



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ
CENTRO DE ENGENHARIAS E CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**SÍNTESE DE GLICODENDRÍMEROS E SUA APLICAÇÃO
COMO NANOREADORES**

Renata Menger

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ
CENTRO DE ENGENHARIAS E CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**SÍNTESE DE GLICODENDRÍMEROS E SUA APLICAÇÃO
COMO NANOREADORES**

Renata Menger

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Unioeste/*Campus* Toledo, como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Mestre em Química.

Orientador: Dr. Renato Eising

Ficha de identificação da obra elaborada através do Formulário de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da Unioeste.

Menger, Renata

SÍNTESE DE GLICODENDRÍMEROS E SUA APLICAÇÃO COMO
NANOREADORES / Renata Menger; orientador(a), Renato
Eising, 2020.
75 f.

Dissertação (mestrado), Universidade Estadual do Oeste
do Paraná, Campus de Toledo, Centro de Engenharias e
Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2020.

1. dendrímeros. 2. glicodendrímeros. 3. nanopartículas de
prata. 4. catálise. I. Eising, Renato . II. Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Renata Menger

"Síntese de glicodendrimeros e sua aplicação como nanoreatores"

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química-Mestrado, do Centro de Engenharias e Ciências Exatas, da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química, pela Comissão Examinadora composta pelos membros:



Prof. Dr. Renato Eising (Presidente-Orientador)



Prof. Dr. Douglas Cardoso Dragunski (Unioeste)



Prof. Dra. Viviane da Silva Lobo (UTFPR)

Aprovada em: 28 de agosto de 2020.
Local de defesa: Videoconferência

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, Rudi e Marly por todo apoio e amor incondicional ao longo de todos esses anos.

Aos meus irmãos Karila e Vinicius pelo apoio emocional.

Ao meu orientador, prof. Dr. Renato Eising por toda paciência, dedicação e ensinamentos.

Às ICs Ana Julia e Letícia, por toda dedicação e ajuda.

Aos membros da banca, por aceitar o convite e pelas contribuições.

À Prati-Donaduzzi, que proporcionou horários flexíveis para que eu pudesse cursar as aulas presenciais.

À UTFPR-campus Toledo por ceder espaço físico, reagentes e equipamentos necessários para a realização deste trabalho. Agradeço também aos técnicos por toda ajuda solicitada e pelas análises de FTIR.

À UFSC pelas análises de RMN e de massas.

Por fim, agradeço a toda as pessoas que contribuíram de alguma forma na realização deste trabalho.

SUMÁRIO

1. Introdução	12
2. Objetivos.....	13
3. Revisão Bibliográfica	14
3.1 Dendrímeros.....	16
3.2 Síntese de dendrímeros	17
3.3 Propriedades dos dendrímeros PAMAM	20
3.4 Glicodendrímeros	23
3.5 Catalisador baseado em dendrímeros	24
3.6 Nanopartículas metálicas	25
3.6.1 UV-Visível: Ressonância de Plasmon de Superfície (SPR).....	28
3.7 Reação de redução catalítica do <i>p</i> -nitrofenol	30
4. Procedimento experimental.....	31
4.1 Reagentes	31
4.2 Materiais e equipamentos.....	36
4.2.1 Teste de Rimini	36
4.2.2 Diálise	36
4.2.3 Liofilização	36
4.2.4 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)	36
4.2.5 Espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-vis)	37
4.2.6 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN)	37
4.3 Síntese de dendrímeros	31
4.4 Síntese dos glicodendrímeros	37
4.5 Síntese das nanopartículas de prata	38
4.6 Avaliação da atividade catalítica na reação de redução do <i>p</i> -nitrofenol	39
5. Resultados e discussão	40
5.1 Síntese de dendrímeros	40
5.2 Síntese dos glicodendrímeros	49
5.3 Síntese das Nanopartículas de Prata	50
6. Conclusões e considerações finais	61
7. Bibliografia.....	62
8. Apêndices.....	65

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Classificação geral das estruturas poliméricas.....	14
Figura 2: Comparação entre diferentes gerações de dendrímeros PAMAM e macromoléculas biológicas.....	15
Figura 3: Esquema de possíveis reações que uma molécula de dendrímero pode apresentar como encapsulamento (pontos vermelhos) e ligação e interações com diferentes grupos.....	15
Figura 4: Esquema geral da síntese de nanopartículas metálicas estabilizadas por estruturas dendriméricas.....	16
Figura 5: Representação geral de um dendrímero e estrutura do dendrímero PPI.....	17
Figura 6: Esquema genérico da síntese dos dendrímeros.....	18
Figura 7: Síntese do dendrímero PAMAM pelo método divergente, publicado por Tomalia e colaboradores.....	19
Figura 8: Síntese do dendrímero pelo método convergente, relatado por Fréchet e Hawker.....	20
Figura 9: Estrutura do dendrímero PAMAM de quarta geração.....	21
Figura 10: Esquema de possíveis reações indesejáveis na síntese do dendrímero PAMAM.....	22
Figura 11: Estruturas gerais de glicodendrímeros.....	23
Figura 12: Estrutura da maltodextrina e lactose.....	24
Figura 13: Esquema de obtenção de N-MPs.....	25
Figura 14: Esquema de estabilização eletrostática (a), estérica (b) e eletroestérica (c).....	26
Figura 15: Esquema geral da estabilização das nanopartículas.....	27
Figura 16: Representação da nanopartícula estabilizada por glicodendrímeros e compostos testados na reação de hidrogenação catalítica no trabalho de Gatard e colaboradores.....	28
Figura 17: Efeito de plasmon de superfície para as NPs.....	29
Figura 18: Diferentes formatos de NPs de prata observados no espectro UV-vis: cubo, cubo truncado, octaedro, icosaedro e esfera.....	29
Figura 19: Reação de redução do <i>p</i> -nitrofenolato para <i>p</i> -aminofenolato.....	30
Figura 20: Esquema de reação da formação do dendrímero de meia geração, PAMAM G-0.5.....	31
Figura 21: Esquema da síntese do primeiro dendrímero de geração inteira, PAMAM G0.0.....	32
Figura 22: Síntese do glicodendrímero PG4-LAC.....	37
Figura 23: Teste de Rimini para os dendrímeros de meia geração e de gerações inteiras.....	41
Figura 24: Espectro de FTIR dos reagentes etilenodiamina (EDA) e acrilato de metila (MA) com a primeira síntese de meia geração, PAMAM G-0.5.....	42
Figura 25: Espectro de FTIR do reagente etilenodiamina (EDA) com a primeira síntese de geração inteira (PAMAM G0,0).....	43
Figura 26: Sobreposição dos espectros de FTIR das duas primeiras sínteses do dendrímero PAMAM.....	44
Figura 27: Espectro de RMN de ¹³ C do dendrímero de G-0.5.....	45
Figura 28: Espectro de DEPT-135 do dendrímero de G-0.5.....	45
Figura 29: Espectro de RMN de ¹ H para o dendrímero PAMAM G-0.5.....	46
Figura 30: Espectros de RMN de ¹ H dos dendrímeros de meia geração.....	47
Figura 31: Espectros de RMN de ¹ H dos dendrímeros de geração inteira.....	48
Figura 32: Espectro de FTIR do glicodendrímero derivado da lactose, PAMAM G4.0-LAC.....	49
Figura 33: Espectro de FTIR do glicodendrímero derivado da maltodextrina, PAMAM G4.0-MDX.....	50
Figura 34: Síntese de Ag-NPs obtida a partir do artigo de Esumi, utilizando PG4-NH ₂ (A), PG4-LAC 1 (B) e PG4-LAC 2 (C).....	52
Figura 35: Estágios de agregação da prata coloidal em a) amarelo pálido, b) laranja, c) violeta e c) acinzentado.....	52

