



FURG

Nanopartículas de Pd(0) ancoradas em nanotubos de carbono funcionalizados: síntese, caracterização e aplicação catalítica na reação de redução do 4-nitrofenol

Tese de Doutorado

MSc. Caroline Pires Ruas

Rio Grande, RS - Brasil

2018

por

MSc. Caroline Pires Ruas

Orientador: Prof. Dr. Marcos Alexandre Gelesky

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química Tecnológica e Ambiental da Universidade Federal do Rio Grande (RS), como requisito parcial para obtenção do título de DOUTOR EM QUÍMICA.

PPGQTA

Rio Grande, RS - Brasil

2018

Universidade Federal do Rio Grande - FURG
Escola de Química e Alimentos
Programa de Pós-Graduação em Química Tecnológica e Ambiental

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Defesa de Tese

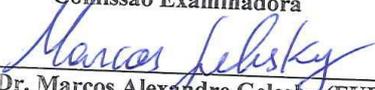
**NANOPARTÍCULAS DE PD(0) ANCORADAS EM NANOTUBOS DE
CARBONO FUNCIONALIZADOS: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E
APLICAÇÃO CATALÍTICA NA REAÇÃO DE REDUÇÃO DO 4-
NITROFENOL**

Elaborado por

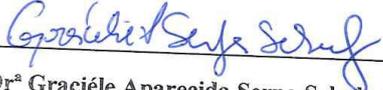
Caroline Pires Ruas

Como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Química – Área de
Concentração Química Inorgânica

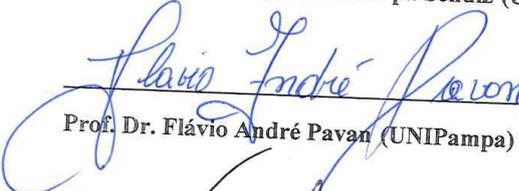
Comissão Examinadora



Prof. Dr. Marcos Alexandre Gelesky (FURG)
(Presidente-Orientador)



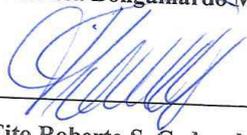
Prof.^a Dr.^a Graciéle Aparecida Serpa Schulz (UFPel)



Prof. Dr. Flávio André Pavan (UNIPampa)



Prof.^a Dr.^a Vanessa Bongalhardo Mortola (FURG)



Prof. Dr. Tito Roberto S. Cadaval Junior (FURG)

Rio Grande, 31 de agosto de 2018.

Dedico esse trabalho com todo amor e carinho aos meus pais, Elton e Mara e à minha irmã, Franciele.

AGRADECIMENTOS

Existem situações e momentos em nossa vida em que é fundamental poder contar com o apoio e a ajuda de algumas pessoas, pois acredito ser impossível desenvolver qualquer trabalho sozinho. Nesses quatro anos, vivi momentos de desespero, de angústia e de tristeza, mas também de muita alegria, de conquistas, de conhecimento e de aprendizado e por este motivo tenho muito e muitos a quem agradecer. Dentre eles, agradeço:

Primeiramente a **Deus** e a **Nossa Senhora Aparecida**, que estão presentes em minha vida em todos os momentos, me dando força, persistência e determinação para nunca desistir de meus sonhos e me amparando quando muitas vezes preciso;

Ao meu orientador, **Prof. Dr. Marcos Alexandre Gelesky**, por toda ajuda, dedicação, paciência, preocupação, amizade e, principalmente, apoio ao longo destes sete anos de vida acadêmica! Tua dedicação foi de grande importância para o meu aprendizado! Muito obrigada!

Aos professores, **Dr.a Vanessa Bongalhardo Mortola, Dr.a Gracélie Schulz, Dr. Flávio Pavan e ao Dr. Tito Cadaval**, pelas valiosas contribuições acerca do trabalho e por terem aceitado o convite para participar da banca, tanto da qualificação quanto de defesa de doutorado;

Aos amores e razões da minha vida: meus pais, **Elton e Mara**. Não tenho palavras para agradecê-los, sem a ajuda de vocês jamais teria conseguido chegar até aqui. Obrigada pelo amor, carinho e dedicação durante toda minha vida. Em especial, ao meu pai, que é o meu maior incentivador, comemorando cada vitória conquistada ao longo do meu caminho. Além de sempre possuir os conselhos mais sábios quando muitas vezes entro em desespero. Amo vocês, com todo o meu coração!

À minha irmã e amiga, **Franciele**, por toda amizade, incentivo e ajuda ao longo dessa caminhada! Agradeço muito a Deus por fazeres parte da minha vida e por todo apoio, amor e cuidado que me dedicas;

Ao **Thiago**, por compreender os vários momentos em que precisei me ausentar e por assumir todas as responsabilidades sozinho. Obrigada, por toda ajuda, preocupação, cuidado e principalmente, por me apoiar nessa jornada. Esse título também é teu! Te amo, independente de qualquer contratempo!

À **Eloiza**, uma amiga que já não está mais nesse plano, mas que sempre me apoiou e usou palavras de incentivo e carinho durante a minha vida!

Ao **Rudmar** ou “Velho”, por todo apoio em todos os momentos em que precisei me ausentar do trabalho para o desenvolvimento da tese. Obrigada por tudo, Rud! De verdade! És um grande amigo, daqueles que Deus nos envia para suportar os problemas e alegrar os nossos dias na Terra!!

À **Vivi** ou simplesmente minha “gêmula”, agradeço todo apoio e por ter sido o meu alicerce nessa caminhada! Obrigada por estar sempre “ali” com as palavras e os conselhos certos. Obrigada por me ouvir, me acolher e dividir comigo as minhas alegrias, mas principalmente, as minhas tristezas...Simplesmente obrigada pela tua amizade!!!!

À minha **Best Bruna** presente que a FURG concedeu para a minha vida...Best, muito obrigada por tudo! Mesmo! Obrigada pelas palavras, pelo incentivo e por acreditar em mim quando muitas vezes nem eu mais acreditava! Mas quero te agradecer principalmente, por ter me escolhido para ser madrinha da nossa Alice!! Vocês são muito importantes para mim!

Às minhas amoras: **Lu, Dê e Tai** por entenderem a minha ausência, mas principalmente por torcerem e comemorarem minhas vitórias como se fosse a de vocês! E obrigada Dê, pela bênção do nosso príncipe Joaquim;

À minha Best **Valéria**, obrigada pela amizade, carinho e preocupação dedicados a mim sempre! Que a nossa amizade se solidifique a cada dia mais e que possamos compartilhar muitos momentos juntas!

À minha amiga **Vivi** por todos os momentos de amizade compartilhados ao longo desses 12 anos...Obrigada pelo incentivo, apoio e companheirismo, amiga!!

À minha amiga **Val Bareno** por todos os conselhos, apoio, mas principalmente pela amizade! Obrigada, minha amiga!! E também, as minhas amigas “Químicas gatas” **Mônika, Samantha e Ju**, pela amizade, por toda ajuda e pelos momentos compartilhados durante todo esse tempo;

Aos meus afilhados (as), bênçãos na minha vida: **Yaya, Mel, Soso, Alana, Gui, Alice e Joaquim**...Agradeço a Deus por tê-los comigo! Agradeço também as minhas comadres e compadres por todo apoio;

À todos os meus familiares, em especial, a minha prima **Carina**, pelo apoio e pela amizade;

Aos amigos que o CEME me trouxe: **Friend, Micota, Ana, Águeda, Jorge e Rud** (de novo!) por todos os momentos de alegria compartilhados;

A todos os colegas e ao prof. **Jean** do Spinning, pela torcida e por me apoiarem com palavras de incentivo durante este período;

À **Marli, D. Ana, Simone, Amanda e Lucas** por todos os momentos de alegria, por serem sempre tão queridos (as) comigo! Obrigada pelo carinho!

Aos professores, **Dr. Leandro Bresolin, Dr.a Sabrina Nobre, Dr. Juliano Vicenti**, e especialmente, a **Dr.a Vanessa Gervini** por todo conhecimento e ajuda prestada ao longo desse período!

Aos meus queridos ICs que estiveram comigo durante essa etapa, em especial, ao **Douglas** por sempre estar disposto a me ajudar e por ter se tornado um grande amigo; a **Jhulia** por ser um pessoa meiga, querida e sempre disposta a me ajudar e a **Williane**, por ser tão prestativa e querida. Agradeço a oportunidade de ter convivido e crescido com vocês!

A todos os amigos do **LCSI**, tanto os egressos quanto os ingressos recentemente, por todos os momentos de aprendizagem e descontração. Obrigada por cada momento compartilhado!

A todos os **professores e colegas da QTA** pelo empréstimo de materiais, momentos de descontração, risadas e ansiedade durante esse período! Obrigada a todos (as), em especial, a **Rosane** por todo auxílio nesse período;

Ao **CEME-SUL** da **FURG**, local onde trabalho e desenvolvi parte da tese, agradeço pelas análises de Microscopias Eletrônicas de Varredura e de Transmissão e Difração de Raios X em especial, e aos professores do CTC e o “pessoal” da Nano;

À **PROPESP** por todo o apoio durante o desenvolvimento do trabalho;

À **CAPES** pelo auxílio financeiro até o ano de 2016;

À **UFSM** pela análise de Espectroscopia de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado, em especial, ao professor Dr. **Fábio Andrei**;

Ao professor Dr. **Neftalí Carreno**, bem como, ao **Ricardo** e ao **Bruno** pelo auxílio durante esse trabalho;

Ao professor Dr. **José María Monserrat** e aos alunos de pós-graduação de seu grupo, por toda ajuda e prestatividade ao longo desse período;

A todos que diretamente ou indiretamente contribuíram na conclusão desse trabalho e a quem não citei nesse espaço...**Muito obrigada!!**

“O sucesso nasce do querer, da determinação e da persistência em se chegar a um objetivo. Mesmo não atingindo o alvo, quem busca e vence obstáculos, no mínimo fará coisas admiráveis.”

José de Alencar

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS	xvii
LISTA DE ESQUEMAS	xviii
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	xix
RESUMO.....	xx
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	6
2.1 Objetivo Geral.....	6
2.2. Objetivos Específicos	6
3. REVISÃO DA LITERATURA	7
3.1. Nanopartículas Metálicas	7
3.2. Nanopartículas metálicas preparadas com PVP	24
3.3. Nanotubos de Carbono	29
3.3.1. Funcionalização de Nanotubos de Carbono	36
3.4. Aplicação catalítica.....	44
3.4.1. Reação de Redução do 4-nitrofenol	44
3. MATERIAIS E MÉTODOS	57
3.1. Métodos Gerais	57
3.1.1. Reagentes e Solventes.....	57
3.1.2. Ultrassom, centrífuga e bomba à vacuo	58
3.1.3. Espectroscopia na região do Infravermelho (IV).....	58
3.1.4. Espectroscopia na região do Ultravioleta-Visível (UV-vis).....	59
3.1.5. Difração de Raios-x	59
3.1.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).....	59
3.1.7. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	60
3.1.8. Espectroscopia de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP -OES).....	60
3.2. Preparo dos catalisadores.....	61
3.2.1. Preparo da solução coloidal das nanopartículas de Pd(0).....	61
3.2.2. Funcionalização dos nanotubos de carbono	62

3.2.3.	Ancoragem das NPs metálicas de Pd(0) em nanotubos de carbono funcionalizados.....	63
3.2.4.	Preparo de NPs de Pd(0) <i>in situ</i> ancoradas em nanotubos de carbono funcionalizados com HNO ₃ /H ₂ SO ₄	64
3.2.5.	Reação de redução do 4-nitrofenol.....	66
4.	APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	67
4.1.	Preparo das NPs de Pd(0) e ancoragem nos NTCs funcionalizados.....	67
4.2.	Espectroscopia na Região do Infravermelho (FT-IR)	76
4.3.	Difração de Raios-X	80
4.4.	Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada com Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV/EDS)	85
4.5.	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	90
4.6.	Aplicação catalítica na reação de redução do 4-nitrofenol	100
5.	CONSIDERAÇÕES FINAIS	112
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	114

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Processo de crescimento das nanopartículas metálicas pelos métodos “ <i>top down</i> ” e “ <i>bottom up</i> ”. (Adaptado de Runowski, M., 2014)	8
Figura 2. Porcentagem de átomos na superfície conforme aumenta o tamanho da partícula. (Adaptado de Xia, Y. et al., 2009).....	9
Figura 3. Representação da formação das NPs metálicas através da redução do sal metálico, na presença de um agente redutor e de um estabilizante. (Adaptado de Jiang, C. e Scuth, F., 2011)	10
Figura 4. Formação de NPs metálicas pelo método de redução de um precursor metálico. (Adaptado de Bonemann, H. e Richards, R. M., 2001).....	11
Figura 5. Fórmulas estruturais dos dendrímeros: A) poliamidoamina (PAMAM) e B) polipropilenoimina (PPI). (Adaptado de Niu, Y. et al. 2001)	13
Figura 6. MET de nanopartículas de ouro utilizando como agentes estabilizantes: (a) dendrímero Pamam G4, (b) goma arábica e (c) sem agente estabilizante. (Adaptado de Sutriyo et al., 2015)	14
Figura 7. Exemplos de alguns líquidos iônicos baseados no cátion 1-alkil-3-metilimidazólio.....	15
Figura 8. Esquema mostrando a estrutura formada por uma rede de líquidos iônicos, nanopartículas metálicas e a formação de uma camada de íons em torno das NPs metálicas, sugerindo uma estabilização eletrostática e estérica. (Adaptado de Janiak, C., 2014).....	15
Figura 9. Fórmula estrutural do surfactante catiônico brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB).	16
Figura 10. Esquema que representa a estabilização das nanopartículas de paládio utilizando surfactantes. (Adaptado de Cookson, J., 2012)	17
Figura 11. Representação esquemática do processo de redução de sais metálicos na presença de um polímero Khan, Z. et.al, 2011.....	18
Figura 12. Estabilização de nanopartículas: A) eletrostática e B) impedimento estérico, através de agentes estabilizantes. (Adaptado de Santos, K. O. et al. 2012).....	19
Figura 13. A) Nanopartículas de Pt em um cristal de zeólita; b) Nanopartículas de Pt/Ru em NTC; C) Nanopartículas de Au suportadas em TiO ₂ ; D) Nanopartículas de Pd/Rh na fibra de polímero PEO (Adaptado de Zahmakira, M. e Ozkar, S., 2011).....	20

Figura 14. Esquema de preparo das NPs metálicas ancoradas em grafeno. (Adaptado de Kun, H. e Chao, G., 2011).....	21
Figura 15. A) Estrutura da macromolécula do polímero PiHP e B) Esquema ilustrando a formação do catalisador NPs de Pd(0)/PiHP/MWNTC. (Adaptado de Li, H. et al., em 2012).....	22
Figura 16. Imagem de microscopia eletrônica de transmissão do catalisador Pd/C. (Adaptado de Datta, A., Kapri, S. e Bhattacharyya, S., 2015).....	23
Figura 17. Fórmula estrutural do monômero polivinilpirrolidona (PVP).	24
Figura 18. A) Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão e B) Histograma de distribuição de tamanho das NPs de Ru, preparadas com PVP. (Adaptado de Peng, S. et al., 2016)	25
Figura 19. Imagens de MET para as NPs estabilizadas por PVP: A) Ir; b) Pt; c) Rh e d) Pd. (Adaptado de Tu, W., 2008).....	26
Figura 20. Possíveis formas de interação da molécula de PVP com NPs de Ag(0): A) por átomos de oxigênio, B) por átomos de oxigênio e de nitrogênio e C) por átomos de nitrogênio. (Adaptado de Mdluli, P. S. et al. 2011)	27
Figura 21. Representação esquemática de diferentes alótropos de carbono: A) grafite; B) diamante; C) fulereno; D) nanotubo de carbono de parede simples; E) nanotubo de carbono de parede múltipla; F) grafeno (Adaptado de Zarbin, A. et al., 2013).....	29
Figura 22. Ilustração do modelo de enrolamento de uma folha de grafeno originando um NTC de paredes simples. (Adaptado de Filho, A., 2007)	30
Figura 23. Ilustração de nanotubos de carbono de: A) Paredes simples e B) Paredes múltiplas. (Adaptado de Filho, A., 2007)	31
Figura 24. Diagrama da formação de nanotubos de carbono a partir de uma	32
Figura 25. Classificação de nanotubos de carbono de parede simples com geometria e propriedades distintas: (a) “cadeira de braços” (armchair), (b) “zigue-zague” (zigzag) e (c) quiral. (Adaptado de Filho, A., 2007).....	32
Figura 26. Esquema simples da técnica de descarga de arco para síntese de NTCs. (Adaptado de Yan, Y. et al., 2015)	34
Figura 27. Mecanismos de crescimento para NTCs: A) Mecanismo de crescimento de ponta e	Error! Bookmark not defined.
Figura 28. Métodos de funcionalização dos NTCs. (Adaptado de Martínez, L. P., 2013)	36

Figura 29. A) Ilustração do NTC interagindo com a Ag, tornando-o um aceitador de carga e B) Espectros de RAMAN dos NTCs não modificados e após a interação com a Ag. (Adaptado de Filho, A., em 2007)	37
Figura 30. Abordagem para a síntese de MWCNTs decoradas com NPs, empregando PVP como um modificador de superfície. A) MWCNTs, B) NTC foram funcionalizados com PVP, C) Adição de $\text{PdCl}_4^{2-}(\text{aq})$ como precursor de Pd, PVP como estabilizante e etanol como solvente, a 75 °C e D-E) Adição de $\text{PdCl}_4^{2-}(\text{aq})$. (Adaptado de Cardoso, M. et al., 2014)	38
Figura 31. Diagrama esquemático com possíveis grupos contendo oxigênio na superfície.....	39
Figura 32. Principais rotas químicas utilizadas na funcionalização covalente dos NTCs. (Adaptado de Yan, Y. et al., 2015)	40
Figura 33. Rota química utilizada para anexar grupos COOH em NTCs e após converter em outros radicais desejados, como nesse caso, CO-NH ₂ . (Adaptado de Filho, A., 2007)	41
Figura 34. Ilustração esquemática do mecanismo de oxidação de MWNTCs em mistura de H ₂ SO ₄ / HNO ₃ (3:1) (Adaptado de Chiang, Y., Lin, W. e Chang, Y., em 2011)	42
Figura 35. Esquema do preparo do catalisador Pd(0)/NTCs por pulverização (sputtering) de Pd em NTC disperso em líquido iônico.	43
Figura 36. Reação de redução do 4-nitrofenol a 4-aminofenol.....	45
Figura 37. Absorção espectros de 4-Nip: a) Na ausência de NaBH ₄ e b-d) na presença de NaBH ₄ . (Adaptado de Saha, S., et al., 2009)	46
Figura 38. Espectro na região do Ultravioleta Visível para a reação de redução do 4-nitrofenol, utilizando o catalisador, Ag/TiO ₂ . UV / visível. (Adaptado de Zhang, H., Li, X. e Chen, G., 2009).....	47
Figura 39. Variação da absorbância a 400 nm durante as reações, com 4-Nip (1,0 x 10 ⁻⁴ mol/L), NaBH ₄ (0,01 mol/L) e Ag/TiO ₂ (2,6 x 10 ⁻⁴ mol/L) (Adaptado de Zhang, H., Li, X. e Chen, G., 2009).....	48
Figura 40. Mecanismo proposto para a redução de 4-nitrofenol por nanopartículas metálicas. Na etapa A, o 4-nitrofenol (Nip) é reduzido a nitrosofenol que é rapidamente convertido a 4-hidroamilaminofenol (Hx). Sua redução para o produto final, (4-aminofenol (Amp), ocorre na etapa B. (Adaptado de Gu, S. et al., em 2014).....	49
Figura 41. Redução de 4-nitrofenol por borohidreto de sódio. A) Espectro de absorção da solução em função do tempo, a cada 2 minutos, totalizando 20 minutos para a	

conversão completa.. B) Traçado típico do tempo de absorção referentes aos íons 4-nitrofenolato a 400 nm durante a redução.(Adaptado (Hervés, P. et.al, 2012)	49
Figura 42. Modelo mecanístico (mecanismo de Langmuir-Hinshelwood) da redução do 4-Nip por borohidreto de sódio na presença de nanopartículas metálicas modelados em termos de uma isoterma de Langmuir.	50
Figura 43. Esquema mostrando os passos das conversões químicas envolvendo a superfície de catalisador: a adsorção dos reagentes (substratos), a transformação desses adsorbatos nos centros ativos e a dessorção dos produtos. (Adaptado de Ma, Z. e Zaera, F., 2014)	51
Figura 44. Sistema utilizado na preparação dos materiais e nos testes catalíticos: A) Reator de Fischer-Porter e B) Sistema reacional.	65
Figura 45. Fórmulas estruturais do: A) K_2PdCl_4 , B) $Pd(acac)_2$ e C) PVP.....	67
Figura 46. Imagem do reator de Fischer-Porter, contendo: A) K_2PdCl_4 na presença de PVP e água e B) Após a adição do $NaBH_4$	68
Figura 47. Imagem de MET em alta resolução de: A) NTCs puro, antes da funcionalização e B) NTCs oxidado com HNO_3/H_2SO_4 . (Adaptado de Wepasnick, K. et al., em 2010)	70
Figura 48. Funcionalização de nanotubos de carbono: A) Durante e B) Após a funcionalização, com ácido nítrico e sulfúrico (1:3)	71
Figura 49. Nanotubos de carbono funcionalizados com HNO_3/H_2SO_4 : A) antes da dispersão e B) após a dispersão.	71
Figura 50. Imagem da solução de lavagem dos catalisadores: A) $Pd(0)/CNTs_2$ e B) $Pd(0)/CNTs_1$	73
Figura 51. Imagem da solução de lavagem do catalisador $Pd(0)/CNTs_4$ preparado in situ.....	75
Figura 52. Espectro na região do infravermelho para: A) NTCs puro, B) NTCs funcionalizados com HF e C) NTCs funcionalizados com $HNO_3:H_2SO_4$	77
Figura 53. Espectros de FTIR mostrando: A) NTCs recebidos e o efeito do processo de oxidação e após: B) tratamento com HNO_3 ; C) HNO_3/H_2SO_4 2 h; D) HNO_3/H_2SO_4 4 h e E) HNO_3/H_2SO_4 6 h.	78
Figura 54. Difratoograma de raios X de pó: A) $Pd(0)/NTC_1$ B) $Pd(0)/NTC_2$, C) $Pd(0)/NTC_3$ e D) $Pd(0)/NTC_4$	80
Figura 55. Difratoograma de Raios X de pó para o catalisador $Pd(0)/NTCs_5$	81

Figura 56. Difratoograma de Raios X para os catalisadores Pd(0)/NTCs, preparados variando parâmetros experimentais. (Adaptado de Hu, C. et al., em 2010).....	82
Figura 57. Difratoograma de Raios X para os catalisadores Pd(0)/NTCs, (Adaptado de Yang, S. et al., em 2008).....	83
Figura 58. Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura para: A) Pd(0)/NTC ₁ = Pd(0)/NTCHNO ₃ :H ₂ SO ₄ e B) Pd(0)/NTC ₂ = Pd(0)/NTCHF	86
Figura 59. A) Imagem de MEV e B) EDS de Pd(0)/NTCs, que foi preparado utilizando 0,07 mol/L de SDS, 2,5 × 10 ⁻⁴ mol/L de H ₂ PdCl ₄ e 5 mg de NTCs.(Adaptado de Chen, X. et al., 2008).....	88
Figura 60. MEV/FEG do catalisador obtido após a deposição do Pd(0) na superfície dos NTCs. (Adaptado de Cardoso, M. et al., em 2014).....	88
Figura 61. A) Micrografia de varredura do catalisador, Pd(0)/NTC ₁ e B) espectro de EDS para esse material	89
Figura 62. Micrografia das NPs de Pd(0), preparadas a partir de redução do K ₂ PdCl ₄ , estabilizadas com PVP. 30000 e reduzidas com NaBH ₄	90
Figura 63. Micrografias de MET de NPs de Pd(0) preparadas por micelas reversas AOT com MPA como agente estabilizante em: A) 0,12 M, B) 0,19 M, C) 0,25 M, e D) histograma da.....	91
Figura 64. Micrografias e histogramas mostrando a distribuição de tamanho NPs de Ir(0): preparadas em C ₁ C ₄ l.BF ₄ reduzindo (A) [Ir(COD) ₂].BF ₄ e em C ₁ C ₁₀ l.BF ₄ , reduzindo (B) [Ir(COD) ₂] BF ₄	92
Figura 65. Micrografia das NPs de Pd(0) e a distribuição de tamanho, preparado pela redução do K ₂ PdCl ₄ a 70 ° C.....	93
Figura 66. Micrografia dos Nanotubos de Carbono puros de paredes múltiplas.	94
Figura 67. A) Imagem de Microscopia Eletrônica de Transmissão de Pd(0)/NTC ₁ e B) Histograma de distribuição de diâmetro médio de nanopartículas.	95
Figura 68. A) Imagem de Microscopia Eletrônica de Transmissão de Pd(0)/NTC ₂ e B) Histograma de distribuição de diâmetro médio de nanopartículas.	95
Figura 69. A) Imagem de Microscopia Eletrônica de Transmissão e B) Histograma de distribuição de diâmetro médio de nanopartículas de Pd(0)/NTC ₄ <i>in situ</i>	97
Figura 70. Micrografia em outra região do catalisador Pd(0)/NTC ₄ <i>in situ</i>	98
Figura 71. Esquema do processo de ancoragem de NPs de Pd(0) em NTCs.(Gu, X. et al., em 2014)	98

Figura 72. Imagem de Microscopia Eletrônica de Transmissão para o catalisador Pd(0)/NTC, preparado in situ. (Adaptado de Gu, X. et al., em 2014)	99
Figura 73. Processo de redução do 4-nip na superfície do catalisador Au(0)/NTCs. (Zhang, Q. et al., em 2016)	101
Figura 74. Gráfico da absorbância versus Concentração para a Curva padrão para o 4-nitrofenol em 400 nm.....	103
Figura 75. Perfil da reação de redução do 4-nitrofenol com NPs de Pd(0).	103
Figura 76. Perfil da reação de redução do 4-nitrofenol com Pd(0)/NTC ₁	104
Figura 77. Perfil da reação de redução do 4-nitrofenol com Pd(0)/NTC ₂	105
Figura 78. Perfil da reação de redução do 4-nitrofenol com Pd(0)/NTC ₃	105
Figura 79. Perfil da reação de redução do 4-nitrofenol com Pd(0)/NTC ₄	106
Figura 80. Perfil da reação de redução do 4-nitrofenol com Pd(0)/NTC ₅	107
Figura 81. Perfil da reação de redução do 4-nitrofenol com Pd(0)/carvão 5%.....	107
Figura 82. Relação entre a concentração e o tempo para a reação de redução do 4-nitrofenol, utilizando os catalisadores: NPs de Pd(0), Pd(0)/NTC ₁ , Pd(0)/NTC ₂ , Pd(0)/NTC ₃ , Pd(0)/NTC ₄ , Pd(0)/NTC ₅ e Pd/Carvão 5%.....	108
Figura 83. A) Perfil do reciclo para o catalisador Pd(0)/NTC ₁ e B) Perfil de reutilização do catalisador por 5 vezes, no tempo de 6 min, onde as concentrações foram: $3,5 \times 10^{-5}$ mol; $2,9 \times 10^{-4}$ mol; $3,9 \times 10^{-4}$ mol; $4,7 \times 10^{-4}$ mol e $7,1 \times 10^{-4}$ mol para cada corrida, respectivamente	111

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Hidrogenação de vários nitroarenos pelo catalisador Pd(0)/NTC à temperatura ambiente.	56
Tabela 2- Identificação dos catalisadores preparados nesse trabalho.	66
Tabela 3- Tamanho das NPs de Pd(0) a partir dos resultados de DRX para os catalisadores preparados nesse trabalho.....	84
Tabela 4- Dados da conversão dos catalisadores durante a atividade catalítica, calculados no tempo de 6 minutos, considerando o n° de mols do 4-nitrofenol.....	109
Tabela 5- Comparação dos valores da constante de reação, TOF e Conversão para os catalisadores preparados, o catalisador comercial e o catalisador descrito na literatura.	110

LISTA DE ESQUEMAS

- Esquema 1.** Esquema reacional para o preparo da solução coloidal de paládio, utilizando o K_2PdCl_4 , PVP, $NaBH_4$ em água. 61
- Esquema 2.** Funcionalização de nanotubos de carbono com uma mistura ácida de HNO_3 : H_2SO_4 (1:3) 62
- Esquema 3.** Ancoragem da solução coloidal aos NTCs funcionalizados 63
- Esquema 4.** Esquema reacional para o preparo da solução coloidal de paládio, utilizando o $PdCl_2$, PVP, NTCs funcionalizados e H_2 molecular, em água. 64
- Esquema 5.** Esquema reacional para a reação de redução do 4-nitrofenol a 4-aminofenol..... 66
- Esquema 6.** Reação de redução do 4-nitrofenol a 4-aminofenol..... 100

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

NPs - nanopartículas

MWNTC - nanotubos de carbono de paredes múltiplas, do inglês *multiwall carbon nanotube*

Pd(0) - paládio em estado de oxidação zero

4-Nip - 4-nitrofenol

PVP - polivinilpirrolidona

K₂PdCl₄ - tetracloropaladato de potássio

NaBH₄ - borohidreto de sódio

HNO₃ - ácido nítrico

H₂SO₄ - ácido sulfúrico

HF - ácido fluorídrico

NTCs - nanotubos de carbono

PdCl₂ - cloreto de paládio

Pd(acac)₂ - acetilacetonato de paládio

IV - Espectroscopia na Região do Infravermelho

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

MET - Microscopia Eletrônicas de Transmissão

EDS - Espectroscopia de Energia Dispersiva

UV-Vis - Espectroscopia na Região do Ultravioleta-Visível

SWNTCs - nanotubos de carbono de paredes simples, do inglês *single carbon nanotube*

4- amp - 4-aminofenol

-COOH - grupos funcionais carboxílicos

- OH, grupos funcionais hidroxílicos

CFC - cúbico de face centrada

SDS - dodecil sulfato de sódio

H₂ - hidrogênio molecular

RESUMO

Nanopartículas de Pd(0) ancoradas em nanotubos de carbono funcionalizados: síntese, caracterização e aplicação catalítica na reação de redução do 4-nitrofenol

Autor: Caroline Pires Ruas

Orientador: Prof. Dr. Marcos Alexandre Gelesky

O presente trabalho relata o estudo de nanopartículas de paládio (NPs de Pd(0)) ancoradas em nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWNTC) funcionalizados pelo método de oxidação química, formando na superfície grupos funcionais (-COOH e -OH). Esses materiais foram estudados cataliticamente e avaliados como catalisadores em reações de redução do 4-nitrofenol (4-Nip). As NPs de Pd(0) são instáveis termodinamicamente, tendendo a aglomerar durante a sua formação, ocasionando a perda de atividade catalítica. Sendo assim, esse problema é contornado com a utilização de estabilizantes, bem como, com a incorporação em suportes. Os NTCs são utilizados devido às suas propriedades únicas, destacando-se a alta condutividade elétrica, mecânica e térmica, bem como, a facilidade em funcionalizar a superfície. A solução coloidal de NPs de Pd(0) pode ser preparada utilizando polivinilpirrolidona (PVP), como agente estabilizante, em meio aquoso. Dessa forma, NPs de Pd(0) foram preparadas pela redução do tetracloropaladato de potássio (K_2PdCl_4), em água, utilizando PVP (MW = 30.000 da) como estabilizante e borohidreto de sódio ($NaBH_4$), como agente redutor. Os nanotubos de carbono foram submetidos a um tratamento químico com ácido nítrico (HNO_3) e ácido sulfúrico (H_2SO_4), em uma proporção 1:3 v/v, bem como, com ácido fluorídrico (HF). Para ancorar as NPs de Pd(0) nos NTCs foram utilizadas duas metodologias diferentes, a fim de avaliar a atividade catalítica dos catalisadores preparados. Na primeira, a solução coloidal contendo NPs de Pd(0) foi preparada e ancorada aos MWNTCs funcionalizados, pelo método de impregnação. Na segunda, os precursores metálicos, cloreto de paládio ($PdCl_2$) e tetracloropaladato de potássio (K_2PdCl_4) foram reduzidos com hidrogênio molecular (H_2), utilizando PVP e na presença dos NTCs funcionalizados, pelo método *in situ*. Antes da funcionalização, os NTCs foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho (IV), para verificar a formação dos grupos funcionais. Ainda, para os NTCs puros e funcionalizados e os catalisadores foi realizada a difração de raios-x, a fim de verificar a estrutura cristalina e identificar a presença do Pd nos catalisadores. As análises morfológicas, Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Microscopia eletrônica de transmissão (MET), dos catalisadores Pd(0)/NTCs, forneceram a morfologia e a composição, bem como, através do MET, pode-se determinar a forma, o tamanho e a distribuição das NPs de Pd(0) ancoradas nos NTCs. O diâmetro das NPs na solução coloidal foi de $5,3 \pm 1,1$ nm, e ao serem ancoradas nos NTCs apresentaram um diâmetro médio de $6,0 \pm 1,2$ nm. Através da espectroscopia de energia dispersiva (EDS) foi possível identificar os elementos químicos presentes nas amostras e por espectroscopia de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) pode-se determinar a quantidade de Pd(0) nos NTCs. Os catalisadores, Pd(0)/NTCs, foram testados na reação catalítica de redução do 4-nip, mostrando-se ativos. O 4-Nip é um grande poluente ambiental, sendo importante a redução para o composto 4-aminofenol, que é menos tóxico e prejudicial ao meio ambiente. Essa reação foi acompanhada por Espectroscopia na Região do Ultravioleta Visível (UV-vis), pelo desaparecimento da banda em 400 nm, característica de íons nitrofenolatos, e respectiva formação do 4-aminofenol. Com isso, buscou-se estudar a heterogeneização das NPs de Pd(0) em MWNTCs, a fim de avaliar o desempenho catalítico do catalisador.

Palavras-chave: nanopartículas de Pd(0); funcionalização de nanotubos de carbono; caracterização; reação de redução do 4-nitrofenol.

ABSTRACT

Nanoparticles of Pd(0) anchored in functionalized carbon nanotubes: synthesis, characterization and catalytic application in the reduction reaction of 4-nitrophenol

PhD Candidate: Caroline Pires Ruas
Advisor: Dr. Marcos Alexandre Gelesky

The present work reports the study of palladium nanoparticles (Pd(0) NPs) anchored in multiple-walled carbon nanotubes (MWCNT) functionalized by the chemical oxidation method, forming functional groups (-COOH and -OH) on the surface. These materials were catalytically studied and evaluated as catalysts in 4-nitrophenol (4-Nip) reduction reactions. The NPs of Pd(0) are thermodynamically unstable, tending to agglomerate during their formation, causing the loss of catalytic activity. Therefore, this problem is overcome with the use of stabilizers as well as with the incorporation onto supports. Carbon nanotubes (CNTs) are used due to their unique properties, highlighting the high electrical, mechanical and thermal conductivity, as well as the ease of functionalizing the surface. The colloidal solution of Pd (0) NPs can be prepared using polyvinylpyrrolidone (PVP) as a stabilizing agent in aqueous medium. Thus, Pd (0) NPs were prepared by reducing the potassium tetrachloropalladate (K_2PdCl_4) in water using PVP (MW = 30,000 da) as a stabilizer and sodium borohydride ($NaBH_4$) as reducing agent. The CNTs were subjected to chemical treatment with nitric acid (HNO_3) and sulfuric acid (H_2SO_4) in a ratio of 1:3 v/v, as well as with hydrofluoric acid (HF). In order to anchor the NPs of Pd (0) in the CNTs, two different methodologies were used in order to evaluate the catalytic activity of the prepared catalysts. In the first, the colloidal solution containing Pd (0) NPs was prepared and anchored to the functionalized MWCNTs by the impregnation method. In the second, the metal precursors, palladium chloride ($PdCl_2$) and potassium tetrachloropalladate (K_2PdCl_4) were reduced with molecular hydrogen (H_2) using PVP and in the presence of the functionalized CNTs by the *in situ* method. Before functionalization, CNTs were characterized by infrared (IR) spectroscopy to verify the formation of functional groups. Furthermore, for the pure and functionalized CNTs and the catalysts, X-ray diffraction was performed in order to verify the crystalline structure and to identify the presence of the Pd in the catalysts. The morphological analyses, scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (MET), of the Pd(0)/CNT catalysts, provided the morphology and composition, and through MET, the shape, size and distribution of the Pd(0) NPs anchored in the CNTs were also obtained. The diameter of the NPs in the colloidal solution was 5.3 ± 1.1 nm, and when anchored in the CNTs they had an average diameter of 6.0 ± 1.2 nm. Through energy-dispersive spectroscopy (EDS), it was possible to identify the chemical elements present in the samples and by Inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES) one can determine the amount of Pd(0) in the CNTs. The catalysts, Pd(0)/CNTs, were tested in the catalytic reduction reaction of 4-nip, proving active. 4-Nip is a major environmental pollutant, thus it is important to reduce it to the 4-aminophenol compound, which is less toxic and harmful to the environment. This reaction was accompanied by Spectroscopy in the Visible Ultraviolet Region (UV-vis), by the disappearance of the band at 400 nm, characteristic of nitrophenolate ions, and respective formation of aminophenol. Thus, the aim was to study the heterogeneity of Pd(0) NPs in MWCNTs in order to evaluate the catalytic performance of the catalyst.

Keywords: Pd (0) nanoparticles; functionalization of carbon nanotubes; characterization; 4-nitrophenol reduction reaction.

