. 48, p. 60–103. 2009.
- ¹⁴ZHANG, J. Z.; NOGUEZ, C. Plasmonic Optical Properties and Applications of Metal Nanostructures. **Plasmonics**. 3, p. 127-150. 2008.
- ¹⁵TOSHIMA, N.; YONEZAWA, T. Bimetallic nanoparticles-novel materials for chemical and physical applications. **New Journal of Chemistry**. 22, 11, p. 1179 - 1201 1998.
- ¹⁶NATH, S.; JANA, S.; PRADHAN, M.; PAL, T. Ligand-stabilized metal nanoparticles in organic solvent. **Journal of Colloid and Interface Science**. 341, 2, p. 333–352. 2010.
- ¹⁷ZHANG, J. Z.; NOGUEZ, C. Plasmonic optical properties and applications of metal nanostructures. **Plasmonics**. 3, p. 127–150. 2008.
- ¹⁸PANACEK, A.; KVITEK, L.; PRUCEK, R.; KOLAR, M.; VECEROVA, R.; PIZUROVA, N.; SHARMA, V. K.; NEVECNA, T.; ZBORIL, R. Silver colloid nanoparticles: synthesis, characterization, and their antibacterial activity. **The Journal of Physical Chemistry B**. 110, 33, p. 16248 16253. 2006.
- ¹⁹PANIGRAHI, S.; BASU, S.; PRAHARAJ, S.; PANDE, S.; JANA, S.; PAL, A.; GHOSH, S. K.; PAL, T. Synthesis and Size-Selective Catalysis by Supported Gold Nanoparticles: Study on

Heterogeneous and Homogeneous Catalytic Process. **The Journal of Physical Chemistry C**. 111, 12, p. 4596-4605. 2007.

- ²⁰TSUNOYAMA, H.; SAKURAI, H.; TSUKUDA, T. Size effect on the catalysis of gold clusters dispersed in water for aerobic oxidation of alcohol. **Chemical Physics Letters**. 429, 4-6, p. 528-532. 2006.
- ²¹FINNEY, E. E.; FINKE, R. G. Nanocluster nucleation and growth kinetic and mechanistic studies: A review emphasizing transition-metal nanoclusters. **Journal of Colloid and Interface Science**. 317, 2, p. 351. 2008.
- ²²BELOTELOV, V. I.; CAROTENUTO, G.; NICOLAIS, L.; PEPE, G. P.; ZVEZDIN, A. K. Optical characterization of the polymer embedded alloyed bimetallic nanoparticles. **The European Physical Journal B**. 45, p. 317-324. 2005.
- ²³HONG, H.-K.; GONG, M.-S.; PARK, C.-K. A Facile Preparation of Silver Nanocolloids by Hydrogen Reduction of a Silver Alkylcarbamate Complex. **Bulletin of the Korean Chemical Society**. 30, 11, p. 2669-2674. 2009.
- ²⁴SPINACE, E. V.; FARIAS, L. A.; LINARDI, M.; NETO, A. O. Preparation of PtSn/C and PtSnNi/C electrocatalysts using the alcohol-reduction process. **Materials Letters**. 62, 14, p. 2099-2102. 2008.
- ²⁵IIDA, H.; NAKANISHI, T.; TAKADA, H.; OSAKA, T. Preparation of magnetic iron-oxide nanoparticles by successive reduction-oxidation in reverse micelles: Effects of reducing agent and atmosphere. **Electrochimica Acta**. 52, 1, p. 292-296. 2006.
- ²⁶JANA, N. R.; WANG, Z. L.; PAL, T. Redox Catalytic Properties of Palladium Nanoparticles: Surfactant and Electron Donor-Acceptor Effects. **Langmuir**. 16, 6, p. 2457-2463. 2000.
- ²⁷ROY, P. S.; BAGCHI, J.; BHATTACHARYA, S. K. Synthesis of polymer-protected palladium nanoparticles of contrasting electrocatalytic activity: A comparative study with respect to reflux time and reducing agents. **Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects**. 359, 1-3, p. 45-52. 2010.

- ²⁸NAIRN, J. J.; SHAPIRO, P. J.; TWAMLEY, B.; POUNDS, T.; VON WANDRUSZKA, R.; FLETCHER, T. R.; WILLIAMS, M.; WANG, C. M.; NORTON, M. G. Preparation of ultrafine chalcopyrite nanoparticles via the photochemical decomposition of molecular single-source precursors. **Nano Letters**. 6, 6, p. 1218-1223. 2006.
- ²⁹LUO, C.; ZHANG, Y.; WANG, Y. Palladium nanoparticles in poly(ethyleneglycol): the efficient and recyclable catalyst for Heck reaction. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**. 229, 1-2, p. 7-12. 2005.
- ³⁰FUJIMOTO, T.; TERAUCHI, S.; UMEHARA, H.; KOJIMA, I.; HENDERSON, W. Sonochemical preparation of single-dispersion metal nanoparticles from metal salts. **Chemistry of Materials**. 13, 3, p. 1057-1060. 2001.
- ³¹MIAO, F.; HUA, W.; HU, L.; HUANG, K. Magnetic Fe₃O₄ nanoparticles prepared by a facile and green microwave-assisted approach. **Materials Letters**. 65, 6, p. 1031-1033. 2011.
- ³²PALASANTZAS, G.; KOCH, S. A.; VYSTAVEL, T.; HOSSON, J. T. M. D. Opportunities from the nanoworld: gas phase nanoparticles. **Journal of Alloys and Compounds**. 449, p. 237-241. 2008.
- ³³LI, G.; LUO, Y.; TAN, H. PVP and G1.5 PAMAM dendrimer co-mediated synthesis of silver nanoparticles. **Journal of Solid State Chemistry**. 178, 4, p. 1038. 2005.
- ³⁴GENTRY, S. T.; FREDERICKS, S. J.; KRCHNAVEK, R. Controlled particle growth of silver sols through the use of hydroquinone as a selective reducing agent. **Langmuir**. 25, p. 2613-2621. 2009.
- ³⁵AIKEN, J. D.; FINKE, R. G. A review of modern transition-metal nanoclusters: their synthesis, characterization, and applications in catalysis. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**. 145, 1-2, p. 1. 1999.
- ³⁶PATAKFALVI, R.; PAPP, S.; DÉKÁNY, I. The kinetics of homogeneous nucleation of silver nanoparticles stabilized by polymers. **Journal of Nanoparticle Research**. 9, p. 353-364. 2007.

- ³⁷BÖNNEMANN, H.; BRAUN, G.; BRIJOUX, W.; BRINKMANN, R.; TILLING, A. S.; SEEVOGEL, K.; SIEPEN, K. Nanoscale colloidal metals and alloys stabilized by solvents and surfactants. Preparation and use as catalyst precursors. **Journal of Organometallic Chemistry**. 520, 1-2, p. 143. 1996.
- ³⁸RAMIREZ, E.; JANSAT, S.; PHILIPPOT, K.; LECANTE, P.; GOMEZ, M.; MASDEU-BULTÓ, A. M.; CHAUDRET, B. Influence of organic ligands on the stabilization of palladium nanoparticles. **Journal of Organometallic Chemistry**. 689, 24, p. 4601-4610. 2004.
- ³⁹WEARE, W. W.; REED, S. M.; WARNER, M. G.; HUTCHISON, J. E. Improved Synthesis of Small (dCORE \approx 1.5 nm) Phosphine-Stabilized Gold Nanoparticles. **Journal of the American Chemical Society**. 122, 51, p. 12890-12891. 2000.
- ⁴⁰EKLUND, S. E.; CLIFFEL, D. E. Synthesis and Catalytic Properties of Soluble Platinum Nanoparticles Protected by a Thiol Monolayer. **Langmuir**. 20, 14, p. 6012-6018. 2004.
- ⁴¹CROOKS, R. M.; ZHAO, M.; SUN, L.; CHECHIK, V.; YEUNG, L. K. Dendrimer-Encapsulated Metal Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Applications to Catalysis. **Accounts of Chemical Research**. 34, 3, p. 181-190. 2000.
- ⁴²CHUNG, Y.-M.; RHEE, H.-K. Partial hydrogenation of 1,3-cyclooctadiene using dendrimer-encapsulated Pd–Rh bimetallic nanoparticles. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**. 206, 1-2, p. 291-298. 2003.
- ⁴³DUPONT, J.; DE SOUZA, R. F.; SUAREZ, P. A. Z. Ionic Liquid (Molten Salt) Phase Organometallic Catalysis. **Chemical Reviews**. 102, 10, p. 3667-3692. 2002.
- ⁴⁴ZHAO, D.; FEI, Z.; GELDBACH, T. J.; SCOPELLITI, R.; DYSON, P. J. Nitrile-Functionalized Pyridinium Ionic Liquids: Synthesis, Characterization, and Their Application in Carbon–Carbon Coupling Reactions. **Journal of the American Chemical Society**. 126, 48, p. 15876-15882. 2004.