Figura 36: Síntese final das Ag-Nps utilizando os estabilizadores PG4-LAC (A), PG4-MDX (B) e PG4-NH ₂ (C).....	54
Figura 37: Espectros de UV-Vis obtido das Ag-NPs a partir do dendrímero PG4-NH ₂ e os glicodendrímeros PG4-MDX e PG4-LAC	55
Figura 38: (A) Espectro de absorção de 4-Nip em função do tempo, em 400 nm e (B) ajuste linear para cinética de pseudo primeira ordem para o nanocatalisador Ag-LAC, em 25°C.	56
Figura 39: Plot de Arrhenius para o nanocatalisador Ag-MDX.	60

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

λ = comprimento de onda

4-Amp= *p*-aminofenol.

4-Nip= *p*-nitrofenol.

DE= equivalente de dextrose

EDA= etilenodiamina

*k*app: Constante de velocidade aparente

ppm = partes por milhão

PG = PAMAM

PG4 = PAMAM geração 4,0

SPR = (*Surface Plasmon Resonance*) ressonância de plasmon de superfície

LAC = lactose

MA= acrilato de metila

MeOH = metanol

MDX= maltodextrina

TOF = *Turnover frequency*

SÍNTESE DE GLICODENDRÍMEROS E SUA APLICAÇÃO COMO NANOREATORES

Renata Menger

RESUMO

As nanopartículas estabilizadas por dendrímeros tem sido amplamente utilizada na área da catálise devido ao tamanho nanométrico, dispersão uniforme e boa estabilidade. Os dendrímeros apresentam vantagens em comparação aos polímeros convencionais devido à alta simetria em sua estrutura e organização da molécula no espaço, além de apresentar grupos terminais que podem ser modificados para diversas aplicações. Neste trabalho foi sintetizado o dendrímero PAMAM (poli(amidoamina)) até a quarta geração, PG4-NH₂, com grupos amina como grupos superficiais. A síntese dos glicodendrímeros foi realizada via reação de aminação redutiva a partir do dendrímero PAMAM com os oligossacarídeos lactose e maltodextrina. Os derivados dendríticos glicosilados, PG4-MDX e PG4-LAC, assim como o PG4-NH₂ foram utilizados na estabilização de nanopartículas de prata e testados como catalisadores na redução do *p*-nitrofenol (4-Nip) em *p*-aminofenol por NaBH₄. Os três sistemas de nanocatalisadores foram estudados nas temperaturas de 15, 20 e 25°C. A partir das curvas cinéticas obtidas para a reação de redução catalítica foram obtidos os valores de constante de velocidade de reação aparente (k_{app}) e calculado a eficiência do nanocatalisador a partir do TOF (*turnover frequency*) com os dados da concentração inicial de 4-Nip dividido pela concentração de prata multiplicado pelo tempo decorrido na reação de redução. Foram obtidos os maiores valores de k_{app} e TOF para as reações realizadas em 25°C. Para as Ag-NPs formadas por PG4-NH₂ foi obtido $k_{app}=0,0148$ s⁻¹ e TOF=10100 h⁻¹, sendo o melhor resultado encontrado seguido de PG4-MDX com valores de $k_{app}=0,0144$ s⁻¹ e TOF=877 h⁻¹ e PG4-LAC com $k_{app}=0,0095$ s⁻¹ e TOF=714 h⁻¹. Os resultados de k_{app} e TOF foram comparados com sistemas derivados do dendrímero PAMAM G4 apresentados na literatura e os nanocatalisadores obtidos neste trabalho apresentaram valores superiores para o k_{app} e eficiência catalítica superior ou similar aos demais sistemas. Para o PG4-NH₂ o valor de k_{app} foi de 4 vezes maior e 2,7 vezes maior a eficiência catalítica comparado ao mesmo nanocatalisador publicado por Yang e colaboradores.