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, reações catalíticas utilizando nanopartículas (NPs) metálicas tornaram-se uma área de grande interesse na pesquisa científica. (Wunder. S. et al., 2011) Existem vários métodos para o preparo de NPs utilizando metais (Au, Ag, Pt, Pd, Ru, Rh e dentre outros), porém o mais comum é o de redução química de precursores metálicos. (Zhang, Y. et al., 2011)

NPs de Pd(0) se destacam entre os metais nobres, devido ao seu desempenho catalítico para diversas reações, como o acoplamento de Suzuki, acoplamento de Heck, hidrogenação de compostos insaturados e redução de nitroaromáticos. (Li, H. et al., 2012)

As NPs metálicas possuem um diâmetro médio de 1-100 nm, e possuem propriedades físicas, químicas e eletrônicas únicas, quando comparadas ao *bulk* metálico. (Hasan, S., 2015)

Além disso, apresentam uma elevada relação superfície/volume e uma elevada área superficial, o que confere uma elevada atividade catalítica e seletividade para reações específicas, sendo muito interessantes para a área da catálise heterogênea. (Janiak, C., 2015)

Entretanto, as NPs, devido ao seu tamanho, são termodinamicamente instáveis, sendo o seu crescimento menos favorecido quando comprado a partículas maiores. Para evitar a aglomeração são utilizados agentes estabilizantes que promovem a estabilização estérica ou eletrônica das NPs. (Leal, B. et al., 2015)

Ainda, são utilizados suportes como uma estratégia para contornar esse problema, bem como, como uma estratégia para a recuperação, reutilização e lixiviação do metal, evitando conseqüentemente, a perda da atividade catalítica. (Li, H. et al., 2012)

A escolha do suporte é uma etapa importante que está diretamente ligada à atividade catalítica dos catalisadores. (Campbell, C. e Sellers, J., 2013) Dessa forma, são utilizados materiais porosos, tanto orgânicos quanto inorgânicos, que apresentam

uma elevada área superficial, sendo promissores para o preparo de catalisadores. (Sun, T. et al., 2013)

Os nanotubos de carbono (NTCs) são bastante utilizados como suportes para as NPs metálicas, pois apresentam propriedades únicas como elevada área superficial, boa propriedade mecânica e excelente condutividade térmica e elétrica. (Li, H. et al., 2012)

Esses materiais se caracterizam por apresentar uma nanoestrutura única e do ponto de vista estrutural podem ser divididos em nanotubos de carbono de parede simples (SWCNTs), apresentando uma única folha de grafeno enrolada, formando um cilindro de nanotubos e nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNTs), que consistem em um conjunto de nanotubos estabilizados por forças de Van der Waals. (Martínez, L., et al., 2013)

No entanto, os NTCs apresentam uma baixa solubilidade na maioria dos solventes, devido a sua superfície inerte, dificultando a sua utilização. Para facilitar a dispersão, podem-se incorporar grupos funcionais ou moléculas polares em suas paredes, sem que ocorra alteração em suas propriedades. (Gu, X. et al., 2014) (Martínez, L. et al., 2013)

Uma alternativa para esse problema é a funcionalização dos NTCs, que pode ser dividida em funcionalização não covalente (física) e em covalente (química). Na funcionalização não covalente, moléculas orgânicas são adsorvidas na superfície do tubo através de interações de van der Waals ou interações do tipo π - π . E na funcionalização covalente ocorre a formação de ligações químicas, de grupos funcionais, às estruturas, podendo ocorrer nas extremidades ou nas paredes dos tubos. (Gu, X. et al., 2014) (Martínez, L., et al., 2013)

Existem na literatura muitos exemplos de catalisadores utilizando NPs metálicas, em especial, de Au, Ag, Pd, Ni ancoradas em NTCs.

Lei. Y. et al., em 2014, funcionalizaram MWCNTs com ácido acrílico para formar grupos carboxílicos na superfície, e em seguida, ancoraram NPs de Ag, com diâmetros

de 5-10 nm, preparadas por irradiação ultravioleta, sem adição de qualquer agente protetor ou redutor.

Cardoso, M. et al., em 2014, preparam catalisadores de Pd(0)/NTC, através do precursor metálico tetracloropáladato de potássio (II) (K_2PdCl_4), etanol como solvente e agente redutor e polivinilpirrolidona (PVP), como modificador de superfície dos NTCs e agente estabilizante.

Para os NTCs utilizados pelo grupo, a funcionalização ocorreu de forma não-covalente utilizando o PVP. As NPs de Pd(0) apresentaram um diâmetro médio de $5 \pm 1,7$ nm e o catalisador, Pd(0)/NTCs, foi estudado durante a reação de oxidação do etanol.

Uma aplicação bastante encontrada na literatura é de NPs ancoradas em MWCNTs para a redução do 4-nitrofenol (4-nip) a 4-aminofenol (4-amp). Muitos pesquisadores utilizam NPs de Pd(0), pois exibem propriedades únicas, como efeitos quânticos induzidos pelo tamanho, efeitos de superfície e confinamento de elétrons. (Liu, C. et al., 2015)

Atualmente, os nitroaromáticos estão entre os poluentes mais comuns provenientes dos processos químicos industriais. (Kim, J. et al., 2016) O 4-nip, em especial, é derivado dos processos de fabricação de agroquímicos, pigmentos e fármacos, apresentando riscos tanto ao meio ambiente quanto aos seres humanos, diretamente. O produto, 4-amp, é menos perigoso, possuindo importante aplicação como intermediário, por exemplo, na síntese de fármacos. (Kong, X. et al., 2017)

Assim, a redução do 4-nip para 4-amp possui uma grande importância no âmbito ambiental, pois é capaz de reduzir a poluição e regenerar os recursos. A reação é seletiva, simples e rápida, sendo considerada uma medida eficaz e uma boa escolha para conversão do 4-nip. (Shen, W. et al., 2017)

Dessa forma, a redução do 4-nip ocorre sempre na presença de $NaBH_4$, que disponibiliza átomos de hidrogênio para que a reação ocorra. É importante ressaltar que, a reação não ocorre sem a presença de uma superfície metálica e pode ser monitorada facilmente por Espectroscopia na região do Ultravioleta-Visível, pela

diminuição da banda de absorção em 400 nm, característica dos íons nitrofenolatos, o que possibilita o cálculo da constante de velocidade. (Gu, S. et al., 2014) (Li, J., Lui, C. e Liu, Y., 2012) (Wunder, S. et al., 2010)

Li, H. et al., 2012, estudaram a atividade catalítica de NPs de Pd(0) ancoradas em NTCs funcionalizados, através de interações não covalentes, na redução do 4-nitrofenol. Para a conversão total do substrato, o tempo reacional, variou de 5 a 60 min, mostrando que a reação é diretamente proporcional à concentração do 4-nip e do catalisador.

Assim, nesse trabalho foram preparadas, soluções coloidais de Pd(0), utilizando os sais metálicos K_2PdCl_2 e $PdCl_2$, em meio aquoso, e $Pd(acac)_2$, em meio alcoólico, na presença do estabilizante polivinilpirrolidona (PVP) (MW= 30.000) e $NaBH_4$, como agente redutor.

Os nanotubos de carbono de paredes múltiplas foram funcionalizados pelo método de oxidação química, utilizando uma combinação de ácidos, formando na superfície e nas paredes dos tubos, grupos funcionais carboxílicos e hidroxílicos, permitindo a incorporação de NPs de Pd(0) em sua superfície.

Os materiais sintetizados foram caracterizados por Espectroscopia no Infravermelho (IV), onde pode-se identificar a presença dos grupos funcionais na superfície dos nanotubos de carbono; por Espectroscopia no Ultravioleta Visível (UV-vis), que consiste na observação da transição eletrônica das moléculas, sendo utilizada nesse trabalho com o intuito de monitorar a reação catalítica de redução do 4-nip; por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), a fim de conhecer a morfologia analisando a superfície dos catalisadores e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), para avaliar o tamanho e a forma das NPs de Pd(0), bem como, a dispersão das NPs sobre a superfície dos CNTs.

Nesse contexto, buscou-se investigar o método de imobilização de NPs metálicas, em nanotubos de carbono funcionalizados, a fim de obter-se catalisadores heterogêneos de melhor desempenho catalítico.

O estudo visou, também, estudar a sinergia entre as NPs de Pd(0) e a superfície dos NTCs funcionalizados, tentando elucidar de que forma a flexibilidade em modificar a superfície pode afetar na atividade catalítica.

A funcionalização covalente foi utilizada com o intuito de modificar a superfície dos NTCs, a fim de ajudar na formação de grupos funcionais que possibilitassem a ancoragem das NPs de Pd(0).

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

- Investigar o método de imobilização de NPs metálicas de Pd(0), em nanotubos de carbono funcionalizados, a fim de se obter catalisadores heterogêneos de melhor desempenho catalítico, para aplicação na reação de redução do 4-nitrofenol.

2.2. Objetivos Específicos

- Preparar soluções coloidais de NPs de Pd(0), através da redução química dos precursores metálicos: Pd(acac)₂, PdCl₂ e K₂PdCl₄;
- Funcionalizar nanotubos de carbono, através de oxidação química, utilizando H₂SO₄, HNO₃ e HF;
- Ancorar as NPs preparadas em carbono funcionalizado, variando métodos experimentais de ancoragem;
- Caracterizar os materiais através de: IV, DRX, MEV, MET, EDS e ICP-OES;
- Estudar os materiais obtidos na reação de redução do 4-nitrofenol, acompanhando o consumo por UV-Vis;

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1. Nanopartículas Metálicas

Nanopartículas (NPs) de metais de transição são caracterizadas como partículas que apresentam um diâmetro médio entre 1 a 100 nm, podendo ser isoladas e redispersas em água (hidrosol) ou em solventes orgânicos (organosol) (Khodashenas, B. e Ghorbani, H. R., 2015) (Bonnemann, H. e Richards, R. M., 2001) Geralmente apresentam a forma bem definida (esferas, bastões, cubos, prismas), bem como, o tamanho e a composição. (Nguyen, K. et al., 2014)

Essas soluções podem ser definidas como coloidais e são formadas, nesse caso, por metais de transição. (Tolaymat, T. M. et al., 2010) Um sistema coloidal é caracterizado por apresentar duas fases, um meio dispersante e um meio disperso, podendo ambos se apresentarem na forma gasosa, líquida ou sólida. Dessa forma, estão descritos na literatura exemplos de dispersões (sólido em líquido), emulsões (líquido em líquido) e aerossóis (sólidos em gás). (Christian, P. et al., 2008)

Uma grande vantagem dos colóides é a estabilidade em solução por tempo indeterminado, podendo ser precipitados, secos ou redissolvidos sem apresentar perdas em suas características. (Tolaymat, T. M. et al., 2010)

Na literatura, existem muitos métodos descritos para o preparo de soluções coloidais de NPs metálicas para serem utilizadas como catalisadores. (Oh, S. D., et al., 2005) Esses materiais são altamente ativos e estáveis, pois combinam a alta seletividade da catálise homogênea com a capacidade de reutilização e de separação da catálise heterogênea. (Yuan, Y. et al., 2012)

NPs metálicas são interessantes, pois apresentam características físicas e químicas únicas quando comparados aos seus *bulks* metálicos. (Mukherjee, D. K. et al., 2017) Como consequência do tamanho das NPs são esperadas propriedades eletrônicas, ópticas, magnéticas, eletroquímicas e catalíticas diferentes, sem alterar a sua composição química. (Gericke, M. e Pinches, A., 2006) Esses materiais são

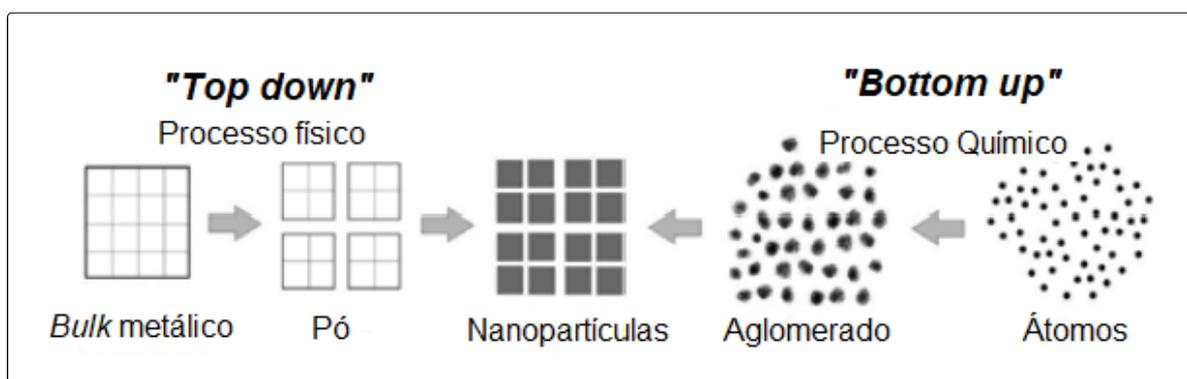
aplicados em diversas áreas, incluindo catálise, fotoquímica, ótica e magnetismo. (Harraz, F. A. et al., 2012)

Para o preparo dessas soluções, muitas vezes são utilizados metais de transição, tais como: Pd, Pt, Rh, Ir, Ag, Au, Cu e dentre outros, nos quais podem incorporados em suportes e servem como catalisadores para as mais diversas reações. (Cho, E., Camargo, P. e Xia, Y., 2010)

Existem diversos métodos para o preparo das NPs metálicas, dentre eles, pode-se destacar: I) redução do precursor metálico; II) método de decomposição térmica; III) redução e deslocamento de ligantes em organometálicos; IV) síntese de vapor em metais e V) síntese eletroquímica. (Harraz, F. A. et al., 2012)

O mecanismo de formação dos materiais nanoestruturados pode ser dividido em “*top down*” (de cima para baixo) ou “*bottom up*” (de baixo para cima), que envolvem processos físicos/químicos, respectivamente. A Figura 1 ilustra os mecanismos de preparo das NPs metálicas.

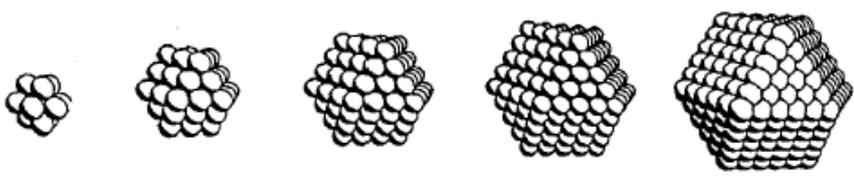
Figura 1. Processo de crescimento das nanopartículas metálicas pelos métodos “*top down*” e “*bottom up*”. (Adaptado de Runowski, M., 2014)



O método “*top down*” consiste em processos físicos/mecânicos que permitem manipular o material na escala macrométrica até a escala desejada. E o “*bottom up*” em um processo químico no qual o crescimento das partículas pode ser controlado átomo a átomo. (Runowski, M., 2014)

As nanopartículas metálicas apresentam uma elevada área superficial, pois apresentam uma grande porcentagem de átomos na superfície, sendo muito importante para aplicação catalítica, conforme ilustrado na Figura 2. (Signori, A. M. et.al, 2010)

Figura 2. Porcentagem de átomos na superfície conforme aumenta o tamanho da partícula. (Adaptado de Xia, Y. et al., 2009)



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

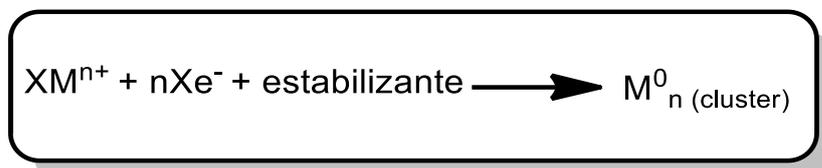
Nanopartículas têm uma relação superfície/volume bastante elevada. NPs com diâmetro médio de 10 nm apresentam, aproximadamente, 35-40% dos átomos expostos em sua superfície, assim, conforme aumenta o tamanho médio das NPs, menos átomos estarão expostos. (Auffan, M. et al., 2009)

A elevada área superficial influencia diretamente a atividade catalítica, pois está associada a diversas propriedades do material, como a forte reatividade superficial. (Auffan, M. et al., 2009)

Harraz, F. A. et al, em 2012, relataram a utilização de NPs de Pd(0) como catalisadores heterogêneos devido a sua elevada área superficial, resultante da relação superfície-volume. No entanto, os átomos ativos da superfície geralmente tendem a aglomerar, diminuindo a atividade e a seletividade durante a atividade catalítica.

Dessa forma, o método de redução química é um dos mais utilizados no preparo de soluções coloidais. Assim, o precursor metálico é reduzido na presença de um estabilizante e de um agente redutor, formando NPs estáveis e bem dispersas, conforme ilustrado na Figura 3.

Figura 3. Representação da formação das NPs metálicas através da redução do sal metálico, na presença de um agente redutor e de um estabilizante. (Adaptado de Jiang, C. e Scuth, F., 2011)



Os agentes redutores, substâncias doadoras de elétrons, são utilizados no preparo das nanopartículas. Dentre eles, pode-se destacar: hidrazinas, hidrogênio molecular (H_2), citrato de sódio ($Na_3C_6H_5O_7$), ácido ascórbico ($C_6H_8O_6$) e borohidreto de sódio ($NaBH_4$). (Khan, Z. et al., 2011)

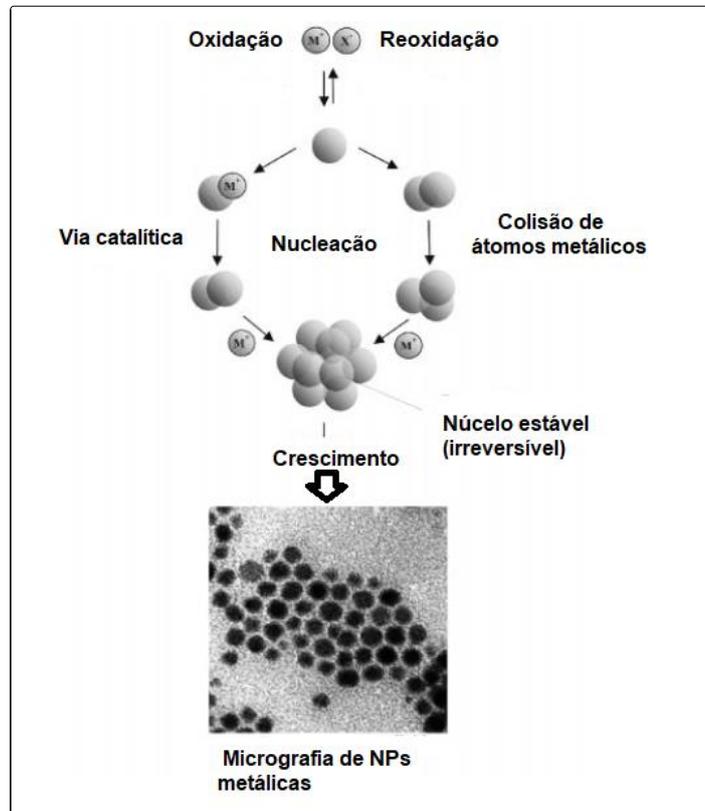
O $NaBH_4$ é um dos agentes redutores mais utilizados no preparo das NPs metálicas e influencia diretamente na cinética da reação, durante a etapa de nucleação. Durap, F. et al., 2009, reduziram o complexo metálico tetracloropaldato (K_2PdCl_4) com $NaBH_4$, na presença de um estabilizante. As NPs de Pd(0) apresentaram um diâmetro médio de 4,5 nm ($\pm 1,1$) e foram aplicadas em reações de acoplamento de Heck e Suzuki.

O preparo de uma solução coloidal foi descrito, pela primeira vez, em 1857 por Faraday. O sal metálico tetracloroáurico ($HAuCl_4$) foi reduzido com fósforo, originando uma solução coloidal de NPs de Au(0).

Em 1951, Turkevich, J. et al., fizeram uma síntese reprodutível de uma solução coloidal de NPs de Au, com diâmetro médio de 20 nm, utilizando citrato de sódio como agente redutor e estabilizante.

Foi proposto pelo grupo, um mecanismo de formação para as NPs metálicas, que foi dividido em três etapas: nucleação, crescimento e aglomeração. De acordo com estudos recentes relacionados à cinética e a termodinâmica, o modelo mecanístico foi melhor redefinido. Na Figura 4, pode-se observar o mecanismo de formação proposto. (Bonemann, H. e Richards, R. M., 2001)

Figura 4. Formação de NPs metálicas pelo método de redução de um precursor metálico. (Adaptado de Bonemann, H. e Richards, R. M., 2001)



Na etapa de nucleação, ocorre a redução do precursor metálico, originando átomos no estado de oxidação zero. Dessa maneira, as NPs metálicas são estáveis apenas cineticamente e tendem a aglomerar, ou seja, não havendo controle do tamanho durante o processo de crescimento, ocorrendo à formação de *bulks* metálicos. Sendo assim, durante a etapa de nucleação, a velocidade da reação é lenta, levando a um mínimo termodinâmico. (Bonemann, H. e Richards, R. M., 2001) (Dupont, J. et al., 2002)

Portanto, é de extrema importância fazer a estabilização das NPs durante a síntese para que sejam obtidas partículas estáveis e com um controle de tamanho, para uma aplicação eficaz. (Jiang, C. e Schüth, F., 2011)

Nesse sentido, para controlar o tamanho da NPs, evitando a aglomeração, são utilizados estabilizantes, tais como: dendrímeros, líquidos iônicos, surfactantes e polímeros. (Jiang, C. e Schüth, F., 2011) A morfologia e o tamanho das NPs dependem do método de preparação, bem como, da interação com os agentes estabilizantes utilizados. (Khodashenas, B. e Ghorbani, H. R., 2015) Ainda, os estabilizantes utilizados não devem alterar ou bloquear a superfície das NPs. (Mei, Y. et al., 2005)

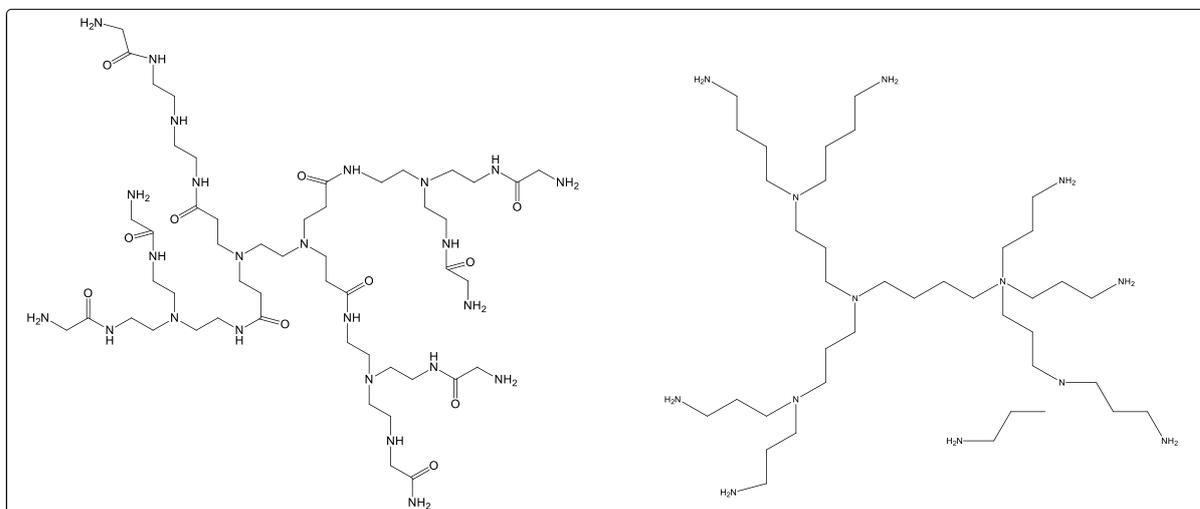
Os dendrímeros são macromoléculas com estrutura molecular bem definida, homogênea e dispersa, que são capazes de encapsular e estabilizar NPs metálicas, principalmente, se houverem heteroátomos em seu interior. (Astruc, D. et al., 2005)

Essas nanoestruturas são utilizadas devido ao seu tamanho, a sua grande capacidade de funcionalização da superfície e a estabilidade. São facilmente conjugados ou ligados a outras moléculas, devido à sua estrutura química. (Astruc, D. et al., 2005)

As NPs metálicas são estabilizadas devido ao efeito estérico dessas grandes moléculas, podendo ser encapsuladas no interior do dendrímero, evitando a aglomeração. (Niu, Y. Et al. 2001)

Dentre os dendrímeros pode-se destacar o poliamidoamina (PAMAM) e polipropilenoimina (PPI), conforme ilustrados pela Figura 5.

Figura 5. Fórmulas estruturais dos dendrímeros: A) poliamidoamina (PAMAM) e B) polipropilenoimina (PPI). (Adaptado de Niu, Y. et al. 2001)

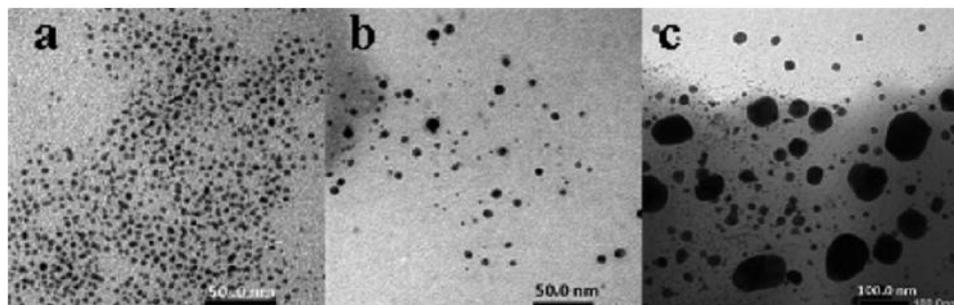


NPs estabilizadas por dendrímeros são catalisadores eficientes e possuem aplicação em variadas reações. (Diallo, A. K. et al., 2007)

Gu, Y. et al., em 2010, prepararam NPs bimetálicas de Pt-Ru, utilizando PAMAM, como estabilizante, suportadas em carbono. As NPs bimetálicas apresentaram um diâmetro médio de $7,4 \pm 3,6$ nm e foram aplicadas na reação de oxidação do metanol, apresentando um aumento na atividade catalítica quando a relação de Ru foi aumentada.

Em 2015, Sutriyo et al., estudaram a síntese de NPs de Au, na presença e ausência do dendrímero PAMAM, a fim de verificar o efeito no tamanho das NPs. Assim, as NPs obtidas foram caracterizadas por diferentes técnicas, dentre elas, Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), como pode-se observar na Figura 6.

Figura 6. Imagem de Microscopia Eletrônica de Transmissão para nanopartículas de ouro utilizando como agentes estabilizantes: (a) dendrímero Pamam G4, (b) goma arábica e (c) sem agente estabilizante. (Adaptado de Sutriyo et al., 2015)



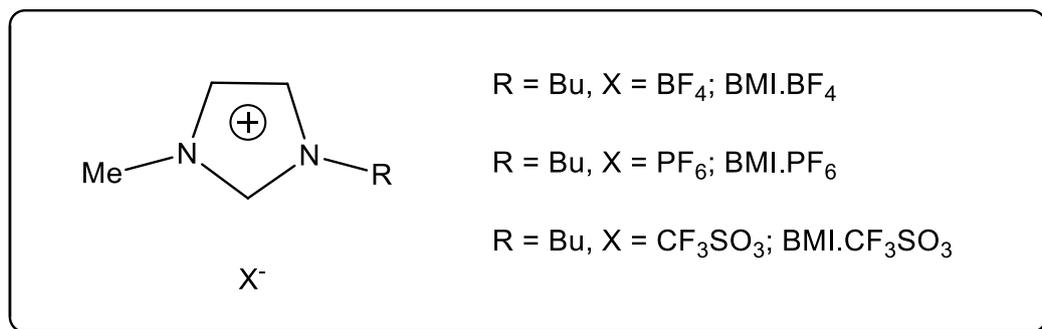
Através da MET observaram que, utilizando o dendrímero as NPs apresentaram um diâmetro menor, em torno de 1,9 nm, quando comparados ao estabilizante goma arábica (resina natural composta por polissacarídeos e glicoproteínas) que apresentou um tamanho médio de partícula de 14,64 nm. Sem estabilizante as NPs apresentaram-se de forma aglomerada e com diâmetro acima de 100 nm. (Sutriyo et al., 2015)

As NPs metálicas podem ser estabilizadas, também, em líquidos iônicos (LIs). Líquidos iônicos ou sal fundido são caracterizados por apresentarem estrutura cristalina iônica-covalente em um estado líquido e ponto de fusão abaixo de 100°C. (Dupont, J. e Scholten, J., 2010)

Os líquidos iônicos (LIs) apresentam propriedades específicas muito interessantes, como densidade, viscosidade, mobilidade iônica, hidrofobicidade e miscibilidade com ânions e cátions orgânicos e inorgânicos. (Dupont, J. e Scholten, J., 2010)

Existem muitos relatos na literatura envolvendo os cátions 1-n-butil-3-metilimidazólio (BMI), associados, por exemplo, aos ânions tetrafluoroborato (BF_4^-), hexafluorofosfato (PF_6^-) e (triflato) CF_3SO_3 , conforme ilustrado na Figura 7. A combinação dessas espécies (cátions e ânions) é utilizada como agentes estabilizantes, permitindo a fácil separação do produto e a reutilização dos catalisadores. (Carvalho, M., et al., 2011)

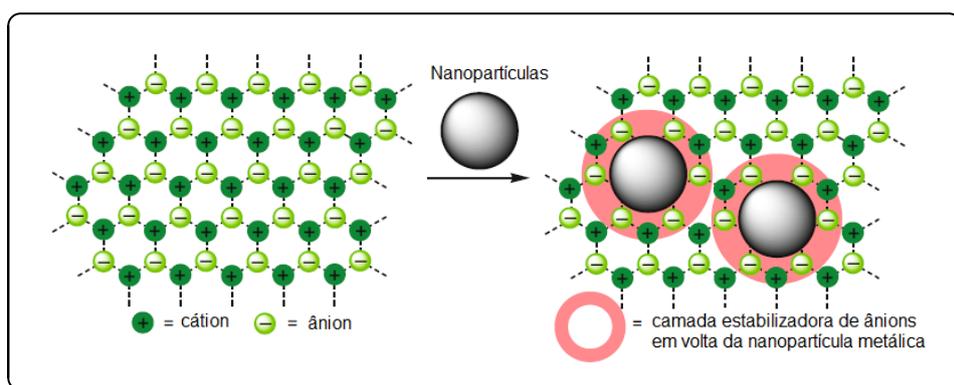
Figura 7. Exemplos de alguns líquidos iônicos baseados no cátion 1-alkil-3-metilimidazólio.



Esses catalisadores são promissores devido ao fato de possuírem uma elevada atividade catalítica e alta seletividade para as reações de hidrogenação, oxidação e acoplamento C-C . (Luska, K., Migowski P. E Leitner, W., 2015)

A estabilização das NPs metálicas pode ocorrer, também, pela combinação da estabilização estérica e eletrônica (chamada também de eletrostérica), através dos cátions e ânions, formando uma camada protetora ao redor das NPs, prevenindo a aglomeração, conforme pode-se observar na Figura 8. (Janiak, C., 2014)

Figura 8. Esquema mostrando a estrutura formada por uma rede de líquidos iônicos, nanopartículas metálicas e a formação de uma camada de íons em torno das NPs metálicas, sugerindo uma estabilização eletrostática e estérica. (Adaptado de Janiak, C., 2014)



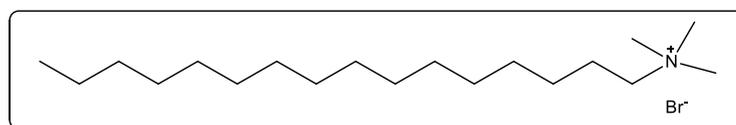
Leal, B. et.al, em 2015, desenvolveram catalisadores de Pd, através da redução do complexo organometálico $[\text{Pd}(\text{acac})(\text{COD})]\text{BF}_4$, com H_2 molecular, na presença de

ligantes contendo átomos de N e de P, bem como, do líquido iônico BMI.BF₄. As NPs apresentaram um diâmetro médio de 3,6 nm ± 0,8 e foram estudadas na reação de hidrogenação do 2-pentino e 1,3-ciclo-hexadieno, a fim de verificar a seletividade do catalisador.

Ainda, existem muitos trabalhos publicados que relatam a utilização de surfactantes como agentes estabilizantes. Surfactantes, também conhecidos como tensoativos são moléculas anfipáticas, constituídas por uma parte hidrofóbica e outra hidrofílica. Geralmente, a cabeça é polar (cadeia carbônica) e a cauda é apolar (iônica, podendo ser aniônica, catiônica, não-iônica ou anfotérica). (Nitschke, M e Pastore, G. M., 2002)

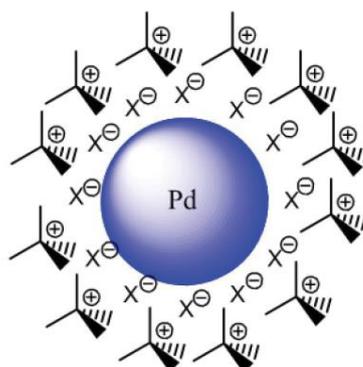
Alguns exemplos de surfactantes incluem os ésteres sulfatados ou sulfatos de ácidos graxos (aniônicos) e sais de amônio quartenários (catiônicos), no qual pode-se destacar o brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), representado na Figura 9.

Figura 9. Fórmula estrutural do surfactante catiônico brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB).



A estabilização ocorre de forma eletrostática, conforme representado na Figura 10, pela camada de íons presentes nessas moléculas. Acredita-se que, a dupla camada de íons dos surfactantes, adsorvam fortemente na superfície das NPs, evitando assim, a aglomeração. (Cookson, J., 2012)

Figura 10. Esquema que representa a estabilização das nanopartículas de paládio utilizando surfactantes. (Adaptado de Cookson, J., 2012)



Em 2011, Khan, Z. et.al, reportaram o preparo de NPs de Ag, através do método de redução química do nitrato de prata (AgNO_3), utilizando anilina como agente redutor e CTAB como agente estabilizante.

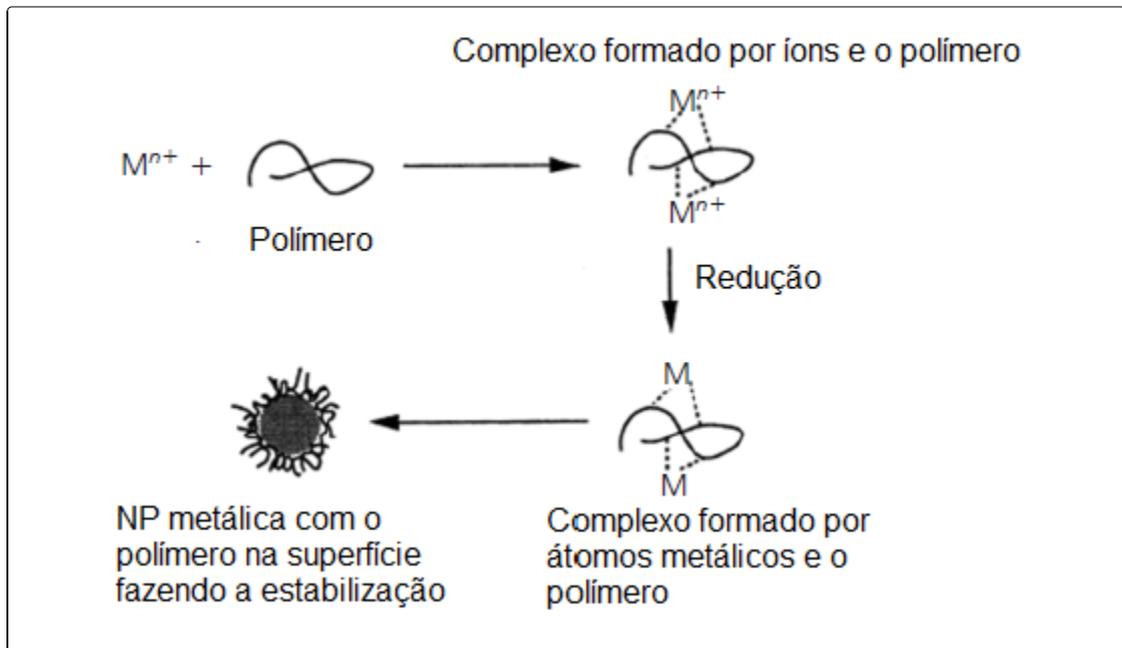
O crescimento das NPs metálicas foi acompanhado por Espectroscopia na região do Ultravioleta Visível, através da banda de plasma característica em 290-450 nm. Ainda, o tamanho e a distribuição das partículas foram determinados a partir da microscopia eletrônica de transmissão (MET). As micrografias indicaram que a solução coloidal era caracterizada por NPs esféricas bem dispersas com tamanho de partícula de 10 a 30 nm. (Khan, Z. et.al, 2011)

Os polímeros apresentam alta solubilidade em água e em solventes orgânicos e são utilizados como forma de evitar a aglomeração das NPs metálicas, dentre eles, pode-se destacar a polivinilpirrolidona (PVP) e o polivinilálcool (PVA).

A utilização de polímeros é muito associada ao “método poliol”, quando o precursor metálico é reduzido e solubilizado por um álcool, geralmente, etilenoglicol.

A estabilização com PVP, por exemplo, ocorre pelo impedimento estérico, conforme pode-se observar pela Figura 11.

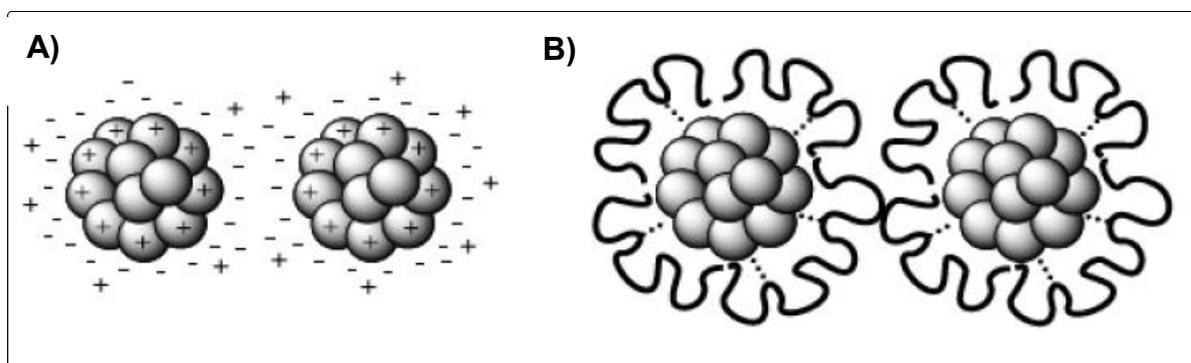
Figura 11. Representação esquemática do processo de redução de sais metálicos na presença de um polímero Khan, Z. et.al, 2011



Rakap, M., em 215, realizou um estudo com NPs de Ru-Rh utilizando PVP como agente estabilizante. As NPs foram preparadas por co-redução dos sais contendo Ru e Rh, pelo método “poliol” adaptado, utilizando uma mistura de etanol e de água, na presença de PVP. As NPs obtidas apresentaram um diâmetro médio de $3,4 \pm 1,4$ nm e foram estudadas, como catalisadores, nas reações de hidrólise da amônia para geração de hidrogênio.