- ⁴⁵KUO, P.-L.; CHEN, C.-C.; JAO, M.-W. Effects of polymer micelles of alkylated polyethylenimines on generation of gold nanoparticles. **The Journal of Physical Chemistry B**. 109, 19, p. 9445-9450. 2005.
- ⁴⁶NANGO, M.; KIMURA, Y.; IHARA, Y.; KUROKI, N. Stereoselective hydrolysis of amino acid esters in branched or linear poly(ethylenimine) derivatives. **Macromolecules**. 21, 8, p. 2330-2335. 1988.
- ⁴⁷YANG, Z.; COUTINHO, D. H.; YANG, D.-J.; JR., K. J. B.; FERRARIS, J. P. Proton-conducting membranes based on HTFSI-doped PEI/SiO₂ nanocomposites. **Journal of Membrane Science**. 313, p. 91-96. 2008.
- ⁴⁸ALVAREZ-PUEBLA, R. A.; ARCEO, E.; GOULET, P. J. G.; GARRIDO, J. J.; AROCA, R. F. Role of Nanoparticle Surface Charge in Surface-Enhanced Raman Scattering. **The Journal of Physical Chemistry B**. 109, p. 3787-3792. 2005.
- ⁴⁹TIAN, C.; WANG, E.; KANG, Z.; MAO, B.; ZHANG, C.; LAN, Y.; WANG, C.; SONG, Y. Synthesis of Ag-coated polystyrene colloids by an improved surface seeding and shell growth technique. **Journal of Solid State Chemistry**. 179, p. 3270-3276. 2006.
- ⁵⁰KIMURA, Y.; KANDA, S.; NANGO, M. Stereoselective hydrolysis of amino acid esters in modified linear poly(ethylenimine) domains. **Chemistry Letters**. p. 433-436. 1984.
- ⁵¹LIU, X.; YANG, J. W.; LYNN, D. M. Addition of "charge-shifting" side chains to linear poly(ethyleneimine) enhances cell transfection efficiency. **Biomacromolecules**. 9, 7, p. 2063-2071. 2008.
- ⁵²LIU, X.; YANG, J. W.; MILLER, A. D.; NACK, E. A.; LYNN, D. M. Charge-Shifting cationic polymers that promote self-assembly and self-disassembly with DNA. **Macromolecules**. 38, 19, p. 7907-7914. 2005.
- ⁵³PUN, S. H.; BELLOCQ, N. C.; LIU, A.; JENSEN, G.; MACHEMER, T.; QUIJANO, E.; SCHLUEP, T.; WEN, S.; ENGLER, H.; HEIDEL, J.; DAVIS, M. E. Cyclodextrin-modified polyethylenimine

- polymers for gene delivery. **Bioconjugate Chemistry**. 15, 4, p. 831-840. 2004.
- ⁵⁴HOLLFELDER, F.; KIRBY, A. J.; TAWFIK, D. S. On the Magnitude and Specificity of Medium Effects in Enzyme-like Catalysts for Proton Transfer. **The Journal of Organic Chemistry**. 66, 17, p. 5866-5874. 2001.
- ⁵⁵AVENIER, F.; DOMINGOS, J. B.; VLIET, L. D. V.; HOLLFELDER, F. Polyethylenimine derivatives ('synzymes') accelerate phosphate transfer in the absence of metal. **Journal of the American Chemical Society**. 129, p. 7611-7619. 2007.
- ⁵⁶FINNEY, E. E.; FINKE, R. G. Nanocluster nucleation and growth kinetic and mechanistic studies: a review emphasizing transition-metal nanoclusters. **Journal of Colloid and Interface Science**. 317, p. 351-374. 2008.
- ⁵⁷TERANISHI, T.; NAKAYA, M.; KANEHARA, M. Liquid phase structural control of mono- and bimetallic nanoparticles. In: **Metal nanoclusters in catalysis and material science - The issue of size control**. Ed.: Corain, B., Schmid, G. e Toshima, N. The Netherlands. Elsevier, p.361-366. 2008.
- ⁵⁸LAMER, V. K.; DINEGA, R. H. Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols. **Journal of American Chemical Society**. 72, 11, p. 4847-4854. 1950.
- ⁵⁹WATZKY, M. A.; FINKE, R. G. Transition Metal Nanocluster Formation Kinetic and Mechanistic Studies. A New Mechanism When Hydrogen Is the Reductant: Slow, Continuous Nucleation and Fast Autocatalytic Surface Growth. **Journal of the American Chemical Society**. 119, 43, p. 10382. 1997.
- ⁶⁰BESSON, C.; FINNEY, E. E.; FINKE, R. G. A Mechanism for Transition-Metal Nanoparticle Self-Assembly. **Journal of the American Chemical Society**. 127, 22, p. 8179. 2005.
- ⁶¹MURUGADOSS, A.; CHATTOPADHYAY, A. A 'green' chitosan-silver nanoparticle composite as a heterogeneous as well as micro-heterogeneous catalyst. **Nanotechnology**. 19, 1, p. 2008.

- ⁶²TABOR, C.; NARAYANAN, R.; EL-SAYED, M. A. Catalysis with Transition Metal Nanoparticles in Colloidal Solution: Heterogeneous or Homogeneous? In: **Model Systems in Catalysis**. Ed.: Rioux, R. Springer, New York, p.395-414. 2009.
- ⁶³BONNEMANN, H.; NAGABHUSHANA, K. S. Metal Nanoclusters: Synthesis and Strategies for their size control. In: **Metal Nanoclusters in Catalysis and Materials Science** Ed.: Corain, B., Schidt, G. e Toshima, N. Elsevier, Oxford, UK, p.21-48. 2008.
- ⁶⁴BÖNNEMANN, H.; RICHARDS, R. M. Nanoscopic Metal Particles - Synthetic Methods and Potential Applications. **European Journal of Inorganic Chemistry**. p. 2455-22480. 2001.
- ⁶⁵ROTHENBERG, G. **Catalysis - Concepts and Green Applications** WILEY-VCH Verlag. 279 p. 2008.
- ⁶⁶PANIGRAHI, S.; BASU, S.; PRAHARAJ, S.; PANDE, S.; JANA, S.; PAL, A.; GHOSH, S. K.; PAL, T. Synthesis and size-selective catalysis by supported gold nanoparticles: study on heterogeneous and homogeneous catalytic process. **The Journal of Physical Chemistry C**. 111, 12, p. 4596-4605. 2007.
- ⁶⁷PRADHAN, N.; PAL, A.; PAL, T. Silver nanoparticle catalyzed reduction of aromatic nitro compounds. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. 196, 2-3, p. 247-257. 2002.
- ⁶⁸HSIN, Y. L.; HWANG, K. C.; YEH, C.-T. Poly(vinylpyrrolidone)-modified graphite carbon nanofibers as promising supports for PtRu catalysts in direct methanol fuel cells. **Journal of the American Chemical Society**. 129, 32, p. 9999-10010. 2007.
- ⁶⁹CHANG, Y.-C.; CHEN, D.-H. Catalytic reduction of 4-nitrophenol by magnetically recoverable Au nanocatalyst. **Journal of Hazardous Materials**. 165, 1-3, p. 664. 2009.
- ⁷⁰HARISH, S.; MATHIYARASU, J.; PHANI, K.; YEGNARAMAN, V. Synthesis of Conducting Polymer Supported Pd Nanoparticles in Aqueous Medium and Catalytic Activity Towards 4-Nitrophenol Reduction. **Catalysis Letters**. 128, 1, p. 197. 2009.

- ⁷¹AHMARUZZAMAN, M.; GAYATRI, S. L. Activated Tea Waste as a Potential Low-Cost Adsorbent for the Removal of p-Nitrophenol from Wastewater. **Journal of Chemical & Engineering Data**. 55, 11, p. 4614-4623. 2010.
- ⁷²SWATHI, T.; BUVANESWARI, G. Application of NiCo₂O₄ as a catalyst in the conversion of p-nitrophenol to p-aminophenol. **Materials Letters**. 62, 23, p. 3900-3902. 2008.
- ⁷³VAIDYA, M. J.; KULKARNI, S. M.; CHAUDHARI, R. V. Synthesis of p-Aminophenol by Catalytic Hydrogenation of p-Nitrophenol. **Organic Process Research & Development**. 7, 2, p. 202-208. 2003.
- ⁷⁴ESUMI, K.; ISONO, R.; YOSHIMURA, T. Preparation of PAMAM- and PPI-Metal (Silver, Platinum, and Palladium) Nanocomposites and Their Catalytic Activities for Reduction of 4-Nitrophenol. **Langmuir**. 20, 1, p. 237. 2004.
- ⁷⁵ZHANG, H.; LI, X.; CHEN, G. Ionic liquid-facilitated synthesis and catalytic activity of highly dispersed Ag nanoclusters supported on TiO₂. **Journal of Materials Chemistry**. 19, 43, p. 8223. 2009.
- ⁷⁶ZENG, J.; ZHANG, Q.; CHEN, J.; XIA, Y. A Comparison Study of the Catalytic Properties of Au-Based Nanocages, Nanoboxes, and Nanoparticles. **Nano Letters**. 10, 1, p. 30. 2010.
- ⁷⁷SAHA, S.; PAL, A.; KUNDU, S.; BASU, S.; PAL, T. Photochemical Green Synthesis of Calcium-Alginate-Stabilized Ag and Au Nanoparticles and Their Catalytic Application to 4-Nitrophenol Reduction. **Langmuir**. 26, 4, p. 2885. 2010.
- ⁷⁸KHALAVKA, Y.; BECKER, J.; SONNICHSEN, C. Synthesis of Rod-Shaped Gold Nanorattles with Improved Plasmon Sensitivity and Catalytic Activity. **Journal of the American Chemical Society**. 131, 5, p. 1871. 2009.
- ⁷⁹WUNDER, S.; POLZER, F.; LU, Y.; MEI, Y.; BALLAUFF, M. Kinetic Analysis of Catalytic Reduction of 4-Nitrophenol by Metallic Nanoparticles Immobilized in Spherical Polyelectrolyte Brushes. **The Journal of Physical Chemistry C**. 114, 19, p. 8814. 2010.