Palavras chave: dendrímero, glicodendrímero, nanopartículas de prata, catálise

ABSTRACT

Nanoparticles stabilized by dendrimers have been widely used in the field of catalysis due to their nanometric size, uniform dispersion and good stability. Dendrimers have advantages compared to conventional polymers due to the high symmetry in their structure and organization of the molecule in space, in addition to presenting terminal groups that can be modified for various applications. In this work, the PAMAM dendrimer (poly (amidoamine)) until the fourth generation, PG4-NH₂, was synthesized, with amine groups as surface groups. The synthesis of glycodendrimers was carried out via a reductive amination reaction from the dendrimer PAMAM with the oligosaccharides lactose and maltodextrin. The glycosylated dendritic derivatives, PG4-MDX and PG4-LAC, as well as PG4-NH₂ were used in the stabilization of silver nanoparticles and tested as catalysts in the reduction of *p*-nitrophenol (4-Nip) in *p*-aminophenol by NaBH₄. The three nanocatalyst systems were studied at temperatures of 15, 20 and 25 °C. From the kinetic curves obtained for the catalytic reduction reaction, the apparent reaction speed constant values (k_{app}) were obtained and the efficiency of the nanocatalyst was calculated from the TOF (turnover frequency) with the data of the initial concentration of 4-Nip divided by the silver concentration multiplied by the time elapsed in the reduction reaction. The highest k_{app} and TOF values were obtained for reactions carried out at 25 °C. For Ag-NPs formed by PG4-NH₂, $k_{app} = 0.0148 \text{ s}^{-1}$ and TOF = 10100 h⁻¹ were obtained, with the best result found followed by PG4-MDX with k_{app} values = 0.0144 s⁻¹ and TOF = 877 h⁻¹ and PG4-LAC with $k_{app} = 0.0095 \text{ s}^{-1}$ and TOF = 714 h⁻¹. The results of k_{app} and TOF were compared with systems derived from the PAMAM G4 dendrimer presented in the literature and the nanocatalysts obtained in this work showed higher values for the k_{app} and higher or similar catalytic efficiency to the other systems. For PG4-NH₂ the k_{app} value was 4 times greater and 2.7 times greater the catalytic efficiency compared to the same nanocatalyst published by Yang and collaborators

Keywords: dendrimer, glycodendrimer, silver nanoparticles, catalysis

1. Introdução

A nanociência e nanotecnologia estão presentes no meio científico e industrial, impactando diretamente na tecnologia e qualidade de vida da sociedade com a introdução de nanopartículas e materiais nanoestruturados, que podem apresentar as mais diversas aplicações.[1]

Envolvendo conhecimentos das áreas de física, química e biologia em escalas que variam de 1 a 100 nm, os nanomateriais apresentam propriedades distintas quando comparado aos materiais na escala acima de micrometro.[2,3]

Entre os nanomateriais são encontrados as nanopartículas que apresentam como principal aplicação os catalisadores. Os dendrímeros podem encapsular ou atuar como estabilizadores na síntese das nanopartículas, desempenhando um papel fundamental no controle do tamanho, que implica diretamente na atividade catalítica do catalisador obtido.

O principal objetivo de pesquisar e sintetizar novos catalisadores é a busca por seletividade e alta atividade catalítica, que estão diretamente relacionadas na minimização de geração de resíduos, além de economia energética e custos nos processos de separação e purificação de produtos.[2]

A catálise está presente no refinamento de petróleo, na fabricação de fibras sintéticas e plásticos, na produção de diversos produtos químicos, no processamento de alimentos, na produção de drogas e compostos farmacêuticos e vai além com a redução da poluição atmosférica, em projetos de tecnologias catalíticas ambientalmente amigáveis e em novos processos de geração de energia.[4]

A catálise está entre os pilares da química verde, que busca desenvolver metodologias e processos que aumentam a velocidade e o rendimento das reações, diminuindo a quantidade de resíduos gerados, com menor impacto ambiental.

Neste trabalho, serão sintetizados dendrímeros e glicodendrímeros e suas aplicações como nanoreatores para a reação catalítica de redução do *p*-nitrofenol.

2. Objetivos

2.1 Objetivos geral

O objetivo principal deste trabalho foi sintetizar nanopartículas de prata estabilizadas pelo dendrímero PAMAM G4.0 e os glicodendrímeros derivados da lactose e maltodextrina e avaliar a atividade catalítica desses nanocatalizadores na reação de redução catalítica do *p*-nitrofenol.

2.2 Objetivos específicos

- Síntese e caracterização dos dendrímeros poli(amidominas), PAMAM, até a quarta geração.
- Síntese e caracterização dos glicodendrímeros a partir do PAMAM G4.0 e dos oligossacarídeos lactose e a maltodextrina;
- Síntese e caracterização das nanopartículas de prata estabilizadas pelo dendrímero PAMAM G4,0 e glicodendrímeros;
- Aplicação do PAMAM G4.0 e glicodendrímeros como nanoreatores no estudo da reação catalítica de redução do *p*-nitrofenol.

3. Revisão Bibliográfica

Os polímeros podem ser classificados a partir de suas estruturas como lineares, ramificados e hiper ramificados, FIG.1. Na classe dos polímeros hiper ramificados encontram-se os dendrímeros, que apresentam uma estrutura homogênea bem definida, radialmente simétrica e altamente ramificada, ao contrário das demais estruturas de polímeros convencionais.[5] A palavra dendrímero deriva da palavra grega *dendron*, que significa árvore e *meros*, que significa parte, sendo que a representação dessa molécula no espaço é semelhante a copa de uma árvore, envolvendo camadas concêntricas ao centro inicial desta molécula. [6,7]