Dessa forma, o controle do tamanho das NPs com agentes estabilizantes pode ocorrer de duas formas, por repulsão eletrostática ou por impedimento estérico, conforme elucidado da Figura 12.

Figura 12. Estabilização de nanopartículas: A) eletrostática e B) impedimento estérico, através de agentes estabilizantes. (Adaptado de Santos, K. O. et al. 2012)



A estabilização por atração eletrostática é baseada na repulsão de Coulomb entre as partículas, causada pela dupla camada de cargas, formada pelos cátions e ânions presentes na superfície metálica das NPs, quando utilizados, por exemplo, surfactantes. A estabilização por impedimento estérico ocorre pela coordenação de moléculas volumosas na superfície metálica, como polímeros. (Bonemann, H. e Richards, R. M., 2001), (Cookson, J., 2012)

Além de tudo que já foi discutido, estudos demonstram que o tamanho, a morfologia, a estabilidade e as propriedades (químicas e físicas) das NPs metálicas estão diretamente ligadas a parâmetros experimentais. A interação dos íons metálicos com os agentes redutores e o processo de adsorção dos estabilizantes sobre a superfície pode influenciar na morfologia. (Ghorbani et al., 2011)

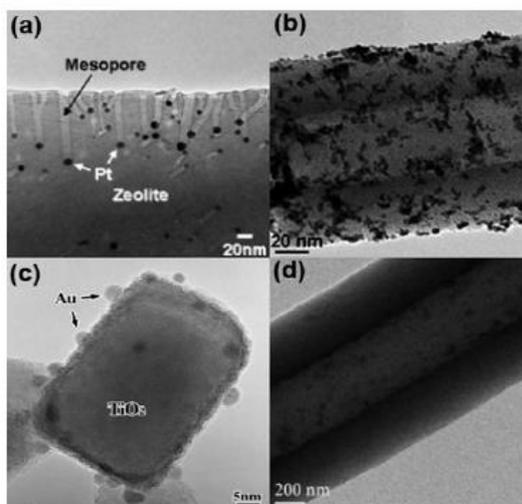
Na maioria das vezes é possível obter um controle específico de forma, tamanho e distribuição das NPs alterando métodos de síntese, como exemplo, a escolha do agente estabilizante e redutor, o precursor metálico e a concentração utilizada, a temperatura, o tempo de reação e o solvente. Esses parâmetros podem ser alterados durante o preparo, obtendo-se assim, NPs de diferentes formas e tamanhos. (Khodashenas, S. B e Ghorbani, H. R., 2015)

As NPs metálicas, mesmo com a utilização de um estabilizante forte, tendem a aglomerar, resultando na perda da atividade catalítica do catalisador. Para contornar esse problema são utilizados suportes, tais como: zeólitas, superfícies de carbono,

óxidos metálicos, dentre outros, que ajudam no controle cinético de reações catalíticas. (Zahmakira, M. e Ozkar, S., 2011)

Na Figura 13, pode-se observar algumas micrografias de NPs metálicas suportadas.

Figura 13. A) Nanopartículas de Pt em um cristal de zeólita; b) Nanopartículas de Pt/Ru em NTC; C) Nanopartículas de Au suportadas em TiO₂; D) Nanopartículas de Pd/Rh na fibra de polímero PEO (Adaptado de Zahmakira, M. e Ozkar, S., 2011)



Os suportes possuem grande importância sobre a atividade do sistema catalítico. Apresentam como parâmetros importantes o tamanho de partícula, a área superficial e a estrutura dos poros, podendo afetar na atividade do catalisador durante as reações catalíticas. (Yin, L. e Liebscher, J., 2007)

As NPs metálicas podem ser ancoradas no suporte através de alguns métodos, como: a) impregnação, que consiste na deposição do precursor metálico (em solução aquosa) sobre o suporte; b) co-precipitação, quando o precursor metálico e o suporte são precipitados; c) deposição, quando o suporte está presente em solução e o precursor metálico é precipitado. (Mondloch, J. E. et al., 2012)

Os catalisadores suportados, contendo metais de transição, são amplamente utilizados nos processos catalíticos, devido à sua alta atividade, bem como, seletividade. Esses catalisadores apresentam um elevado desempenho catalítico

proveniente dos componentes que o constituem, como as espécies ativas e o suporte. (Liu, J. et al., 2018)

As NPs metálicas utilizadas separadamente tendem a aglomerar, levando à diminuição dos sítios ativos, bem como, da atividade catalítica. Dessa maneira, como estratégia, para serem aplicadas cataliticamente, as espécies devem ser ativas e para contornar o problema de aglomeração, imobilizadas em um suporte sólido. (Silva, A. et al., 2016) (Wang, X. et al., 2014)

Na literatura são descritos muitos catalisadores utilizando compostos de carbono como suportes. Kun, H. e Chao, G., em 2011, utilizaram o grafeno para suportar Pd, Pt, Au e Ag e estudar os catalisadores desenvolvidos na catálise heterogênea. A elevada área superficial apresentada por esses compostos favorece a incorporação das NPs metálicas em suas superfícies.

Na Figura 14, pode-se observar um esquema ilustrando o preparo de NPs metálicas de Pd, Pt, Au e Ag incorporadas em folhas de grafeno.

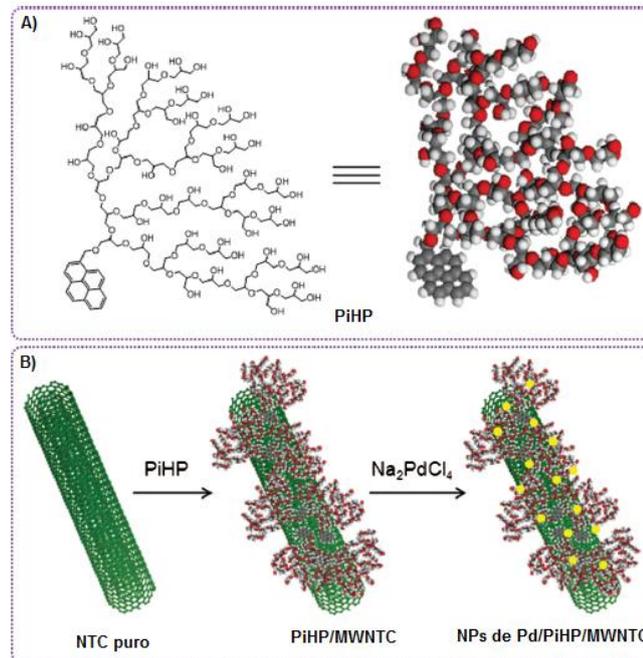
Figura 14. Esquema de preparo das NPs metálicas ancoradas em grafeno. (Adaptado de Kun, H. e Chao, G., 2011)



Li, H. et al., em 2012, por exemplo, depositaram NPs de Pd(0) em nanotubos de carbono, através de interações não-covalentes, na presença de macro polímeros sintetizados pelo grupo.

Na Figura 15 é possível observar a formação, *in situ*, das NPs de Pd sobre os NTCs funcionalizados, de forma não-covalente, com o polímero hiper ramificado PiHP.

Figura 15. A) Estrutura da macromolécula do polímero PiHP e B) Esquema ilustrando a formação do catalisador NPs de Pd(0)/PiHP/MWNTC. (Adaptado de Li, H. et al., em 2012)

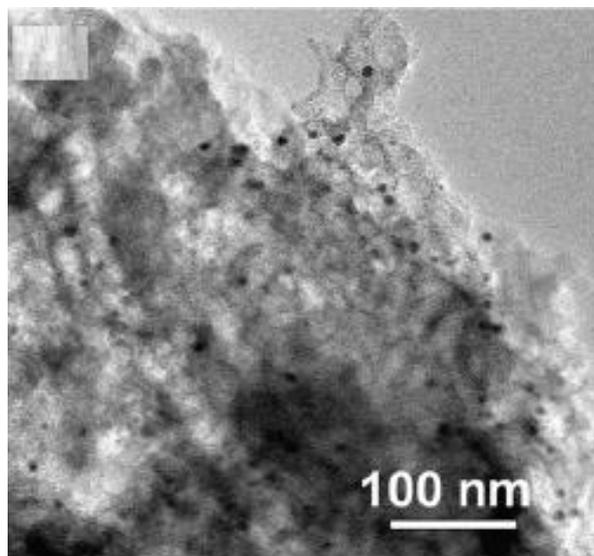


Dessa forma, é muito importante que o suporte do catalisador seja levado em consideração, uma vez que ele exerce grande influência na morfologia, no estado eletrônico e na atividade catalítica das NPs suportadas. (He, H. e Gao, C., 2010)

Jia, C. e Schüth, em 2011, descreveram que a natureza do suporte escolhido influencia ainda na criação dos sítios ativos, bem como, na interação com as partículas metálicas adsorvidas.

Em 2015, Datta, A., Kapri, S. e Bhattacharyya, S., por exemplo, estudaram os efeitos do confinamento de NPs de Pd(0) em carbono, aplicando os catalisadores desenvolvidos na reação de oxidação do metanol. Na Figura 16 pode-se observar a micrografia de NPs de Pd(0) confinadas em carbono que foram aplicadas na reação de oxidação do metanol.

Figura 16. Imagem de microscopia eletrônica de transmissão do catalisador Pd/C. (Adaptado de Datta, A., Kapri, S. e Bhattacharyya, S., 2015)



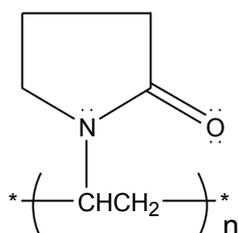
As NPs dispersas em carvão ativado podem ser visualizadas pelos pontos escuros no suporte e apresentaram um diâmetro médio de $5,3 \pm 0,2$ nm. Assim, o tamanho, a forma, a composição das NPs metálicas juntamente com a natureza do suporte e a interação dele com as NPs são de grande importância na atividade e na seletividade dos catalisadores, como demonstrado por vários autores na literatura.

3.2. Nanopartículas metálicas preparadas com PVP

A polivinilpirrolidona (PVP) é amplamente utilizada como agente estabilizante, direcionador de estrutura, modificador de crescimento e agente redutor de formas durante o preparo de NPs metálicas, sejam elas plasmônicas (Ag, Au, Cu), catalíticas (Pd, Pt), magnéticas (Co, Ni) ou bimetálicas (Au-M, Pt-M). (Koczur, K. et al., 2015)

Na Figura 17 encontra-se representado a fórmula estrutural do PVP.

Figura 17. Fórmula estrutural do monômero polivinilpirrolidona (PVP).



Segundo Koczur, K. et al., 2015, durante o preparo de NPs de metais de transição (Pd, Pt, Au, Ag, dentre outros), a interação ocorre através do grupo carbonila pelo átomo de oxigênio e do átomo de nitrogênio, do anel pirrolidona. Dessa forma, pode-se dizer que a molécula de PVP é constituída por um grupo hidrofílico (anel pirrolidona) e um grupo hidrofóbico (grupo alquila).

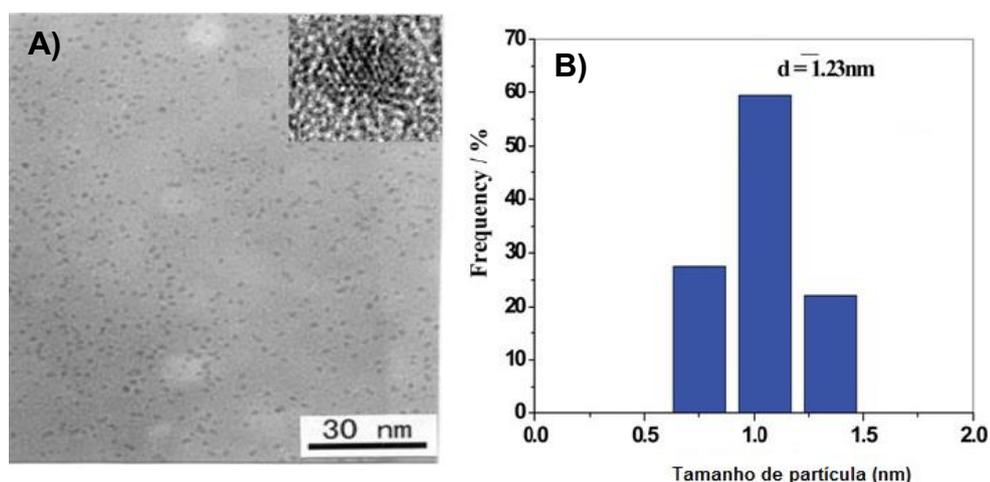
A interação do PVP com a superfície metálica é extremamente forte, o que afeta diretamente na cinética da reação durante o crescimento das NPs, influenciando no tamanho das NPs formadas. (Papp, S. et al., 2007)

Essas características o tornam um ótimo agente estabilizante, inclusive pela massa molar do PVP, fazendo com que desempenhe um papel importante na estabilização das NPs, impedindo a aglomeração, através da repulsão do grupo hidrofóbico. (Koczur, K. et al., 2015)

Em 2016, Peng, S. et al., prepararam NPs de Ru, pelo método solvotérmico, utilizando álcool n-butílico, como agente redutor e solvente, e PVP como agente estabilizante. As NPs foram caracterizadas por diferentes técnicas (UV-Vis, METe XPS) e estudadas na reação de oxidação catalítica do etanol, onde os produtos foram analisados por cromatografia gasosa (CG).

As NPs de Ru apresentaram um diâmetro médio de 1,23 nm com uma estreita distribuição de tamanho, conforme apresentado na micrografia da Figura 18, além de apresentarem alta atividade catalítica e seletividade para a reação de oxidação de etanol.

Figura 18. A) Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão e B) Histograma de distribuição de tamanho das NPs de Ru, preparadas com PVP. (Adaptado de Peng, S. et al., 2016)

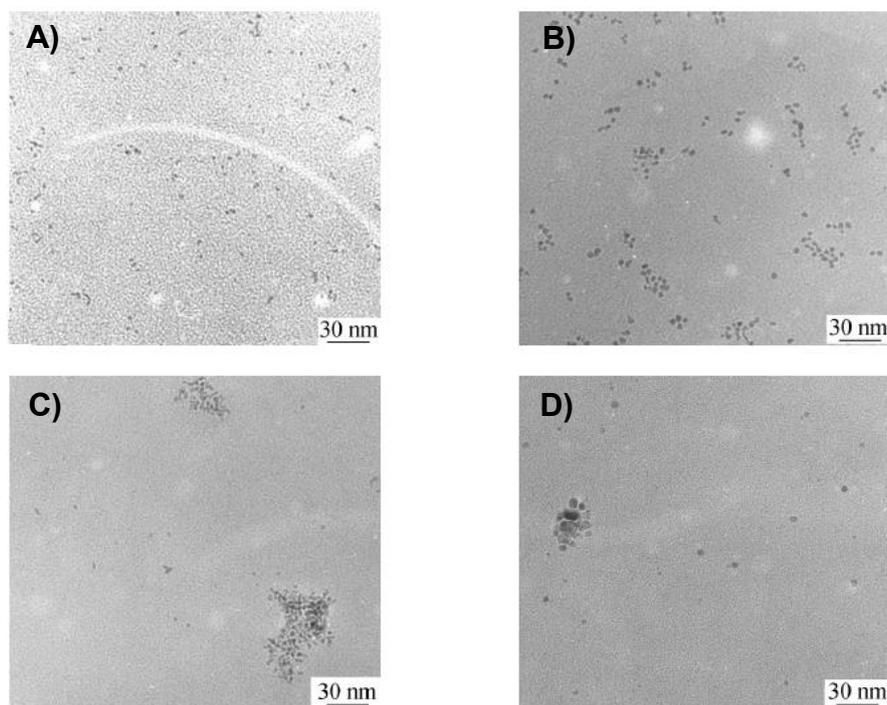


É muito comum durante a síntese de NPs metálicas em solução, bem como, incorporadas em algum suporte, a utilização do PVP, devido à forte interação que ele exerce sobre às superfícies, por intermédio do efeito estérico.

Em 2008, Tu, W., preparou NPs de Pt, Pd, Rd, Ir e Ru através da redução química dos precursores metálicos H_2PtCl_6 , PdCl_2 , RhCl_3 , H_2IrCl_6 e RuCl_3 , utilizando NaBH_4 , como agente redutor e PVP, como estabilizante.

Na Figura 19 são apresentadas micrografias das NPs de Ir, Pt, Rh e Pd, respectivamente.

Figura 19. Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão para as NPs estabilizadas por PVP: A) Ir; b) Pt; c) Rh e d) Pd. (Adaptado de Tu, W., 2008)



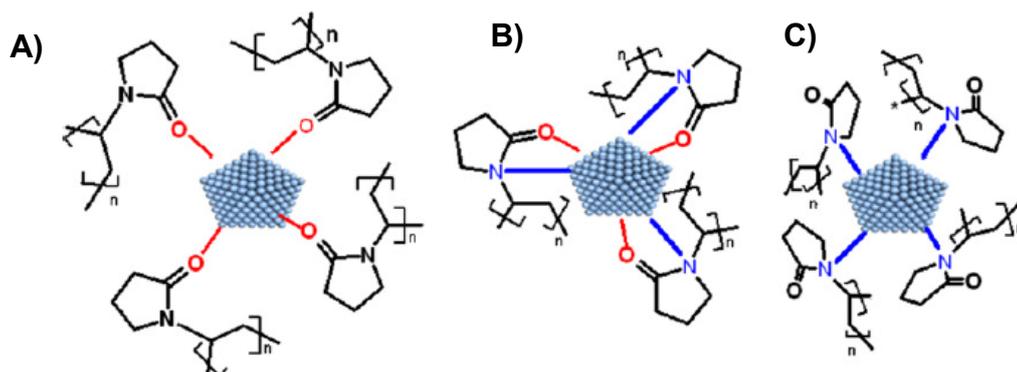
Com esse estudo, Tu, W., 2008, concluiu que a escolha dos precursores metálicos, bem como, a quantidade de estabilizante são fatores importantes que afetam a estabilidade e o tamanho das NPs, influenciando assim, nas suas propriedades catalíticas. (Tu, W., 2008)

Ainda, para que o efeito da atividade catalítica das NPs metálicas seja maximizado é necessário que o agente estabilizante escolhido não altere e nem bloqueie a sua superfície, mantendo-se uma relação estequiométrica adequada entre o precursor metálico e o estabilizante. (Liu, C. et al., 2015)

Mdluli, P. S. et al. 2011, realizaram a redução de AgNO_3 na presença de PVP e DMF, como solvente e agente redutor, obtendo NPs de $\text{Ag}(0)$ isotrópicas e anisotrópicas, com diâmetro médio de 22 nm.

Na Figura 20 é possível observar um modelo que sugere a interação do PVP sobre a superfície metálica das NPs de Ag(0), onde os autores propõe que há três tipos de interações que podem ocorrer, corroborando o que foi descrito anteriormente.

Figura 20. Possíveis formas de interação da molécula de PVP com NPs de Ag(0): A) por átomos de oxigênio, B) por átomos de oxigênio e de nitrogênio e C) por átomos de nitrogênio. (Adaptado de Mdluli, P. S. et al. 2011)



Assim, foi concluído que o modo de interação menos provável, seria o representado pela Figura 20.C, pois a presença do grupo alquila, um grupo volumoso, impediria a interação do par de elétrons do átomo de N com a superfície metálica.

Existem na literatura muitos relatos de NPs de Pd(0) preparadas com a utilização de estabilizantes, especialmente o PVP. O Pd é bastante utilizado, quando comparado a outros metais de transição, devido às suas propriedades únicas, destacando-se a elevada atividade catalítica, seletividade, tempo de vida e a possibilidade de reutilização. (Rory, M., et al., 2015)

NPs de Pd são empregadas em diversas reações catalíticas que incluem oxidação, hidrogenação, redução, acoplamento carbono-carbono (Suzuki, Heck, e Stille), dentre outras. (Silva, A. et al., 2016)

Em 2009, Durap, F. et al. prepararam NPs de Pd(0) através do precursor metálico, K_2PdCl_4 , em metanol e $NaBH_4$ como agente redutor. As NPs preparadas apresentaram um diâmetro de 4,5 nm ($\pm 1,0$) e foram empregadas nas reações de acoplamento de Suzuki e/ou Heck, apresentando valores de TOF elevados quando comparados a outros catalisadores da literatura, inclusive mostrando-se ativo após os testes de reutilização.

Em 2016, Kim, J., Choi, M. e Choi, H. prepararam NPs de Pd com diâmetro de 2,2 nm dispersas na superfície de NTCs funcionalizados com grupos tióis. O catalisador preparado foi estudado na reação de redução do 4-nitrofenol a 4-aminofenol, apresentando uma conversão de 98% no tempo de 8 minutos.

Eles observaram uma grande tendência das NPs em aglomerar devido à ausência de um estabilizante com interação mais forte sobre a superfície, aumentando assim, o tamanho, a instabilidade e diminuindo o desempenho catalítico.

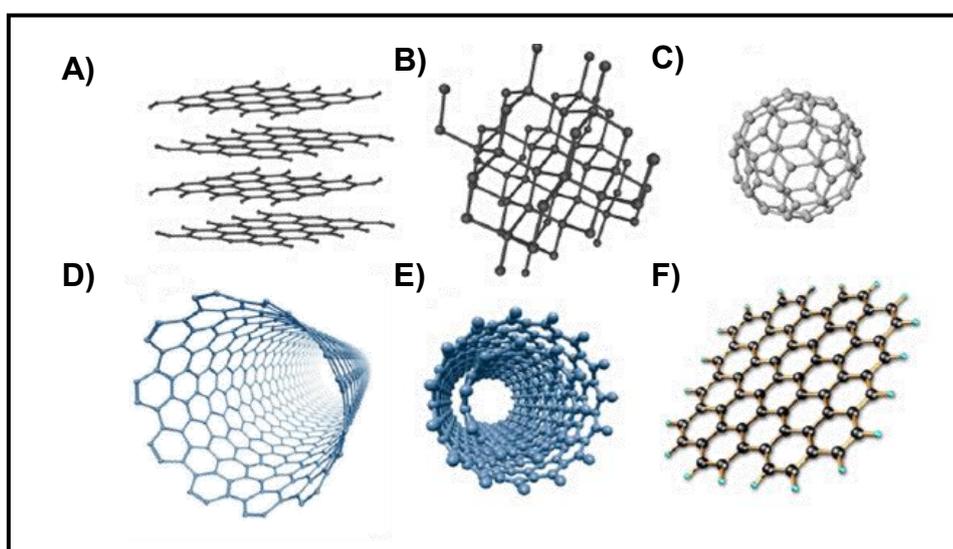
Além disso, alguns trabalhos relatam a utilização do PVP não apenas como agente estabilizante, mas também, como modificador de superfície dos NTCs. A utilização do PVP pode tornar a superfície do carbono hidrofílica, o que permite uma dispersão em solventes orgânicos, além de auxiliar na ancoragem das NPs metálicas sobre o suporte. (Cardoso, M. et al., 2014)

Portanto, o PVP influencia no tamanho, na formação das NPs metálicas, bem como, na modificação de superfícies. Em geral, quanto maior a concentração do PVP durante a reação, mais forte será a interação, gerando no caso das NPs, partículas monodispersas e mais estáveis cineticamente. (Thiébaud, B., 2004)

3.3. Nanotubos de Carbono

O carbono (C) é um elemento muito abundante, bem como, versátil, devido às suas ligações químicas. Dessa forma, apresentam estruturas poliatômicas diferentes, conhecidas como formas alotrópicas, destacando-se o diamante, o grafite, os fulerenos e os nanotubos de carbono, conforme demonstrado na Figura 21. (Martínez, L. P., 2013)

Figura 21. Representação esquemática de diferentes alotropos de carbono: A) grafite; B) diamante; C) fulereno; D) nanotubo de carbono de parede simples; E) nanotubo de carbono de parede múltipla; F) grafeno (Adaptado de Zarbin, A. et al., 2013)



As diferentes estruturas formadas pelo átomo de C estão relacionadas às diferentes possibilidades dos estados eletrônicos que ele assume em uma ligação química. (Martínez, L. P., 2013)

Assim, a distribuição dos seis elétrons do átomo de C nos orbitais atômicos $1s^2 2s^2 2p^2$, possibilita uma combinação desses dois últimos orbitais, que possuem uma pequena diferença de energia, originando diferentes estruturas. (Martínez, L. P., 2013)

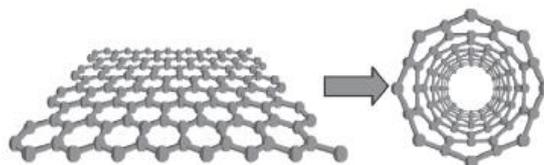
Essas estruturas possuem um ordenamento espacial em torno do átomo central de carbono, o que confere hibridização do tipo sp^3 , sp^2 e sp . A geometria e as

propriedades dos alótropos são determinadas pelo número e a natureza das ligações ao átomo de carbono. (Martínez, L. P., 2013)

Os fulerenos foram descobertos por Robert Curl e demais pesquisadores em 1985, e os nanotubos de carbono (NTC), por Sumio Iijima, no início dos anos 90, provocando uma grande revolução na física e na química, principalmente devido às suas propriedades estruturais. (Liew, K. M. et al., 2004)

Dessa forma, os NTCs caracterizam-se por serem estruturas cilíndricas formadas a partir de uma camada de grafeno, que se enrola, produzindo tubos com diferentes diâmetros e comprimentos, que geralmente são na ordem de micrômetros, conforme ilustrado na Figura 22. (Zarbin, A., 2013)

Figura 22. Ilustração do modelo de enrolamento de uma folha de grafeno originando um NTC de paredes simples. (Adaptado de Filho, A., 2007)

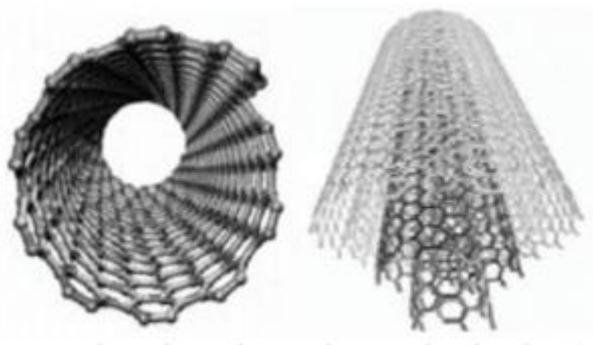


NTCs têm chamado a atenção, de diversos pesquisadores, devido a sua elevada área superficial, bem como, por suas propriedades eletrônicas, térmicas, ópticas e mecânicas únicas, além de apresentarem uma boa funcionalidade química, podendo atuar como suportes para as NPs metálicas. (Yu, J., 2007) (Liu, C., 2015)

Os NTCs podem ser classificados quanto ao número de camadas em duas formas: nanotubos de paredes simples que consistem em uma única camada de grafite enrolada em um cilindro perfeito com um diâmetro de 0,7-2 nm e nanotubos de paredes múltiplas, que consistem em conjuntos de cilindros concêntricos de grafite. As siglas mais comumente utilizadas são provenientes do inglês: *SWNTs* que significa *single-wall carbon nanotube* e *MWNTs* que significa *multi-wall carbon nanotubes*. (Filho, A., 2007)

Na Figura 23 estão ilustradas as duas estruturas dos NTCs, de acordo com o número de camadas de grafeno.

Figura 23. Ilustração de nanotubos de carbono de: A) Paredes simples e B) Paredes múltiplas.
(Adaptado de Filho, A., 2007)



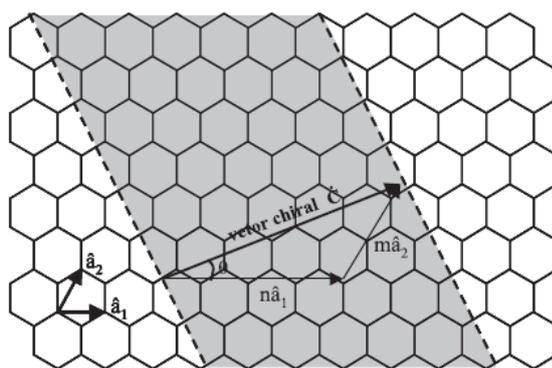
Quando comparados (estrutura e morfologia), os NTCs de paredes múltiplas são inferiores aos NTCs de paredes simples, entretanto, apresentam propriedades elétricas únicas que justificam sua utilização e aplicação nas mais diversas áreas, tais como sensores, eletrônica e catálise. (Yan, Y. et al., 2015)

A forma como a folha do grafeno é enrolada determina a estrutura dos NTCs e as suas propriedades físicas. O diâmetro e o ângulo quiral são dois fatores importantes na determinação dos parâmetros estruturais. Cabe ressaltar que, o ângulo quiral é uma combinação dos vetores de base da rede de grafeno. (Filho, A., 2007)

A classificação dos nanotubos tem sua origem no arranjo geométrico dos átomos de carbono de acordo com o fechamento dos cilindros, de tal forma que dois sítios coincidam cristalograficamente equivalentes a sua rede hexagonal. (Balasubramanian, K. e Burghard, M., 2005)

O vetor C chamado de quiral ou chiral determina a posição relativa dos dois sítios, sendo definido como dois números inteiros (n, m) e pelos vetores unitários da rede hexagonal a_1 e a_2 ($q = na_1 + ma_2$), como está melhor ilustrado na Figura 24. (Herbst, M., 2004)

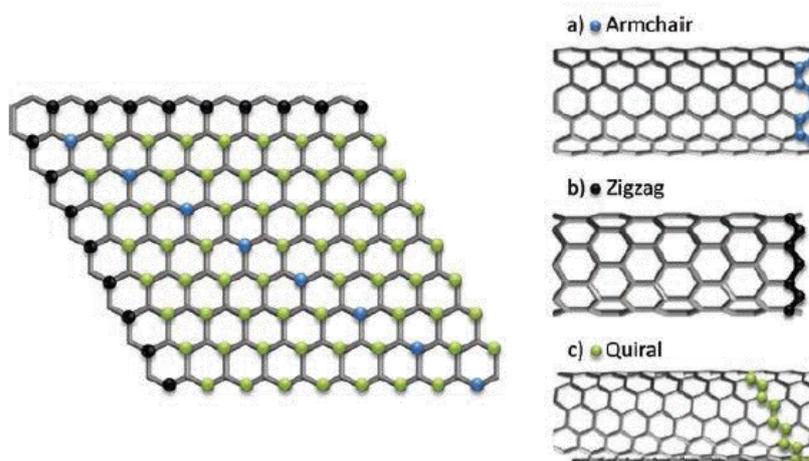
Figura 24. Diagrama da formação de nanotubos de carbono a partir de uma folha de grafite. (Adaptado de Herbst, M., 2004)



Dessa forma, dependendo dos valores relativos de n e m , quando as direções de enrolamento variam de 0° ou 30° , obtém-se nanotubos de carbono simétricos em razão de sua forma de organização, conhecidos como *armchair* e *zigzag*, respectivamente. Para aqueles em que as direções de enrolamento variam entre 0° e 30° , obtém-se nanotubos assimétricos e com ausência de centros de inversão, denominados *quirais*. (Herbst, M., 2004)

Na Figura 25 pode-se observar a representação esquemática da construção de um NTC de parede simples pelo enrolamento de uma folha de grafeno.

Figura 25. Classificação de nanotubos de carbono de parede simples com geometria e propriedades distintas: (a) “cadeira de braços” (*armchair*), (b) “zigue-zague” (*zigzag*) e (c) quiral. (Adaptado de Filho, A., 2007)



Ainda, os NTCs apresentam propriedades eletrônicas que são determinadas a partir das bandas eletrônicas (banda de valência e banda de condução), sendo baseado na energia e no movimento dos elétrons em um sólido.

No intervalo entre as bandas de valência e de condução, existe o intervalo de energia não permitido para os elétrons chamado de zona proibida ou *gap*. Um material condutor é caracterizado por apresentar uma diferença nula entre as bandas de valência e de condução. Entretanto, a existência de um *gap* de energia elevado define o material como um isolante ou um *gap* de energia baixo como um semiconductor. (Saito, R. et al., 1992)

As propriedades eletrônicas são dependentes diretamente do diâmetro dos tubos e da forma como a folha de grafeno é enrolada, definindo assim o caráter simétrico (ou não) dos NTCs. (Baughman, R., Zakhidov, A. e Heer, W., 2002.)

Essas propriedades são bastante semelhantes para os NTCs de paredes múltiplas quando comparadas aos NTCs de paredes simples, pois a interação no acoplamento entre os cilindros, para formar as multicamadas, é fraca. (Dresselhaus, M., Dresselhaus, G. e Saito, R., 1995)

Entretanto, pode ocorrer uma mudança na quiralidade e no diâmetro dos tubos, pois as camadas podem se enrolar em direções diferentes. Ainda, a estrutura unidimensional dos NTCs faz com que sejam bons condutores elétricos. (Baughman, R., Zakhidov, A. e Heer, W., 2002.)

As propriedades estruturais ajudam a discutir as propriedades vibracionais dos NTCs. Os modos vibracionais são difíceis de serem observados na região do infravermelho, devido ao fraco momento dipolo dos NTCs.

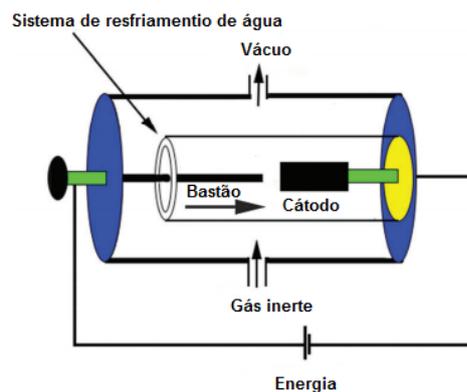
Dessa forma, utiliza-se a Espectroscopia RAMAN para determinar se os NTCs são condutores, semicondutores ou isolantes, bem como, para caracterizar os fenômenos de transferência de carga e determinar características estruturais, como:

quiralidade, diâmetro do tubo e a presença de defeitos. (Pimenta, M. et al., 1998) (Rao, M. et al., 2001)

Os NTCs podem ser obtidos por alguns processos, como: descarga de arco, ablação a laser e deposição de vapor químico. Em 2015, Yan, Y. et al. relataram, em um artigo de revisão, as formas de obter NTCs.

A descarga de arco consiste em utilizar dois eletrodos de carbono espaçados sob um ambiente inerte de hélio ou argônio. Dessa forma, uma corrente e uma alta temperatura são aplicadas entre os dois eletrodos de grafite, fazendo com que ocorra a condensação e o crescimento dos NTCs, conforme ilustrado na Figura 26.

Figura 26. Esquema simples da técnica de descarga de arco para síntese de NTCs. (Adaptado de Yan, Y. et al., 2015)



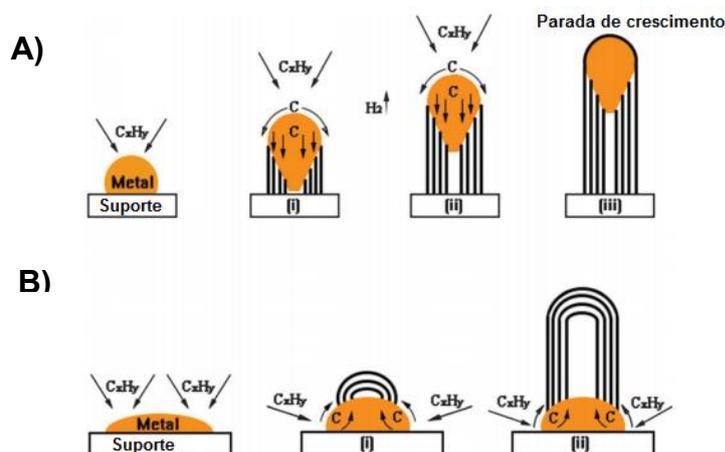
A técnica de ablação por laser é bem semelhante ao do arco de descarga. Porém, uma fonte de laser é utilizada para aumentar a temperatura no alvo de carbono, ocorrendo à sublimação e o resfriamento em um fluxo de gás inerte (hélio ou argônio).

E por último, a técnica de deposição de vapor químico (CVD) que se baseia na decomposição de gases precursores contendo átomos de carbono, geralmente, hidrocarbonetos, na presença de um catalisador metálico (Fe, Ni ou Co), conforme ilustrado na Figura 27.

O mecanismo de crescimento dos NTCs pode ser influenciado por parâmetros experimentais, como: a escolha do hidrocarboneto, do catalisador, da temperatura, da

pressão, da vazão de gás, do tempo de deposição e até mesmo, da geometria do reator.

Figura 27. Mecanismos de crescimento para NTCs: A) Mecanismo de crescimento de ponta e B) Mecanismo de crescimento de base. (Adaptado de Yan, Y. et al., 2015)



Durante a etapa de crescimento dos NTCs, o catalisador pode ser colocado na ponta ou na base do suporte. Essa mudança influencia no mecanismo de formação dos NTCs e depende diretamente da interação entre o metal e o suporte. Preferencialmente, os NTCs tendem a crescer na ponta do suporte (Figura 27. A), apresentando uma fraca interação (mecanismo de ponta), mas pode crescer também na base (Figura 27. B), devido a forte interação que possui na região (mecanismo de base).

Assim, a utilização de NTCs como suportes vem sendo relatada na literatura há mais de duas décadas, possuindo grande aplicação na área de catálise heterogênea. Dentre as vantagens de utilização, Yan, Y. et al., 2015, destacaram: a alta condutividade elétrica, estabilidade mecânica e térmica, flexibilidade em modular a área específica e o diâmetro, possibilidade de alteração de sua composição (dopados com átomos de N ou B), possibilidade de ajustar as interações entre o metal e o suporte, flexibilidade em funcionalizar as superfícies dos tubos, modificando a hidrofobicidade, o

pH, as propriedades químicas específicas da superfície e as propriedades de doador-receptor de elétrons.