- ⁸⁰TICIANELLI, E. A.; CAMARA, G. A.; SANTOS, L. G. R. A. Eletrocatalise das Reações de Oxidação de Hidrogênio e de Redução de Oxigênio. **Química Nova**. 28, 4, p. 664-669. 2005.
- ⁸¹BASTYS, V.; PASTORIZA-SANTOS, I.; RODRÍGUEZ-GONZÁLEZ, B.; VAISNORAS, R.; LIZ-MARZÁN, L. M. Formation of silver nanoprisms with surface plasmons at communication wavelengths. **Advanced Functional Materials**. 16, p. 766-773. 2006.
- ⁸²LIPKOWSKI, J.; ROSS, P. N. **Electrocatalysis**. New York. Wiley-VCH. p. 1998.
- ⁸³PENG, Z.; YANG, H. Designer platinum nanoparticles: Control of shape, composition in alloy, nanostructure and electrocatalytic property. **Nano Today**. 4, 2, p. 143. 2009.
- ⁸⁴ZHONG, C. J.; LUO, J.; FANG, B.; WANJALA, B. N.; NJOKI, P. N.; LOUKRAKPA, R.; YIN, J. Nanostructured catalysts in fuel cells. **Nanotechnology**. 21, 6, p. 20. 2010.
- ⁸⁵LI, R.; HAO, H.; CAI, W.-B.; HUANG, T.; YU, A. Preparation of carbon supported Pd-Pb hollow nanospheres and their electrocatalytic activities for formic acid oxidation. **Electrochemistry Communications**. 12, 7, p. 901. 2010.
- ⁸⁶LIU, Z.; ZHAO, B.; GUO, C.; SUN, Y.; SHI, Y.; YANG, H.; LI, Z. Carbon nanotube/raspberry hollow Pd nanosphere hybrids for methanol, ethanol, and formic acid electro-oxidation in alkaline media. **Journal of Colloid and Interface Science**. 351, 1, p. 233. 2010.
- ⁸⁷GE, J.; XING, W.; XUE, X.; LIU, C.; LU, T.; LIAO, J. Controllable Synthesis of Pd Nanocatalysts for Direct Formic Acid Fuel Cell (DFAFC) Application: From Pd Hollow Nanospheres to Pd Nanoparticles. **The Journal of Physical Chemistry C**. 111, 46, p. 17305. 2007.
- ⁸⁸BAI, Z.; YANG, L.; LI, L.; LV, J.; WANG, K.; ZHANG, J. A Facile Preparation of Hollow Palladium Nanosphere Catalysts for Direct Formic Acid Fuel Cell. **The Journal of Physical Chemistry C**. 113, 24, p. 10568. 2009.

- ⁸⁹YAN, N.; XIAO, C.; KOU, Y. Transition metal nanoparticle catalysis in green solvents. **Coordination Chemistry Reviews**. 254, 9-10, p. 1179. 2010.
- ⁹⁰ATWAN, M. H.; NORTHWOOD, D. O.; GYENGE, E. L. Evaluation of colloidal Ag and Ag-alloys as anode electrocatalysts for direct borohydride fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**. 32, 15, p. 3116. 2007.
- ⁹¹PENG, Z.; WU, J.; YANG, H. Synthesis and Oxygen Reduction Electrocatalytic Property of Platinum Hollow and Platinum-on-Silver Nanoparticles **Chemistry of Materials**. 22, 3, p. 1098. 2010.
- ⁹²ANDRADE SALES, E.; BENHAMIDA, B.; CAIZERGUES, V.; LAGIER, J.-P.; FIÉVET, F.; BOZON-VERDURAZ, F. Alumina-supported Pd, Ag and Pd–Ag catalysts: Preparation through the polyol process, characterization and reactivity in hexa-1,5-diene hydrogenation. **Applied Catalysis A: General**. 172, 2, p. 273-283. 1998.
- ⁹³COBLEY, C. M.; CAMPBELL, D. J.; XIA, Y. Tailoring the Optical and Catalytic Properties of Gold-Silver Nanoboxes and Nanocages by Introducing Palladium. **Advanced Materials**. 20, 4, p. 748-752. 2008.
- ⁹⁴FRATTINI, A.; PELLEGGRI, N.; NICASTRO, D.; SANCTIS, O. D. Effect of amine groups in the synthesis of Ag nanoparticles using aminosilanes. **Materials Chemistry and Physics**. 94, p. 148-152. 2005.
- ⁹⁵SHIRAISHI, Y.; TOSHIMA, N. Colloidal silver catalysts for oxidation of ethylene. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**. 141, 1-3, p. 187. 1999.
- ⁹⁶ANTOLINI, E.; GONZALEZ, E. R. Alkaline direct alcohol fuel cells. **Journal of Power Sources**. 195, 11, p. 3431. 2010.
- ⁹⁷OKAJIMA, K.; NABEKURA, K.; KONDOH, T.; SUDOH, M. Degradation Evaluation of Gas-Diffusion Electrodes for Oxygen-Depolarization in Chlor-Alkali Membrane Cell. **Journal of The Electrochemical Society**. 152, 8, p. D117-D120. 2005.

- ⁹⁸KAROUSIS, N.; TSOTSOU, G.-E.; EVANGELISTA, F.; RUDOLF, P.; RAGOUSIS, N.; TAGMATARCHIS, N. Carbon Nanotubes Decorated with Palladium Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Catalytic Activity. **The Journal of Physical Chemistry C**. 112, 35, p. 13463-13469. 2008.
- ⁹⁹OHDE, H.; WAI, C. M.; KIM, H.; KIM, J.; OHDE, M. Hydrogenation of Olefins in Supercritical CO₂ Catalyzed by Palladium Nanoparticles in a Water-in-CO₂ Microemulsion. **Journal of the American Chemical Society**. 124, 17, p. 4540-4541. 2002.
- ¹⁰⁰DOMÍNGUEZ-QUINTERO, O.; MARTÍNEZ, S.; HENRÍQUEZ, Y.; D'ORNELAS, L.; KRENTZIEN, H.; OSUNA, J. Silica-supported palladium nanoparticles show remarkable hydrogenation catalytic activity. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**. 197, 1-2, p. 185-191. 2003.
- ¹⁰¹XU, C.; ZENG, R.; SHEN, P. K.; WEI, Z. Synergistic effect of CeO₂ modified Pt/C catalysts on the alcohols oxidation. **Electrochimica Acta**. 51, 6, p. 1031. 2005.
- ¹⁰²JIANG, L.; HSU, A.; CHU, D.; CHEN, R. Oxygen Reduction Reaction on Carbon Supported Pt and Pd in Alkaline Solutions. **Journal of The Electrochemical Society**. 156, 3, p. B370-B376. 2009.
- ¹⁰³HU, C.; BAI, Z.; YANG, L.; LV, J.; WANG, K.; GUO, Y.; CAO, Y.; ZHOU, J. Preparation of high performance Pd catalysts supported on untreated multi-walled carbon nanotubes for formic acid oxidation. **Electrochimica Acta**. 55, 20, p. 6036-6041. 2010.
- ¹⁰⁴WANG, X.; TANG, Y.; GAO, Y.; LU, T. Carbon-supported Pd-Ir catalyst as anodic catalyst in direct formic acid fuel cell. **Journal of Power Sources**. 175, 2, p. 784-788. 2008.
- ¹⁰⁵JIANG, L.; HSU, A.; CHU, D.; CHEN, R. A highly active Pd coated Ag electrocatalyst for oxygen reduction reactions in alkaline media. **Electrochimica Acta**. 55, 15, p. 4506. 2010.
- ¹⁰⁶NGUYEN, S. T.; LAW, H. M.; NGUYEN, H. T.; KRISTIAN, N.; WANG, S.; CHAN, S. H.; WANG, X. Enhancement effect of Ag for Pd/C towards the ethanol electro-oxidation in alkaline media. **Applied Catalysis B: Environmental**. 91, 1-2, p. 507. 2009.

- ¹⁰⁷CAVALCANTI, L. P.; TORRIANI, I. L.; PLIVELIC, T. S.; OLIVEIRA, C. L. P.; KELLERMANN, G.; NEUENSCHWANDER, R. Two new sealed sample cells for small angle x-ray scattering from macromolecules in solution and complex fluids using synchrotron radiation. **Review of Scientific Instruments**. 75, 11, p. 4541-4546. 2004.
- ¹⁰⁸HAMMERSLEY, A. P. *Scientific software FIT2D*, <http://www.esrf.eu/UsersAndScience/Experiments/TBS/SciSoft>, 2009. Acessado em 29/09/2011.
- ¹⁰⁹KOHLBRECHER, J. *Software package SASfit for fitting small-angle scattering curves*, <http://kur.web.psi.ch/sans1/SANSSoft/sasfit.html>, 2009. 29/09/2011.
- ¹¹⁰VLIET, L. D. V.; CHAPMAN, M. R.; AVENIER, F.; KITSON, C. Z.; HOLLFELDER, F. Relating chemical and biological diversity space: a tunable system for efficient gene transfection. **ChemBioChem**. 9, p. 1960–1967. 2008.
- ¹¹¹LEE, J.-W.; RODRIGUES, R. C. L. B.; JEFFRIES, T. W. Simultaneous saccharification and ethanol fermentation of oxalic acid pretreated corncob assessed with response surface methodology. **Bioresource Technology**. 100, 24, p. 6307. 2009.
- ¹¹²KAPOOR, S.; MUKHERJEE, T. Photochemical formation of copper nanoparticles in poly(N-vinylpyrrolidone). **Chemical Physics Letters**. 370, 1-2, p. 83. 2003.
- ¹¹³HENGLEIN, A. Formation and Absorption Spectrum of Copper Nanoparticles from the Radiolytic Reduction of Cu(CN)₂. **The Journal of Physical Chemistry B**. 104, 6, p. 1206. 2000.
- ¹¹⁴ZHANG, J.; LAN, C. Q. Nickel and cobalt nanoparticles produced by laser ablation of solids in organic solution. **Materials Letters**. 62, 10-11, p. 1521. 2008.
- ¹¹⁵OTT, L. S.; HORNSTEIN, B. J.; FINKE, R. G. A test of the transition-metal nanocluster formation and stabilization ability of the most