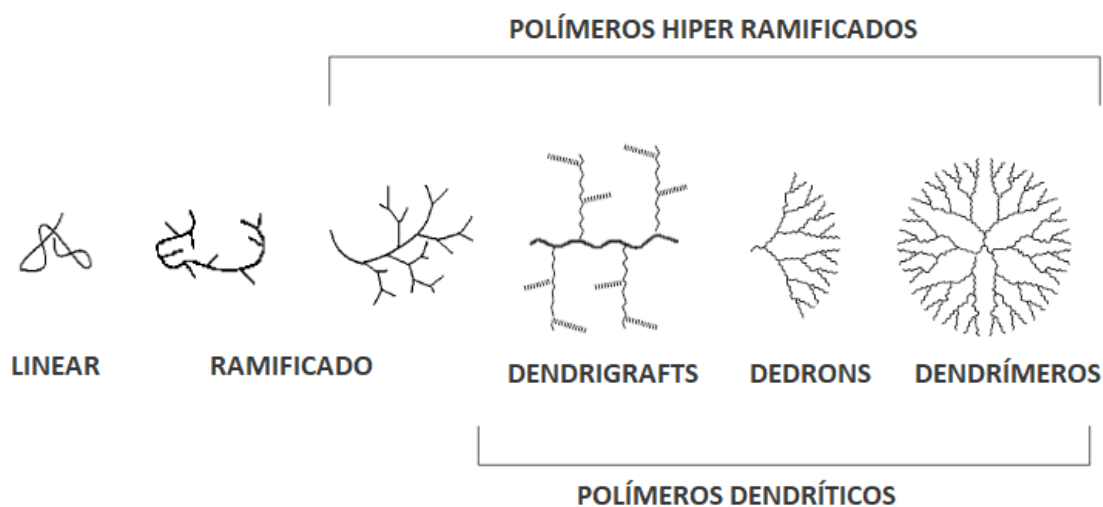


Figura 1: Classificação geral das estruturas poliméricas
FONTE: BOAS et al., 2006

A estrutura dessas moléculas permite a possibilidade de multiplicidade e auto replicação de uma forma geometricamente progressiva.[8,9] Isso ocorre devido a presença de sítios reativos na parte externa da molécula, que aumenta conforme o número da geração do dendrímero. O aumento das gerações proporciona maior tridimensionalidade à molécula e quanto maior o número de grupos reativos, mais aplicabilidade essa molécula pode apresentar, pois pode reagir com diversos materiais de interesse dependendo dos grupos presentes nas partes internas e externas do dendrímero.[10]

Os dendrímeros apresentam dimensões nanométricas e outras propriedades como forma, tamanho e superfície que podem se assemelhar às proteínas. Assim, podem imitar macromoléculas importantes, como por exemplo, o dendrímero poliamido(amina) - PAMAM, que pode se assemelhar à insulina, citocromo e hemoglobina, dependendo da sua geração, FIG.2.[11,12]

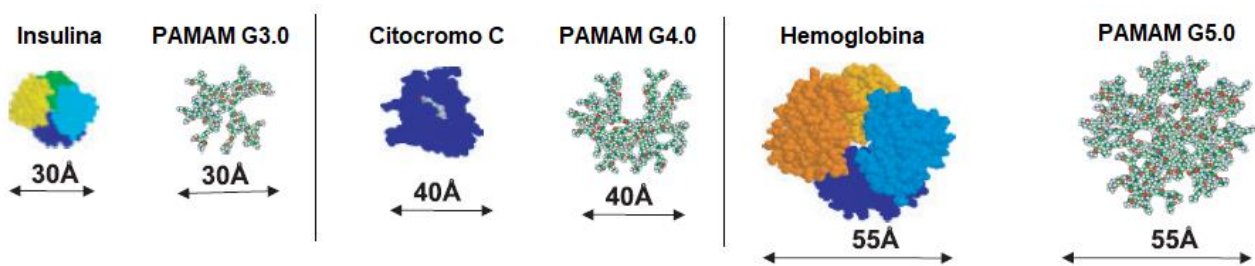


Figura 2: Comparação entre diferentes gerações de dendrímeros PAMAM e macromoléculas biológicas.
 Fonte: MAJOROS et al., 2008

As estruturas dendriméricas apresentam como vantagens o alto número de grupos funcionais na superfície com o aumento das gerações, além da possibilidade de encapsulamento e/ou interação no núcleo e nas ramificações do dendrímero. Na representação de uma estrutura genérica de um dendrímero, FIG.3, é possível identificar alguns modos de encapsulamento pelas esferas em vermelho e possíveis ligações e interações com os grupos externos do dendrímero pelas esferas em verde, halteres e ligantes em forma de grampos.[11,12]

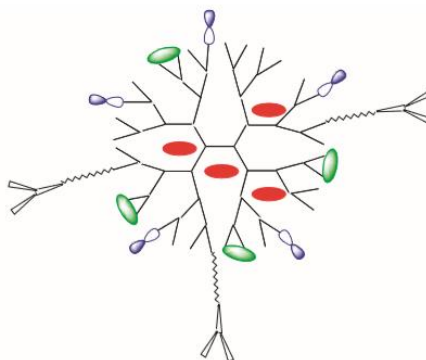


Figura 3: Esquema de possíveis reações que uma molécula de dendrímero pode apresentar como encapsulamento (pontos vermelhos) e ligação e interações com diferentes grupos.
 Fonte: MAJOROS et al., 2008

Devido à grande diversidade de interações e reações que essas moléculas podem apresentar, há uma grande variedade de aplicações em diversas áreas das ciências, como química, biologia e medicina, sendo utilizados como sensores de espécies inorgânicas e moléculas orgânicas, na solubilização de moléculas hidrofóbicas em meio aquoso, no processo de execução de liberação controlada e específica de entrega de drogas “*drug delivery*” e na estabilização de nanopartículas metálicas com grande destaque para as aplicações em catálise.[9]

Além disso, essas moléculas apresentam cavidades internas, representado pelos círculos em vermelho na FIG.3, que podem atuar como nanoreatores. Os nanoreatores são sistemas que possibilitam reações em nanoescala a partir do

encapsulamento de moléculas ou reagentes. Sistemas confinados em nanoreatores apresentam vantagens em termos de reatividade, seletividade, cinética, entre outros. Dessa forma, entre as mais diversas aplicações, a área de catálise tem grande destaque pois além de estabilizar as nanopartículas metálicas sem bloquear os sítios ativos na superfície, os dendrímeros podem atuar no controle de tamanho, distribuição e até no formato das nanopartículas.[13,13]