Uma das características dos NTCs é a baixa solubilidade na maioria dos solventes, devido à sua superfície inerte, dificultando a sua utilização. Dessa forma, a funcionalização é uma alternativa para modificar as interações entre o suporte e as partículas metálicas, dependendo da aplicação desejada. (Park, S. J, et. al.,2004)

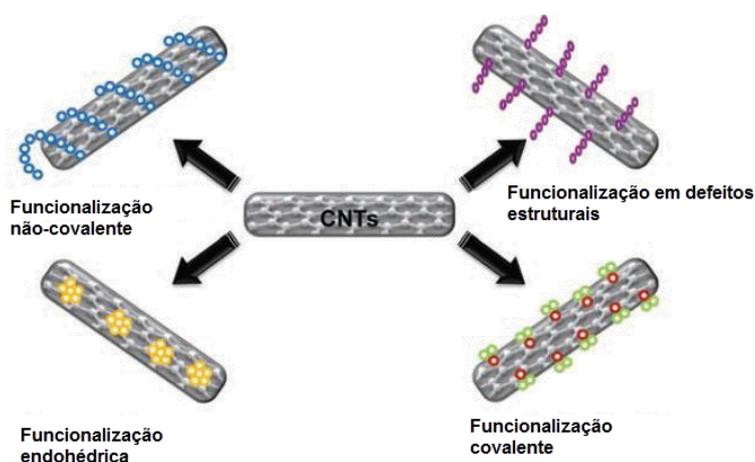
3.3.1. Funcionalização de Nanotubos de Carbono

A funcionalização possibilita alterar as propriedades eletrônicas e estruturais dos NTCs, modificando a sua reatividade química, solubilidade e tornando-os doadores ou receptores de elétrons, por exemplo. (Filho, A., 2007)

Os métodos comumente utilizados para funcionalização incluem oxidação da superfície, inserção de grupos orgânicos ou macromoléculas, dopagem com heteroátomos, irradiação e dentre outros. (Yan, Y. et al., 2015)

Para facilitar a dispersão e misturar os NTCs em líquidos, grupos funcionais ou moléculas polares são incorporados nas paredes dos tubos, através da funcionalização covalente, não-covalente, defeitos estruturais e endohédrica, conforme ilustrado na Figura 28.

Figura 28. Métodos de funcionalização dos NTCs. (Adaptado de Martínez, L. P., 2013)

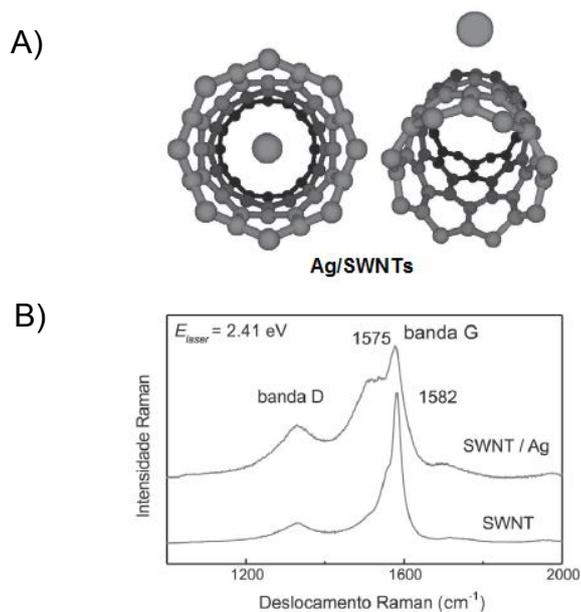


A funcionalização em defeitos estruturais ocorre por meio de transformações químicas nos defeitos existentes no nanotubo. (Fagan, S., Silva, L. e Mota, R., 2003) A funcionalização endohédrica consiste no preenchimento dos NTCs com átomos e moléculas de pequenas dimensões. (Guan, L., et al., 2008)

Na funcionalização não-covalente ocorre uma interação fraca entre os átomos e moléculas através da transferência de carga entre os NTCs e o sistema adsorvido, tratando-se de um processo de adsorção física.

Na Figura 29, é possível observar um exemplo relatado por Filho, A., em 2007.

Figura 29. A) Ilustração do NTC interagindo com a Ag, tornando-o um aceitador de carga e B) Espectros de RAMAN dos NTCs não modificados e após a interação com a Ag. (Adaptado de Filho, A., em 2007)



Nesse exemplo é possível perceber que a Ag, ao reagir com o NTCs de parede simples torna-se uma doadora de cargas. Na Figura 29. B está apresentado o espectro de Raman, evidenciando mudanças na simetria e uma diminuição no número de onda dos modos vibracionais, indicando que se trata de um processo em que não ocorre ligação química.

Uma das principais vantagens da funcionalização não-covalente é que moléculas orgânicas podem ser imobilizadas na parede lateral dos nanotubos de carbono sem causar danos aos padrões geométricos e eletrônicos dos tubos. (Zhao, J. et al., 2003)

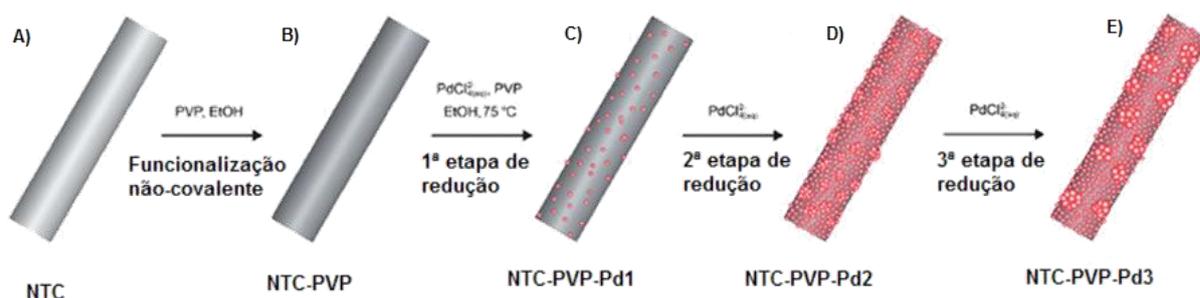
A solubilização de NTCs envolvendo polímeros, como dodecil sulfato de sódio (SDS) e polivinilpirrolidona (PVP) é uma aplicação da funcionalização não-covalente. A região hidrofóbica dessas moléculas interage com a superfície dos NTCs, tornando sua superfície hidrofílica e diminuindo a interação de van der Waals presente nos tubos. (Filho, A., em 2007)

Jiang, L. Gao, L. e Sun, J., em 2007, utilizaram o SDS como dispersante de NTCs de paredes simples e concluíram que o surfactante contendo um segmento hidrofóbico e um terminal hidrofílico pode modificar a superfície e impedir a agregação dos NTCs.

Em 2014, Cardoso, M. et al., ancoraram NPs de Pd(0) em NTCs de paredes múltiplas através da redução do precursor K_2PdCl_4 , utilizando o PVP como agente estabilizante e modificador da superfície dos NTCs e etanol como solvente. Os catalisadores desenvolvidos foram aplicados na reação catalítica de oxidação do etanol.

Na Figura 30 está ilustrado o esquema de preparo desse material, através da funcionalização não-covalente, utilizando o PVP.

Figura 30. Abordagem para a síntese de MWCNTs decoradas com NPs, empregando PVP como um modificador de superfície. A) MWCNTs, B) NTC foram funcionalizados com PVP, C) Adição de $PdCl_4^{2-}$ (aq) como precursor de Pd, PVP como estabilizante e etanol como solvente, a 75 °C e D-E) Adição de $PdCl_4^{2-}$ (aq). (Adaptado de Cardoso, M. et al., 2014)

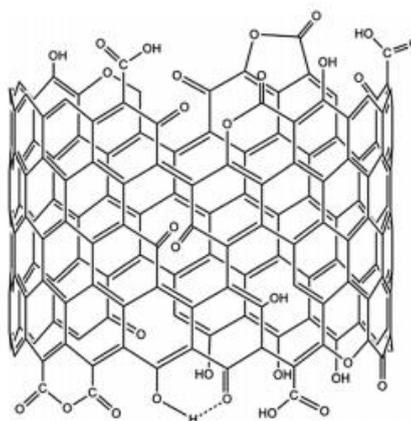


Para que fosse possível fazer a deposição das NPs de Pd(0) sobre os NTCs foram necessárias três etapas de redução do precursor metálico, com o intuito de melhorar a distribuição das NPs. As NPs obtidas apresentaram um diâmetro médio de 5 nm, entretanto, devido as sucessivas etapas de redução ocorreu à formação de aglomerados.

Ainda, existem muitas pesquisas desenvolvidas utilizando a funcionalização covalente de NTCs, pois através dela é possível formar ligações covalentes, utilizando fortes agentes oxidantes, para quebrar as ligações entre os átomos de carbono, inserindo grupos funcionais na parede lateral dos NTCs. (Osório, A., et al., 2008)

Yan, Y. et al., 2015, ressaltam que, grupos contendo oxigênio, tais como cetonas, fenóis, lactonas, carboxílicos são normalmente introduzidos a superfície dos NTCs por oxidação química, como ilustrado na Figura 31.

Figura 31. Diagrama esquemático com possíveis grupos contendo oxigênio na superfície em uma camada superficial oxidada de NTCs. (Adaptado de Yan, Y. et al., 2015)

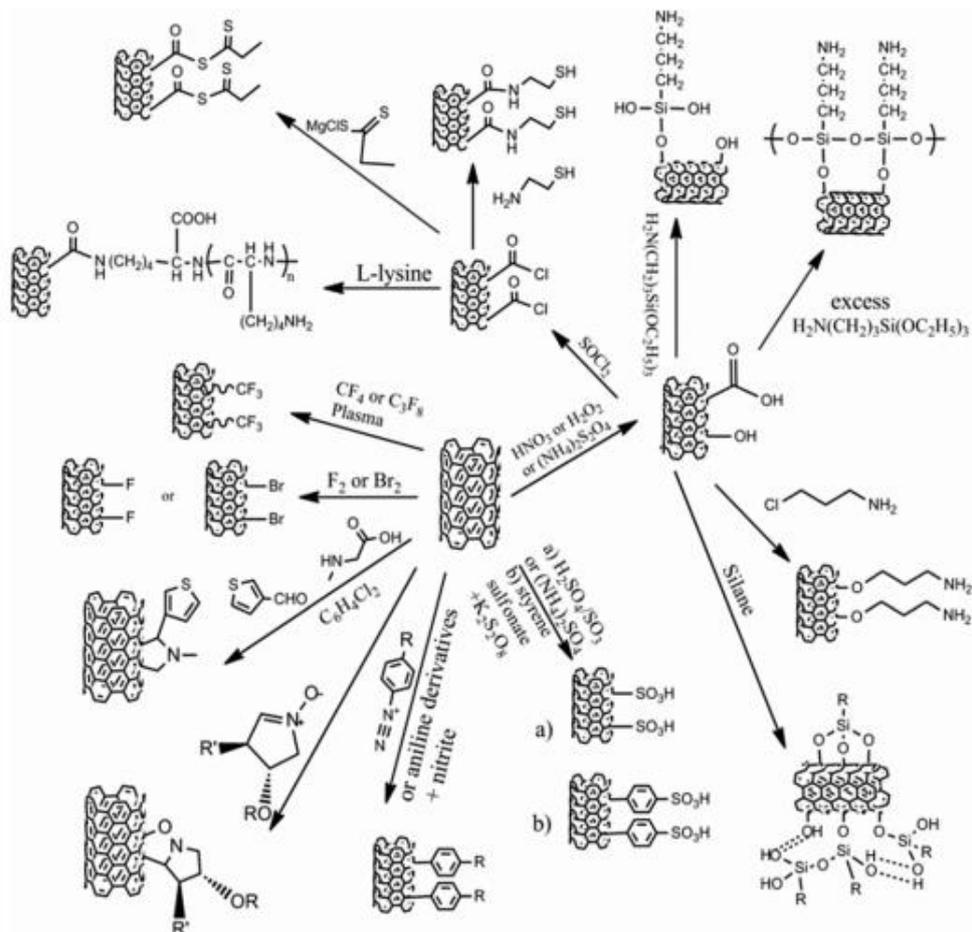


Esses grupos podem melhorar a hidrofiliabilidade ou molhabilidade da superfície dos NTCs em solventes polares, incluindo a água. Por outro lado, esses grupos contendo oxigênio podem servir de ancoragem de partículas.

Segundo Chiang, Y., Lin, Y. e Chang, Y., 2011, a oxidação química pode ocorrer também com outros agentes oxidantes fortes além dos ácidos já mencionados, como H_2O_2 , apenas HNO_3 , $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3/\text{HCl}$, HF e HMnO_4 .

Existem muitas rotas químicas utilizadas na funcionalização de nanotubos, conforme ilustrado na Figura 32. As rotas utilizadas apresentam uma grande eficiência para modificar a superfície dos NTCs e devem ser escolhidas de acordo com a aplicação desejada. (Filho, A., 2007)

Figura 32. Principais rotas químicas utilizadas na funcionalização covalente dos NTCs. (Adaptado de Yan, Y. et al., 2015)



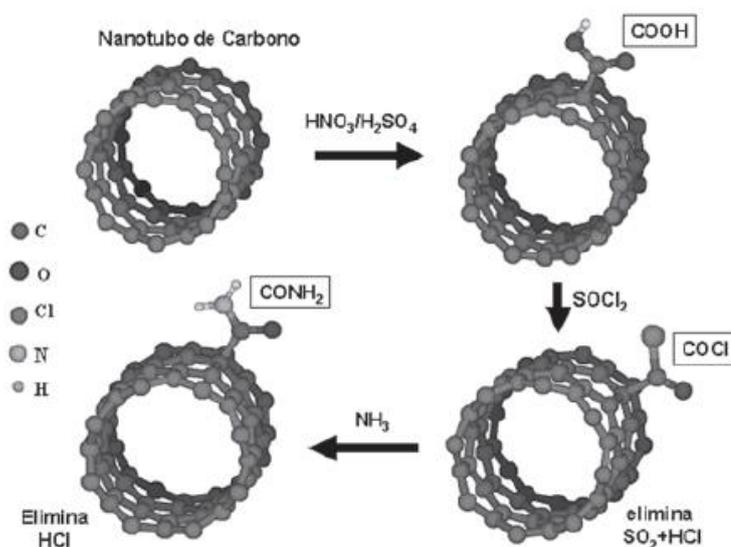
A adição de grupos funcionais em NTCs é realizada comumente pela adição de ácidos, geralmente ácido sulfúrico (H_2SO_4) e ácido nítrico (HNO_3), em uma relação 3:1

v/v. Esse método é conhecido como oxidação química e possibilita a inserção de grupos carboxílicos (-COOH) e hidroxílicos (-OH) na superfície dos NTCs. (Osório, A., et al., 2008)

Muitos autores destacam o grupo carboxílico devido ao fato de ligar-se covalentemente aos átomos de C do tubo, tornando fácil a remoção do grupo OH com a utilização, por exemplo, de um grupo acoplador como o cloreto de tionila. Assim, é possível incorporar outros grupos ou moléculas na superfície, dependendo da aplicação desejada. (Filho, A., 2007) (Silva, W. et al., 2012)

A Figura 33 ilustra uma forma de incorporar moléculas de NH_2 em NTCs através da funcionalização covalente.

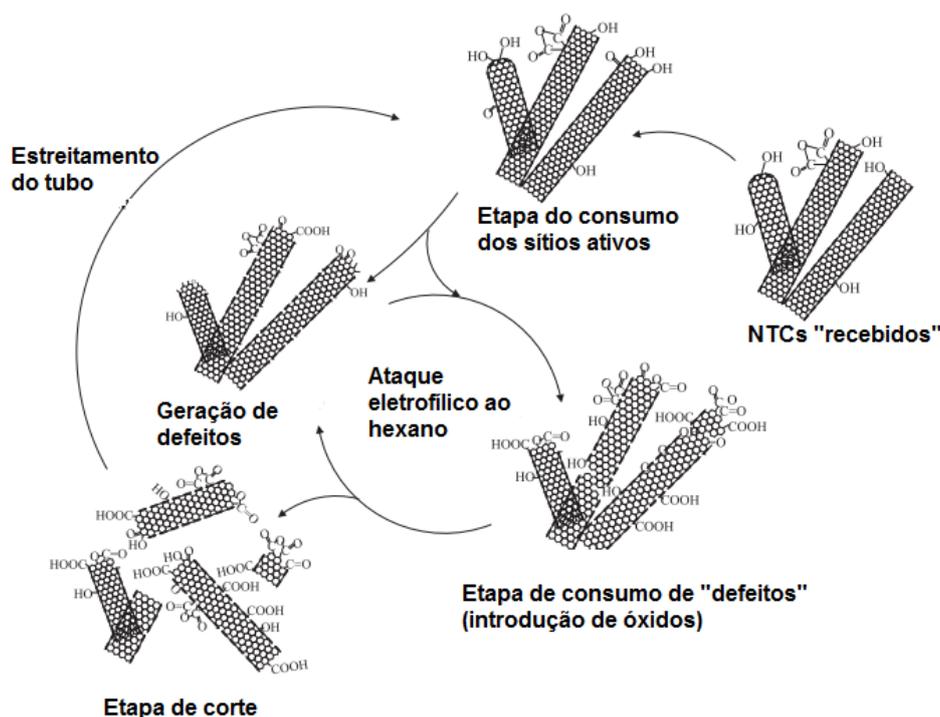
Figura 33. Rota química utilizada para anexar grupos COOH em NTCs e após converter em outros radicais desejados, como nesse caso, CO-NH₂. (Adaptado de Filho, A., 2007)



Em um primeiro momento, são adicionados os ácidos H_2SO_4 e HNO_3 (agentes oxidantes) sobre os NTCs puros, ocorrendo à formação de grupos -COOH, ligando-se covalentemente aos átomos de C dos tubos. Após, o cloreto de tionila é adicionado, como um agente acoplador, para retirar o grupo OH para que possa ser incorporando o grupo amida, NH_2 .

Em 2011, Chiang, Y. Lin, W. e Chang, Y., propuseram um modelo, ilustrado na Figura 34, para elucidar o ataque (ataque hexagonal eletrofílico) dos ácidos, fornecendo os grupos funcionais na superfície dos NTCs.

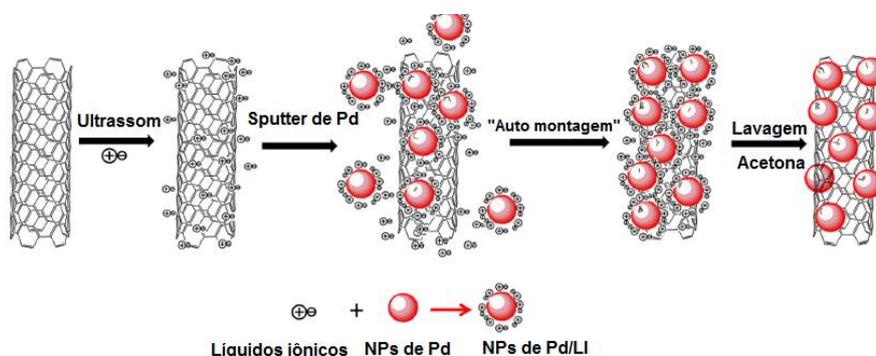
Figura 34. Ilustração esquemática do mecanismo de oxidação de MWNTCs em mistura de H_2SO_4/HNO_3 (3:1) (Adaptado de Chiang, Y., Lin, W. e Chang, Y., em 2011)



O método de oxidação química na superfície dos NTCs acaba gerando novos defeitos, porém não há perda da estabilidade térmica. Os autores deixaram os NTCs em contato com os ácidos, no período de dois dias e observaram através da técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução, que os tubos estavam "quebrados".

Liu, C. et al, em 2015, prepararam NPs de Pd e NPs bimetálicas de PdAu, com diâmetro médio de 2 nm, através da utilização do método físico por sputtering e suportaram em NTCs de paredes múltiplas dispersos em líquidos iônicos. Na Figura 35 está representado o mecanismo de formação das NPs de Pd, na presença dos NTCs e do líquido iônico, $[BMI][BF_4^-]$.

Figura 35. Esquema do preparo do catalisador Pd(0)/NTCs por pulverização (sputtering) de Pd em NTC disperso em líquido iônico.



Como mostrado na Figura 35, a preparação do catalisador envolve a dispersão de NTCs em líquido iônico, seguido da pulverização de Pd(0) ou NPs de Pd/Au sobre a suspensão formada de NTCs, para em seguida, ocorrer a lavagem com acetona para remover o BMI.BF_4^- . Os catalisadores preparados apresentaram alta atividade catalítica para a reação de redução do 4-nitrofenol.

Dessa maneira, as modificações de superfície induzem a quebra das ligações C-C dos NTCs, forçando uma ruptura parcial do conjugado π , ocasionando uma mudança nas propriedades elétricas e na estabilidade química. Por este motivo, que os NTCs vem sendo estudados e são muito utilizados como suportes por diversos pesquisadores. (Liu, C. et al., 2015)

3.4. Aplicação catalítica de NPs ancoradas em NTCs

3.4.1. Reação de Redução do 4-nitrofenol

A catálise se mostra muito eficiente para a fabricação de produtos químicos, sendo um desses processos de fabricação a redução de moléculas orgânicas por hidrogenação catalítica. Os nitrofenóis são compostos considerados, pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos, grandes poluentes aquáticos, gerados por fontes agrícolas e industriais. (Mondal, A. et al., 2017)

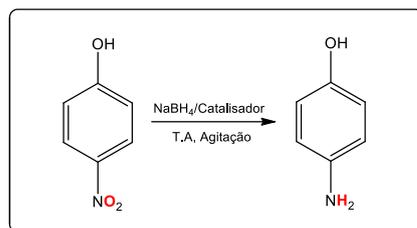
A redução do 4-nitrofenol (4-Nip) e outros nitroaromáticos é bastante importante, pois esses compostos são antropogênicos, tóxicos e de natureza inibitória. O produto de redução do 4-Nip, 4-aminofenol (4-Amp), possui diversas aplicações, não ocasionando riscos ao meio ambiente. (Ma, R. et al., 2015)

O 4-amp é um intermediário utilizado, principalmente, para a fabricação de produtos como analgésicos e medicamentos antipiréticos, corantes, agentes lubrificantes e desenvolvedor fotográfico. (Kim, J., Choi, M. e Choi, H., 2016)

Dessa forma, a reação de redução catalítica do 4-nitrofenol é bastante estudada por pesquisadores, pois é uma forma eficiente de investigar a atividade catalítica, das NPs metálicas e/ou NPs metálicas suportadas, em meio aquoso. (Hervés, P. et.al, 2012)

Muitos pesquisadores afirmam que a reação ocorre na superfície das nanopartículas. Dessa forma, existem diversos relatos na literatura utilizando metais como Pt, Ag, Ru e Pd. (Gu, S. et al., 2014)

Figura 36. Reação de redução do 4-nitrofenol a 4-aminofenol.



O 4-Nip em contato com o NaBH₄ é transformado no íon nitrofenolato que apresenta uma banda de absorção em 400 nm. Assim, conforme essa banda diminui com o tempo de reação, uma banda de absorção em 300 nm pode ser observada, sendo característica do 4-aminofenol. (Evangelista, V. Et al., 2015)

Ao adicionar o NaBH₄, a cor da solução passa de amarelo claro para amarelo escuro, caracterizando a formação dos íons nitrofenolatos. Após a adição do catalisador essa coloração desaparece, evidenciando a formação do produto que é incolor. (Kuroda, K. Ishida, T. E Haruta, M., 2009)

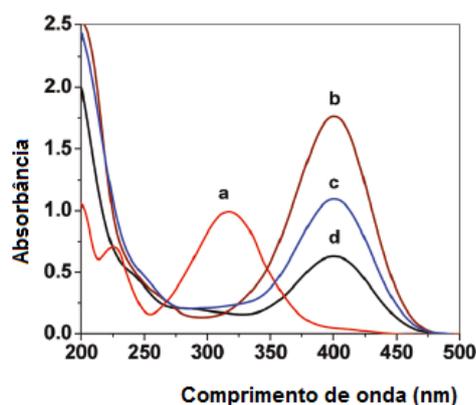
Além disso, uma solução de 4-nip apresenta uma banda de absorção característica em 317 nm, porém após a adição do NaBH₄, há um deslocamento, mudando a posição da banda para 400 nm, referente aos íons nitrofenolatos. (Praharaj, S., 2004)

A solução de 4-nip apresenta um caráter ácido ou neutro, porém, a adição do NaBH₄ aumenta a alcalinidade da solução, devido a presença dos íons nitrofenolatos. Nessa condição, a decomposição do NaBH₄ é mais lenta. (Zeng, J., 2010)

A concentração do NaBH₄ excede a concentração do 4-nip, fazendo com que seja considerado como constante durante a reação. Dessa forma, a cinética é analisada como sendo de pseudo-primeira ordem, em relação aos íons nitrofenolatos. (Zeng, J., et al., 2009)

Entretanto, em algumas situações, a diminuição da banda em 400 nm não significa, necessariamente, a redução do 4-nip, mas sim, uma adsorção do íon nitrofenolato, conforme ilustrado na Figura 37. (Saha, S., et al., 2009)

Figura 37. Absorção espectros de 4-Nip: a) Na ausência de NaBH₄ e b-d) na presença de NaBH₄. (Adaptado de Saha, S., et al., 2009)



Para ocorrer à redução é necessário identificar a formação das bandas características do 4-amp em 225 e 300 nm, mas principalmente, há presença do catalisador metálico. Além disso, pode-se considerar a redução do 4-nip muito mais rápida do que sua adsorção. (Saha, S., et al., 2009)

Essa reação é catalisada por NPs metálicas dispersas ou imobilizadas, geralmente em solução aquosa à temperatura ambiente. Pelo espectro fotométrico dessa reação é possível observar vários pontos isobésticos, isto é, o comprimento de onda do substrato e do produto são sempre os mesmos, demonstrando que não ocorre reação colateral. (Wunder, S., et al., 2010)

K. Gupta et.al, em 2014, propuseram que a redução do 4-nip estaria dividida em quatro etapas:

- i. Adsorção do 4-nip sobre a superfície do catalisador;
- ii. Difusão do substrato para os sítios ativos do catalisador;

iii. Transferência de elétrons, na superfície do catalisador, do NaBH_4 para 4-nip, seguido da conversão;

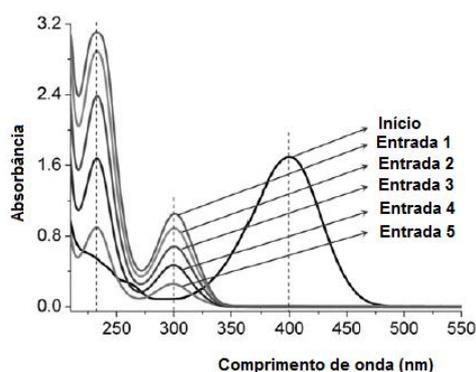
iv. Dessorção do produto adsorvido na superfície.

Dessa forma, eles concluíram que a primeira etapa é a determinante da taxa de redução. A reação é classificada como sendo de pseudo-primeira ordem, pois há um excesso de NaBH_4 quando comparado ao 4-Nip.

Em 2009, Zhang, H., Lib, X. e Chen, G. estudaram o desempenho catalítico, na reação de redução do 4-nip, de NPs de Ag dispersas na superfície de TiO_2 , obtendo NPs com diâmetro médio de 3 nm.

Os pesquisadores realizaram testes catalíticos utilizando a mesma concentração de Ag ($2,62 \times 10^{-7}$ mol/L). Após a redução completa do 4-nip, indicado pelo desaparecimento da banda em 400 nm, foi injetada novamente a solução estoque de 4-nip. O espectro, com as cinco corridas, pode ser observado na Figura 38.

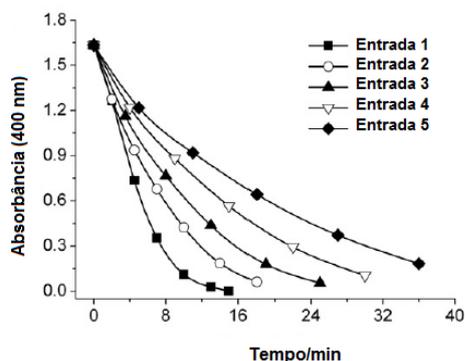
Figura 38. Espectro na região do Ultravioleta Visível para a reação de redução do 4-nitrofenol, utilizando o catalisador, Ag/ TiO_2 . UV / visível. (Adaptado de Zhang, H., Li, X. e Chen, G., 2009)



Pelo espectro pode-se observar o desaparecimento da banda em 400 nm e o surgimento de duas bandas em 300 nm e 233 nm, indicando a formação do 4-aminofenol.

Ainda, foi realizado o estudo do desaparecimento da banda do 4-nip (400 nm) em função do tempo, conforme mostrado na Figura 39.

Figura 39. Variação da absorbância a 400 nm durante as reações, com 4-Nip ($1,0 \times 10^{-4}$ mol/L), NaBH_4 ($0,01$ mol.L $^{-1}$) e Ag/TiO_2 ($2,6 \times 10^{-4}$ mol.L $^{-1}$) (Adaptado de Zhang, H., Li, X. e Chen, G., 2009)



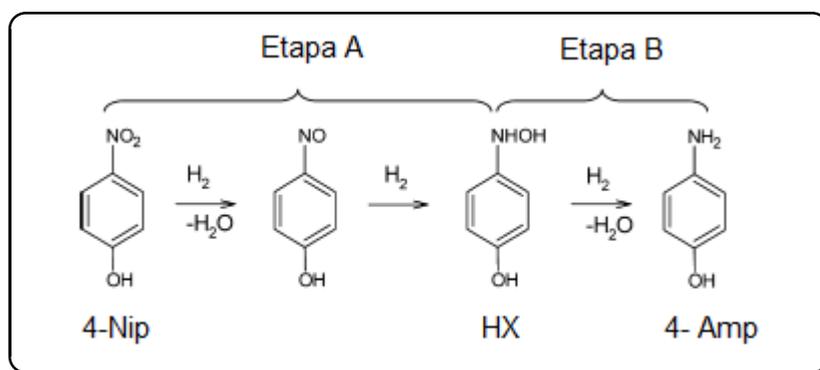
Eles concluíram que a taxa de redução diminuiu, o que pode ser explicado devido ao acúmulo do 4-aminofenol na solução, ao consumo do NaBH_4 e a quantidade de catalisador perdido ao longo do tempo.

Gu, S. et al., em 2014, propuseram um mecanismo, dividido em duas etapas, para a reação de redução do 4-Nip. Dessa forma, o objetivo do trabalho foi desenvolver um modelo cinético geral, que serve para diversas NPs metálicas, mostrando a dependência do consumo do 4-Nip com o tempo, comparando com os resultados existentes na literatura.

Durante a reação foram identificados dois intermediários, o 4-nitrofenosol e o 4-hidroxilaminofenol. Conforme pode-se observar pela Figura 40, o 4-Nip é reduzido primeiramente ao composto 4-nitrofenosol e é rapidamente convertido a 4-hidroxilaminofenol (HX), considerado um intermediário estável da reação.

Na etapa B, etapa determinante da reação, ocorre novamente à redução do composto ao produto final, 4-aminofenol. Ainda, nessa etapa ocorre um equilíbrio de adsorção/dessorção dos compostos.

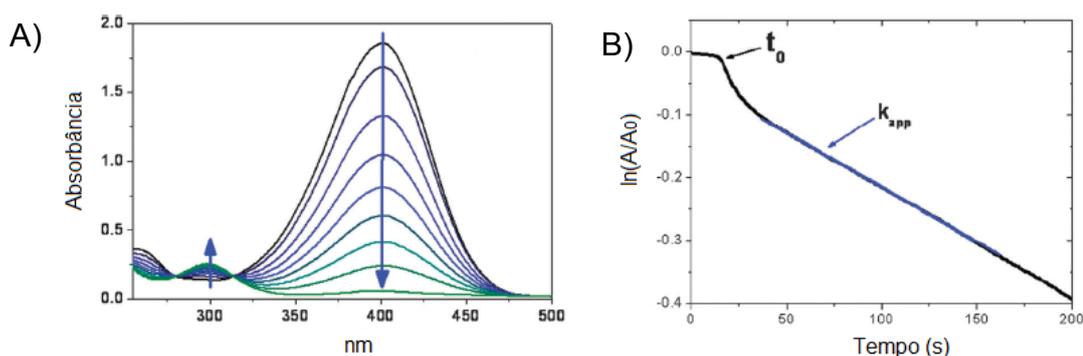
Figura 40. Mecanismo proposto para a redução de 4-nitrofenol por nanopartículas metálicas. Na etapa A, o 4-nitrofenol (Nip) é reduzido a nitrosfenol que é rapidamente convertido a 4-hidroxilaminofenol (Hx). Sua redução para o produto final, (4-aminofenol (Amp)), ocorre na etapa B. (Adaptado de Gu, S. et al., em 2014)



O 4-hidroxilaminofenol é formado rapidamente, mas sua redução na etapa B é muito mais lenta, por isso, é a etapa determinante da reação.

Essas reações ocorrem exclusivamente na superfície das NPs e em temperatura ambiente, podendo ser monitorada com precisão por Espectroscopia na região do Ultravioleta-Visível, devido a banda de absorção em 400 nm, referente ao íon 4-nitrofenolato, e a diminuição desta banda pode ser medida em função do tempo, conforme pode-se observar na Figura 42. (Hervés, P. et.al, 2012) (Fenger, R. E Rademann, K., 2004)

Figura 41. Redução de 4-nitrofenol por $NaBH_4$. A) Espectro de absorção da solução em função do tempo, a cada 2 minutos, totalizando 20 minutos para a conversão completa.. B) Traçado típico do tempo de absorção referentes aos íons 4-nitrofenolato a 400 nm durante a redução.(Adaptado (Hervés, P. et.al, 2012)

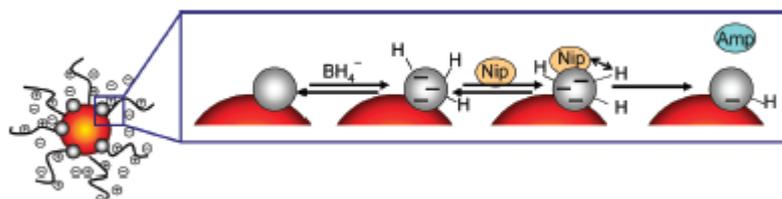


Através da Figura 41, é possível observar uma diminuição na banda de absorção em 400 nm, banda característica dos íons 4-nitrofenolatos, e um aumento na banda de absorção em 300 nm, característica do aminofenol.

Mey, H., em 2005, demonstrou que quando o 4-Nip é reduzido apenas na presença de NPs metálicas e de um excesso de NaBH_4 , a reação é classificada como de primeira ordem.

O mecanismo proposto na redução do 4-Nip a 4-Amp, por borohidreto de sódio, na presença de NPs metálicas (representadas na Figura x pelas esferas cinzas) é do tipo Langmuir-Hinshelwood, conforme pode-se observar na Figura 42.

Figura 42. Modelo mecanístico (mecanismo de Langmuir-Hinshelwood) da redução do 4-Nip por borohidreto de sódio na presença de nanopartículas metálicas modelados em termos de uma isoterma de Langmuir.



As NPs são ligadas ao substrato, 4-Nip, e a redução ocorre na superfície. Dessa forma, as NPs reagem com os íons boratos para formar o hidreto metálico, concomitantemente, o 4-nitrofenol adsorve na superfície metálica.

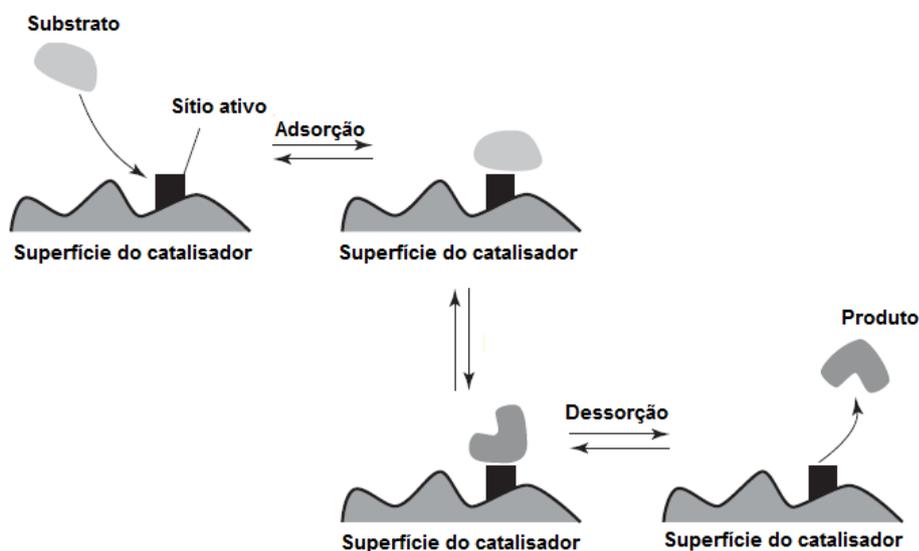
A adsorção/dessorção dos reagentes na superfície é muito rápida e depende dos dois reagentes estarem adsorvidos na superfície. A etapa determinante da velocidade da reação se dá pela redução do 4-Nip adsorvido e o 4-Amp, que é dessorvido.

A reação de redução do 4-nip pode ser classificada como uma reação catalítica heterogênea. Na literatura, encontra-se descrito alguns modelos para explicar a

catálise heterogênea, dentre eles pode-se destacar o modelo de Langmuir-Hinshelwood. (Ma, Z. e Zaera, F., 2014)

Na Figura 43 é possível observar a reação catalítica ocorrendo na superfície do catalisador, onde geralmente, o desempenho do catalisador depende de efeitos estruturais e eletrônicos dos sítios ativos.