- common polymeric stabilizer, poly(vinylpyrrolidone), as well as four other polymeric protectants. **Langmuir**. 22, 22, p. 9357. 2006.
- ¹¹⁶XU, L.; WU, X.-C.; ZHU, J.-J. Green preparation and catalytic application of Pd nanoparticles. **Nanotechnology**. 19, 30, p. 305603. 2008.
- ¹¹⁷YEE, C. K.; JORDAN, R.; ULMAN, A.; WHITE, H.; KING, A.; RAFAILOVICH, M.; SOKOLOV, J. Novel One-Phase Synthesis of Thiol-Functionalized Gold, Palladium, and Iridium Nanoparticles Using Superhydride. **Langmuir**. 15, 10, p. 3486. 1999.
- ¹¹⁸IQBAL, M.; MCLACHLAN, J.; JIA, W.; BRAIDY, N.; BOTTON, G.; EICHHORN, S. Ligand effects on the size and purity of Pd nanoparticles. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**. 96, 1, p. 15-20. 2009.
- ¹¹⁹XIONG, Y.; CHEN, J.; WILEY, B.; XIA, Y.; YIN, Y.; LI, Z.-Y. Size-Dependence of Surface Plasmon Resonance and Oxidation for Pd Nanocubes Synthesized via a Seed Etching Process. **Nano Letters**. 5, 7, p. 1237-1242. 2005.
- ¹²⁰ZAMBORINI, F. P.; GROSS, S. M.; MURRAY, R. W. Synthesis, Characterization, Reactivity, and Electrochemistry of Palladium Monolayer Protected Clusters. **Langmuir**. 17, 2, p. 481. 2000.
- ¹²¹JANA, N. R.; PAL, T. Redox Catalytic Property of Still-Growing and Final Palladium Particles: A Comparative Study. **Langmuir**. 15, 10, p. 3458. 1999.
- ¹²²CHEN, Y.; WANG, C.; MA, Z.; SU, Z. Controllable colours and shapes of silver nanostructures based on pH: application to surface-enhanced Raman scattering. **Nanotechnology**. 18, 32, p. 325602. 2007.
- ¹²³WILCOXON, J. P.; ABRAMS, B. L. Synthesis, structure and properties of metal nanoclusters. **Chemical Society Review**. 35, p. 1162-1194. 2006.
- ¹²⁴LINK, S.; EL-SAYED, M. A. Size and Temperature Dependence of the Plasmon Absorption of Colloidal Gold Nanoparticles. **The Journal of Physical Chemistry B**. 103, 21, p. 4212. 1999.

- ¹²⁵NOGINOV, M. A.; ZHU, G.; BAHOURA, M.; ADEGOKE, J.; SMALL, C.; RITZO, B. A.; DRACHEV, V. P.; SHALAEV, V. M. The effect of gain and absorption on surface plasmons in metal nanoparticles. **Applied Physics B: Lasers and Optics**. 86, 3, p. 455-460. 2007.
- ¹²⁶EISING, R.; SIGNORI, A. M.; FORT, S. B.; DOMINGOS, J. B. Development of Catalytically Active Silver Colloid Nanoparticles Stabilized by Dextran. **Langmuir**. 27, 19, p. 11860-11866. 2011.
- ¹²⁷SIGNORI, A. M. *Desenvolvimento de uma nova metodologia para preparação de nanopartículas de prata estabilizadas pela polietilenoimina funcionalizada e aplicação em catálise*. (Dissertação de mestrado). Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2010.
- ¹²⁸DOS SANTOS, W. N. L.; SANTOS, C. M. C.; FERREIRA, S. L. C. Application of three-variables Doehlert matrix for optimisation of an on-line pre-concentration system for zinc determination in natural water samples by flame atomic absorption spectrometry. **Microchemical Journal**. 75, 3, p. 211. 2003.
- ¹²⁹FERREIRA, S. L. C.; DOS SANTOS, W. N. L.; BEZERRA, M. A.; LEMOS, V. A.; BOSQUE-SENDRA, J. M. Use of factorial design and Doehlert matrix for multivariate optimisation of an on-line preconcentration system for lead determination by flame atomic absorption spectrometry. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**. 375, 3, p. 443. 2003.
- ¹³⁰PAVAN, F. A.; GUSHIKEM, Y.; MAZZOCATO, A. C.; DIAS, S. L. P.; LIMA, E. C. Statistical design of experiments as a tool for optimizing the batch conditions to methylene blue biosorption on yellow passion fruit and mandarin peels. **Dyes and Pigments**. 72, 2, p. 256. 2007.
- ¹³¹GRCIC, I.; MUZIC, M.; VUJEVIC, D.; KOPRIVANAC, N. Evaluation of atrazine degradation in UV/FeZSM-5/H₂O₂ system using factorial experimental design. **Chemical Engineering Journal**. 150, 2-3, p. 476. 2009.

- ¹³²LU, Y.; MEI, Y.; SCHRINNER, M.; BALLAUFF, M.; MOLLER, M. W.; BREU, J. In Situ Formation of Ag Nanoparticles in Spherical Polyacrylic Acid Brushes by UV Irradiation. **Journal of Physical Chemistry C**. 111, 21, p. 7676-7681. 2007.
- ¹³³CHEN, X.; ZHAO, D.; AN, Y.; ZHANG, Y.; CHENG, J.; WANG, B.; SHI, L. Formation and catalytic activity of spherical composites with surfaces coated with gold nanoparticles. **Journal of Colloid and Interface Science**. 322, p. 414-420. 2008.
- ¹³⁴GHOSH, S. K.; MANDAL, M.; KUNDU, S.; NATH, S.; PAL, T. Bimetallic Pt-Ni nanoparticles can catalyze reduction of aromatic nitro compounds by sodium borohydride in aqueous solution. **Applied Catalysis A: General**. 268, 1-2, p. 61. 2004.
- ¹³⁵MURUGADOSS, A.; CHATTOPADHYAY, A. A 'green' chitosan-silver nanoparticle composite as a heterogeneous as well as micro-heterogeneous catalyst. **Nanotechnology**. 19, 1, p. 015603. 2008.
- ¹³⁶HAYAKAWA, K.; YOSHIMURA, T.; ESUMI, K. Preparation of Gold^d-Dendrimer Nanocomposites by Laser Irradiation and Their Catalytic Reduction of 4-Nitrophenol. **Langmuir**. 19, 13, p. 5517. 2003.
- ¹³⁷MEI, Y.; LU, Y.; POLZER, F.; BALLAUFF, M.; DRECHSLER, M. Catalytic Activity of Palladium Nanoparticles Encapsulated in Spherical Polyelectrolyte Brushes and Core-Shell Microgels. **Chemistry of Materials**. 19, 5, p. 1062. 2007.
- ¹³⁸MEI, Y.; SHARMA, G.; LU, Y.; BALLAUFF, M.; DRECHSLER, M.; IRRGANG, T.; KEMPE, R. High Catalytic Activity of Platinum Nanoparticles Immobilized on Spherical Polyelectrolyte Brushes. **Langmuir**. 21, 26, p. 12229. 2005.
- ¹³⁹SCHRINNER, M.; BALLAUFF, M.; TALMON, Y.; KAUFFMANN, Y.; THUN, J.; MÖLLER, M.; BREU, J. Single Nanocrystals of Platinum Prepared by Partial Dissolution of Au-Pt Nanoalloys. **Science**. 323, 5914, p. 617-620. 2009.
- ¹⁴⁰ASTRUC, D.; LU, F.; ARANZAES, J. R. Nanoparticles as Recyclable Catalysts: The Frontier between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis. **Angewandte Chemie**. 44, 48, p. 7852-7872. 2005.

- ¹⁴¹ZHANG, J.-T.; WEI, G.; KELLER, T. F.; GALLAGHER, H.; STÖTZEL, C.; MÜLLER, F. A.; GOTTSCHALDT, M.; SCHUBERT, U. S.; JANDT, K. D. Responsive Hybrid Polymeric/Metallic Nanoparticles for Catalytic Applications. **Macromolecular Materials and Engineering**. 295, 11, p. 1049-1057. 2010.
- ¹⁴²HARISH, S.; SABARINATHAN, R.; JOSEPH, J.; PHANI, K. L. N. Role of pH in the synthesis of 3-aminopropyl trimethoxysilane stabilized colloidal gold/silver and their alloy sols and their application to catalysis. **Materials Chemistry and Physics**. 127, 1–2, p. 203-207. 2011.
- ¹⁴³MURUGADOSS, A.; CHATTOPADHYAY, A. A 'green' chitosan-silver nanoparticle composite as a heterogeneous as well as micro-heterogeneous catalyst. **Nanotechnology**. 19, 1, p. 015603 2008.
- ¹⁴⁴MEI, Y.; LU, Y.; POLZER, F.; BALLAUFF, M.; DRECHSLER, M. Catalytic Activity of Palladium Nanoparticles Encapsulated in Spherical Polyelectrolyte Brushes and Core–Shell Microgels. **Chemistry of Materials**. 19, 5, p. 1062-1069. 2007.
- ¹⁴⁵HSU, S.-W.; ON, K.; GAO, B.; TAO, A. R. Polyelectrolyte-Templated Synthesis of Bimetallic Nanoparticles. **Langmuir**. 27, 13, p. 8494-8499. 2011.
- ¹⁴⁶SUN, Y.; XIA, Y. Mechanistic Study on the Replacement Reaction between Silver Nanostructures and Chloroauric Acid in Aqueous Medium. **Journal of the American Chemical Society**. 126, 12, p. 3892-3901. 2004.
- ¹⁴⁷HARADA, M.; ASAKURA, K.; TOSHIMA, N. Catalytic activity and structural analysis of polymer-protected gold/palladium bimetallic clusters prepared by the successive reduction of hydrogen tetrachloroaurate(III) and palladium dichloride. **The Journal of Physical Chemistry**. 97, 19, p. 5103-5114. 1993.
- ¹⁴⁸PORTER, L. A.; CHOI, H. C.; RIBBE, A. E.; BURIK, J. M. Controlled Electroless Deposition of Noble Metal Nanoparticle Films on Germanium Surfaces. **Nano Letters**. 2, 10, p. 1067-1071. 2002.