A síntese de nanopartículas envolvendo dendrímeros é ilustrada no esquema abaixo, FIG.4. É possível organizar íons metálicos por interações entre hospedeiro-hóspede (interações entre o ligante com o metal, por reações de ácido-base, entre outros) e na presença de um agente redutor ocorre a formação das nanopartículas. As características das NPs são influenciadas pela forma como podem ser estabilizadas, proporcionando o encapsulamento no interior do dendrímero, no exterior ou com uma mistura entre essas formas. [16]

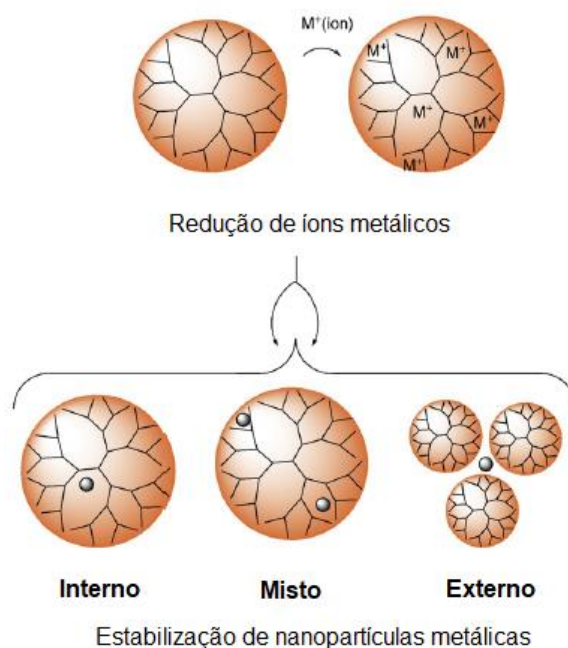


Figura 4: Esquema geral da síntese de nanopartículas metálicas estabilizadas por estruturas dendriméricas. Fonte: CASTONGUAY et al., 2010.

3.1 Dendrímeros

O primeiro dendrímero sintetizado foi publicado por Vögtle e Buhleier em 1978, sendo uma propilenoimina (PPI) de baixa geração. Os dendrímeros PPI são constituídos por grupos de aminas terciárias no núcleo e nas ramificações e aminas primárias nos grupos superficiais. Essas moléculas foram inicialmente nomeadas de

moléculas de cascata. Alguns anos mais tarde, Tomalia e colaboradores sintetizaram essas moléculas em gerações mais altas e renomearam para dendrímeros. [11]

Os dendrímeros são formados por três partes principais (FIG.5): núcleo, camadas interiores ou ramificações e, por fim, de um grupo reativo ou uma superfície funcional que fica na parte externa da molécula.[12] A escolha do núcleo iniciador afeta diretamente a forma que o dendrímero será sintetizado, podendo ser de uma forma esférica com uma molécula de NH_3 ou elíptica com uma alquilamina, por exemplo.[13] As ramificações são compostas por unidades de repetição que são ligadas ao núcleo e que descrevem as gerações de interesse. O avanço das gerações determina a dimensão do dendrímero.

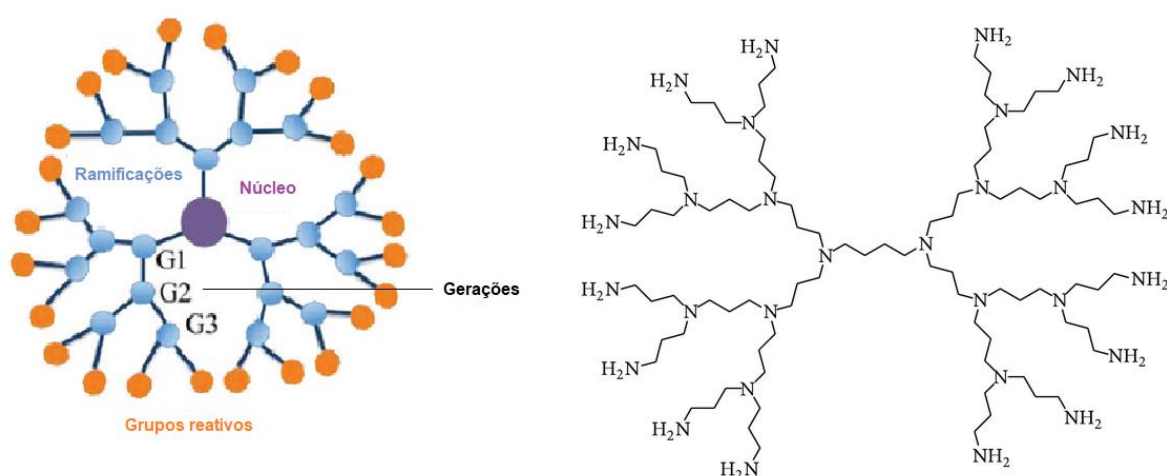


Figura 5: Representação geral de um dendrímero e estrutura do dendrímero PPI.
FONTE: BHATTACHARYA et al, 2013

Assim, a síntese dessas moléculas permite o controle de tamanho, a forma e disposição das funções orgânicas desejadas. Ao contrário dos polímeros convencionais que apresentam uma estrutura molecular pouco definida, os dendrímeros são sintetizados passo a passo, de forma controlada. [8]

3.2 Síntese de dendrímeros

Os dendrímeros podem ser sintetizados por dois métodos distintos: divergente e convergente. No método divergente as ramificações são formadas a partir do núcleo, expandindo de uma forma central para as ramificações. E no método convergente, primeiro é formado as ramificações e só na reação final essas ramificações são unidas a uma molécula que formará o núcleo do dendrímero (FIG.6).[17]