Figura 43. Esquema mostrando os passos das conversões químicas envolvendo a superfície de catalisador: a adsorção dos reagentes (substratos), a transformação desses adsorbatos nos centros ativos e a dessorção dos produtos. (Adaptado de Ma, Z. e Zaera, F., 2014)



A adsorção, as reações de conversão e a dessorção dos produtos ocorrem, preferencialmente, nos sítios ativos dos catalisadores. Com isso, as propriedades dos átomos metálicos influenciam diretamente a ativação e adsorção dos reagentes. (Ma, Z. e Zaera, F., 2014)

Após a difusão e adsorção na superfície do catalisador, os reagentes são convertidos em produtos e difundem para fora da superfície. Dessa forma, os sítios ativos ficam disponíveis para novos reagentes e o ciclo novamente se repete. (Ma, Z. e Zaera, F., 2014)

Dessa forma, a cinética da reação de redução do 4-nip pode ser explicada de acordo com o Mecanismo de Langmuir-Hinshelwood, ou seja, ambos os reagentes precisam estar adsorvidos na superfície do catalisador antes do início da reação. (Wunder, S., et al., 2010)

A redução catalítica pode ser descrita, em um primeiro momento, como uma reação lenta, pois o NaBH_4 precisa ser decomposto na superfície das NPs, produzindo átomos de hidrogênio que serão disponibilizados para as moléculas de 4-nip. A reação atinge o seu máximo quando a concentração de hidrogênio na superfície é alta, desacelerando conforme o consumo, no final da reação, dos reagentes. (Khalavka, Y., Becker, J. e Sonnichsen, 2009)

Assim, a taxa da cinética (k_{app}) é proporcional à superfície total (S) das NPs metálicas, podendo ser definida através da expressão:

$$\frac{dC_{Nip}}{dt} = -K_{app}C_{Nip} = -K_1SC_{Nip}$$

Equação 1

Onde:

C = concentração do 4-nitrofenol;

T = tempo;

K = constante para determinar a cinética da reação;

S = área total da superfície das NPs metálicas

A cinética da reação pode ser descrita por meio de duas constantes: uma constante cinética (K), que mostra a reatividade das espécies adsorvidas na superfície do catalisador e a constante termodinâmica, tanto para o 4-nip quanto para o NaBH_4 . (Wunder, S., et al., 2010)

Além da análise da taxa de reação para determinar a constante, a dependência do tempo de indução (t_0) devem ser analisados e levados em consideração. O tempo de indução é o momento em que a redução ainda não ocorreu, na qual a reação está estacionária, seguindo a lei de primeira ordem. (Wunder, S., et al., 2010)

Este tempo de indução pode ser atribuído, segundo Souza, F., Fiedler, H. E Nome, F., 2016, a fatores, como:

- i. Adsorção controlada por difusão do substrato na superfície;
- ii. Presença de átomos de oxigênio, dissolvidos na água, reagindo de forma mais rápida com os íons BH_4^- , quando comparado com a reação entre o NaBH_4 e o 4-nip;
- iii. Lenta reestruturação da superfície das nanopartículas.

A adsorção do 4-nip na superfície de um catalisador é o fator predominante no período de indução, desempenhando um papel importante na ativação da reação. Portanto, quanto maior a área específica do catalisador, mais rapidamente o substrato será ativado e menor será o tempo de indução. (Zeng, J., et al., 2009)

Muitos pesquisadores estudaram o período de indução, atribuído ao tempo necessário para o substrato se adsorver na superfície metálica antes do início da reação.

Esse período, segundo Hervés, P., et al., 2012, é independente da concentração do NaBH_4 e dependente fortemente da concentração do 4-nip. Eles chegaram à conclusão de que pelo menos duas moléculas de 4-nip devem interagir para induzir a mudança na estrutura da superfície do catalisador.

Em 2011, Wunder, S., et al. observaram que o aumento da concentração do 4-nip no sistema, leva a uma diminuição na constante (K). O mesmo não é observado quando a concentração do NaBH_4 é aumentada, o que leva ainda a uma estabilização das concentrações mais altas.

Um grande indicativo para essa situação é a dependência da constante para ambas as concentrações dos reagentes. A reação ocorre somente entre as espécies

adsorvidas na superfície, se os sítios não estiverem “ocupados” por um único reagente, pois isso causa um retardo na reação.

Um outro parâmetro importante para caracterizar a eficiência de um catalisador é o valor de TOF (*turnover frequency*), que correlaciona a concentração do substrato com a concentração do catalisador pelo tempo. Dessa forma, quanto maior a frequência de rotação, em um curto espaço de tempo no ciclo catalítico, maior será a eficiência catalítica do catalisador. (Kim, J., Choi, M. e Choi, H., 2016)

Ainda, segundo Silva, A. et al., 2016, o TOF pode ser definido como o número de ciclos catalíticos completos por átomo na superfície do catalisador em função do tempo e pode ser calculado conforme mostrado na Equação 2:

$$\text{TOF} = \frac{C_{4\text{-nip}}}{C_M \cdot t}$$

Equação 2

Onde:

$C_{4\text{-nip}}$: concentração do 4-nip;

C_M : concentração total de metal na reação;

t: tempo

Existem vários estudos descritos na literatura utilizando nanocatalisadores, pois esses combinam a alta seletividade da catálise homogênea com a capacidade de reutilização e de separação da catálise heterogênea. (Yuan, Y. et al., 2012)

Além disso, são materiais altamente ativos e estáveis, apresentando propriedades catalíticas bem definidas (forma, tamanho e composição), ressaltando a importância dos catalisadores heterogêneos utilizando NPs metálicas. (Péllisson, A. L. et al., 2012)

Esses materiais por apresentarem atividade catalítica elevada e grande seletividade são de grande valor na catálise heterogênea, pois dentre as muitas

vantagens apresentadas, minimizam a formação de produtos secundários. (Wang, J., Ando, R. e Camargo, P., 2015)

Em 2012, Hervés, P., et al., propuseram que o modelo catalítico envolvendo NPs metálicas, deve estar dividido em três etapas:

- i. Nenhuma reação ocorre se as NPs não estiverem presentes, além da reação ocorrer de A para B, sem reações secundárias ou subprodutos;
- ii. Deve ser possível um estudo cinético da reação em função do tempo e da temperatura, levando a uma compreensão do mecanismo reacional;
- iii. A reação deve prosseguir em condições brandas, preferencialmente em temperatura ambiente e em meio aquoso.

Assim, torna-se possível realizar o estudo mecanístico de reações catalisadas por NPs metálicas e aplicadas nas mais variadas atividades catalíticas.

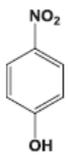
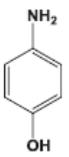
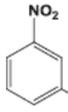
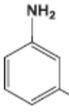
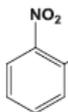
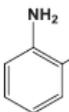
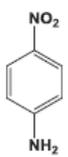
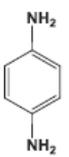
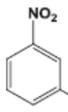
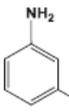
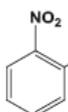
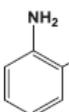
Um exemplo que se pode citar são as NPs de Pd, que são utilizadas como catalisadores de forma dispersa ou imobilizadas em suportes. Essas partículas são conhecidas como eficientes catalisadores, devido as suas propriedades, destacando-se em diversas reações, inclusive na redução do 4-nip, na presença de NaBH_4 .

Em 2016, Kim, J., Choi, M. e Choi, H. desenvolveram o catalisador Pd/NTC para aplicação na reação de redução do 4-nip. As NPs apresentaram um tamanho médio de 2,2 nm e foram ancoradas em NTC funcionalizados com o grupo tiol.

O catalisador apresentou uma elevada atividade catalítica, com uma conversão, para o 4-amp, de 98%, em 8 minutos de reação. A reação ocorreu na presença do NaBH_4 , à temperatura ambiente, apresentando um TOF de 810 h^{-1} .

Esse catalisador foi testado para a redução de outros compostos nitroaromáticos, conforme ilustrado na Tabela 1.

Tabela 1- Hidrogenação de vários nitroarenos pelo catalisador Pd(0)/NTC à temperatura ambiente.

Entrada	Substrato	Produto	Tempo (min)	TOF (h ⁻¹)
1			8	810.3
2			12	540.2
3			15	432.2
4			10	648.2
5			15	432.2
6			21	308.7

Com base nos estudos realizados, os pesquisadores concluíram que, a redução do 4-nip apresentou um valor de TOF maior quando comparada a redução do 2-nip, por exemplo.

Esse resultado pode ser explicado devido à estabilidade dos íons 4-nitrofenolatos, pois a carga negativa, presente no átomo de oxigênio, é deslocada através da estrutura do benzeno.

Em 2015, Wang, C. et al., estudaram o desempenho de NPs de PdO, ancoradas em NTC funcionalizados, para a redução do 4-nip. Esse catalisador apresentou uma alta atividade catalítica, podendo ser recuperado e reutilizado sucessivo vezes.

Além disso, quando comparado com outros catalisadores, apresentou um alto TOF, revelando a eficiência desse catalisador para essa reação, o que foi evidenciado e abordado por outros pesquisadores.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais utilizados durante as reações não sofreram nenhum tratamento prévio de purificação e foram utilizados conforme recebidos pelo fabricante.

3.1. Métodos Gerais

Os catalisadores, estudados nesse trabalho, foram preparados por dois métodos diferentes adaptados da literatura. Em um primeiro momento, a solução coloidal de nanopartículas de paládio foi preparada conforme a metodologia adaptada de Ruas, C. P. et al., em 2013. Para os nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWNTC) a funcionalização ocorreu conforme adaptado de Goyanes, S. et al., em 2007. E por último, o método para ancorar as NPs de Pd(0) nos MWNTCs foi seguido de acordo com a adaptação da metodologia de Gu, X. et al., 2014.

E em um segundo momento, as NPs de Pd(0) foram preparadas na presença do estabilizante e dos NTCs funcionalizados, pelo método *in situ*, conforme a metodologia adaptada de Camargo, M. et al., 2014.

3.1.1. Reagentes e Solventes

O tetracloropaladato de potássio (II) (K_2PdCl_4), o acetilacetonato de paládio (II) ($Pd(acac)_2$) foram sintetizados em laboratório. O cloreto de paládio ($PdCl_2$), o borohidreto de sódio ($NaBH_4$) e os nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWNTCs), com largura de 6-9 nm e comprimento de 5 μm , com pureza > 95% foram adquiridos da Sigma-Aldrich.

A polivinilpirrolidona (PVP) (MW = 30.000 da), o álcool etílico absoluto P.A. A.C.S., o ácido nítrico P.A. A.C.S. 65%, o ácido sulfúrico P.A. A.C.S 98% e o ácido

fluorídrico foram adquiridos da empresa Synth. E o catalisador comercial Pd/charcoal 5% da empresa Degussa.

3.1.2. Ultrassom, centrífuga e bomba à vacuo

A lavadora ultra-sônica digital é da marca Sanders medical- Soni Clean 2 OS. As NPs foram redispersas, bem como, os nanotubos de carbono antes e após a funcionalização.

A centrífuga é da marca Quimis e foi empregada para recuperar os nanotubos de carbono após a funcionalização. Os MWNTCs foram submetidos a uma rotação de 8000 rpm por 20 minutos e as lavagens foram realizadas com água próximo ao pH neutro.

A bomba de vácuo é da marca Tecnal, TE-058 e foi utilizada na lavagem e filtração, com água, dos catalisadores, Pd(0)/NNTCs.

Os equipamentos utilizados pertencem ao Laboratório de Catálise e Síntese Inorgânica (LCSI) e ao Laboratório de Análises de Compostos Orgânicos e Metais (LACOM), da Escola de Química e Alimentos da Universidade Federal do Rio Grande – EQA/FURG.

3.1.3. Espectroscopia na região do Infravermelho (FT-IR)

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro da marca Shimadzu, modelo IR PRESTIGE-21, com leituras na região de 4000 a 400 cm^{-1} , com 45 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} . As amostras foram analisadas na forma sólida, utilizando brometo de potássio (KBr), pelo método de reflectância total atenuada (ATR). Os dados coletados foram tratados com a ajuda do *software Origin 8.0*.

Essa análise foi realizada no Laboratório de Catálise e Síntese Inorgânica (LCSI) da Escola de Química e Alimentos da Universidade Federal do Rio Grande – EQA/FURG.

3.1.4. Espectroscopia na região do Ultravioleta-Visível (UV-vis)

Os espectros na região do Ultravioleta-Visível foram obtidos através de um espectrofotômetro UV-2550 da marca Shimadzu, com leituras na região de 190 a 800 cm^{-1} . Foram utilizadas cubetas de quartzo com capacidade de 4 mL e caminho ótico de 1 cm. As análises foram realizadas para acompanhar a reação catalítica de redução do 4-nitrofenol. O solvente utilizado para a realização das medidas foi à água. Os dados coletados foram tratados com a ajuda do *software Origin 8.0*.

Essa análise foi realizada no Laboratório de Catálise e Síntese Inorgânica (LCSI), da Escola de Química e Alimentos da Universidade Federal do Rio Grande – EQA/FURG.

3.1.5. Difração de Raios-x

As análises de Difração de Raios-x foram realizadas em um Difratorômetro de Raios X com câmara para temperaturas criogênicas, Bruker, D8 Advance. A radiação utilizada foi $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), operando com voltagem de 40 kV, corrente de 40 mA, fenda divergente 1,0 mm, fenda de coleta 0,2 mm, velocidade de varredura de 0,2 graus min^{-1} em 2θ , passo para leitura a cada 0,02 graus e tempo de 0,03s.

As amostras foram medidas através da compactação do pó no porta-amostra e as medidas foram realizadas em modo *step*.

Essa análise foi realizada no Centro de Microscopia da Zona-Sul (CEME-Sul), da Universidade Federal do Rio Grande – FURG.

3.1.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

As análises de Microscopia Eletrônica de Varredura e de Espectroscopia de Energia Dispersiva foram realizadas em um equipamento da JEOL JSM 6010, operando em 15 kV, com uma distância de trabalho de 10 mm.

As amostras foram depositadas em um *stub* através de uma fita adesiva dupla face e em seguida foram metalizadas com ouro. Para a metalização foi utilizada um equipamento da Dentun Vacuum, onde as amostras ficaram expostas por 120 s a uma corrente de 20 mA.

A metalização e a análise das amostras foram realizadas no Centro de Microscopia da Zona-Sul (CEME-Sul), da Universidade Federal do Rio Grande – FURG.

3.1.7. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As análises de Microscopia Eletrônica de Transmissão foram realizadas em um equipamento da JEOL JEM 1400 operando a 100 kV. As amostras, NPs de Pd(0) e Pd(0)/NTCs, foram dispersas em água e depositadas em uma grade de cobre, revestida com filme de carbono. O diâmetro das NPs de Pd(0) foi medido com a ajuda do *software Sigma Pro Scan*, onde foram feitas 300 contagens do diâmetro das NPs de Pd(0) isoladas, bem como, ancoradas nos NTCs. Os histogramas de distribuição de tamanho foram construídos com a ajuda do *software Origin 8.0*.

Essa análise foi realizada no Centro de Microscopia da Zona-Sul (CEME-Sul), da Universidade Federal do Rio Grande – FURG.

3.1.8. Espectroscopia de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP -OES)

As determinações de Pd(0) nas amostras de nanotubos de carbono foram realizadas por um espectrômetro simultâneo SpectroCiros CCD (Spectro Analytical Instruments, Alemanha) equipado com sistema de nebulização pneumático tipo cross-flow, câmera de nebulização de duplo passo e tocha com injetor de quartzo com 2,5 de diâmetro interno. A potência do plasma foi de 1400 W e as vazões de argônio foram de 14 L min⁻¹ (plasma), 1 L min⁻¹ nebulizador) e 1 L min⁻¹ (auxiliar). O comprimento de onda para as determinações foi de 360,955 nm.

Essa análise foi realizada na Universidade Federal de Santa Maria- UFSM.

3.2. Preparo dos catalisadores

3.2.1. Preparo da solução coloidal das nanopartículas de Pd(0)

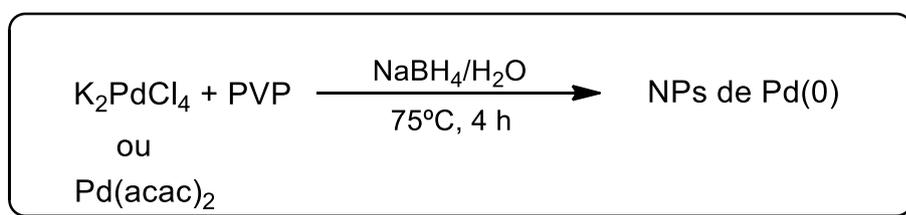
O preparo das NPs de Pd(0) foi adaptado da metodologia descrita por Ruas, C. P. et al., em 2013.

Em balão de fundo redondo, provido de agitação magnética e temperatura, adicionou-se K_2PdCl_4 (16,3 mg, 0,05 mmol), PVP (30 mg, 1 mmol, unidade polimérica), água (20 mL) e por último, $NaBH_4$ (10 mg, 0,3 mmol).

No Esquema 1 estão representados as reações para a formação das soluções coloidais das NPs de Pd(0). A relação molar entre K_2PdCl_4 , PVP e $NaBH_4$ foi de 1:20:6, respectivamente.

Para o precursor metálico, $Pd(acac)_2$, foi mantido a mesma relação estequiométrica entre o metal, o agente estabilizante e o agente redutor.

Esquema 1. Esquema reacional para o preparo da solução coloidal de paládio, utilizando o K_2PdCl_4 , PVP, $NaBH_4$ em água.



O balão de fundo redondo foi submerso em um banho de silicone, com temperatura e agitação constantes, a 75 °C, por 4 horas. Após esse tempo, a solução coloidal apresentou uma coloração marrom escura, bastante homogênea e sem a formação de precipitado, conforme apresentado na Figura 45, página 69.

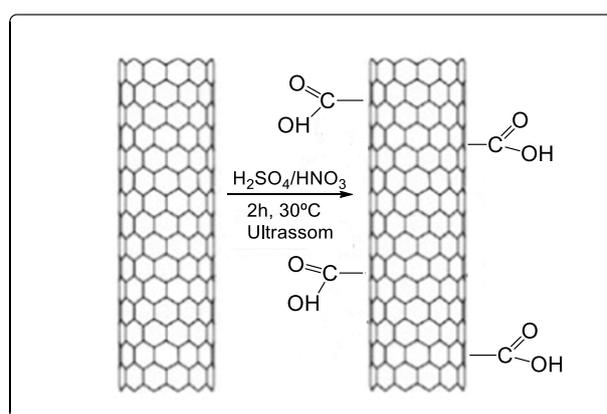
3.2.2. Funcionalização dos nanotubos de carbono

A funcionalização dos nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWNTCs) foi adaptada de Goyanes, S. et al., em 2007, conforme elucidado no Esquema 2.

Os NTCs foram submetidos a um tratamento químico com ácido nítrico (HNO_3) e ácido sulfúrico (H_2SO_4) numa proporção 1:3 v/v, bem como, com ácido fluorídrico (HF).

Em um balão de fundo redondo, adicionou-se 30 mg de NTCs, 5 mL de HNO_3 P.A e 15 mL de H_2SO_4 P.A que foram submetidos a um banho de ultrassom, por 2 horas, a temperatura controlada de 30°C .

Esquema 2. Funcionalização de nanotubos de carbono com uma mistura ácida de HNO_3 : H_2SO_4 (1:3)



Ao final a solução ácida, contendo os NTCs, foi cuidadosamente centrifugada por, aproximadamente, 20 minutos, por 8000 rpm, e lavada sucessivamente, com água milliq, até o pH próximo a neutro. Os NTCs foram secos em estufa, a 80°C , por 24h, obtendo-se, aproximadamente, 26 mg de um pó.

Esse procedimento foi o mesmo utilizado para a funcionalização com HF, porém os NTCs foram misturados a 20 mL desse ácido.

3.2.3. Ancoragem das NPs metálicas de Pd(0) em nanotubos de carbono funcionalizados

A solução coloidal de NPs de Pd(0), preparadas no item 3.2.1, foi ancorada aos NTCs funcionalizados, descrito no item 3.2.2, conforme metodologia adaptada por Gu, X. et al., 2014.

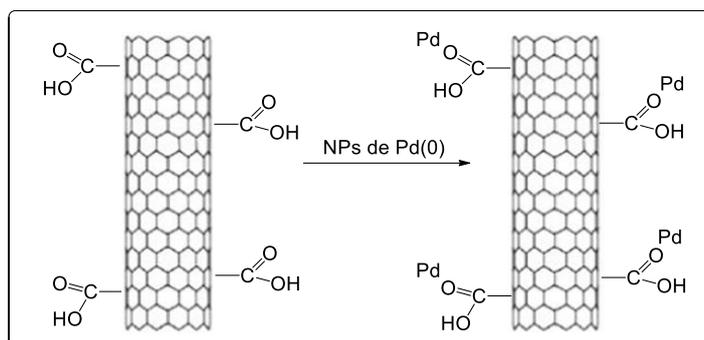
Primeiramente, tanto a solução coloidal de NPs de Pd(0) quanto os NTCs funcionalizados foram colocados, separadamente, no banho de ultrassom, a uma temperatura de 30°C, por 2h.

Em um balão de fundo redondo, misturou-se 20 mL da solução coloidal, contendo 5,2 mg de Pd, com 30 mL de uma solução contendo NTCs funcionalizados (20 mg) e deixou-se agitando magneticamente a temperatura de 30°C, por 24h.

Após esses procedimentos, os catalisadores Pd(0)/NTCs₁ e Pd(0)/NTCs₂, foram filtrados, utilizando um sistema de kitassato e funil de büchner, utilizando uma membrana de acetato de celulose, com diâmetro de 0,2 µm, e lavados diversas vezes com água.

Os catalisadores foram secos em estufa, a 80°C, por 24h, e em seguida foram macerados, obtendo-se para ambos, aproximadamente, 20 mg de um pó sólido, que foi submetido a caracterizações estruturais e morfológicas e estudados cataliticamente na reação de redução do 4-nitrofenol, conforme representado no Esquema 3.

Esquema 3. Ancoragem da solução coloidal aos NTCs funcionalizados



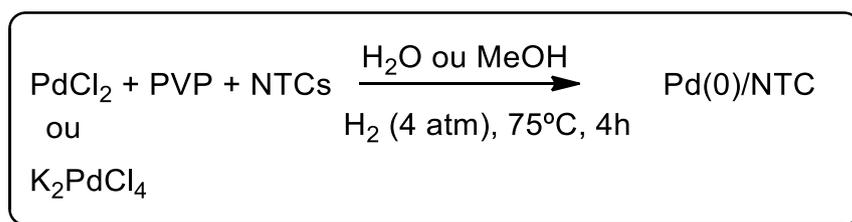
3.2.4. Preparo de NPs de Pd(0) *in situ* ancoradas em nanotubos de carbono funcionalizados com HNO₃/H₂SO₄

O catalisador foi preparado conforme a metodologia adaptada de Cardoso, M. et al, em 2014.

Em um reator de Fischer-Porter modificado foi adicionado PdCl₂ (8 mg, 0,05 mmol), PVP (22 mg, 0,5 mmol, unidade polimérica), água (30 mL) e NTCs (20 mg) funcionalizados com HNO₃:H₂SO₄, conforme descrito no item 3.1.2.

No Esquema 2 está representado a reação para a formação do catalisador Pd(0)/NTC *in situ*. A relação molar utilizada foi de 1:10 para o PdCl₂ e o PVP, respectivamente.

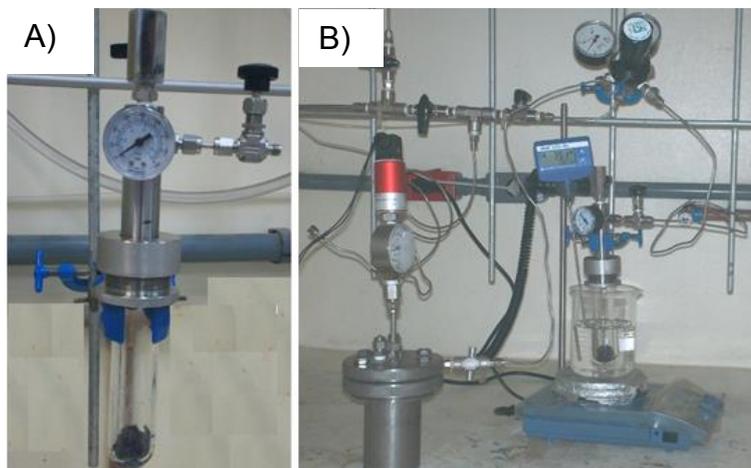
Esquema 4. Esquema reacional para o preparo da solução coloidal de paládio, utilizando o PdCl₂, PVP, NTCs funcionalizados e H₂ molecular, em água.



O reator foi submerso em um banho de silicone, a 75°C, a uma pressão de 4 atm de H₂ molecular, com agitação constante, por 4 horas.

Na Figura 44 está ilustrado o reator e o sistema utilizado durante o preparo do catalisador.

Figura 44. Sistema utilizado na preparação dos materiais e nos testes catalíticos: A) Reator de Fischer-Porter e B) Sistema reacional.



Após o catalisador Pd(0)/NTCs₁ foi filtrado, utilizando um sistema de kitassato e funil de büchner, utilizando uma membrana de acetato de celulose, com diâmetro de 0,2 µm, e lavado diversas vezes com água.

O catalisador foi seco em estufa por 24h, a 80 °C, e em seguida foi macerado, obtendo-se, aproximadamente, 20 mg de um pó escuro, que foi submetido a caracterizações estruturais e morfológicas e estudados cataliticamente na reação de redução do 4-nitrofenol.

Dessa forma, para facilitar a compreensão e o entendimento, convencionou-se atribuir códigos para os catalisadores preparados, pois durante a síntese alguns parâmetros experimentais foram modificados.

Na Tabela 2 estão descritos os catalisadores preparados com os respectivos códigos.

Tabela 2- Identificação dos catalisadores preparados nesse trabalho.

Código	Precursor	Redutor	Funcionalização dos nanotubos de carbono
NTC	-	-	-
Pd(0)/NTC ₁	K ₂ PdCl ₄	NaBH ₄	HNO ₃ /H ₂ SO ₄
Pd(0)/NTC ₂	K ₂ PdCl ₄	NaBH ₄	HF
Pd(0)/NTC ₃	Pd(acac) ₂	NaBH ₄	HNO ₃ /H ₂ SO ₄
Pd(0)/NTC ₄	PdCl ₂	H ₂	HNO ₃ /H ₂ SO ₄
Pd(0)/NTC ₅	K ₂ PdCl ₄	H ₂	HNO ₃ /H ₂ SO ₄

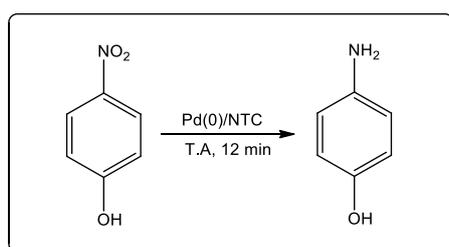
3.2.5. Reação de redução do 4-nitrofenol

Em uma cubeta de quartzo (caminho ótico de 1 cm), adicionou-se 100 µL do 4-nip (0,0014M), 100 µL do NaBH₄ (0,14M), 3 mL de água e 10 µL da solução contendo 5 mg do catalisador. A relação entre o substrato e o NaBH₄ foi mantida em 1:100.

Dessa forma, 5 mg dos catalisadores Pd(0)/NTC₁, Pd(0)/NTC₂, Pd(0)/NTC₃, Pd(0)/NTC₄, Pd(0)/NTC₅ e Pd/charcoal 5%) foram redispersos em 10 mL de água. Durante a atividade catalítica foram adicionados 10 µL dos catalisadores, contendo em torno de 0,01 % de Pd (determinado por ICP-OES).

A reação catalítica de redução do 4-nitrofenol foi acompanhada *in situ*, por Espectroscopia na região do Ultravioleta-Visível, na faixa de 250 a 500 nm, conforme ilustrado no Esquema 5.

Esquema 5. Esquema reacional para a reação de redução do 4-nitrofenol a 4-aminofenol.



4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1. Preparo das NPs de Pd(0) e ancoragem nos NTCs funcionalizados

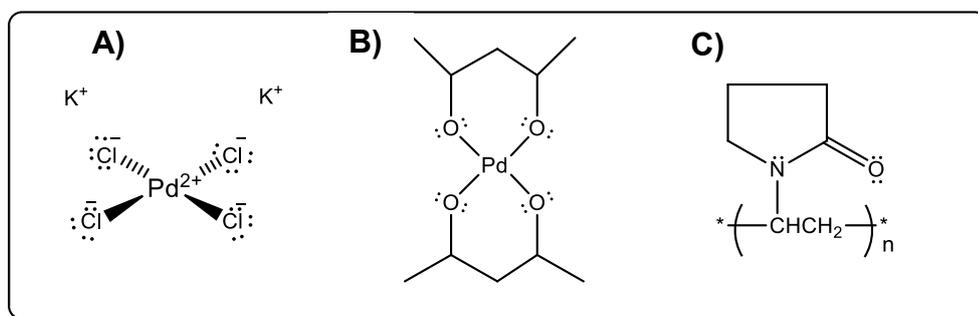
NPs metálicas têm sido estudadas devido às suas características únicas que diferem do precursor metálico de origem, possuindo propriedades eletrônicas e catalíticas interessantes, podendo ser aplicadas como fotocatalisadores, sensores e nanocatalisadores. (Roy, A., Park, S. e In, I., 2015)

As NPs tendem a aglomerar, devido à alta energia superficial e para contornar esse problema são utilizados estabilizantes e suportes. Os suportes conferem uma maior estabilidade, influenciando diretamente na atividade catalítica. (Sun, T. et al., 2013)

Entre os metais nobres utilizados, NPs de Pd(0) possuem grande notoriedade devido as suas propriedades catalíticas e diversas aplicações em reações de acoplamento de carbono (Suzuki e Heck), oxidação química, hidrogenação de compostos insaturados e redução do 4-nitrofenol. (Liu, C. et al., 2015)

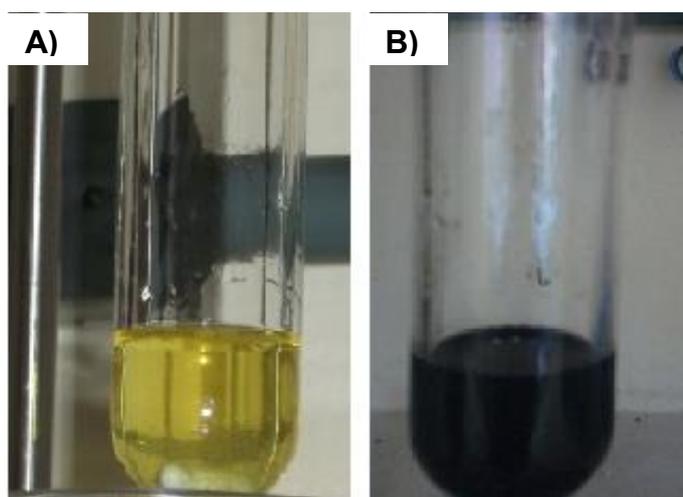
Dessa forma, nesse trabalho, NPs metálicas de Pd(0) foram preparadas pelo método de redução química. Os precursores metálicos K_2PdCl_4 e $Pd(acac)_2$ foram reduzidos utilizando o PVP como agente estabilizante e o $NaBH_4$, como agente redutor. Na Figura 45 estão representadas as estruturas dos reagentes utilizados.

Figura 45. Fórmulas estruturais do: A) K_2PdCl_4 , B) $Pd(acac)_2$ e C) PVP.



O K_2PdCl_4 , o PVP e a água quando misturados apresentam uma coloração amarela, característica do sal metálico. Ao adicionar o $NaBH_4$, a coloração passa para um marrom escuro e a solução coloidal apresenta uma grande estabilidade, além de uma notória homogeneidade. A mudança na coloração evidencia a redução química, podendo ser observada pela Figura 46.

Figura 46. Imagem do reator de Fischer-Porter, contendo: A) K_2PdCl_4 na presença de PVP e água e B) Após a adição do $NaBH_4$.



Essa mudança na coloração (amarelo para marrom escuro) é um indício de que ocorreu a redução do paládio, passando do estado de oxidação $2+$ para estado de oxidação zero.

O mesmo acontece para o $Pd(acac)_2$, porém utilizando metanol como solvente, devido a solubilidade do precursor metálico. A variação do precursor metálico ocorreu para que fosse avaliada a morfologia das NPs sobre os NTCs, bem como, a influência durante a atividade catalítica.

A segunda etapa de preparo dos catalisadores consiste na dispersão dos NTCs antes de ancorar as NPs de $Pd(0)$. Entretanto, antes dessa etapa, os NTCs foram funcionalizados, pelo método de oxidação química, utilizando uma combinação do ácido nítrico e sulfúrico (relação 1:3 v/v) e ácido fluorídrico, levando à formação de

grupos funcionais carboxílicos e hidroxílicos (-COOH e - OH) em sua superfície, para facilitar a ancoragem das NPs de Pd(0).

O processo de funcionalização consiste na modificação da superfície dos NTCs e é bastante discutido na literatura por vários pesquisadores, destacando-se a interação e a dispersão dos NTCs com diferentes materiais, porém são encontrados diferentes procedimentos e muitas adaptações. (Osório, A. et al., 2008)

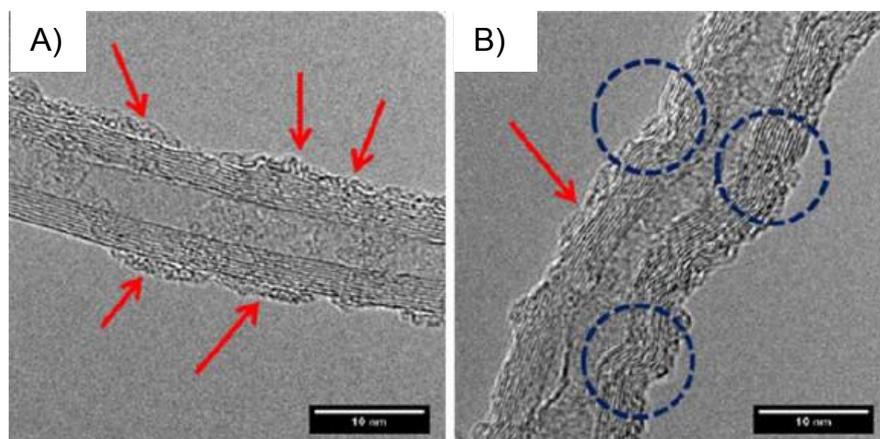
Contudo, os NTCs têm sido intensamente estudados para diversas aplicações devido às suas excelentes propriedades e capacidade física, principalmente no que diz respeito ao processo de dispersão, bem como, na modificação de sua superfície. Dessa forma, para modificar a superfície dos NTCs, o banho de ultrassom é bastante aplicado, utilizando uma combinação de misturas ácidas. (Kim, B. e Sigmund, W., 2004)

O tratamento com ácidos é a técnica empregada mais eficiente para gerar grupos carboxílicos (-COOH) na superfície dos NTCs. Entretanto, essa técnica gera fortes danos na estrutura dos tubos, conforme se pode comprovar por técnicas de caracterização microscópica. (Escobar, M. et al., 2009)

Wepasnick, K. et al., em 2010, fizeram um estudo das diversas técnicas utilizadas (MET, MEV, DRX, IV, dentre outras) para explorar as características químicas e estruturais dos NTCs modificados por funcionalização covalente, que envolve a incorporação direta de elementos específicos e inorgânicos ou grupos funcionais nas paredes dos tubos.

Na Figura 47, pode-se observar pela micrografia de alta resolução, os NTCs A) antes e B) depois da funcionalização covalente.

Figura 47. Imagem de Microscopia Eletrônica de Trasmisão em alta resolução de: A) NTCs puro, antes da funcionalização e B) NTCs oxidado com $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$. (Adaptado de Wepasnick, K. et al., em 2010)



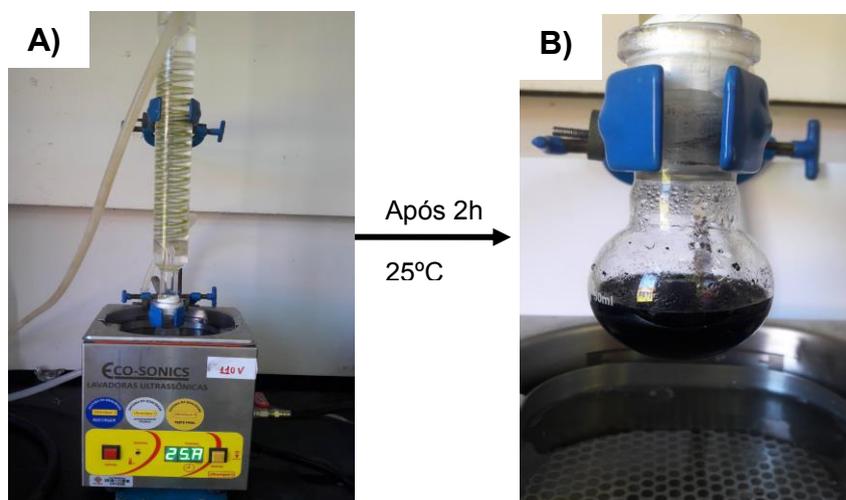
As setas, em vermelho, na Figura 47. A indicam a presença de átomos de carbono amorfo e os círculos, em azul, na Figura 3. B à parede lateral danificada.

Osório, A. et al., em 2008, realizaram um estudo avaliando diferentes metodologias de funcionalização de NTCs, por meio de oxidação química. Para isso, utilizaram $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ (1:3), $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3/\text{HCl}$ e apenas HNO_3 , à temperatura ambiente e utilizando um banho de ultrassom, por 2h. Os resultados obtidos mostraram que as metodologias foram eficazes para a formação de grupos funcionais, contendo átomos de oxigênio, na superfície dos NTCs.

Os NTCs não são dispersos na mistura de ácidos, ficando depositados ao fundo do balão. A agregação dos NTCs pode ser explicada devido à sua hidrofobicidade e às altas forças de interação de van der Waals. (Schierz, A. e Zanker, H., 2009)

Neste trabalho, durante a metodologia de funcionalização, após 2 h em meio ácido e banho de ultrassom, os NTCs apresentam-se de forma dispersa e homogênea, conforme se pode perceber pela Figura 48.

Figura 48. Funcionalização de nanotubos de carbono: A) Durante e B) Após a funcionalização, com ácido nítrico e sulfúrico (1:3)

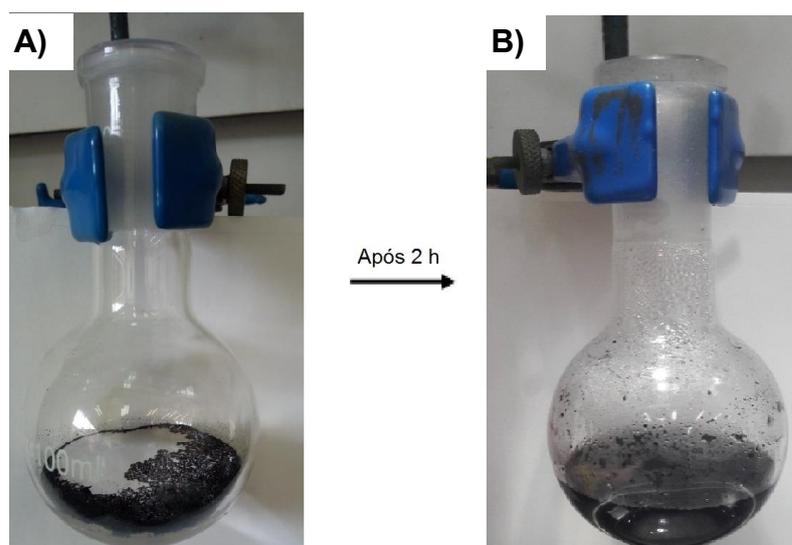


Após esta etapa, os NTCs foram centrifugados e lavados sucessivamente até o pH próximo a neutro. E em seguida, foram deixados na estufa, a uma temperatura de 80 °C, por 24 h, para evaporação da água. O produto foi macerado, obtendo-se um pó preto que foi analisado por Espectroscopia na região do Infravermelho e por Difração de Raios-x. Esses resultados serão melhores discutidos nos itens 4.2 e 4.3, respectivamente.