- ¹⁴⁹LEE, C.-L.; TSENG, C.-M.; WU, R.-B.; WU, C.-C.; SYU, S.-C. Catalytic characterization of hollow silver/palladium nanoparticles synthesized by a displacement reaction. **Electrochimica Acta**. 54, 23, p. 5544. 2009.
- ¹⁵⁰JAYARAMAN, V.; LIN, Y. S. Synthesis and hydrogen permeation properties of ultrathin palladium-silver alloy membranes. **Journal of Membrane Science**. 104, 3, p. 251-262. 1995.
- ¹⁵¹KEULER, J. N.; LORENZEN, L.; SANDERSON, R. D.; PROZESKY, V.; PRZYBYLOWICZ, W. J. Characterising palladium-silver and palladium-nickel alloy membranes using SEM, XRD and PIXE. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**. 158, 1-4, p. 678-682. 1999.
- ¹⁵²CHATANI, Y.; KOBATAKE, T.; TADOKORO, H. Structural studies of poly(ethylenimine). 3. Structural characterization of anhydrous and hydrous states and crystal structure of the hemihydrate. **Macromolecules**. 16, 2, p. 199-204. 1983.
- ¹⁵³NAVARRO, S.; SHKILNYY, A.; TIERSCH, B.; TAUBERT, A.; MENZEL, H. Preparation, Characterization, and Thermal Gelation of Amphiphilic Alkyl-poly(ethyleneimine). **Langmuir**. 25, 18, p. 10558-10566. 2009.
- ¹⁵⁴PAN, W.; ZHANG, X.; MA, H.; ZHANG, J. Electrochemical Synthesis, Voltammetric Behavior, and Electrocatalytic Activity of Pd Nanoparticles. **The Journal of Physical Chemistry C**. 112, 7, p. 2456-2461. 2008.
- ¹⁵⁵TATEISHI, N.; YAHIKOZAWA, K.; NISHIMURA, K.; SUZUKI, M.; IWANAGA, Y.; WATANABE, M.; ENAMI, E.; MATSUDA, Y.; TAKASU, Y. Electrochemical properties of ultra-fine palladium particles for adsorption and absorption of hydrogen in an aqueous HClO₄ solution. **Electrochimica Acta**. 36, 7, p. 1235-1240. 1991.
- ¹⁵⁶TRASATTI, S.; PETRII, O. A. Real Surface Area Measurements in Electrochemistry **Pure and Applied Chemistry**. 63, 5, p. 711-734. 1991.
- ¹⁵⁷ZHANG, Z.; MORE, K. L.; SUN, K.; WU, Z.; LI, W. Preparation and Characterization of PdFe Nanoleaves as Electrocatalysts for

- Oxygen Reduction Reaction. **Chemistry of Materials**. 23, 6, p. 1570-1577. 2011.
- ¹⁵⁸LU, G.-Q.; CROWN, A.; WIECKOWSKI, A. Formic Acid Decomposition on Polycrystalline Platinum and Palladized Platinum Electrodes. **The Journal of Physical Chemistry B**. 103, 44, p. 9700-9711. 1999.
- ¹⁵⁹PARK, S.; XIE, Y.; WEAVER, M. J. Electrocatalytic Pathways on Carbon-Supported Platinum Nanoparticles: Comparison of Particle-Size-Dependent Rates of Methanol, Formic Acid, and Formaldehyde Electrooxidation. **Langmuir**. 18, 15, p. 5792-5798. 2002.
- ¹⁶⁰RICE, C.; HA, S.; MASEL, R. I.; WASZCZUK, P.; WIECKOWSKI, A.; BARNARD, T. Direct formic acid fuel cells. **Journal of Power Sources**. 111, 1, p. 83-89. 2002.
- ¹⁶¹RICE, C.; HA, S.; MASEL, R. I.; WIECKOWSKI, A. Catalysts for direct formic acid fuel cells. **Journal of Power Sources**. 115, 2, p. 229-235. 2003.
- ¹⁶²LU, Y.; CHEN, W. Nanoneedle-Covered Pd-Ag Nanotubes: High Electrocatalytic Activity for Formic Acid Oxidation. **The Journal of Physical Chemistry C**. 114, 49, p. 21190-21200. 2010.
- ¹⁶³BAI, Z.; GUO, Y.; YANG, L.; LI, L.; LI, W.; XU, P.; HU, C.; WANG, K. Highly dispersed Pd nanoparticles supported on 1,10-phenanthroline-functionalized multi-walled carbon nanotubes for electrooxidation of formic acid. **Journal of Power Sources**. 196, 15, p. 6232-6237. 2011.
- ¹⁶⁴CUI, Z.; KULESZA, P. J.; LI, C. M.; XING, W.; JIANG, S. P. Pd nanoparticles supported on HPMo-PDDA-MWCNT and their activity for formic acid oxidation reaction of fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**. 36, 14, p. 8508-8517. 2011.
- ¹⁶⁵QIN, Y.-H.; YUE, J.; YANG, H.-H.; ZHANG, X.-S.; ZHOU, X.-G.; NIU, L.; YUAN, W.-K. Synthesis of highly dispersed and active palladium/carbon nanofiber catalyst for formic acid

electrooxidation. **Journal of Power Sources**. 196, 10, p. 4609-4612. 2011.

¹⁶⁶CHENG, N.; LV, H.; WANG, W.; MU, S.; PAN, M.; MARKEN, F. An ambient aqueous synthesis for highly dispersed and active Pd/C catalyst for formic acid electro-oxidation. **Journal of Power Sources**. 195, 21, p. 7246-7249. 2010.

¹⁶⁷SCHEEREN, C. W. *Líquidos iônicos aplicados na síntese e estabilização de nanopartículas de Pt (0) e Pd/Pt (0), caracterização e estudos em reações de hidrogenação catalítica*. (Tese de doutorado). Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.

¹⁶⁸HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. **Princípios de Análise Instrumental**. Bookman. 730-770 p. 2009.

ANEXO A – Breve descrição das técnicas de caracterização

MET

A MET é uma das técnicas mais utilizadas na caracterização de NPs, fornecendo informações visuais diretas do tamanho, morfologia, dispersão, estrutura interna e composição. Quando operado em modo convencional, o microscópio é usado na determinação do tamanho médio e forma das NPs, enquanto as imagens de alta resolução revelam detalhes em nível atômico. Já a composição pode ser elucidada pela técnica de EDX, que é usualmente acomplada ao próprio microscópio.¹⁶⁷

A MET consiste basicamente de um canhão, que gera um feixe de elétrons de alta energia, 100 – 400 keV; um conjunto de lentes condensadoras (C_1 , C_2 e C_3), que transmitem o feixe até a amostra; lente objetiva, que recombina os feixes difratados e transmitidos para a formação da imagem; e um conjunto de lentes intermediárias que projetam a imagem em uma tela ou detector. Este sistema de lentes torna possível reduzir a seção transversal do feixe, o qual é usado para iluminar a área de interesse na amostra. Uma função importante do sistema de iluminação é o alinhamento do feixe eletrônico e a possibilidade de variação do seu ângulo de incidência com respeito ao eixo ótico da lente objetiva. A recombinação dos feixes difratados e transmitidos com diferentes intensidades resulta na diferença de contraste da imagem formada. O contraste de fase resulta da interação entre feixes que percorrem regiões adjacentes da amostra, entre as quais haja diferenças de fase provocadas por variações de espessura. O estudo da interação entre a radiação e a matéria indica uma variação de intensidade periódica com a espessura da amostra, e com sua estrutura cristalina. Finalmente, uma vez que o comprimento de onda dos elétrons corresponde à distância interatômica nos sólidos, a difração se apresenta como fenômeno de importância.¹⁶⁷

A difração de elétrons é rotineiramente conduzida em uma análise de microscopia eletrônica de transmissão para obter informações adicionais como a estrutura cristalina, hábito cristalino e orientação molecular. Os resultados obtidos podem ser comparados aos providenciados pela difração de raios-X, sendo que a grande diferença está na quantidade de amostra empregada na análise.¹⁶⁷

Com o foco correto e ampliações adequadamente selecionadas, os elétrons criam uma imagem projetada da amostra na tela fluorescente, sendo esta imagem registrada em uma chapa fotográfica ou câmara CCD contidos no microscópio. A composição qualitativa pode ser elucidada com a ajuda de EDX.¹⁶⁷

DRX

Quando a radiação atinge um determinado plano com orientação adequada, esta será sucessivamente difratada pela estrutura periódica deste plano. Entretanto, o caminho percorrido pela radiação refletida não será o mesmo. Como o comprimento de onda (λ) da radiação usada é da ordem das distâncias entre os planos (d), a diferença de caminho percorrido pode coincidir com o valor de λ . Quando isso ocorre, tem-se uma interferência construtiva e a radiação é detectada. A obtenção da interferência construtiva está relacionada com o ângulo de incidência da radiação sobre a amostra, conhecida como equação de Bragg:

$$n \lambda = 2d \sin \theta \quad (14)$$

onde n é um número inteiro e d é a distância entre os planos.