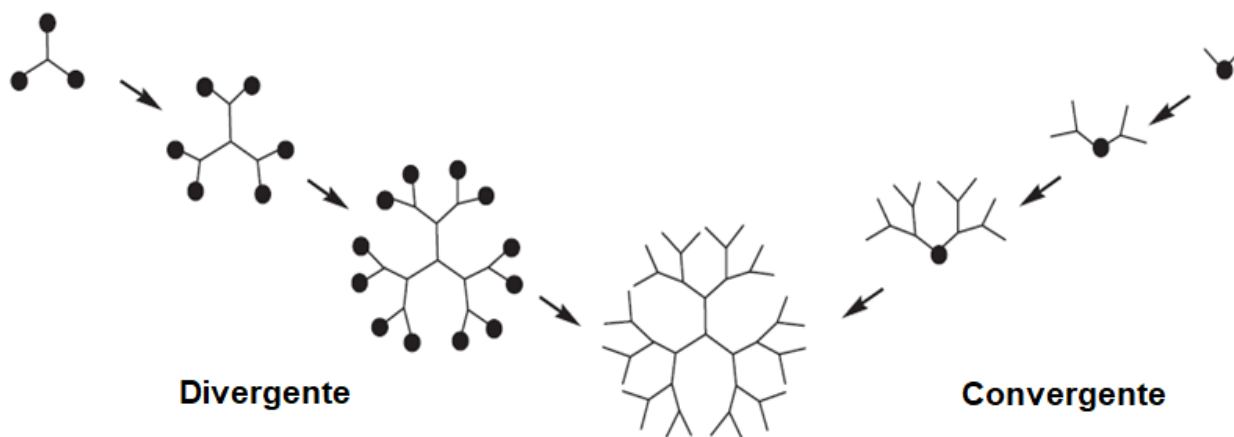


Figura 6: Esquema genérico da síntese dos dendrímeros.
 FONTE: BOAS et al., 2006

Na síntese divergente, a molécula é formada a partir de um núcleo multifuncional, que reage com as moléculas monoméricas que contém um ou dois grupos reativos, formando a primeira geração do dendrímero. Assim, uma nova camada da molécula reagirá com outros monômeros para formar gerações mais altas.[7] Esse método apresenta bom rendimento de reação, mas também pode apresentar reações incompletas e outras reações não desejadas.[18] Dessa forma, é necessário um grande excesso de reagente, embora isso implique na purificação do produto final.

A síntese divergente do dendrímero publicada por Tomalia e colaboradores, FIG.7, envolve duas etapas principais, sendo a primeira uma reação de adição de Michael, partindo de uma amina como núcleo inicial reagindo com o acrilato de metila.[20] Essa reação forma dendrímeros de meia geração (0.5, 1.5, 2.5). A segunda etapa é uma reação com excesso de etilenodiamina, resultando em grupos aminas no extremo da molécula. Essa reação forma os dendrímeros de gerações inteiras (1,2,3...). Essas duas reações são feitas consecutivamente, até atingir a geração de interesse.

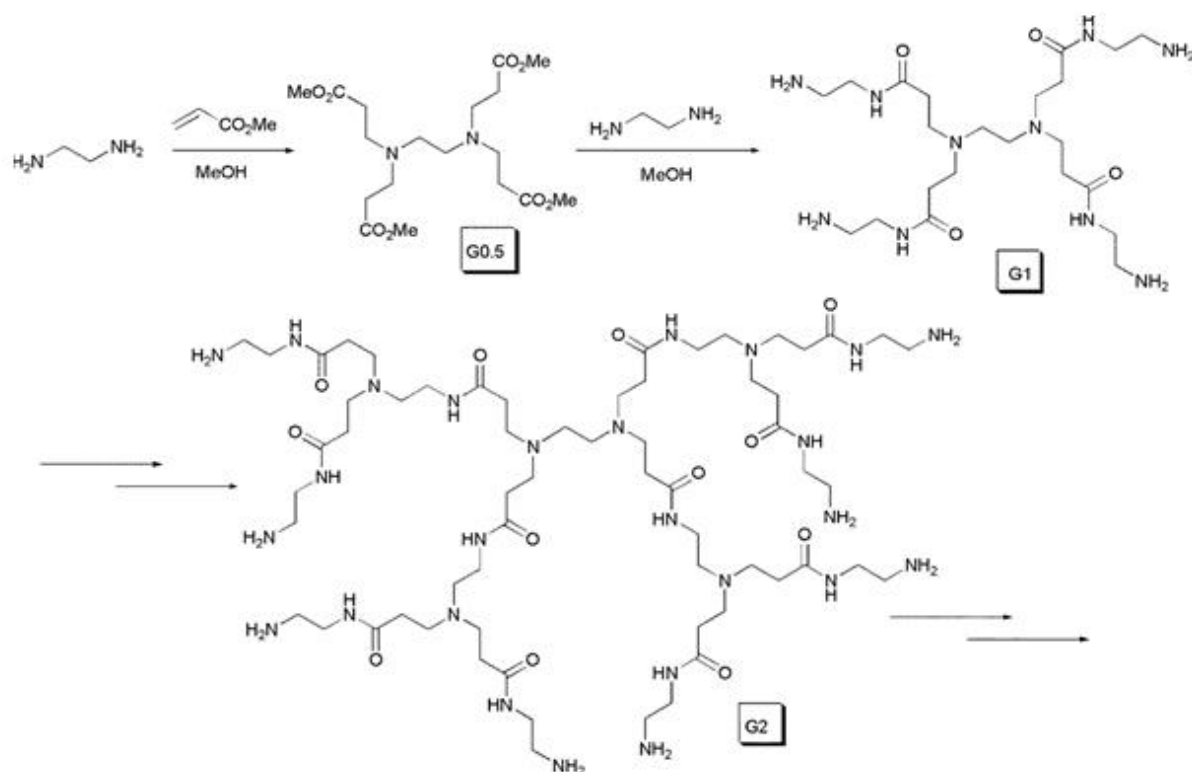


Figura 7: Síntese do dendrímero PAMAM pelo método divergente, publicado por Tomalia e colaboradores.
 FONTE: SOWINSKA et al., 2014