Para a etapa de heterogeneização das NPs de Pd(0), 20 mg de NTCs funcionalizados foram redispersos em 30 mL de água e colocados no banho de ultrassom para ajudar na dispersão desses compostos. Concomitantemente, a solução coloidal contendo NPs de Pd(0) foi colocada, também, no banho de ultrassom. Ambos foram deixados por 2h, a temperatura de 25 °C.

Na Figura 49 é possível observar os NTCs funcionalizados: A) antes e B) depois da dispersão, utilizando o ultrassom.

Figura 49. Nanotubos de carbono funcionalizados com $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$: A) antes da dispersão e B) após a dispersão.



Após essa etapa, a solução coloidal contendo NPs de Pd(0), preparada conforme descrito no item 3.2.1, foi misturada aos NTCs, durante 24h, a temperatura de 30 °C. A etapa de impregnação consiste na deposição das NPs metálicas (em solução aquosa) sobre o suporte. O catalisador preparado foi filtrado e lavado com água milliq, conforme procedimento descrito no item 3.2.3, e após, foi seco em estufa, por 24h, a temperatura de 80 °C.

Ao analisar e testar cataliticamente na reação de redução do 4-nip os catalisadores preparados, no qual as NPs de Pd(0) foram ancoradas em NTCs funcionalizados com HNO₃/H₂SO₄, buscou-se variar as espécies ácidas utilizadas para que fosse possível a formação de mais grupos funcionais, nas paredes dos NTCs, para facilitar a ancoragem e obter uma melhor dispersão das NPs de Pd(0).

Dessa forma, a funcionalização dos NTCs com HF foi empregada com o intuito de estudar a modificação nas paredes dos tubos, com o objetivo de avaliar a dispersão das NPs de Pd(0) e a influência na atividade catalítica, bem como, aumentar a dispersão dos NTCs em água, por intermédio dos grupos funcionais formados, contendo os átomos de oxigênio.

A funcionalização utilizando apenas HF não é comumente descrita na literatura. Dessa forma, são encontrados trabalhos utilizando a combinação, por exemplo, de HF e de H₂O₂. Yin, S. et al. em 2009, desenvolveram um método para funcionalizar NTCs

por microondas utilizando essas soluções, constatando a alta concentração de átomos de oxigênio presentes na superfície dos tubos.

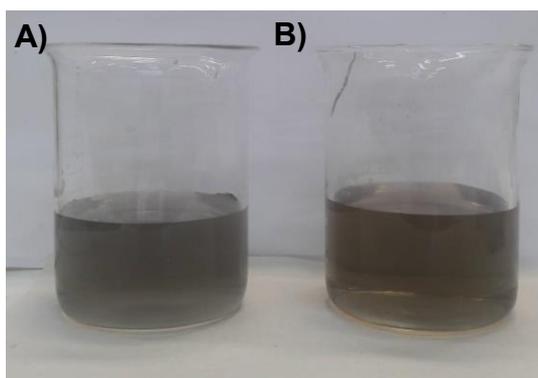
Entretanto, em um primeiro momento, não foi possível observar uma melhor dispersão dos NTCs em água, bem como, pela análise de MET (que será discutida no item 4.5) percebeu-se uma maior aglomeração das partículas sobre a superfície dos NTCs, influenciando na atividade catalítica desse catalisador. Assim, pode-se concluir parcialmente que, a utilização do HF não atingiu o resultado esperado, não ocorrendo a formação dos grupos funcionais na superfície dos tubos.

O procedimento para a heterogeneização da solução coloidal contendo NPs de Pd(0) sobre os NTCs, funcionalizados com HF, foi o mesmo utilizado para os catalisadores funcionalizado com HNO₃ e H₂SO₄, descrito anteriormente.

Da mesma forma, o catalisador obtido foi filtrado e lavado sucessivas vezes para a retirada do excesso de PVP, dos íons boratos e demais íons presentes durante o preparo da síntese.

Na Figura 50 está ilustrada a coloração da água de lavagem dos catalisadores preparados, Pd(0)/NTCs₁ e Pd(0)/NTCs₂.

Figura 50. Imagem da solução de lavagem dos catalisadores: A) Pd(0)/CNTs₂ e B) Pd(0)/CNTs₁.



A solução de lavagem do material funcionalizado com HNO₃/H₂SO₄, Figura 50.B, apresentou uma coloração levemente amarelada, o que pode indicar que o metal não foi totalmente ancorado aos NTCs durante a reação, ocorrendo uma perda do metal ou até mesmo uma oxidação do Pd, durante o processo de lavagem.

Na Figura 50.A é possível observar que a solução de lavagem apresentou uma coloração escura, o que pode indicar que ocorreu perda das NPs de Pd(0) durante a lavagem, bem como, dos NTCs.

No sentido de desenvolver um catalisador heterogêneo com desempenho catalítico elevado, buscou-se modificar o método de preparo do catalisador. O método anterior descrito é denominado de impregnação de NPs metálicas sobre um suporte.

Dessa forma, para o desenvolvimento de uma nova metodologia de preparo dos catalisadores utilizou-se um reator de Fischer-Porter modificado, conforme ilustrado na Figura 44. O sistema foi utilizado pelo nosso grupo de pesquisa, durante o trabalho de mestrado da autora, para o preparo de soluções coloidais de NPs metálicas, bem como, para a aplicação catalítica nas reações de hidrogenação de compostos insaturados, utilizando H₂ molecular.

No reator de Fischer-Porter foram adicionados o precursor metálico, PdCl₂, o estabilizante, o PVP, a água e os NTCs funcionalizados com HNO₃/H₂SO₄, pois esses apresentaram melhores resultados para as análises estruturais e morfológicas.

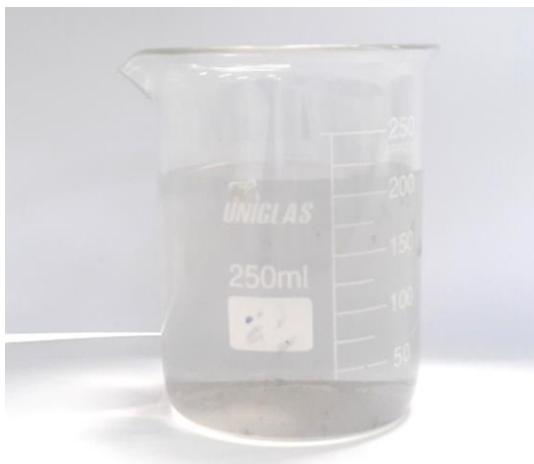
Essa mistura foi deixada agitando por 10 min, para que favorecesse a complexação do precursor metálico com os grupos funcionais presentes na superfície dos NTCs, e em seguida, foi submetida a uma pressão de 4 atm de H₂ molecular, por 4h, a temperatura de 75°C.

A escolha do PdCl₂ ocorreu com o intuito de facilitar a coordenação do precursor com os grupos funcionais dos NTCs, facilitando a redução do Pd²⁺ a Pd⁰ e ajudando na dispersão das NPs de Pd(0) sobre a superfície.

Ao término do preparo do catalisador, a solução apresentou um aspecto coloidal, de coloração marrom escuro, bastante homogênea e estável, não evidenciando nenhuma formação de precipitado no fundo do reator.

Esse catalisador foi submetido ao mesmo procedimento de filtração e lavagem e a solução pode ser observada pela Figura 51. A solução de lavagem não apresentou coloração, o que pode indicar a completa redução do precursor metálico, bem como, a ancoragem das NPs na superfície dos NTCs.

Figura 51. Imagem da solução de lavagem do catalisador Pd(0)/CNTs₄ preparado in situ.



A aglomeração das NPs de Pd(0) foi observada pela MET (descrito no item 4.5) e pode ter ocorrido devido a baixa solubilidade do PdCl₂ em água. Ainda, a coloração da solução de lavagem, pode indicar que todas as NPs de Pd(0) ficaram ancoradas na superfície dos NTCs, não havendo perda dessas partículas.

Com o intuito de contornar o problema da aglomeração, variou-se o solvente durante a síntese com o PdCl₂, utilizou-se o metanol e testou-se o precursor K₂PdCl₄ em meio aquoso, porém reduzido com H₂.

4.2. Espectroscopia na Região do Infravermelho (FT-IR)

A Espectroscopia na Região do Infravermelho (FT-IR) é capaz de identificar grupos funcionais orgânicos em uma superfície medindo características vibracionais. No entanto, não fornece um método quantitativo na medida das concentrações desses grupos. (Wepasnick, K. et al., 2010)

A energia denominada infravermelho corresponde à região do espectro eletromagnético situada na faixa de número de ondas entre 14290 e 200 cm^{-1} , causando alteração nos modos rotacionais e vibracionais das moléculas, sendo estas, características de cada grupo funcional. (Barbosa, L. C. A., 2007)

Os compostos orgânicos absorvem radiação eletromagnética, o que influencia na frequência das ligações químicas e/ou na deformação no ângulo das ligações entre os átomos. O espectro de FT-IR mostra as bandas de absorção de radiação por uma molécula sob a forma de um gráfico: transmitância *versus* número de onda (cm^{-1}). (Silva, R. B. et al., 2008)

As vibrações moleculares presentes em uma molécula estão divididas em: deformação axial e deformação angular. Para que a vibração resulte em absorção da radiação é necessária uma mudança no momento de dipolo da molécula, originado assim, as bandas na região do infravermelho. (Barbosa, L. C. A., 2007)

Dessa forma, esse método espectroscópico é útil, pois fornece informações relacionadas aos grupos funcionais que podem estar presentes na estrutura dos compostos. (Ribeiro, C. M, R. e Souza, N. A., 2007)

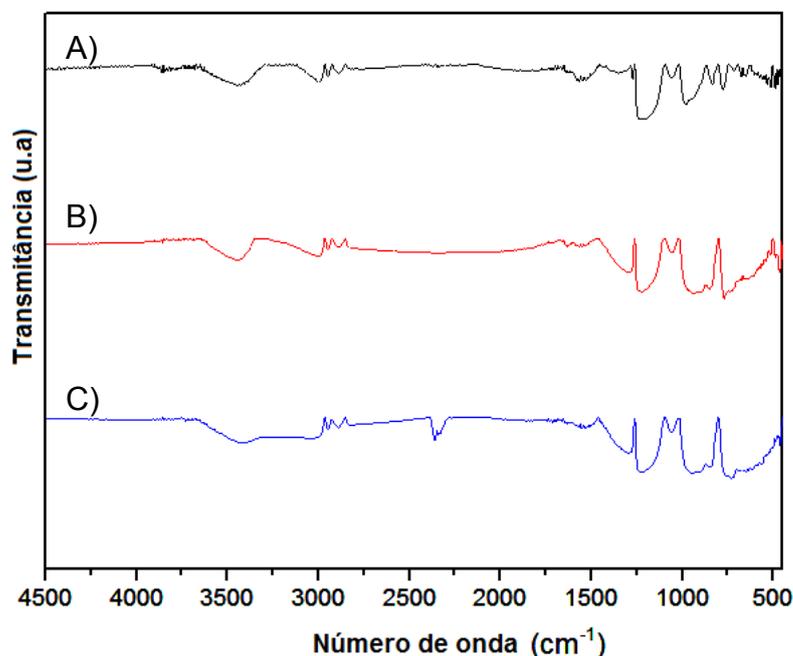
As amostras sólidas foram preparadas e misturadas ao KBr para posterior análise. Esse sal é extremamente higroscópico, devendo-se ter cuidado quanto à absorção de água. Caso seja detectada a presença de água, uma banda larga em torno de 3300 cm^{-1} , que está relacionada ao estiramento OH, será observada. Essa banda poderá ser confirmada em 1640 cm^{-1} pela deformação angular do estiramento OH. (Barbosa, L. C. A., 2007)

Essa análise foi realizada para os NTCs puros e após a funcionalização com ácidos, a fim de verificar a presença dos grupos funcionais carboxílicos e hidroxílicos na superfície dos NTCs, mostrando a eficiência do método de funcionalização.

Segundo Osório, A. et al., 2008, quando os NTCs são submetidos a uma radiação infravermelha, a diferença de estado de carga entre os átomos de carbono induzem a formação de um dipolo elétrico, que é detectado.

Na Figura 52, é possível observar o espectro de IV dos NTCs puros, NTCs funcionalizados com $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ e NTCs funcionalizados com HF, no qual são apresentadas bandas referentes às ligações C-C, C=O, C-H, entretanto nem todas as bandas podem ser distinguidas.

Figura 52. Espectro na região do infravermelho para: A) NTCs puro, B) NTCs funcionalizados com HF e C) NTCs funcionalizados com $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4$.



Nos espectros da Figura 52.A, pode-se observar uma banda mais alargada, porém não muito intensa, em 3440 cm^{-1} que é proveniente do estiramento ν O-H da água, e ainda o estiramento das ligações: ν C-H em 2990 cm^{-1} , ν C-H em 2930 cm^{-1} , ν

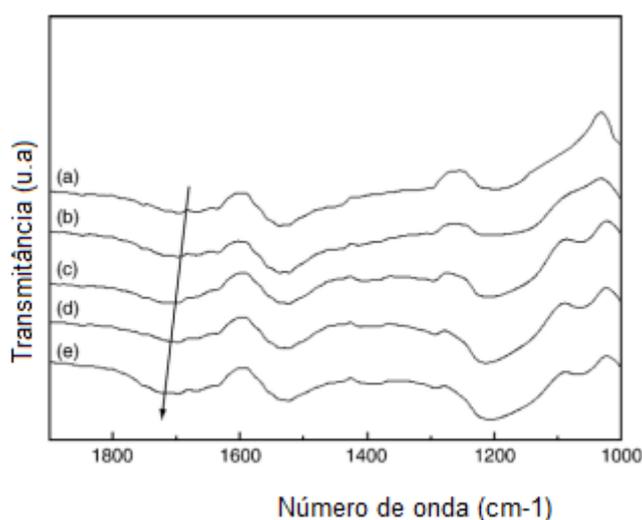
C-H em 2880 cm^{-1} e $\delta\text{ C - H}$ em 1460 cm^{-1} e $\delta\text{ C - H}$ em 1370 cm^{-1} provenientes de CH_2 alifáticos presentes na superfície dos NTCs.

Nos espectros dos NTCs funcionalizados, na Figura 52.B e 52.C, pode-se perceber o estiramento das ligações: $\nu\text{ C - O - H}$ em 1320 cm^{-1} , proveniente do ácido carboxílico. Porém, devido à baixa intensidade do sinal na região de 1700 cm^{-1} não foi possível observar o estiramento da ligação C = O .

Goyanes, S. et al., em 2007, investigaram por Espectroscopia na região do IV a funcionalização dos NTCs de paredes múltiplas, utilizando tanto HNO_3 , bem como a mistura de HNO_3 e H_2SO_4 (1:3 v/v).

O espectro dos NTCs funcionalizados em diferentes condições experimentais, variando o tempo e as espécies ácidas, está apresentado na Figura 53.

Figura 53. Espectros de FTIR mostrando: A) NTCs recebidos e o efeito do processo de oxidação e após: B) tratamento com HNO_3 ; C) $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ 2 h; D) $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ 4 h e E) $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ 6 h.



Pelos espectros obtidos pelos pesquisadores é possível perceber as bandas características dos grupos funcionais resultantes da funcionalização covalente, utilizando ácidos. Eles concluíram que quanto maior o tempo de reação, mais intensa as freqüências das bandas se apresentaram.

Ainda, na região de 1700 cm^{-1} eles atribuem à banda proveniente de grupos COOH . Se compararmos os espectros obtidos em nosso trabalho e com dos autores, percebemos que a intensidade da banda é bem fraca. Entretanto, os espectros da Figura 53 foram deslocados verticalmente de forma que as bandas características fossem melhores visualizadas.

Assim, a análise de FT-IR é utilizada, principalmente, para identificar a presença ou ausência de grupos funcionais. Entretanto, devido a alta simetria, proveniente do estado de carga entre átomos de carbono, os sinais gerados são fracos.

4.3. Difração de Raios-X

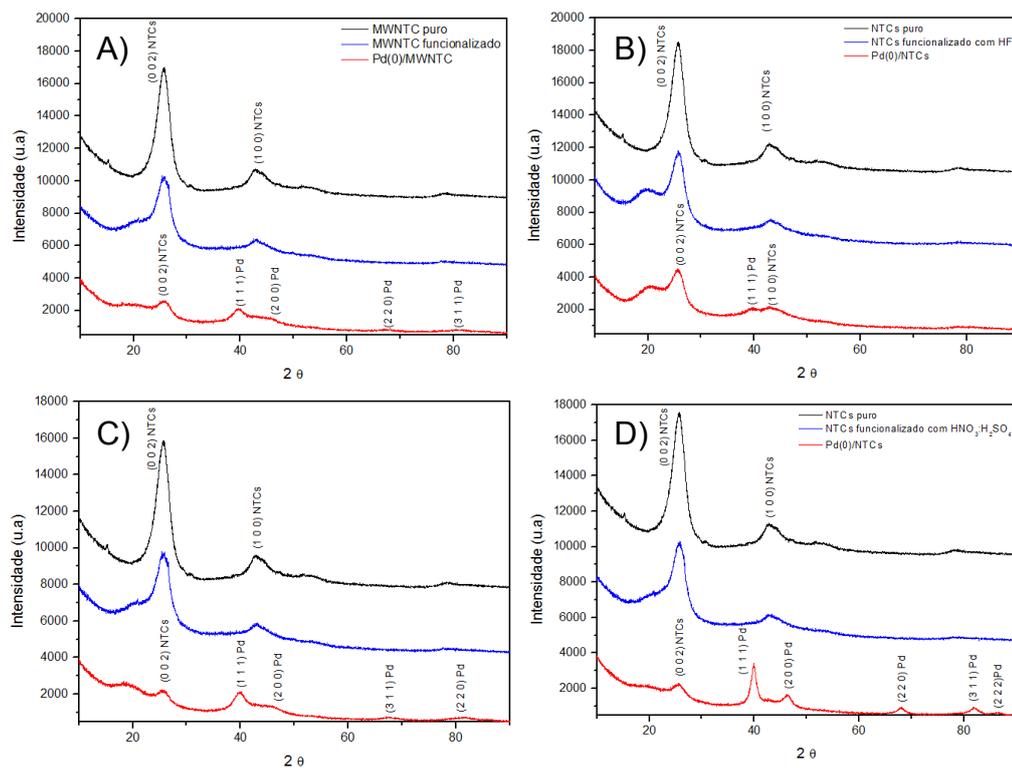
A técnica de difração de raios-x permite identificar as fases cristalinas presentes no material, bem como, fornece a posição dos picos, intensidade e forma que são características de uma amostra específica. (Albers, A., et al., 2002)

Além disso, essa técnica é a mais indicada na determinação de fases cristalinas, sendo possível realizar uma análise quali e quantitativa de fases. Essa última por meio de refinamento matemático pelo Método de Rietveld. (Albers, A., et al., 2002)

Ao incidir um feixe de raios X em uma amostra cristalina, ocorre uma interação com os átomos presentes, originando o fenômeno de difração. Esse fenômeno só é possível devido ao ordenamento dos átomos nos planos cristalinos, separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios-x. (Albers, A., et al., 2002)

Dessa forma, a fase das amostras dos catalisadores preparados e descritos no item 4.1.3 foi analisada, conforme se pode observar pela Figura 54.

Figura 54. Difratoograma de Raios X de pó: A) Pd(0)/NTC₁B) Pd(0)/NTC₂, C) Pd(0)/NTC₃e D) Pd(0)/NTC₄.



Para os NTCs pode-se observar dois picos característicos em 2θ , um em $25,69^\circ$ e outro em $42,86^\circ$ que podem ser atribuídos às reflexões de Bragg (0 0 2) e (1 0 0) do grafite, relativo aos NTCs de paredes múltiplas.

Esse resultado é semelhante ao obtido por Halinke, A. e Zarbin, A., em 2014. Eles prepararam NPs de Pt ancoradas a NTCs para aplicação desses nanocompósitos como eletrocatalisadores para a reação de oxidação de álcool.

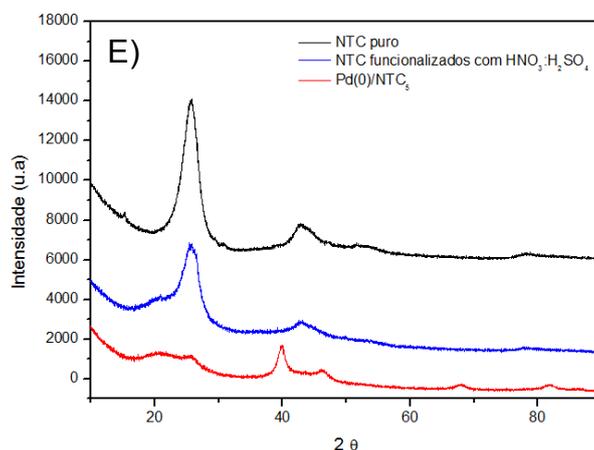
Os difratogramas A, C e D apresentaram picos característicos das NPs de Pd(0), do sistema cristalino cúbico de face centrada (CFC), correspondente aos planos (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0) (3 1 1) e (2 2 2), em 40° , $46,06^\circ$, $67,89^\circ$ e $81,57^\circ$, respectivamente.

Entretanto, o catalisador D apresenta picos maiores e mais acentuados, em 2θ , quando comparado aos catalisadores A e C. Isso pode ser explicado pela morfologia das NPs de Pd(0), indicando que possuem um tamanho maior.

Durante a síntese do catalisador Pd(0)/NTC₄, utilizando o PdCl₂, utilizou-se água como solvente ao invés de metanol. Assim, com o intuito de obter partículas menores a síntese do catalisador foi repetido, entetanto utilizando como precursor metálico o K₂PdCl₄.

Na Figura 55 é possível observar o difratograma de Raios X de pó para o catalisador Pd(0)/NTC₅.

Figura 55. Difratograma de Raios X de pó para o catalisador Pd(0)/NTCs₅

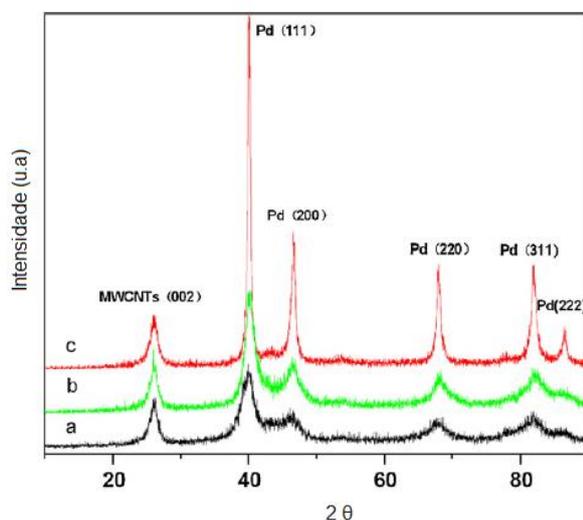


O difratograma do catalisador evidencia um pico maior e mais acentuado, em 2θ , quando comparados aos catalisadores A e C, preparados pelo método de impregnação da solução coloidal nos NTCs. Os catalisadores D e E foram preparados pelo método *in situ* e apresentaram partículas maiores e mais aglomeradas ao longo da superfície dos NTCs.

Hu, C. et al., em 2010, observaram algo semelhante nos catalisadores Pd(0)/NTCs, preparados a partir do PdCl₂, glutamato e glicerina. Os NTCs foram funcionalizados pelo método de oxidação química, utilizando uma solução ácida (H₂SO₄:HNO₃, na relação 1:1, v/v), por 8h.

A estrutura e a fase das amostras do catalisador foram analisadas por DRX, conforme pode-se observar na Figura 56.

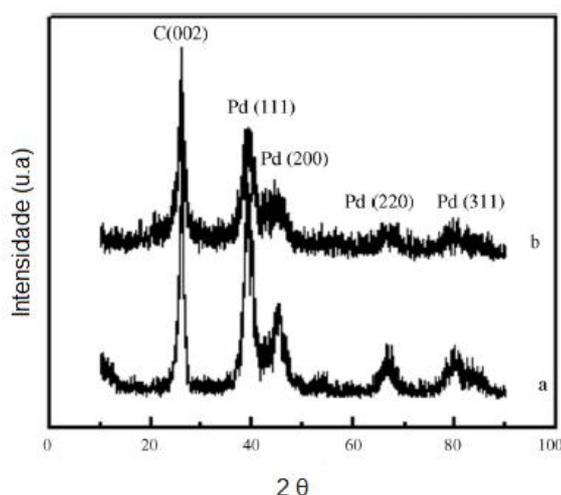
Figura 56. Difratograma de Raios X para os catalisadores Pd(0)/NTCs, preparados variando parâmetros experimentais. (Adaptado de Hu, C. et al., em 2010)



O pico característico associado ao plano de grafite foi observado, bem como, os planos das NPs de Pd(0). Além disso, para a amostra C, os picos foram mais acentuados, indicando que as partículas são maiores, fato esse observado durante a síntese, pois houve aglomeração do metal.

Yang, S. et al., em 2008, prepararam catalisadores de Pd(0)/MWNTCs e a análise de DRX mostrou os picos característicos tanto dos NTCs quanto das NPs de Pd(0), conforme observado pela Figura 57.

Figura 57. Difratoograma de Raios X para os catalisadores Pd(0)/NTCs, (Adaptado de Yang, S. et al., em 2008)



Os padrões de DRX revelam a estrutura do catalisador e informações acerca do tamanho das NPs metálicas, tendo em vista o aspecto dos picos difratados (mais largos ou mais agudos).

Nesse sentido, pode-se comprovar que as NPs de Pd(0) podem ser obtidas pelo método de redução química do precursor metálico e podem ser ancoradas nos NTCs funcionalizados, independente do método utilizado.

Os picos de difração proveniente dos planos cristalinos foram observados para todos os catalisadores, confirmando a presença tanto dos NTCs quanto das NPs de Pd(0), bem como, confirmando a ancoragem das NPs de Pd(0) sobre a superfície dos NTCs.

Através da fórmula de *Scherrer* calculou-se o tamanho médio das NPs de Pd(0) ancoradas nos NTCs, através do pico (111) do Pd. Os resultados encontrados estão expressos na Tabela 3.

Tabela 3-Tamanho das NPs de Pd(0) a partir dos resultados de DRX para os catalisadores preparados nesse trabalho.

Código	Precursor	Redutor	Funcionalização dos nanotubos de carbono	Tamanho das NPs de Pd(0)
Pd(0)/NTC ₁	K ₂ PdCl ₄	NaBH ₄	HNO ₃ /H ₂ SO ₄	7,7 nm
Pd(0)/NTC ₂	K ₂ PdCl ₄	NaBH ₄	HF	7,4 nm
Pd(0)/NTC ₃	Pd(acac) ₂	NaBH ₄	HNO ₃ /H ₂ SO ₄	7,5 nm
Pd(0)/NTC ₄	PdCl ₂	H ₂	HNO ₃ /H ₂ SO ₄	8,4 nm
Pd(0)/NTC ₅	K ₂ PdCl ₄	H ₂	HNO ₃ /H ₂ SO ₄	14 nm

Os resultados obtidos são semelhantes aos encontrados por Microscopia Eletrônica de Transmissão e corrobora com a característica dos difratogramas apresentados.

4.4. Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada com Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV/EDS)

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) acoplada a Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) permite analisar a morfologia e a composição da superfície dos materiais. (Mannheimer, W. A., 2002)

O princípio da técnica consiste em utilizar um feixe de elétrons (de pequeno diâmetro) que permite explorar, ponto a ponto, a superfície dos materiais, enviando os sinais para um detector. Assim, o feixe ao incidir na amostra interage com os átomos presentes. (Dedavid, B. A. et al., 2007)

O feixe de elétrons pode ser gerado por três elementos: filamento de tungstênio (W) ou de hexaboreto de lantânio (LaB₆) ou cátodo (cilindro de Whenelt) + ânodo. O aquecimento causa uma emissão termiônica dos elétrons ao longo da coluna do microscópio, sendo atraídos até o ânodo e mantidos em potencial positivo em relação ao filamento na faixa de 1 a 30 kV. (Dedavid, B. A. et al., 2007)

As amostras, após a interação com o feixe de elétrons, podem emitir diferentes tipos de sinais, sendo a obtenção da imagem obtida por elétrons secundários (SE) e em elétrons retroespalhados (BSE).

Os SE são os elétrons de baixa energia e são comumente utilizados, pois fornecem informações acerca da topografia das amostras. Os BSE, elétrons de alta energia, fornecem informações relacionadas à composição, por intermédio do contraste do número atômico dos elementos presentes nos materiais. (Dedavid, B. A. et al., 2007)

O MEV pode ser acoplado à técnica de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS). Essa técnica consiste em uma análise qualitativa, utilizada para identificar os elementos presentes na amostra, fazendo o mapeamento químico das superfícies. Além disso, consiste na varredura da amostra com elétrons de alta energia. (Mannheimer, W. A., 2002)

Da interação do feixe de elétrons com a amostra, podem ser obtidos além dos elétrons secundários (SE) e elétrons retroespalhados (BSE), utilizados para obtenção de informação da superfície, também, os raios-X que são característicos de cada elemento químico presente nos materiais. (Mannheimer, W. A., 2002)

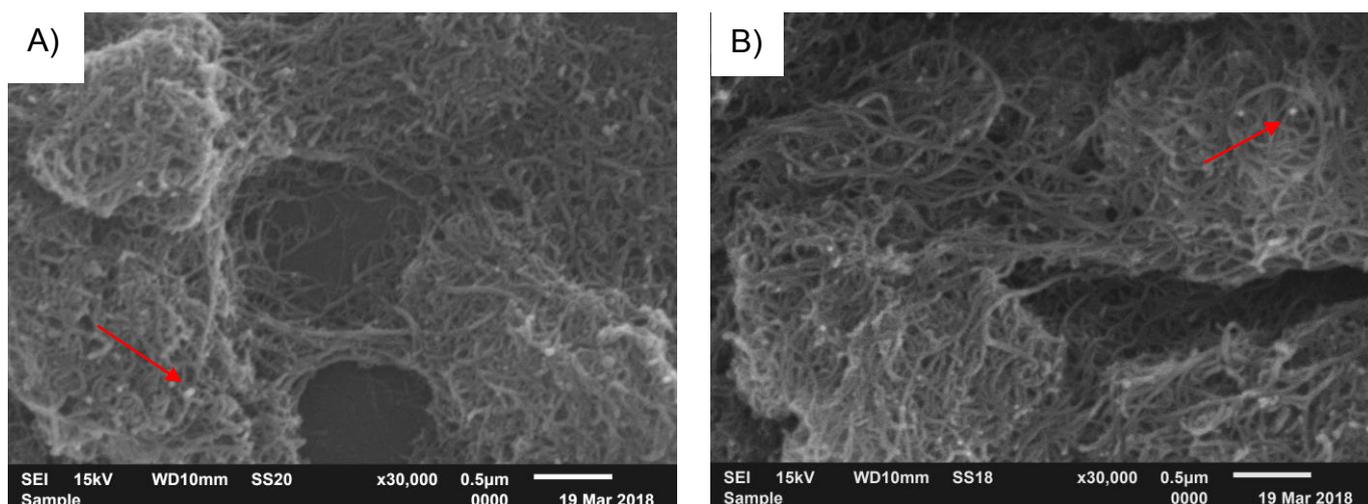
Por intermédio dos raios-X emitidos pelos átomos presentes, quando interagidos com o feixe de elétrons, pode-se determinar a composição de determinadas regiões dos materiais. (Mannheimer, W. A., 2002)

A partir das informações contidas no espectro de raios-X das amostras, pode-se fazer uma análise qualitativa dos elementos químicos presentes no material, determinando a composição química.

Para identificar elementos químicos nas amostras, deve-se fazer uma comparação dos picos no espectro de EDS com a energia de ligação desses elementos.

Na Figura 58 são apresentadas as morfologias dos catalisadores Pd(0)/NTC₁ e Pd(0)/NTC₂.

Figura 58. Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura para: A) Pd(0)/NTC₁ = Pd(0)/NTCH_{NO3:H2SO4} e B) Pd(0)/NTC₂ = Pd(0)/NTC_{HF}



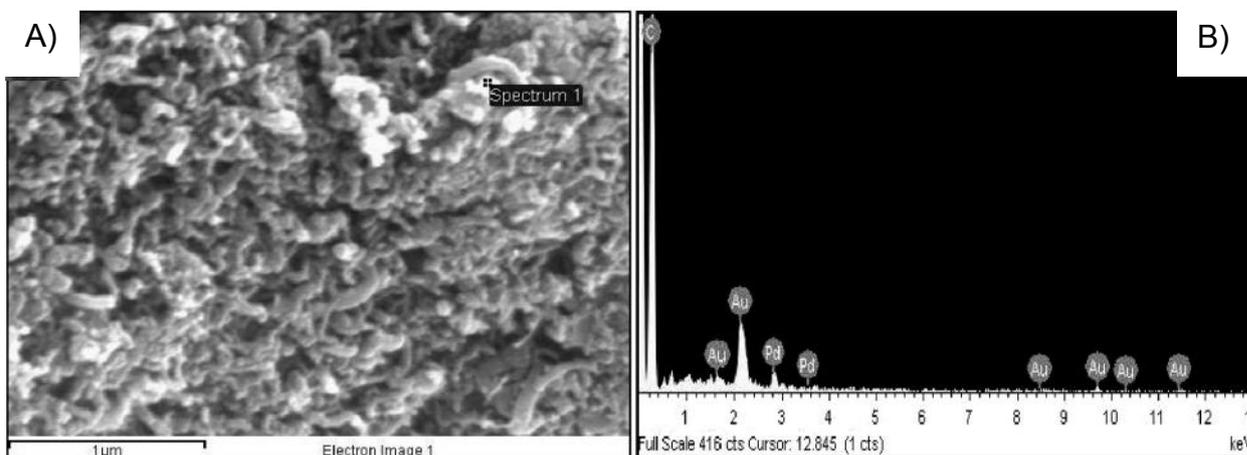
Os catalisadores apresentaram uma morfologia típica dos NTCs e foram observados com uma magnificação de 30.000 x. Não foi possível realizar essa análise para os NTCs puros, pois devido à dispersão desse material, observou-se apenas um grande aglomerado.

Assim, foi possível observar que, mesmo após a dispersão no banho de ultrassom por 2h, os NTCs apresentaram-se de forma aglomerada. Em ambas as micrografias da Figura 58, é possível observar pontos mais claros, característico de elementos com número atômico maior, o que pode evidenciar a presença de NPs metálicas. Nesse caso, devido à magnificação utilizada, pode-se sugerir que aglomerados ou que partículas maiores de Pd foram formadas.

As micrografias obtidas estão de acordo com as encontradas na literatura. Em 2008, Chen, X. et al., reduziram o precursor metálico H_2PdCl_4 , utilizando etilenoglicol como solvente e agente redutor, na presença de dodecil sulfato de sódio (SDS), como agente dispersante dos NTCs. As NPs preparadas apresentaram um diâmetro médio de $2,7 \pm 0,7$ nm, bem como, uma excelente atividade catalítica, sendo seletivas para as reações de acoplamento de Suzuki.

Na Figura 59, é possível observar a imagem de MEV do catalisador descrito, bem como, o EDS. Através do espectro de EDS é possível identificar o pico de Pd em 2,85 KeV, proveniente da energia L_{α} , indicando a presença de Pd ancorado nos NTCs.

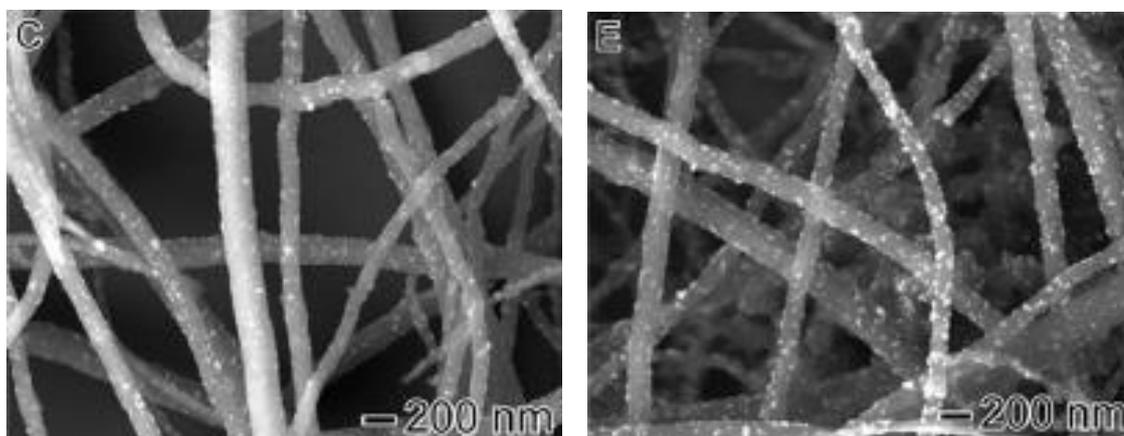
Figura 59. A) Imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura e B) EDS de Pd(0)/NTCs, que foi preparado utilizando 0,07 mol/L de SDS, $2,5 \times 10^{-4}$ mol/L de H_2PdCl_4 e 5 mg de NTCs. (Adaptado de Chen, X. et al., 2008)



Cardoso, M. et al., prepararam NPs de Pd(0) ancoradas em NTCs através da redução do tetracloropaladato (II) (K_2PdCl_4) como precursor de Pd, PVP (MW 40 000 da) como modificador de superfície e estabilizante das NPs e etanol como solvente e agente redutor.