Como resultado da análise de DRX, obtém-se um difratograma com o registro de intensidade da radiação em todos os ângulos de análise, sendo que nos ângulos em que a condição de Bragg é satisfeita registram-se os picos. A interpretação do difratograma consiste em identificar os índices de Miller dos planos correspondentes a cada valor de d obtido. Como cada retículo de Bravais apresenta um conjunto característico de planos, teoricamente é possível fazer sua identificação. O espectro de raios X típicos de nanomateriais consiste em picos de Bragg provenientes da componente cristalina. As posições e intensidades relativas dos picos de Bragg indentificam a estrutura, a composição e o grau de textura das fases cristalinas. A largura do pico está relacionada com a cristalinidade do material, isto é, com os tamanhos dos grãos e as distorções na rede.¹⁶⁷

DLS e ELS

O raio hidrodinâmico aparente (R_H) das Ag-NPs foi determinado a partir das funções de correlação temporal convertidas em distribuições de tamanho utilizando-se a equação 15, que é uma modificação da equação de Stokes-Einstein,

$$R_H = \frac{k_B T q^2}{6 \pi \eta} \tau \quad (15)$$

onde k_B é a constant de Boltzmann ($1,38066 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$), T é a temperatura absoluta, η é a viscosidade do solvente, τ é o tempo de relaxação, que está relacionado ao movimento de difusão das NPs e q é o vetor de espalhamento, dado pela equação 16:

$$q = \frac{4\pi n}{\lambda} \text{sen}\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (16)$$

onde n é o índice de refração do solvente ($n_{\text{água}} = 1,33$), λ é o comprimento de onda do feixe incidente ($\lambda = 633 \text{ nm}$) e θ é o ângulo de espalhamento ($\theta = 173^\circ$). As distribuições de tamanho ponderadas pela intensidade foram convertidas em distribuições de tamanho ponderadas pelo volume utilizando-se a teoria de espalhamento de luz proposta por Rayleigh para partículas esféricas.

O potencial zeta (ζ) médio das NPs foi determinado medindo-se sua mobilidade eletroforética (U_E) e os valores foram convertidos a potencial ζ (mV) por meio da equação de Henry (17):

$$\zeta = \frac{3 \eta U_E}{2 \varepsilon f(ka)} \quad (17)$$

onde ε é a constante dielétrica do meio, $f(ka)$ é a função de Henry, que foi calculada como sendo 1,5 por meio da aproximação de Smoluchowski.

SAXS

A técnica de SAXS é bem estabelecida para o estudo da morfologia de multifases e está relacionada com a heterogeneidade na densidade eletrônica da amostra.¹⁶⁷

A intensidade de espalhamento $I(q)$ de uma solução isotrópica de NPs incorporada em uma matriz com uma densidade eletrônica constante, após normalização pelo espalhamento do fundo atribuído ao solvente, é dada por:

$$I(q) = NP(q)S(q) \quad (18)$$

onde N é o número de partículas por unidade de volume, $P(q)$ é o fator forma de uma partícula individual e $S(q)$ é relacionado ao fator interferência da partícula. Para sistemas diluídos, como é o caso, $S(q)$ é aproximadamente 1 e $I(q)$ é função do fator forma $P(q)$ dos objetos espalhados, correlacionado ao tamanho e forma. Nesse caso específico, $P(q)$ das Ag-NPs foi modelado geometricamente como esferas:

$$I(q) = V_p^2 \Delta\sigma^2 P(q, R) = \left(\frac{4}{3} \pi R^3 \Delta\sigma \right)^2 \left(\frac{3[\text{sen}(qR) - qR \cos(qR)]}{(qR)^3} \right)^2 \quad (19)$$

A polidispersidade da amostra foi considerada usando-se a distribuição log-normal, para a qual a função densidade de probabilidade é dada pela equação 20:

$$f(R, \mu, \sigma) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma R} \exp - \frac{\ln(R/\mu)^2}{2\sigma^2} \quad (20)$$

onde R é o raio médio, e os parâmetros μ e σ são a média e desvio padrão da distribuição. O parâmetro σ fornece informação quantitativa da polidispersidade das NPs. Essa abordagem no ajuste descreve razoavelmente bem os resultados experimentais.

CV

A voltametria é baseada na medida de corrente desenvolvida em um eletrodo em condições onde existe a polarização por concentração. Um eletrodo polarizado é aquele que possui um potencial maior que o previsto pela equação de Nernst para que ocorra uma oxidação ou redução. Na CV, inicialmente aplica-se uma rampa de potencial linear. Quando o valor do potencial final é alcançado, ocorre uma inversão na direção de varredura, e o potencial retorna para o seu potencial inicial. O ciclo de excitação é repetido várias vezes. Os potenciais extremos onde ocorre a mudança de direção da varredura de potencial são denominados potenciais de inversão. A faixa de potencial de inversão, para um dado experimento, é selecionada de forma que se possa observar a corrente controlada por difusão para a oxidação e a redução de um ou mais analitos. A direção inicial da varredura pode ser negativa ou positiva, dependendo da composição da amostra.¹⁶⁸

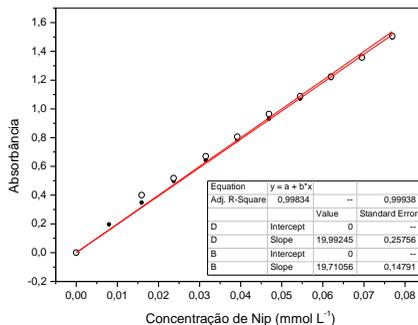
Os dados importantes em CV são o potencial de pico catódico E_{pc} (que é observado na varredura direta, ou seja, na direção negativa), o potencial de pico anódico E_{pa} (observado na varredura reversa, ou seja, na direção positiva), a corrente de pico catódico i_{pc} e a corrente de pico anódico i_{pa} . Para reações reversíveis de eletrodo, as correntes de pico anódica e catódica são aproximadamente iguais em valores absolutos, mas com sinais opostos. Informações quantitativas são obtidas por meio da equação de Randles-Sevcik (equação 21), a qual a 25 °C é dada por:

$$i_p = 2,686 \times 10^5 n^{3/2} A c D^{1/2} \nu^{1/2} \quad (21)$$

onde i_p é a corrente de pico, A é a área do eletrodo, c é a concentração do analito, D é o coeficiente de difusão do analito e ν é a velocidade de varredura. A corrente de pico em CV é diretamente proporcional à concentração do analito.¹⁶⁸

A CV é largamente utilizada em química orgânica e inorgânica e é frequentemente selecionada como a primeira técnica para investigar um sistema que envolve espécies eletroativas.¹⁶⁸

ANEXO B – ϵ Nip



Anexo B. Obtenção dos valores de ϵ do Nip em duas concentrações de NaBH_4 diferentes: $18,5 \text{ mmol L}^{-1}$ (esferas cheias) e 100 mmol L^{-1} (esferas vazias). O valor final ($1,9851 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) é a média entre esses dois valores, em água, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

ANEXO C – Dados experimentais dos experimentos preliminares

Aumento Cloroetanol (eq/monômero)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
A	0	0,4	0,8	1,2	1,4	1,8	0,0	0,4	0,8	1,2	1,4	1,8
B	0,15											
C	0,3											
D	0,45											
E	0,6											
F	0,75											
G	0,9											
H	1,05											

Aumento 1-Bromobutano (eq/monômero)
Aumento 1-Bromoetano (eq/monômero)

Anexo C1. Número de equivalentes dos reagentes derivatizantes em relação ao monômero da PEI ramificada para a quimioteca Q1. Concentração final de PEI ramificada: 0,12 mM.

Aumento ácido *p*-bromo-tolúico (eq/monômero)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
A	0	0,15	0,30	0,45	0,60	0,75	0,90	1,2	1,4	1,6	1,8	2,0
B	0,3											
C	0,6											
D	0,9											
E	1,2											
F	1,5											
G	1,8											
H	2,0											

Aumento Cloroetanol (eq/monômero)

Anexo C2. Número de equivalentes dos reagentes derivatizantes em relação ao monômero da PEI ramificada para a quimioteca Q2. Concentração final de PEI ramificada: 0,5 mM.

ANEXO D – Dados ANOVA

Anexo D1. Resultado da análise de variância (ANOVA) do experimento de análise multivariada para a formação das F1-Ag-NPs. SS: Soma dos quadrados (*Sum of Squares*); df: graus de liberdade (*degree of freedom*); MS: erro quadrático (*Mean Square*); F: F-Statistics e p: valor-p.