Na síntese convergente, o dendrímero é formado pelo acoplamento das partes que formarão a parte mais externa da molécula, chamadas de dendrons. A partir da ativação de pontos específicos dos grupos que compõe o dendron é formado o centro ou núcleo do dendrímero. Essa síntese apresenta a desvantagem de ter rotas mais complexas e a necessidade de ativação dos pontos focais, além de apresentar baixo rendimento e dendrímeros de baixa geração, devido ao impedimento estérico.[22]

O primeiro dendrímero sintetizado pelo método convergente foi publicado por Fréchet e Hawker, em 1990.[23] A primeira etapa consiste na formação da ramificação que formará o dendrímero, o dendron, reagindo éteres benzílicos com fenóis, até a formação da geração desejada. Nessa ramificação final é realizada uma reação de substituição nucleofílica para que ocorra a reação com a molécula que será o núcleo do dendrímero (FIG.8).

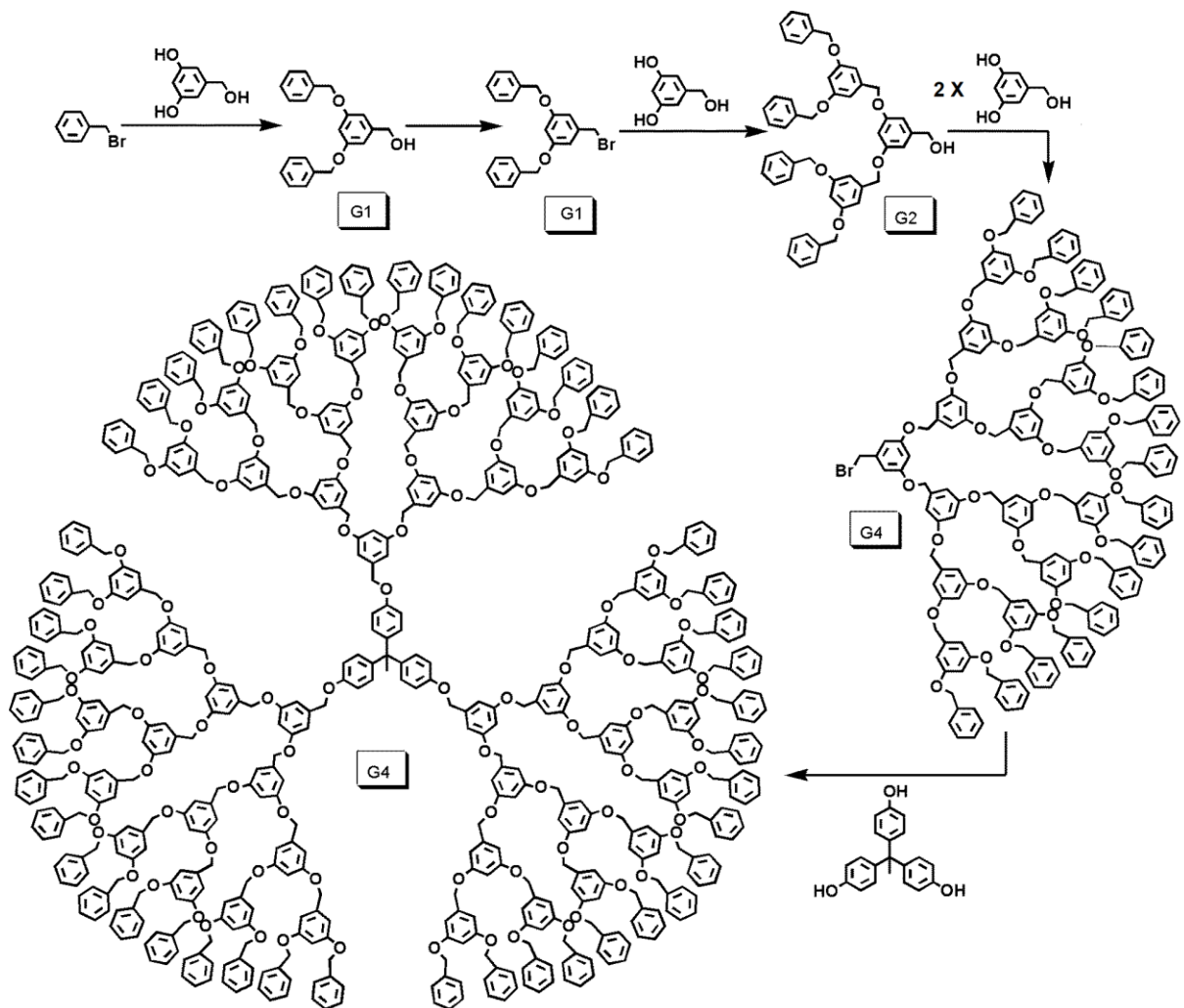


Figura 8: Síntese do dendrímero pelo método convergente, relatado por Fréchet e Hawker
 FONTE: SOWINSKA et al., 2014

3.3 Propriedades dos dendrímeros PAMAM

Os dendrímeros PAMAM são comercialmente disponíveis, FIG.9, geralmente em soluções metanólicas, e podem ser encontrados até a décima geração.

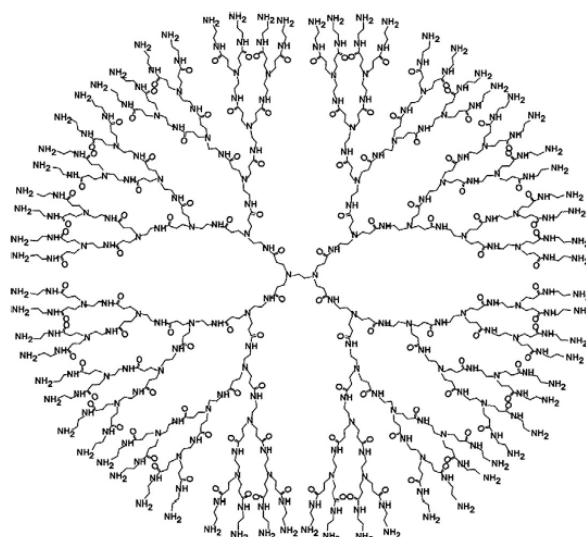


Figura 9: Estrutura do dendrímero PAMAM de quarta geração.