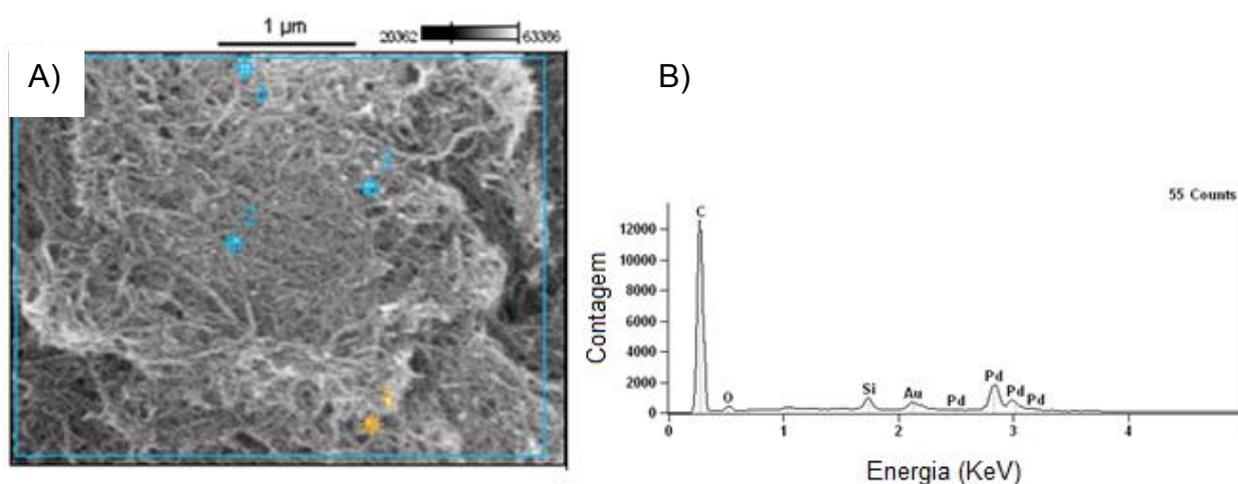
As NPs foram preparadas na presença dos NTCs puros, portanto a funcionalização ocorreu durante a reação, de forma não-covalente. As partículas apresentaram um diâmetro médio de 5 nm e foram ancoradas na superfície dos NTCs de paredes múltiplas de forma eficiente. (Cardoso, M. et al., em 2014)

Figura 60. MEV/FEG do catalisador obtido após a deposição do Pd(0) na superfície dos NTCs. (Adaptado de Cardoso, M. et al., em 2014).



Ainda, além das imagens foi realizado o EDS dos catalisadores, a fim de evidenciar a presença de Pd(0) sobre a superfície dos NTCs em diversas regiões da amostra, conforme apresentado na Figura 61.

Figura 61. A) Imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura do catalisador, Pd(0)/NTC₁ e B) espectro de EDS para esse material



Assim, em todos os pontos analisados foram encontrados Pd e C, o que sugere a presença do metal sobre a superfície do suporte. Entretanto, através da técnica não é possível afirmar que o Pd encontra-se na forma de NPs, pois pode ocorrer a oxidação do metal, levando novamente a um estado de oxidação +2 do Pd.

4.5. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) permite analisar a forma, o tamanho e a dispersão dos materiais. Dessa forma, ocorre a interação de um feixe de elétrons que atravessa a amostra, resultando em informações na escala nanométrica dos materiais analisados. (Mannheimer, W. A., 2002)

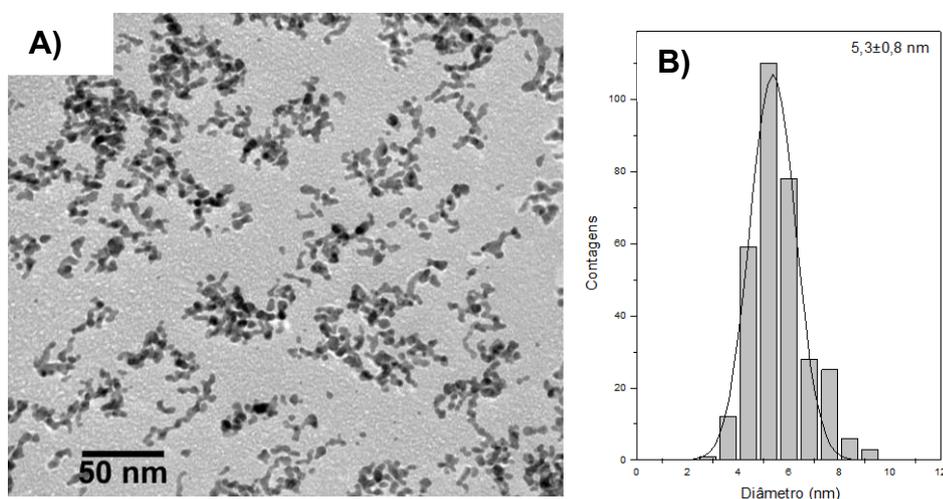
Assim como no MEV, o feixe de elétrons pode ser gerado pelos filamentos já mencionados no item 4.4. Entretanto, devido ao pequeno comprimento de onda do feixe que é inversamente proporcional a energia do feixe incidente na amostra, por exemplo, 0,0025 nm a 200 kV e 0,0017 nm a 300 kV, pode-se observar estruturas com uma maior resolução. (Mannheimer, W. A., 2002)

Após a interação com o feixe de elétrons com a amostra, os sinais detectados são dos elétrons transmitidos, originando as informações estruturais. O conhecimento dessas informações (forma, tamanho e dispersão) é importante, pois influencia diretamente na aplicação catalítica dos catalisadores.

Dessa forma, a MET foi utilizada com o intuito de conhecer a morfologia das NPs metálicas, dos NTCs puros e dos catalisadores preparados.

A Figura 62 mostra uma micrografia das NPs de Pd(0), preparadas pela redução do K_2PdCl_4 com $NaBH_4$, utilizando PVP como estabilizante e água como solvente.

Figura 62. Imagem de Microscopia Eletrônica de Transmissão das NPs de Pd(0), preparadas a partir de redução do K_2PdCl_4 , estabilizadas com PVP. 30000 e reduzidas com $NaBH_4$.

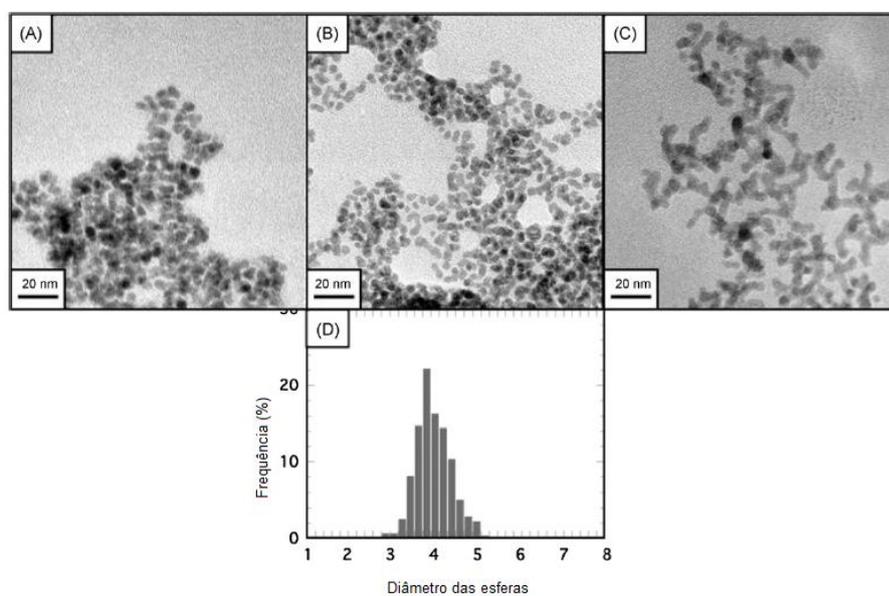


Pelas micrografias, pode-se verificar a presença de NPs de Pd(0), identificadas pelos pontos mais escuros na imagem. As NPs apresentaram duas formas diferentes: esféricas e “*worm-like*” ou forma de verme, e pela contagem do diâmetro médio das partículas esféricas obteve-se $5,3 \pm 0,8$ nm, ilustrado pelo histograma de distribuição e pela curva gaussiana da Figura 61.B.

Naoe, K., Kataoka, M. e Kawagoe, M., em 2010, prepararam NPs de Pd(0) com as morfologias idênticas a encontradas nesse trabalho, porém com uma rota diferente de preparo.

O precursor metálico, PdCl₂, foi reduzido na presença de 3-ácido mercaptopropiônico (MPA), como agente estabilizante e NaBH₄, como agente redutor. Na Figura 62 pode-se observar, através das micrografias, as morfologias obtidas.

Figura 63. Imagem de Microscopia Eletrônica de Transmissão para as NPs de Pd(0) preparadas por micelas reversas AOT com MPA como agente estabilizante em: A) 0,12 M, B) 0,19 M, C) 0,25 M, e D) histograma da nanopartículas de esfera preparadas a 0,19 M.



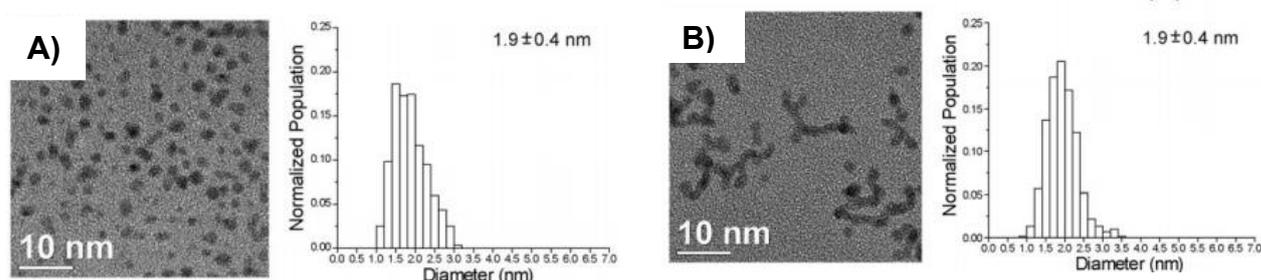
Os autores concluíram que durante o preparo ocorreu a formação de NPs de Pd(0) com morfologia esféricas e “*worm-like*”. A forma “*worm-like*” seria uma

associação das NPs esféricas e estariam relacionadas com o aumento do tempo de reação, bem como, com o processo de extração do agente estabilizante.

Migowski, P. et al., em 2010, observaram a mesma morfologia na síntese de NPs de Ir(0). Os compostos catiônicos ou neutros de Ir (I), $[\text{Ir}(\text{COD})_2]\text{BF}_4$ e $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]$ foram reduzidos com H_2 molecular e estabilizados no líquido iônico tetrafluoroborato de 1-alkil-3-metilimidazólio (BMIM. BF_4). O tamanho médio das NPs de Ir(0) foi de 1,9 nm e foram aplicadas na reação de hidrogenação do ciclohexeno.

Na Figura 64, pode-se observar a micrografia das NPs de Ir(0), na forma “*worm-like*” e esférica. Existe uma grande semelhança na morfologia dessas partículas quando comparadas as que foram preparadas nesse trabalho.

Figura 64. Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão e histogramas mostrando a distribuição de tamanho NPs de Ir(0): preparadas em $\text{C}_1\text{C}_4\text{l.BF}_4$ reduzindo (A) $[\text{Ir}(\text{COD})_2]\text{BF}_4$ e em $\text{C}_1\text{C}_{10}\text{l.BF}_4$, reduzindo (B) $[\text{Ir}(\text{COD})_2]\text{BF}_4$.



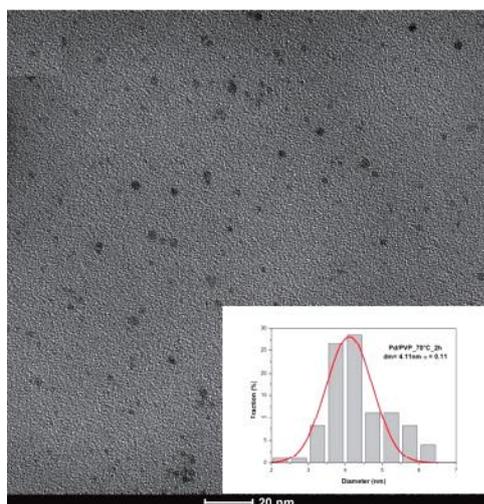
Os autores afirmaram que, a forma “*worm-like*”, não é referente a nenhum interferente do preparo de amostras, como a aglomeração das partículas ao serem redispersas em acetona. Outro estudo realizado confirma que as NPs obtidas pela redução do precursor catiônico em $\text{C}_1\text{C}_{10}\text{l.BF}_4$ formam essas estruturas.

Nesse sentido, acredita-se que, a forma “*worm-like*” observada para as NPs de Pd(0), preparadas a partir da redução do precursor metálico K_2PdCl_4 , pode ser resultante do tempo de reação das NPs de Pd(0) que foi de 4h, bem como, pelo excesso de PVP utilizado para evitar a aglomeração. Entretanto, ao ancorar as NPs de

Pd(0) nos NTCs, observou-se que apenas as NPs esféricas de Pd(0) ficaram adsorvidas sobre a superfície.

Carotenuto, L., Verucchi, L. e Schiavo, L., em 2015, prepararam NPs de Pd(0) com morfologia esférica, também pela redução do precursor metálico K_2PdCl_4 , na presença de PVP, como agente estabilizante e etilegonglicol, como solvente e agente redutor. Durante a síntese foi variada a temperatura, observando a mesma forma esférica, porém com tamanhos diferentes. Na Figura 65 é apresentado a micrografia das NPs de Pd(0), obtendo-se um tamanho médio de $4,1 \pm 0,11$ nm.

Figura 65. Imagem de Microscopia Eletrônica de Transmissão das NPs de Pd(0) e a distribuição de tamanho, preparado pela redução do K_2PdCl_4 a $70^\circ C$.

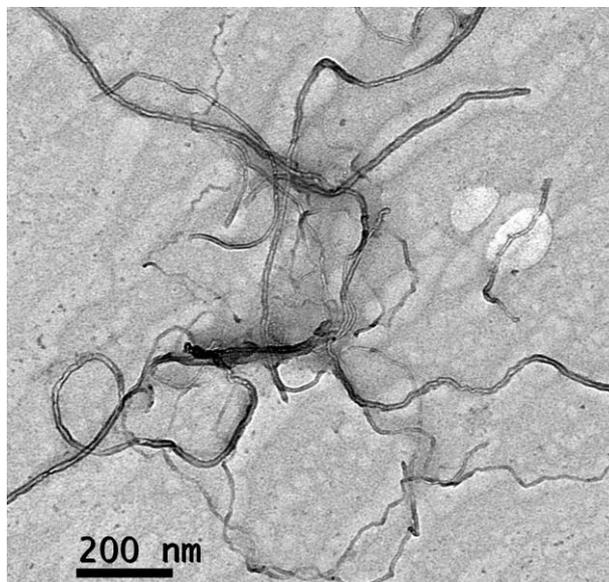


Para contornar o problema de aglomeração das NPs metálicas, bem como, aumentar a área superficial, muitos autores descrevem a utilização de suportes, que ajudam ainda na estabilidade dos catalisadores.

Os NTCs apresentam excelentes propriedades químicas, físicas e mecânicas e são bastante utilizados como suportes de NPs. Com o objetivo de conhecer a morfologia dos NTCs antes da funcionalização, por meio da oxidação química utilizando ácidos, a análise de MET foi realizada.

A Figura 66 mostra a micrografia dos NTCs de paredes múltiplas antes da funcionalização.

Figura 66. Imagem de Microscopia Eletrônica de Transmissão dos Nanotubos de Carbono puros de paredes múltiplas.



Pela micrografia é possível observar a morfologia dos NTCs de paredes múltiplas sem a presença de nenhuma partícula ou interferente.

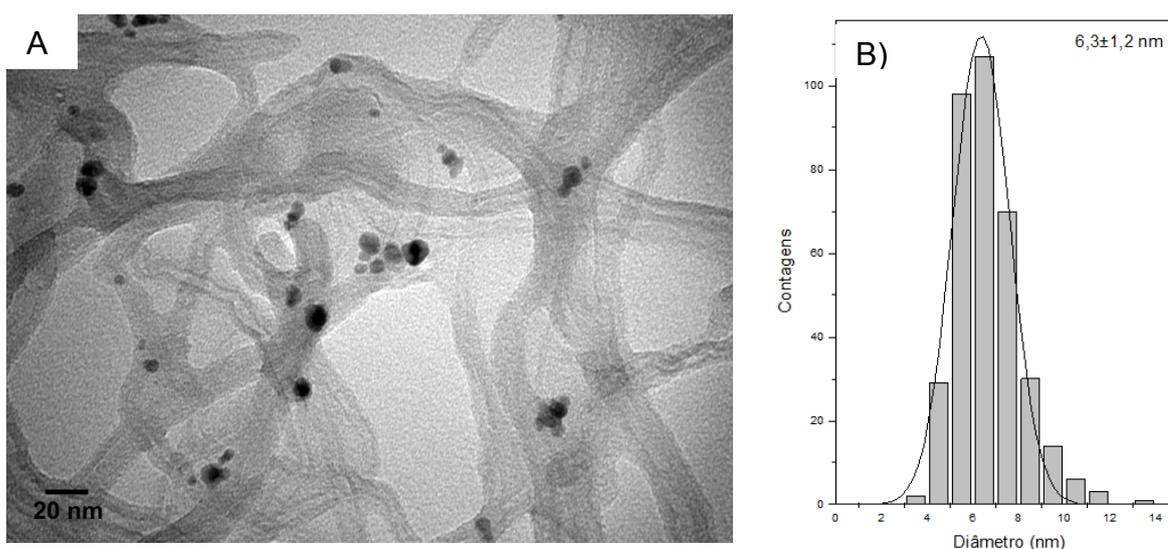
As NPs de Pd(0) foram obtidas pela redução de diferentes precursores metálicos. Em um primeiro momento, os complexos metálicos, K_2PdCl_4 e $Pd(acac)_2$, foram reduzidos de acordo com a mesma metodologia e ancorados na superfície dos NTCs pelo método de impregnação.

Os NTCs foram funcionalizados pelo método de oxidação química, utilizando uma mistura de ácidos $HNO_3:H_2SO_4$ (1:3 v/v) e apenas HF, a fim de avaliar algum efeito na superfície que influenciasse na etapa de ancorar as NPs sobre a superfície dos NTCs.

Em um segundo momento, o sal metálico, $PdCl_2$, foi reduzido pelo método *in situ* na presença dos NTCs funcionalizados com HNO_3/H_2SO_4 (1:3 v/v), PVP e 4 atm de H_2 molecular.

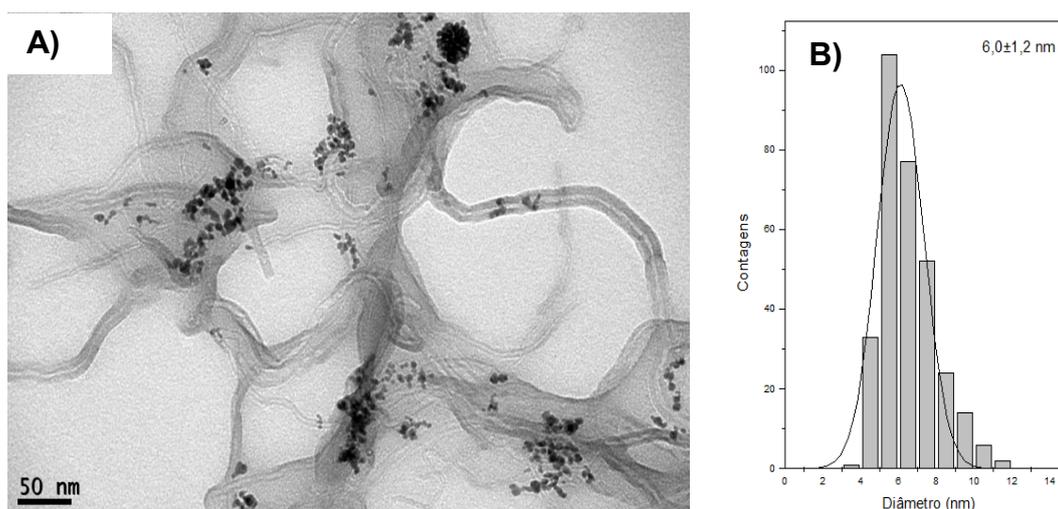
Nas Figuras 67 e 68, pode-se observar as imagens de MET, bem como, os histogramas de distribuição de tamanho para os catalisadores Pd(0)/NTC₁ e Pd(0)/NTC₂.

Figura 67. A) Imagem de Microscopia Eletrônica de Transmissão de Pd(0)/NTC₁ e B) Histograma de distribuição de diâmetro médio de nanopartículas.



As NPs de Pd(0) ancoradas na superfície dos NTCs apresentaram um diâmetro médio de $6,3 \pm 1,2$ nm, conforme ilustrado pelo histograma de distribuição e pela curva gaussiana.

Figura 68. A) Imagem de Microscopia Eletrônica de Transmissão de Pd(0)/NTC₂ e B) Histograma de distribuição de diâmetro médio de nanopartículas.



As NPs de Pd(0) ancoradas na superfície dos NTCs, funcionalizados com HF, apresentaram um diâmetro médio de $6,0 \pm 1,2$ nm, conforme ilustrado pelo histograma de distribuição e pela curva gaussiana.

Ao comparar a morfologia dos catalisadores, através das micrografias, pode-se perceber que, o catalisador Pd(0)/NTC₁ apresentou uma dispersão mais homogênea das NPs sobre a superfície dos NTCs. As NPs de Pd(0), no catalisador Pd(0)/CNT₂, apresentaram-se de forma mais aglomerada.

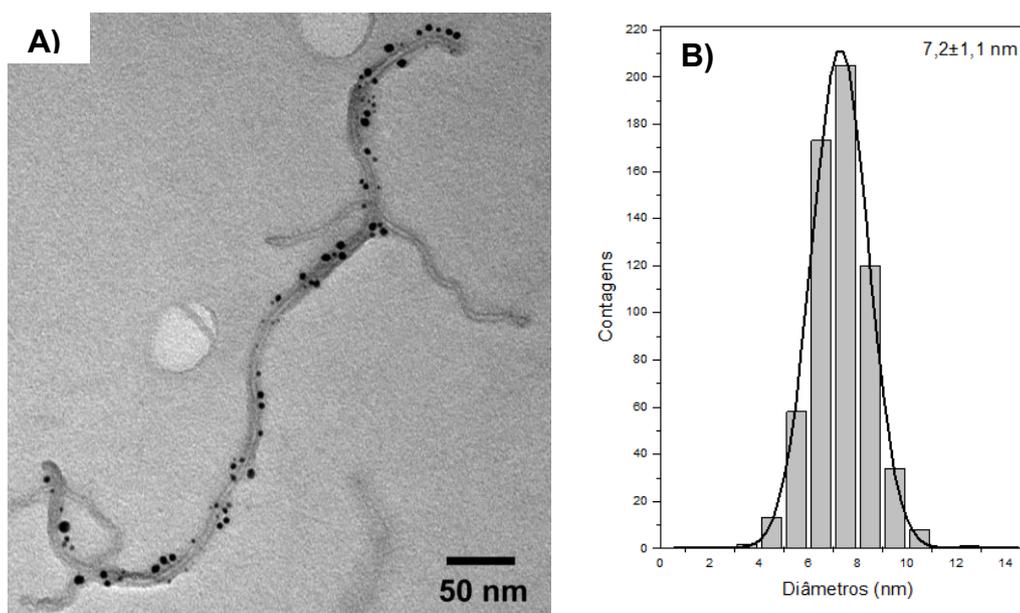
Para o catalisador Pd(0)/NTC_{HNO3:H2SO4}, onde as NPs foram preparadas pela redução do complexo metálico Pd(acac)₂ não foi possível realizar a contagem do diâmetro médio, devido a aglomeração das NPs sobre a superfície dos NTCs. Porém, esse catalisador foi testado na reação catalítica de redução do 4-nip.

Assim, observando a morfologia dos catalisadores e a falta de sucesso em obter as NPs de Pd(0) distribuídas homogêneas sobre a superfície dos catalisadores e partindo do pressuposto de que mais grupos funcionais (-COOH) estariam disponíveis para a adsorção, optou-se por modificar a metodologia de ancoragem das NPs de Pd(0).

Dessa maneira, conforme descrito na literatura optou-se por ancorar primeiramente o precursor metálico aos NTCs, na presença de PVP, para em seguida, reduzir com H₂ molecular, utilizando o sistema (reator de Fischer-Porter, descrito no item 4.2) desenvolvido em nosso grupo.

Na Figura 69, pode-se observar a imagem de MET, bem como, os histogramas de distribuição de tamanho para os catalisadores Pd(0)/NTC₄ *in situ*.

Figura 69. A) Imagem de Microscopia Eletrônica de Transmissão e B) Histograma de distribuição de diâmetro médio de nanopartículas de Pd(0)/NTC₄ *in situ*.

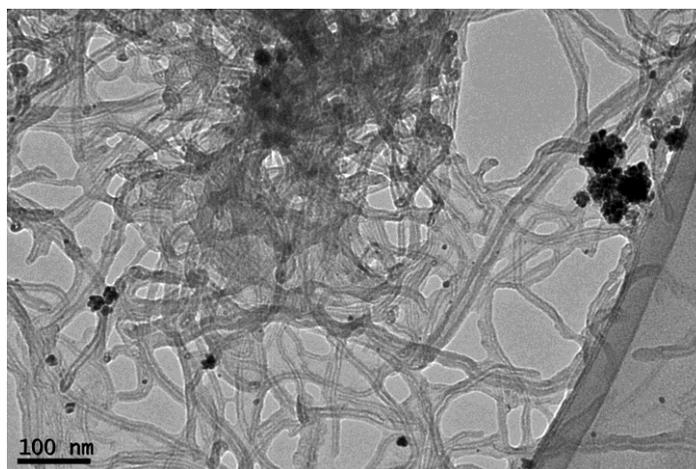


É possível observar a formação das NPs e a melhor distribuição das partículas sobre a superfície dos NTCs. As NPs de Pd(0) apresentaram um diâmetro médio de $7,3 \pm 1,1$ nm, conforme ilustrado pelo histograma de distribuição e pela curva gaussiana.

As NPs de Pd(0) apresentaram um aumento no tamanho, fato que pode ser explicado pela forma na qual foram preparadas. Ainda, a distribuição das NPs de Pd(0) pela superfície dos NTCs mostra que essa metodologia possibilita uma forte adsorção eletrostática das partículas aos grupos funcionais presentes na superfície dos tubos.

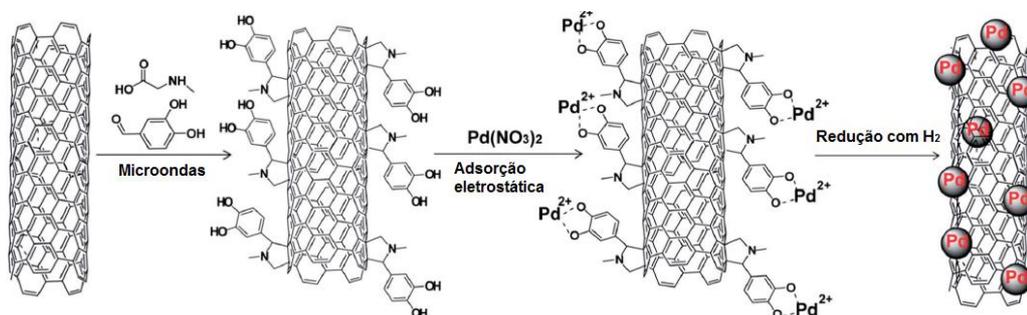
Entretanto, esse catalisador apresentou, além de NPs de Pd(0) com tamanho maior, também NPs mais aglomeradas, conforme pode-se observar na Figura 70, que não foram levadas em consideração durante a etapa de contagem do diâmetro médio.

Figura 70. Micrografia em outra região do catalisador Pd(0)/NTC₄ *in situ*.



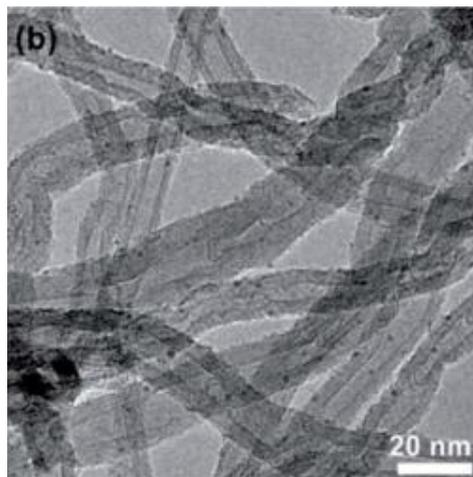
Gu, X. et al., em 2014, funcionalizaram covalentemente NTCs via reação de cicloadição 1,3-dipolar sob condições de microondas, melhorando a seletividade e reduzindo o tempo de reação, conforme ilustrado na Figura 71.

Figura 71. Esquema do processo de ancoragem de NPs de Pd(0) em NTCs. (Gu, X. et al., em 2014)



As NPs de Pd(0) ancoradas dos NTCs apresentaram um diâmetro médio de $1,5 \pm 0,4$ nm e através da MET pode-se observar a uniformidade das partículas sobre os NTCs, conforme pode-se observar pela Figura 72.

Figura 72. Imagem de Microscopia Eletrônica de Transmissão para o catalisador Pd(0)/NTC, preparado in situ. (Adaptado de Gu, X. et al., em 2014)



O catalisador preparado, pelos autores, foi estudado na reação de redução do 4-nitrofenol e apresentou uma elevada atividade catalítica devido ao tamanho e a distribuição das NPs de Pd(0) sobre a superfície dos NTCs.

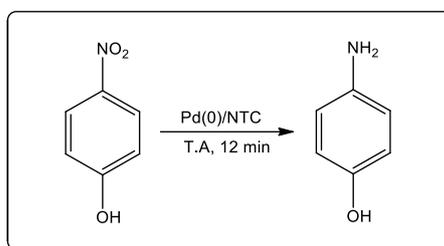
4.5. Aplicação catalítica na reação de redução do 4-nitrofenol

A reação de redução do 4-nip vem sendo estudada por muitos pesquisadores devido à grande importância industrial desse composto. O 4-nip, quando em solução, apresenta uma banda característica em 317 nm. Ao adicionar o NaBH₄ ocorre um deslocamento dessa banda para 400 nm, evidenciando a formação de íons nitrofenolatos. (Hervés, P. et al., 2012)

A atividade dos catalisadores foi acompanhada utilizando a reação de redução do 4-nitrofenol para 4-aminofenol, na presença de NaBH₄. Essa reação ocorreu em *in situ*, sendo monitorada por Espectroscopia na região do Ultravioleta-Visível, pela observação do desaparecimento da banda característica do 4-nip evidenciando a formação do 4-amp.

No Esquema 6 está representada a reação de redução do 4-nip.

Esquema 6. Reação de redução do 4-nitrofenol a 4-aminofenol.



Assim, para que haja a formação do produto 4-amp é necessário a presença da superfície metálica, com sítios ativos disponíveis para que a reação de redução possa acontecer, sendo a redução rápida quando realizada nessas condições.

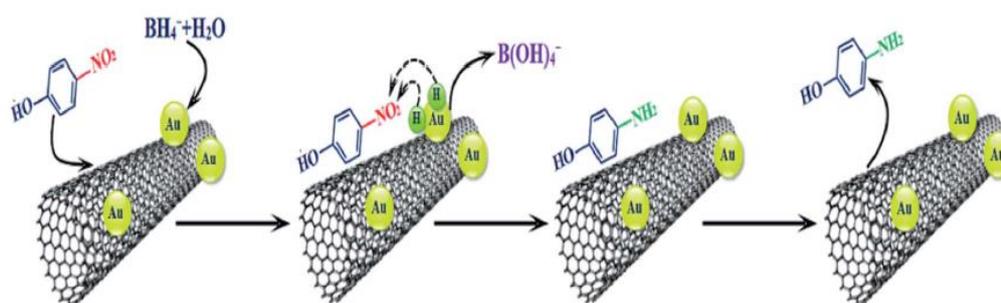
O processo ocorre em várias etapas, sendo a reação classificada como sendo de pseudo-primeira ordem, dependendo diretamente da concentração apenas do substrato.

Na literatura são encontrados muitos estudos para a reação de redução do 4-nip, utilizando diferentes NPs metálicas, bem como, diferentes suportes para ancorar as NPs preparadas.

Zhang, Q. et al., em 2016, desenvolveram o catalisador Au(0)/NTCs para aplicação na reação de redução do 4-nip. Eles observaram uma elevada atividade catalítica, que foi atribuída ao efeito sinérgico entre as NPs de Au(0) e os NTCs.

Com base nos resultados experimentais obtidos, eles propuseram um mecanismo plausível para essa reação, conforme ilustrado na Figura 73. Esse mecanismo pode ser perfeitamente adaptado para o nosso trabalho, substituindo a superfície metálica para NPs de Pd(0).

Figura 73. Processo de redução do 4-nitrofenol na superfície do catalisador Au(0)/NTCs. (Zhang, Q. et al., em 2016)



Na primeira etapa do mecanismo proposto, ocorre a adsorção, na superfície do catalisador, do 4-nip e do NaBH_4 , e a transferência de elétrons mediada pela superfície do catalisador entre eles.

Os íons BH_4^- reagem com a molécula de água, liberando radicais de hidrogênio. O 4-nip adsorvido na superfície do Au(0)/NTCs é reduzido a 4-amp, substituindo o átomo de oxigênio do grupo nitro para formar um grupo amina. A última etapa consiste na dessorção do 4-amp e a regeneração da superfície do catalisador. (Zhang, Q. et al., em 2016)

Wang, C. et al., em 2015, desenvolveram NPs de Pd e PdO foram suportadas em NTCs funcionalizados com ácidos. O catalisador desenvolvido apresentou uma

elevada atividade catalítica durante a reação de redução do 4-nip, além de poder ser recuperado e reutilizado.

Devido as suas propriedades físico-químicas, como efeitos quânticos, induzidos pelo tamanho, efeitos de superfície e confinamento dos elétrons, o Pd apresenta uma maior atividade frente algumas reações catalíticas, sendo muito utilizado no estudo da reação de redução do 4-nip. (Liu, C. et al., 2015)

Assim, os catalisadores, Pd(0)/NTC₁, Pd(0)/NTC₂, Pd(0)/NTC₃, Pd(0)/NTC₄, Pd(0)/NTC₅, Pd/charcoal 5% e NPs de Pd(0), preparados e descritos foram estudados cataliticamente nas reações de redução do 4-nip. Em todas as reações catalíticas, manteve-se a mesma quantidade de metal, a fim de comparar o desempenho catalítico dos catalisadores.

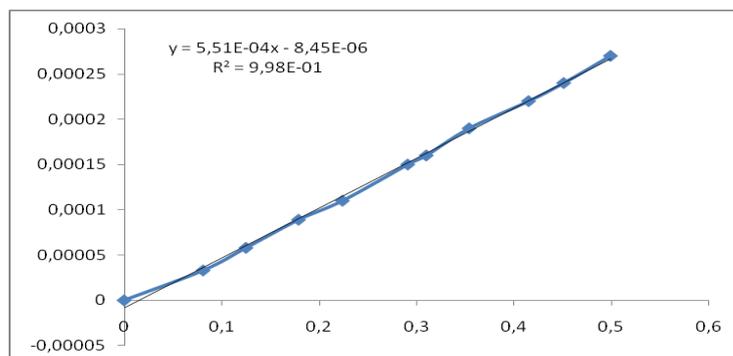
A quantidade de Pd nos NTCs foi determinada por ICP-OES, exceto para o catalisador Pd(0)/NTC₅. Para os catalisadores Pd(0)/NTC₁, Pd(0)/NTC₂, Pd(0)/NTC₄ e Pd/charcoal 5% obteve-se 13%, 11,65%, 12,74% e 4,14%, respectivamente.

Dessa forma, cabe ressaltar que, 5 mg dos catalisadores Pd(0)/NTC₁, Pd(0)/NTC₂, Pd(0)/NTC₃, Pd(0)/NTC₄, Pd(0)/NTC₅ e Pd/charcoal 5% foram redispersos em 10 mL de água. Durante a atividade catalítica foram adicionados 10 µL dos catalisadores, contendo em torno de $6,1 \times 10^{-6}$ mols, $5,1 \times 10^{-6}$ mols, $5,6 \times 10^{-6}$ mols e $1,9 \times 10^{-6}$ mols de Pd nos catalisadores Pd(0)/NTC₁, Pd(0)/NTC₂, Pd(0)/NTC₄ e Pd/charcoal 5%, respectivamente.

As reações foram acompanhadas ao tempo de 12 minutos, e foram analisadas de forma quali e quantitativamente, relacionando a concentração do 4-nitrofenol consumido no comprimento de onda 400 nm (referente aos íons nitrofenolatos) e o tempo da reação.

Dessa forma, a concentração do 4-nitrofenol foi medida a partir da absorbância das amostras, nas quais foram convertidas para concentração, através da equação da reta obtida pela curva de calibração, representada na Figura 74.

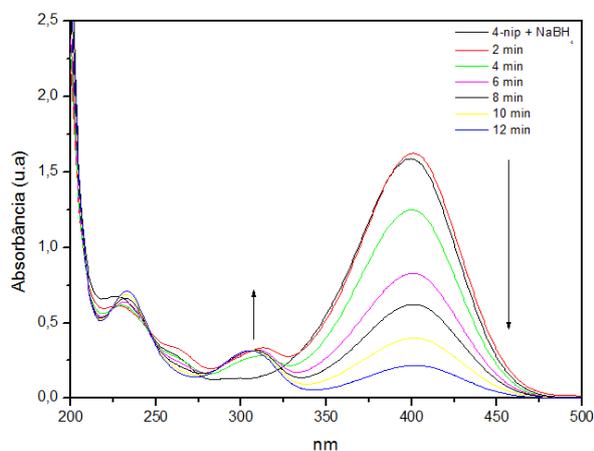
Figura 74. Gráfico da absorbância versus Concentração para a Curva padrão para o 4-nitrofenol em 400 nm.



Para obter a curva de calibração para determinar a concentração do 4-nitrofenol, 10 alíquotas foram retiradas (10 μ L a 100 μ L) da solução de 4-nitrofenol (0,0014M) e diluídas em 5 mL de água.

A solução coloidal de NPs de Pd(0) foi testada cataliticamente antes de ser ancorada nos NTCs, a fim de observar a influência da ancoragem e comparar a atividade catalítica dos catalisadores suportados. Na Figura 75 é apresentado o perfil durante a reação de redução.

Figura 75. Perfil da reação de redução do 4-nitrofenol com NPs de Pd(0).