ANOVA; Var.:Normalized Response F1; R-sqr=,89825;
Adj:;78378, 3 factors, 1 Blocks, 18 Runs; MS Pure Error =
4,254252 DV: Normalized Response F1*

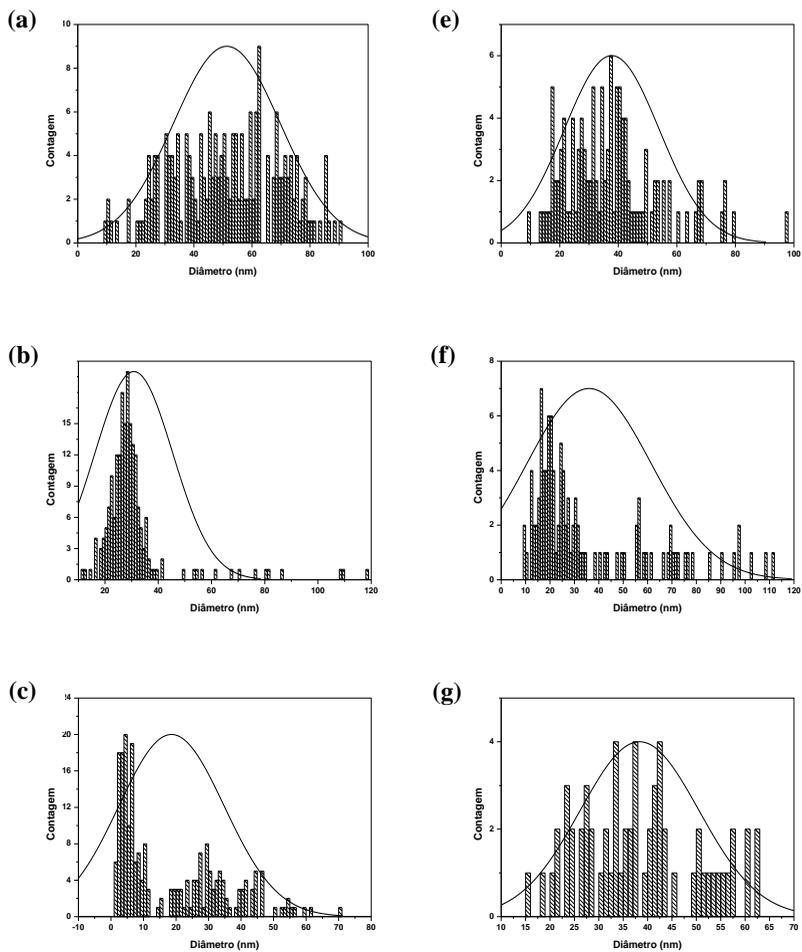
Factor	SS	df	MS	F	p
(1)C(LPEI) (mmol L ⁻¹)(L)	30,9784	1	30,97840	7,28176	0,073882
C(LPEI) (mmol L ⁻¹)(Q)	151,9210	1	151,92100	35,71040	0,009379
(2)C(AgNO ₃) (mmol L ⁻¹)(L)	101,7576	1	101,75760	23,91904	0,016352
C(AgNO ₃) (mmol L ⁻¹)(Q)	131,3210	1	131,32100	30,86818	0,011501
(3)C(HQ) (mmol L ⁻¹)(L)	3,6008	1	3,60080	0,84641	0,425420
C(HQ) (mmol L ⁻¹)(Q)	1,2122	1	1,21220	0,28494	0,630503
1L by 2L	0,3229	1	0,32290	0,07590	0,800812
1L by 3L	1,5977	1	1,59770	0,37556	0,583319
2L by 3L	0,2714	1	0,27140	0,06380	0,816902
Lack of Fit	33,8503	5	6,77010	1,59136	0,372664
Pure Error	12,7628	3	4,25430		
Total SS	458,1075	17			

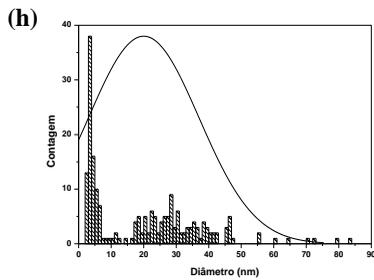
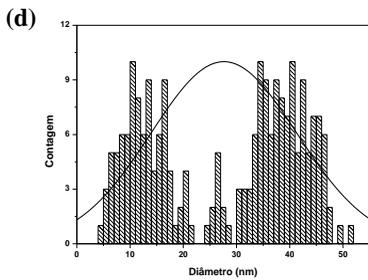
Anexo D2. Resultado da análise de variância (ANOVA) do experimento de análise multivariada para a formação das F12-Ag-NPs.

ANOVA; Var.: Normalized Response F12; R-sqr=,97826;
Adj:,95381, 3 factors, 1 Blocks, 18 Runs; MS Pure
Error=,0478814 DV: Normalized Response F12

Factor	SS	df	MS	F	p
(1)C(LPEI) (mmol L ⁻¹)(L)	27,9850	1	27,98500	584,465	0,000155
C(LPEI) (mmol L ⁻¹)(Q)	1,9590	1	1,95905	40,915	0,007739
(2)C(AgNO ₃) (mmol L ⁻¹)(L)	91,8241	1	91,82408	1917,741	0,000026
C(AgNO ₃) (mmol L ⁻¹)(Q)	6,1019	1	6,10185	127,437	0,001491
(3)C(HQ) (mmol L ⁻¹)(L)	2,6064	1	2,60645	54,436	0,005148
C(HQ) (mmol L ⁻¹)(Q)	0,1036	1	0,10357	2,163	0,237729
1L by 2L	1,6516	1	1,65159	34,493	0,009847
1L by 3L	0,1355	1	0,13548	2,829	0,191140
2L by 3L	0,0218	1	0,02179	0,455	0,548274
Lack of Fit	2,7887	5	0,55774	11,648	0,035203
Pure Error	0,1436	3	0,04788		

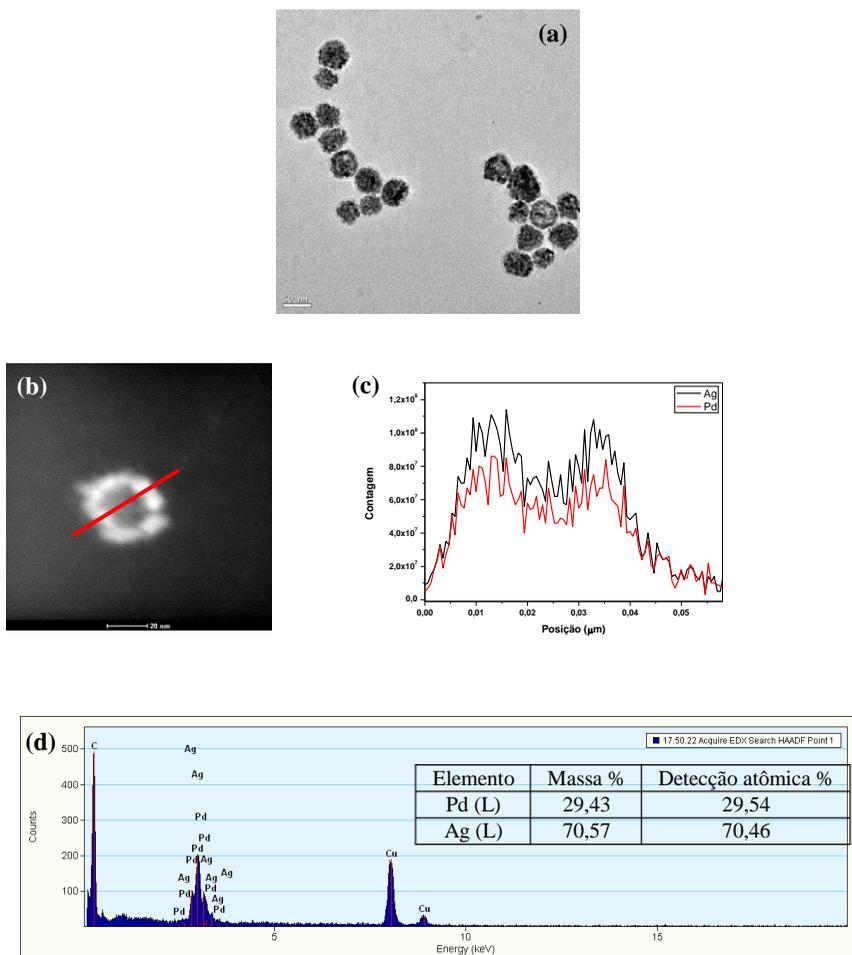
ANEXO E – Histogramas



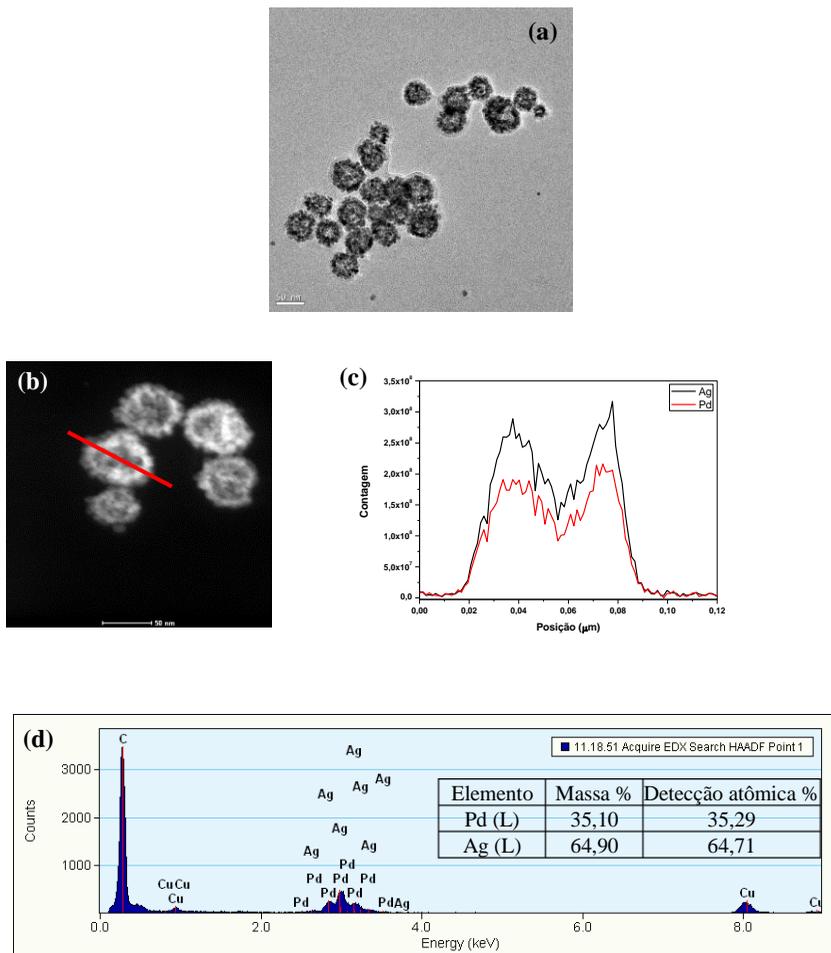


Anexo E. Histogramas das Ag-NPs preparadas sob as condições (a) F1.1, (b) F1.2, (c) F1.3, (d) F1.4 (e) F12.1, (f) F12.2, (g) F12.3 e (h) F12.4, respectivamente.