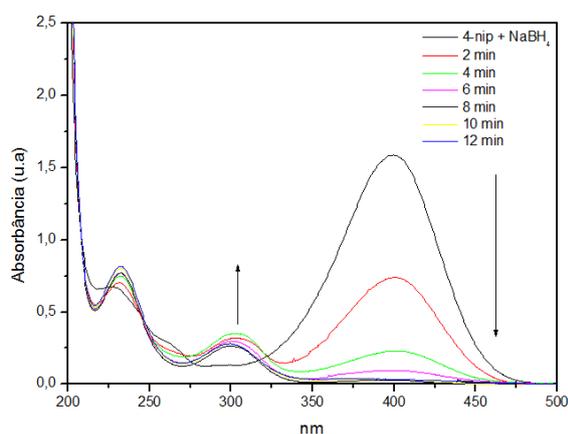
É possível perceber que, as NPs de Pd(0) são ativas para a reação de redução do 4-nip, porém não ocorreu o consumo total do substrato, no tempo de 12 minutos.

Esse fato pode ser explicado devido à tendência que as NPs metálicas têm em aglomerar sem a presença do suporte. Dessa forma, a dispersão das NPs sobre a superfície dos NTCs, contribui de forma positiva na atividade catalítica.

Uma das vantagens de ancorar as NPs de Pd(0) nos NTCs pode ser verificada pelo estudo catalítico dos catalisadores preparados.

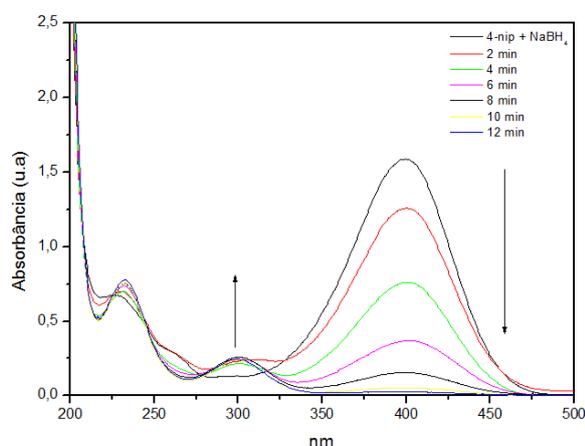
Na Figura 76 é apresentado o perfil da reação de redução para o catalisador do Pd(0)/NTC₁.

Figura 76. Perfil da reação de redução do 4-nitrofenol com Pd(0)/NTC₁.



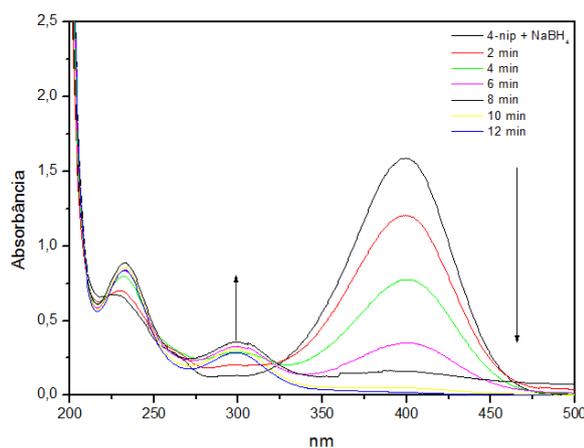
Como se pode observar o catalisador apresentou uma elevada atividade catalítica, o que pode estar associado ao tamanho das NPs de Pd(0) ($6,3 \pm 1,2$ nm), além da forma como estão dispersas sobre a superfície dos NTCs.

Na Figura 77 é possível analisar o perfil da reação de redução para o catalisador do Pd(0)/NTC₂.

Figura 77. Perfil da reação de redução do 4-nitrofenol com Pd(0)/NTC₂.

É possível observar que o catalisador apresentou atividade catalítica, porém no tempo de 6 minutos ainda havia a presença do 4-nip, havendo a conversão total do substrato apenas em 10 minutos. Acredita-se que, esse perfil possa estar associado ao fato das NPs de Pd(0) estarem aglomeradas na superfície dos NTCs, conforme demonstrado na imagem de MET, na Figura 77.

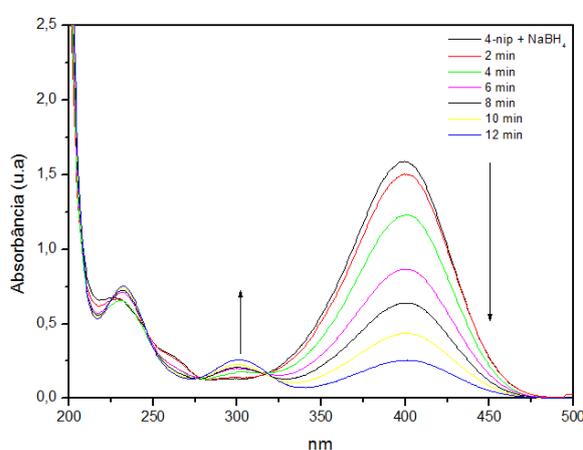
Resultados semelhantes foram obtidos para o catalisador Pd(0)/NTC₃, conforme pode-se observar pela Figura 78.

Figura 78. Perfil da reação de redução do 4-nitrofenol com Pd(0)/NTC₃.

Pelas absorvâncias e pelo cálculo da concentração pode-se perceber um consumo do substrato no tempo de 12 minutos. Os resultados obtidos foram semelhantes aos obtidos utilizando o catalisador Pd(0)/NTC₂, mostrando que mesmo com a aglomeração das NPs de Pd(0) sobre a superfície dos NTCs, os catalisadores são ativos.

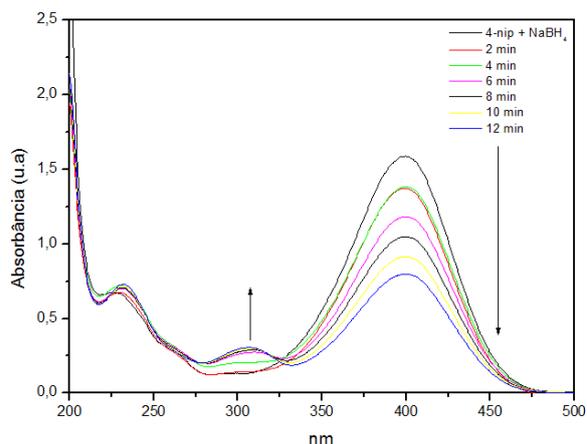
Da mesma forma que, ao testar o catalisador Pd(0)/CNT₄, pode-se perceber de que não houve o consumo total do substrato. Na Figura 79 é possível analisar o perfil da reação de redução para esse catalisador.

Figura 79. Perfil da reação de redução do 4-nitrofenol com Pd(0)/NTC₄.



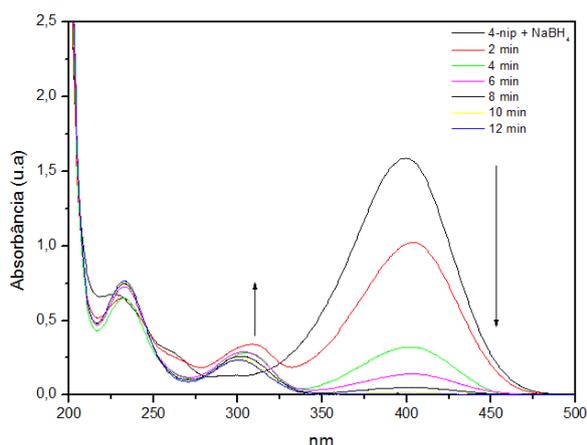
É possível observar que o catalisador apresentou atividade catalítica, porém no tempo de 12 minutos não ocorreu o consumo total do 4-nip. Acredita-se que, esse perfil possa estar associado ao fato das NPs de Pd(0) apresentarem-se de forma aglomerada, em diferentes regiões, na superfície dos NTCs quando comparadas aos outros catalisadores.

Assim, o catalisador Pd(0)/CNT₅ preparado da mesma forma que o Pd(0)/CNT₄, porém utilizando o precursor K₂PdCl₄ foi testado. Durante o tempo reacional, observou-se um consumo muito baixo do 4-nitrofenol, conforme pode-se observar pela Figura 80.

Figura 80. Perfil da reação de redução do 4-nitrofenol com Pd(0)/NTC₅.

Como pode-se perceber pelos valores de absorvância e da concentração, houve uma conversão muito baixa ao produto, 4-aminofenol. Isso poderia ser explicado pelas NPs de Pd(0) estarem aglomeradas sobre os NTCs, diminuindo assim, a atividade catalítica.

E por último, a reação de redução do 4-nip foi realizada também, na presença do catalisador comercial, Pd/charcoal 5%. Na Figura 81 é possível analisar o perfil da reação de redução para esse catalisador.

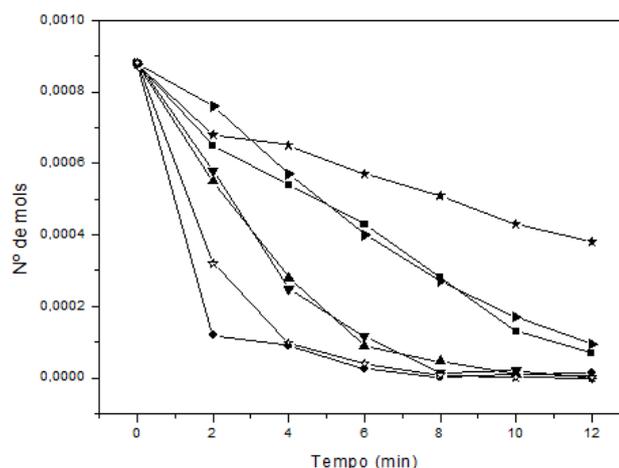
Figura 81. Perfil da reação de redução do 4-nitrofenol com Pd(0)/charcoal 5%.

É possível observar que o catalisador comercial apresentou atividade catalítica, e no tempo de 12 minutos, ocorreu à conversão total do 4-nip, mostrando que o catalisador é ativo para essa reação.

Através do perfil catalítico percebe-se que todos os catalisadores foram eficientes na redução do 4-nip, entretanto dentre os catalisadores preparados, o Pd(0)/NTC₁ foi o que apresentou o perfil com a melhor atividade catalítica, quando comparado a diminuição da absorbância dos íons nitrofenolatos, no tempo de 6 min.

Na Figura 82 é possível analisar um gráfico com o perfil catalítico de todos os catalisadores, conforme ocorre o consumo do 4-nitrofenol no tempo de 12 minutos.

Figura 82. Relação entre a concentração e o tempo para a reação de redução do 4-nitrofenol, utilizando os catalisadores: NPs de Pd(0), Pd(0)/NTC₁, Pd(0)/NTC₂, Pd(0)/NTC₃, Pd(0)/NTC₄, Pd(0)/NTC₅ e Pd/Carvalho 5%.



Através da Figura 82, pode-se perceber que os catalisadores apresentaram atividade catalítica, porém o catalisador Pd(0)/NTC₁ foi o que apresentou um maior consumo durante a reação, acompanhado do catalisador comercial Pd/charcoal 5%. Isso indica a eficiência do método de impregnação das NPs de Pd(0) na superfície dos NTCs.

Entretanto, os catalisadores Pd(0)/NTC₄ e Pd(0)/NTC₅, preparados pelo método *in situ* foram os que apresentaram baixa atividade catalítica, indicando que nem todo o

substrato foi consumido ao longo dos 12 minutos. Isso pode ter ocorrido devido a aglomeração das NPs sobre os NTCs, o que caracterizou um aumento no tamanho das NPs de Pd(0).

A conversão do 4-nip a 4-amp foi calculada com base nos resultados de concentração no tempo de 6 minutos, conforme apresentado na Tabela 4.

Tabela 4- Dados da conversão dos catalisadores durante a atividade catalítica, calculados no tempo de 6 minutos, considerando o nº de mols do 4-nitrofenol.

Catalisadores	Nº de mols (400 nm), em 6 min	Tamanho das NPs (nm) por MET	Conversão (%)
NPs de Pd(0)	$4,3 \times 10^{-4}$	$5,3 \pm 1,2$	51%
Pd(0)/NTC ₁	$2,5 \times 10^{-5}$	$6,3 \pm 1,2$	97%
Pd(0)/NTC ₂	$8,8 \times 10^{-5}$	$6,0 \pm 1,2$	89%
Pd(0)/NTC ₃	$1,1 \times 10^{-4}$	-	86%
Pd(0)NTC ₄	$4,0 \times 10^{-4}$	$7,2 \pm 1,1$	50%
Pd(0)NTC ₅	$5,7 \times 10^{-4}$	-	32%
Pd/Charcoal 5%	$3,9 \times 10^{-5}$	-	95%

Na Tabela 4, pode-se observar o consumo total do substrato, a partir das concentrações durante a reação catalítica. Como é possível observar pelos valores, o catalisador Pd(0)/CNT₁ apresentou uma maior conversão do substrato quando comparado aos outros catalisadores.

É possível perceber que a concentração diminuiu consideravelmente em 6 minutos de reação, o que indica uma conversão quase total ao produto.

Isso pode ser explicado devido ao tamanho, bem como, a dispersão das NPs de Pd(0) sobre a superfície dos NTCs. A morfologia e a dispersão das NPs de Pd(0) influência diretamente na atividade catalítica dos materiais.

Outro dado importante é o estudo cinético dos catalisadores frente à reação de redução do 4-nitrofenol.

A concentração de borohidreto permanece essencialmente constante durante a reação, e a taxa catalítica pode ser considerada como sendo de primeira ordem. Dessa forma, ocorre um aumento da concentração de elétrons locais, facilitando a

transferência de elétrons do BH_4^- (doador) para o 4-nitrofenol (aceptor) através do catalisador, levando a um aumento da atividade catalítica. (Ma, R., et al., 2015)

Através de cálculos matemáticos pode-se comprovar que para todos os catalisadores estudados a cinética da reação é de primeira ordem, o que comprova que a reação depende apenas da concentração do 4-nitrofenol.

Shen, W. et al., em 2017, prepararam NPs de Au(0) que apresentaram alta atividade catalítica na reação de redução do 4-nitrofenol. Eles relacionaram a constante de reação com as concentrações das NPs de Au, variando de $0,59 \text{ min}^{-1}$ a $1,51 \text{ min}^{-1}$, valores mais elevados do que observados por outros pesquisadores ao realizar a síntese por outras metodologias.

Além disso, as constantes foram calculadas de acordo com a equação $\ln(C_t/C_i) = -kt$. As razões C_t (concentração final de 4-nitrofenol) e C_i (concentração inicial de 4-nitrofenol) foram obtidos considerando a absorbância em 400 nm. Na Tabela 12 estão descritos os valores para a constante da reação, o TOF e a conversão para os catalisadores.

Tabela 5- Comparação dos valores da constante de reação, TOF e Conversão para os catalisadores preparados, o catalisador comercial e o catalisador descrito na literatura.

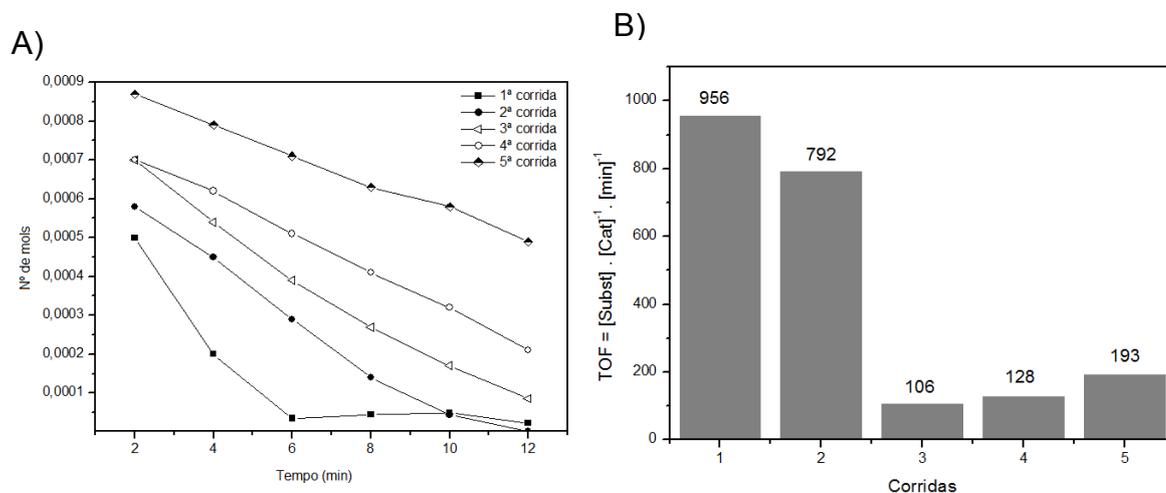
Catalisadores	Constante da reação (K)	TOF (min^{-1})	Conversão (%)
NPs de Pd(0)	9,15695	1174	51
Pd(0)/NTC ₁	0,003789	6830	97
Pd(0)/NTC ₂	5,029549	2404	89
Pd(0)/NTC ₃	8,497577	3142	86
Pd(0)NTC ₄	11,05256	1092	50
Pd(0)NTC ₅	$8,25139 \times 10^{-5}$	1557	32
Pd/charcoal 5%	0,840984	1065	95

O TOF foi calculado no tempo de 6 minutos para todos os catalisadores preparados, bem como para o catalisador comercial. Pode-se observar que o catalisador Pd(0)/NTC₁ apresentou um TOF de 6830 min^{-1} , valor bem mais elevado quando comparado aos outros catalisadores. Isso pode ser explicado devido ao tamanho ($6,3 \pm 1,2 \text{ nm}$) e a dispersão das NPs de Pd(0) ancoradas nos nanotubos de carbono.

Para o catalisador, Pd(0)/NTC₁, foi realizado um reciclo por 5 vezes consecutivas. Ao término de cada ciclo, ou seja, após 12 minutos de reação foi que se adicionou 100 µL do 4-nip.

Os resultados obtidos estão expressos na Figura 83.

Figura 83. A) Perfil do reciclo para o catalisador Pd(0)/NTC₁ e B) Perfil de reutilização do catalisador por 5 vezes, no tempo de 6 min, onde as concentrações foram: $3,5 \times 10^{-5}$ mol; $2,9 \times 10^{-4}$ mol; $3,9 \times 10^{-4}$ mol; $4,7 \times 10^{-4}$ mol e $7,1 \times 10^{-4}$ mol para cada corrida, respectivamente .



É possível observar que o catalisador é (re)utilizado por 5 vezes sem que ocorra a perda total da atividade catalítica. Entretanto, após a 3ª corrida, percebe-se uma diminuição considerável da atividade do catalisador.

Em 2014, Wang, X. et al. estudaram a reutilização das NPs de Au suportadas em NTCs para aplicação na reação de redução do 4-nitrofenol. Eles observaram que, o catalisador foi ativo durante 6 ciclos, o que pode ser atribuído a estabilidade e a dispersibilidade das NPs de Au na superfície do suporte.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com o objetivo de investigar a eficiência de imobilização, bem como, o estudo da sinergia das NPs de Pd(0) na superfície dos NTCs funcionalizados, as NPs foram ancoradas pela adsorção em NTCs de paredes múltiplas. Os catalisadores heterogêneos apresentaram um bom desempenho catalítico, quando comparados aos catalisadores não suportados, mostrando ser bastante eficazes durante o estudo catalítico na reação de redução do 4-nitrofenol.

A solução coloidal de nanopartículas de Pd(0) foi preparada por duas metodologias, pelo método de redução química de precursores metálicos de Pd, utilizando PVP como agente estabilizante e NaBH₄ como agente redutor e pelo método de redução *“in situ”* do precursor de Pd, na presença dos NTCs funcionalizados.

Os NTCs foram funcionalizados conforme metodologia descrita na literatura, pelo método de oxidação química, pela combinação de ácidos (HNO₃:H₂SO₄, 1:3 v/v). Dessa forma, dois métodos, o método de impregnação e o *“in situ”* foram desenvolvidos para ancorar as NPs de Pd(0), após a funcionalização dos NTCs.

Esses materiais foram caracterizados por MEV, permitindo conhecer a morfologia topográfica. Por MET, foi possível determinar a forma e o diâmetro médio das NPs de Pd(0). As NPs de Pd(0) apresentaram forma esférica e *“worm-like”* e um diâmetro médio de $5,3 \pm 0,8$ nm, porém, ao serem suportadas o diâmetro médio foi em torno de $6,0 \pm 1,2$ nm, pelo método de impregnação e $7,3 \pm 1,1$ nm para o método *“in situ”*.

Esses materiais foram estudados na reação de redução do 4-nitrofenol a 4-aminofenol, devido a facilidade da reação ser acompanhada por Espectroscopia de Ultravioleta-Visível. Sendo assim, todos os catalisadores mostraram-se ativos cataliticamente, porém o Pd(0)/NTC₁, preparado pelo método de impregnação, mostrou-se mais ativo, evidenciando uma conversão do substrato em 6 minutos.

A metodologia proposta para a heterogeneização de solução coloidal de NPs de Pd(0) em NTCs funcionalizados mostrou-se eficiente para o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos nanoparticulados.

Além disso, mostrou-se ativo durante a reutilização na reação de redução do 4-nitrofenol, utilizando o catalisador Pd(0)/NTC₁ o que comprova sua capacidade de reutilização, não perdendo totalmente a atividade catalítica e dando um indício de que as NPs de Pd(0) continuam ancoradas nos NTCs.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBERS, A. et al. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X. **Cerâmica** 48, 305, 33-37, 2002.

ASTRUC, D. et al., Nanoparticles as Recyclable Catalysts: The Frontier between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis. **Angewandte Chemie International Edition**, 44, 7852-7872, 2005.

AUFFAN, M. Chemical stability of metallic nanoparticles: A parameter controlling their potential cellular toxicity in vitro. **Environmental Pollution**, 157, 1127–1133, 2009.

BARBOSA, L. C. A. **Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos**. 1ª reimpressão. Viçosa: UFV, 189p., 2008.

BALASUBRAMANIAN, K. e BURGHARD, M., Chemically Functionalized Carbon Nanotubes. **Small**, 1, No. 2, 180 –192, 2005.

BAUGHMAN, R., Zakhidov, A. e Heer, W. Carbon Nanotubes—the Route Toward Applications. **Science**, 297, 787-792, 2002.

BONNEMANN, H e RICHARDS, R. M., Nanoscopic Metal Particles – Synthetic Methods an Potential Applications. **European Journal of Inorganic Chemistry**, 2455-2480, 2001.

CAMPBELL. C. e SELLERS, J. Anchored metal nanoparticles: Effects of support and size on their energy, sintering resistance and Reactivity. **Faraday Discussions**, 162, 9-30, 2013.

CARDOSO, M. et al. A Facile Strategy to Support Palladium Nanoparticles on Carbon Nanotubes, Employing Polyvinylpyrrolidone as a Surface Modifier. **European Journal of Inorganic Chemistry**, 1439–1445, 2014.

CAROTENUTO, L. et al. Synthesis of Palladium Clusters by Reduction of K_2PdCl_4 with Ethylene Glycol. **Journal European Union**, 282-285, 2015.

CARVALHO, M., et al. *In situ* generated palladium nanoparticles in imidazolium-based ionic liquids: a versatile medium for an efficient and selective partial biodiesel hydrogenation. **Catalysis Science Technology**, 1, 480-488, 2011.

COOKSON, J. The Preparation of Palladium Nanoparticles. **Platinum Metals Review**, 56, 83–98, 2012.

CHIANG, Y., et al. The influence of treatment duration on multi-walled carbon nanotubes functionalized by H_2SO_4/HNO_3 oxidation. **Applied Surface Science**, 257, 2401–2410, 2011.

CHO, E. CAMARGO, P. E XIA, Y. Synthesis and Characterization of Noble-Metal Nanostructures Containing Gold Nanorods in the Center. **Advanced Materials**, 22, 744–748, 2010.

DATTA, A., Kapri, S. e Bhattacharyya, S. Enhanced catalytic activity of palladium nanoparticles confined inside porous carbon in methanol electro-oxidation. **Green Chemistry**, 17, 1572–1580, 2015.

DEDAVID, B. A. et al., **Microscopia Eletrônica de Varredura: Aplicações e preparação de amostras, materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. Porto Alegre: EdiPUC, 2007.

DRESSELHAUS, M., DRESSELHAUS, G. e SAITO, R. Physics of carbon nanotubes. **Carbon**, 33, 883-889, 1995.

DIALLO, A., et al. “Homeopathic” Catalytic Activity and Atom-Leaching Mechanism in Miyaura–Suzuki Reactions under Ambient Conditions with Precise Dendrimer-Stabilized Pd Nanoparticles”. **Angewandte Chemie International Edition**, 46, 8644 –8648, 2007.

DUPONT, J. e SCHOLTEN, J. On the structural and surface properties of transition-metal nanoparticles in ionic liquids. **Chemical Society Reviews**, 39, 1780–1804, 2010.

ESCOBAR, M. et al. Purification and Functionalization of Carbon Nanotubes by Classical and Advanced Oxidation Processes. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, 9, 6228–6233, 2009.

FAGAN, S. et al. initio Study of Radial Deformation Plus Vacancy on Carbon Nanotubes: Energetics and Electronic Properties. **Nano Letters**, 3, 289-291, 2003.

FILHO, A. Funcionalização de nanotubos de carbon. **Química Nova**, 30, No. 7, 1695-1703, 2007.

FILHO, A. Funcionalização de nanotubos de carbono. **Química Nova**, 30, No. 7, 1695-1703, 2007.

GERICKE, M. e PINCHES, A. Biological synthesis of metal nanoparticles. **Hydrometallurgy**, 83, 132–140, 2006.

GOYANES, S. et al. Carboxylation treatment of multiwalled carbon nanotubes monitored by infrared and ultraviolet spectroscopies and scanning probe microscopy. **Diamond & Related Materials**, 16, 412–417, 2007.

GU, X. et al. Covalently functionalized carbon nanotube supported Pd nanoparticles for catalytic reduction of 4-nitrophenol. **Nanoscale**, 6, 6609-6616, 2014.

GU, Y. PAMAM-stabilized Pt–Ru nanoparticles for methanol electro-oxidation. **Journal of Power Sources**, 195, 425–434, 2010.

GUAN, L., et al. Metallic wires of lanthanum atoms inside carbon nanotubes. **Journal of the American Chemical Society**, 130, 2162-2163, 2008.

HARRAZ, F. Palladium nanoparticles stabilized by polyethylene glycol: Efficient, recyclable catalyst for hydrogenation of styrene and nitrobenzene. **Journal of Catalysis**, 286, 184–192, 2012.

HASAN, S. A Review on Nanoparticles: Their Synthesis and Types. **Research Journal of Recent Sciences**, 4, 1-3, 2015.

HERVÉS, P. et al. Catalysis by metallic nanoparticles in aqueous solution: model reactions. **Chemical Society Reviews**, 41, 5577–5587, 2012.

HERBST, M. Tecnologia dos nanotubos de carbono: tendências e perspectivas de uma área multidisciplinar. **Química Nova**, 27, No. 6, 986-992, 2004.

JANIAK, C. Metal Nanoparticle Synthesis in Ionic Liquids. **Topics in organometallic Chemistry**, 51, 17-54, 2015.

JIANG, C. e Schüth, F. Colloidal metal nanoparticles as a component of designed catalyst, 13, 2457–2487, 2011.

KALINKE, A. e ZARBIN, A. Nanocompósitos entre nanotubos de carbono e nanopartículas de platina: preparação, caracterização e aplicação em eletro-oxidação de alcoóis. **Química Nova**, 37, 8, 1289-1296, 2014.

KHAN, Z., et al. Preparation and characterization of silver nanoparticles by chemical reduction method. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, 82, 513–517, 2011.

KHODASHENAS, B. e GHORBANI, H. Synthesis of silver nanoparticles with different shapes. **Arabian Journal of Chemistry**, 2015.

KIM, J., CHOI, M. e CHOI, H. Catalyst activity of carbon nanotube supported Pd catalysts for the hydrogenation of nitroarenes. **Materials Chemistry and Physics**, 173, 404-411, 2016.

KIM, B. e SIGMUND, W. Functionalized Multiwall Carbon Nanotube/Gold Nanoparticle Composites. **Langmuir**, 20, 8239-8242, 2004.

KIM, J., Choi, M. e Choi, H. Catalyst activity of carbon nanotube supported Pd catalysts for the hydrogenation of nitroarenes. **Materials Chemistry and Physics**, 173, 404-411, 2016.

KONG, X. et al. Insights into the reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol on catalysts. **Chemical Physics Letters**, 684, 148-152, 2017.

KOCZKUR, K. et al. Polyvinylpyrrolidone (PVP) in nanoparticle synthesis. **Dalton Transactions**, 44, 17883–17905, 2015.

KUN, H. e CHAO, G. Graphene nanosheets decorated with Pd, Pt, Au, and Ag nanoparticles: synthesis, characterization, and catalysis applications, 54, 2, 397-404, 2012.

LUSKA, K. L. ; **Migowski, P.** ; LEITNER, W. . Ionic liquid-stabilized nanoparticles as catalysts for the conversion of biomass. *Green Chemistry (Print)*, v. 17, p. 3195-3206, 2015

LEAL, B. et al. Palladium metal nanoparticles stabilized by ionophilic ligands in ionic liquids: synthesis and application in hydrogenation reactions. **Catalysis Science & Technology**, 5, 903-909, 2015.

LEI, Y. et al. Synthesis of silver nanoparticles on surface-functionalized multi-walled carbon nanotubes by ultraviolet initiated photo-reduction method. **Applied Surface Science**, 317, 49–55, 2014.

LIU, C. Small and uniform Pd monometallic/bimetallic nanoparticles decorated on multi-walled carbon nanotubes for efficient reduction of 4-nitrophenol. **Carbon**, 94, 295–300, 2015.

LI, X. et al. 1 High loading Pt nanoparticles on functionalization of carbon nanotubes for fabricating nonenzyme hydrogen peroxide sensor. **Biosensors and Bioelectronics**, 59, 221–226, 2014.

LUISA M. et al. Pastrana-Martínez et al. Nanotubos e Grafeno: Os primos mais jovens na família do carbono. **Química**, 128, 21-27, 2013.

MA, R. et al. Synthesis of CeO₂/Pd nanocomposites by pulsed laser ablation in liquids for the reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol. **Ceramics International**, 41, 12432–12438, 2015.

MANNHEIMER, W. **Microscopia dos materiais: uma introdução**. E-papers, 2002.

MEI, Y. High Catalytic Activity of Platinum Nanoparticles Immobilized on Spherical Polyelectrolyte Brushes. **Langmuir**, 21, 12229–12234, 2005.

MIGOWSKI, P. et al. Nanostructures in ionic liquids: correlation of iridium nanoparticles' size and shape with imidazolium salts' structural organization and catalytic properties. **Physical Chemistry Chemical Physic**, 12, 6826-6833, 2010.

MONDLOCH, J. BAYARAM, E. e FINKE, R. A review of the kinetics and mechanisms of formation of supported-nanoparticle heterogeneous catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, 355, 1– 38, 2012.

NAOE, K., KATAOKA, e K. Kawagoe, M. Preparation of water-soluble palladium nanocrystals by reverse micelle method: Digestive ripening behavior of mercaptocarboxylic acids as stabilizing agent. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, 364, 116–122, 2010.

Niu, Y., et al. Size-Selective Hydrogenation of Olefins by Dendrimer-Encapsulated Palladium Nanoparticles. **Journal American Chemical Society**, 123, 6840-6846, 2001.

NGUYEN, T. et al. Mechanisms of Nucleation and Growth of Nanoparticles in Solution. **Chemical Review**, 114, 2014.

OH, S. Dispersing of Ag, Pd, and Pt–Ru alloy nanoparticles on single-walled carbon nanotubes by γ -irradiation. **Materials Letters**, 59, 1121-1124, 2014.

OSÓRIO, A., et al., H₂SO₄/HNO₃/HCl—Functionalization and its effect on dispersion of carbon nanotubes in aqueous media. **Applied Surface Science**, 255, 5, 2485-2489, 2008.

PAPP, S. et al. Formation and Stabilization of Noble Metal Nanoparticles. **Croatica Chemica Acta**, No. 3-4, 80, 493-502, 2007.

PARK, S. J, et. al. Effect of acidic treatment on metal adsorptions of pitch-based activated carbon fibers. **Journal of Colloid and Interface Science**, 275, 342–344, 2004.

PENG, S. et al. PVP-stabilized Ru colloidal nanoparticles by solvothermal synthesis: Preparation, characterization, and catalytic properties, **Integrated Ferroelectrics**, 170, 83-91, 2016.

PIMENTA, M. et al. Raman modes of metallic carbon nanotubes. **Physical Review B**, 58, 16016-16019, 1998.

RAO, M. et al. Effect of van de Waals interactions on the Raman modes in single walled carbon nanotubes. **Physical Review Letters**, 86, 3895-3898, 2001.

RAKAP, M. PVP-stabilized Ru/Rh nanoparticles as highly efficient catalysts for hydrogen generation from hydrolysis of ammonia borane. **Journal of Alloys and Compounds**, 649, 1025-1030, 2015.

RIBEIRO, C. M. R. e Souza, N. A. Esquema geral para elucidação de substâncias orgânicas usando métodos espectroscópico e espectrométrico. **Química Nova**, 30, Nº. 4, 1026-1031, 2007.

ROY, A. PARK, S. e In, I. Mussel-inspired synthesis of boron nitride nanosheet-supported gold nanoparticles and their application for catalytic reduction of 4-nitrophenol. **Nanotechnology**, 26, 1-8, 2015.

RUAS, C., Fischer, D. e Gelesky, M. PVP-Stabilized Palladium Nanoparticles in Silica as Effective Catalysts for Hydrogenation Reactions. **Journal of Nanotechnology**, 1-6, 2013.

RUNOWSKI, M. Nanotechnology - nanomaterials, nanoparticles and multifunctional core/shell type nanostructures. **Chemik**, 9, 766-775, 2014.

SAITO, R., et al. Electronic structure of chiral grapheme tubulus. **Applied Physics Letters**, 60, 2204-2206, 1992.

SCHIERZ, A. ZANKER, H. Aqueous suspensions of carbon nanotubes: Surface oxidation, colloidal stability and uranium sorption. **Environmental Pollution**, 157, 1088-1094, 2009.

SHEN, W. et al. Catalytic reduction of 4-nitrophenol using gold nanoparticles biosynthesized by cell-free extracts of *Aspergillus* sp. WL-Au. **Journal of Hazardous Materials**, 321, 299-306, 2017.

SILVA, R. B. et al., Do Isolamento à síntese da convolutamidina A. **Química Nova**, 31, 4, 924-929, 2008.

SILVA, A. et al. Pd-based nanoflowers catalysts: controlling size, composition, and structures for the 4-nitrophenol reduction and BTX oxidation reactions. **Journal of Materials Science**, 51, 603-614, 2016.

SILVA, W. et al. Surface Properties of Oxidized and Aminated Multi-Walled Carbon Nanotubes. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 23, 1078-1086, 2012.

SIGNORI, A. et al. Formation of Catalytic Silver Nanoparticles Supported on Branched Polyethyleneimine Derivatives. **Langmuir**, 26, 17772-17779, 2010.

SUN, T. et al. Facile and Green Synthesis of Palladium Nanoparticles-Graphene-Carbon Nanotube Material with High Catalytic Activity. **Scientific Reports**, 2527, 1-6, 2013.

SUTRYO, A. Synthesis of Gold Nanoparticles with Polyamidoamine (Pamam) Generation 4 Dendrimer as Stabilizing Agent for CT Scan Contrast Agent. **Macromolecular Symposia**, 353, 96–101, 2015.

THIÉBAUT, B., Palladium colloids stabilised in polymer. **Platinum Metal Review**, 48, 62-63, 2004.

TOLAYMAT, T. An evidence-based environmental perspective of manufactured silver nanoparticle in syntheses and applications: A systematic review and critical appraisal of peer-reviewed scientific papers. **Science of the Total Environment**, 408, 999–1006, 2010.

TU, W. Study on the interaction between polyvinylpyrrolidone and platinum metals during the formation of the colloidal metal nanoparticles. **Chinese Journal of Polymer Science**, 26, No. 1, 23- 29, 2008.

WANG, C. PdO nanoparticles enhancing the catalytic activity of Pd/carbon nanotubes for 4-nitrophenol reduction. **RSC Advances**, 5, 27526–27532, 2014.

WEPASNICK, K. et al. Chemical and structural characterization of carbon nanotube surfaces. Analytical and Bioanalytical Chemistry, **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, 396, 1003–1014, 2010.

WUNDER, S. et al. Kinetic Analysis of Catalytic Reduction of 4-Nitrophenol by Metallic Nanoparticles Immobilized in Spherical Polyelectrolyte Brushes. **The Journal of Physical Chemistry C**, 114, 8814–8820, 2010.

WUNDER, S. et al., Catalytic Activity of Faceted Gold Nanoparticles Studied by a Model Reaction: Evidence for Substrate-Induced Surface Restructuring. **ACS Catalysis**, 1, 908-916, 2011.

XIA, Y. Shape-Controlled Synthesis of Metal Nanocrystals: Simple Chemistry Meets Complex Physics? **Angewandte Chemie International Edition**, 48, 60 – 103, 2009.

YANG, S. et al. Pd nanoparticles supported on functionalized multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) and electrooxidation for formic acid. **Journal of Power Sources**, 175, 26–32, 2008.

YIN, L. e LIEBSCHER, J. Carbon-Carbon Coupling Reactions Catalyzed by Heterogeneous Palladium Catalysts. **Chemical Review**, 107, 133-173, 2007.

YUAN, Y. et al. Advances in the rational design of rhodium nanoparticle catalysts: Control via Manipulation of the Nanoparticle Core and Stabilizer. **American Chemical Society Catalysis**, 2, 1057-1069, 2012.

YU, H. et al. Kinetically Controlled Side-Wall Functionalization of Carbon Nanotubes by Nitric Acid Oxidation. **The Journal of Physical Chemistry C**, 112, 6758-6763, 2008.

ZAHMAKIRAN, M. e OZKAR, S. Metal nanoparticles in liquid phase catalysis; from recent advances to future goals. **Nanoscale**, 3, 3462–3481, 2011

Zhao, J. et al. Noncovalent functionalization of carbon nanotubes by aromatic organic molecules. **Applied Physics Letters**, 82, 3746-3748, 2003.

ZHANG, Y. et al., In situ green synthesis of Au nanostructures on graphene oxide and their application for catalytic reduction of 4-nitrophenol. **Catalysis Science & Technology**, 1, 1142-1144, 2011.

ZHANG, Q. et al. Fabrication of Au/CNT hollow fiber membrane for 4-nitrophenol reduction. **RSC Advances**, 6, 41114–41121, 2016.