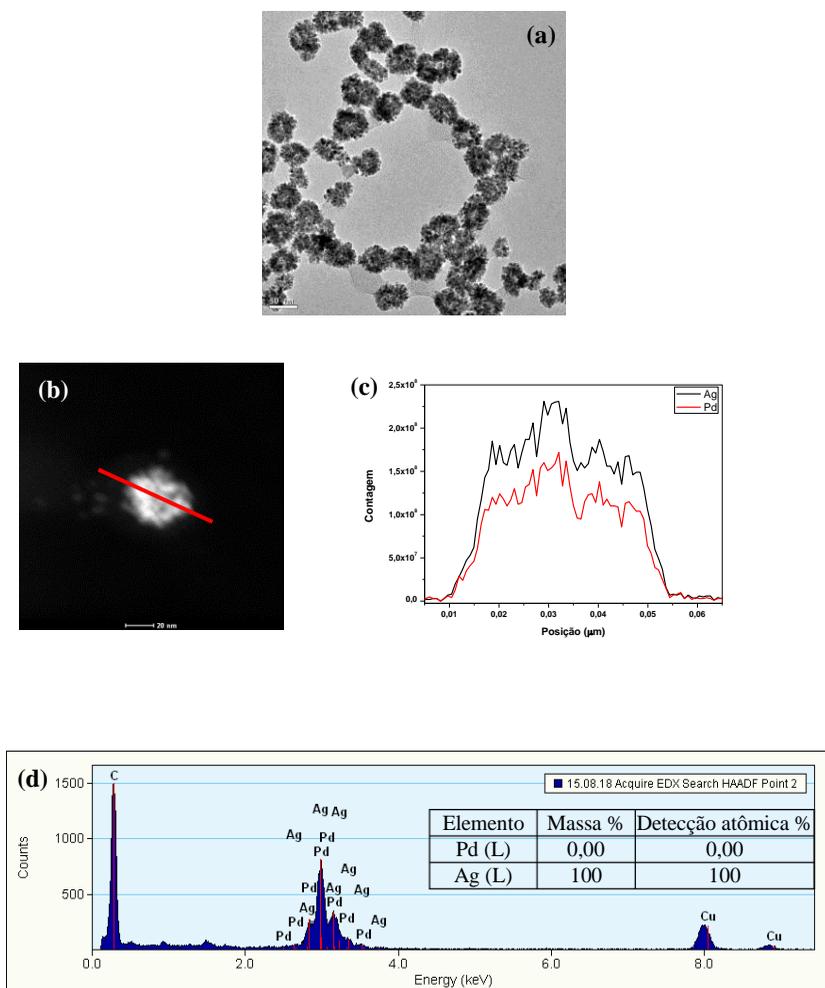
ANEXO F – Imagens de MET e EDX



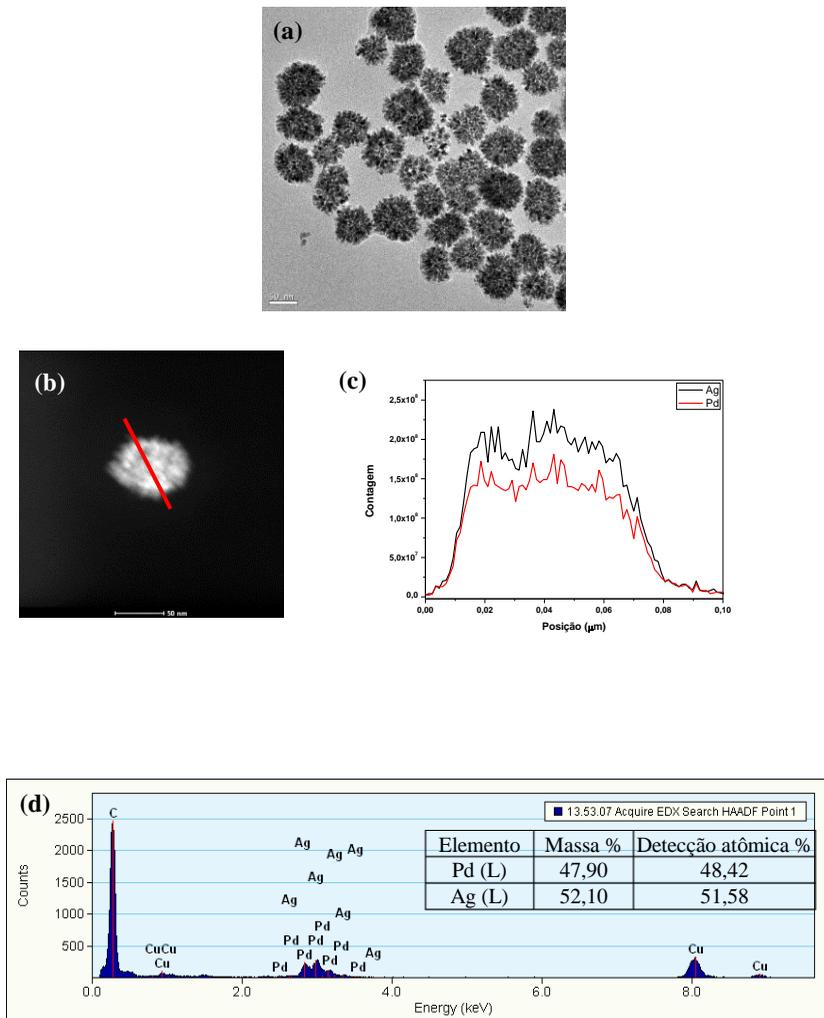
Anexo F1. (a) Imagem de MET; (b) imagem de HAADF-STEM e (c) correspondente linha de varredura dos elementos Ag e Pd; (d) análise de EDX para as NPs bimetalicas do sistema F1 com $C(\text{Pd}(\text{OAc})_2) = 0,10 \text{ mmol L}^{-1}$.



Anexo F2. (a) Imagem de MET; (b) imagem de HAADF-STEM e (c) correspondente linha de varredura dos elementos Ag e Pd; (d) análise de EDX para as NPs bimetálicas do sistema F1 com $C(\text{Pd}(\text{OAc})_2) = 0,15 \text{ mmol L}^{-1}$.

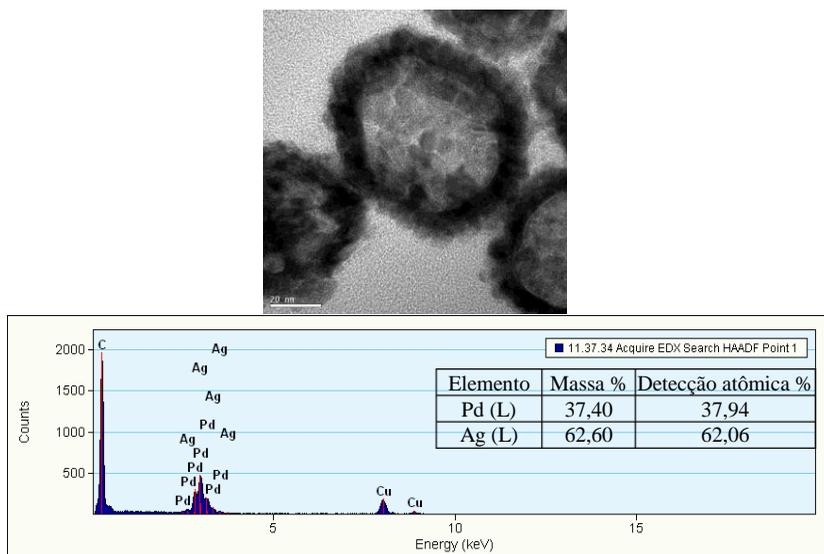


Anexo F3. (a) Imagem de MET; (b) imagem de HAADF-STEM e (c) correspondente linha de varredura dos elementos Ag e Pd; (d) análise de EDX para as NPs bimetalicas do sistema F12 com $C(\text{Pd}(\text{OAc})_2) = 0,03 \text{ mmol L}^{-1}$.



Anexo F4. (a) Imagem de MET; (b) imagem de HAADF-STEM e (c) correspondente linha de varredura dos elementos Ag e Pd; (d) análise de EDX para as NPs bimetálicas do sistema F12 com $[\text{Pd}(\text{OAc})_2] = 0,10 \text{ mM}$.

ANEXO G – Imagens de HR-TEM e EDX



Anexo G. (a) Imagem de HR-TEM e (b) análise de EDX para F1-AgPd-NPs obtidas em larga escala.