A cada geração obtida, o peso molecular e, conseqüentemente, o diâmetro do dendrímero aumentam. Além disso, o número dos grupos superficiais é duplicado a cada nova geração, TAB.1. [22,24]

Tabela 1: Dados sobre peso molecular, diâmetro e número de grupos superficiais dos dendrímeros PAMAM de geração inteira.

GERAÇÃO	PESO MOLECULAR	DIÂMETRO (Å)	GRUPOS SUPERFICIAIS NH₂
0	517	15	4
1	1430	22	8
2	3256	29	16
3	6909	36	32
4	14215	45	64
5	28826	54	128
6	58048	67	256
7	116493	81	512
8	233383	97	1024
9	467162	114	2048
10	934720	135	4096

Entretanto, a síntese de gerações maiores do dendrímero PAMAM pode apresentar diversos defeitos ou reações não desejadas ao longo de sua síntese, FIG.10. Reações como adição de Michael incompleta, ciclização intramolecular e reação de *retro-*

Michael estão entre as possíveis falhas para a obtenção simétrica e completa do dendrímero.[25]

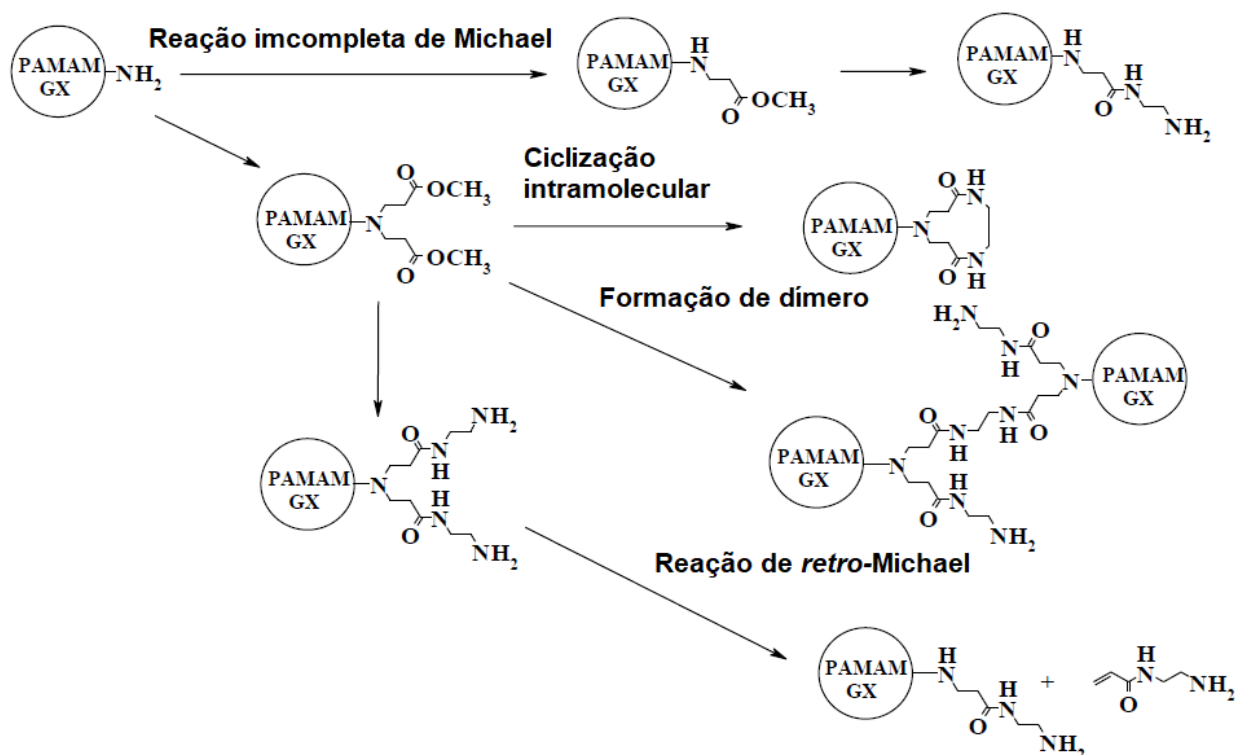


Figura 10: Esquema de possíveis reações indesejáveis na síntese do dendrímero PAMAM.
 FONTE: PETERSON, 2002.

Na reação incompleta de Michael, a substituição dos hidrogênios do grupamento amina é parcialmente substituída, ocasionando a formação de ramificações de gerações inferiores no mesmo grupo. Entretanto, quando a substituição é completa, pode ocorrer a ciclização intramolecular. Dessa forma, a ramificação é fechada, impedindo que as próximas reações de substituição ocorram. Esse defeito é favorecido em altas temperaturas, mas desfavorecido com excesso de amina. Também em temperaturas mais elevadas, geralmente acima de 60°C, o processo de *retro*-Michael é mais comumente observado, formando gerações inferiores no mesmo grupamento. Em temperaturas ainda mais altas, acima de 150°C, e baixa concentração de solução de etilenodiamina favorece a formação de dímeros. [25,26]

Dessa forma, essa síntese requer alguns cuidados como controle de temperatura e concentração de reagentes para evitar reações incompletas ou não desejadas.

3.4 Glicodendrimeros

O termo glicodendrímtero é utilizado para descrever estruturas dendriméricas que apresentam moléculas de carboidratos incorporadas em sua estrutura. O carboidrato pode ser ligado de três formas distintas: na extremidade, no núcleo ou nas ramificações (FIG.11).[28]

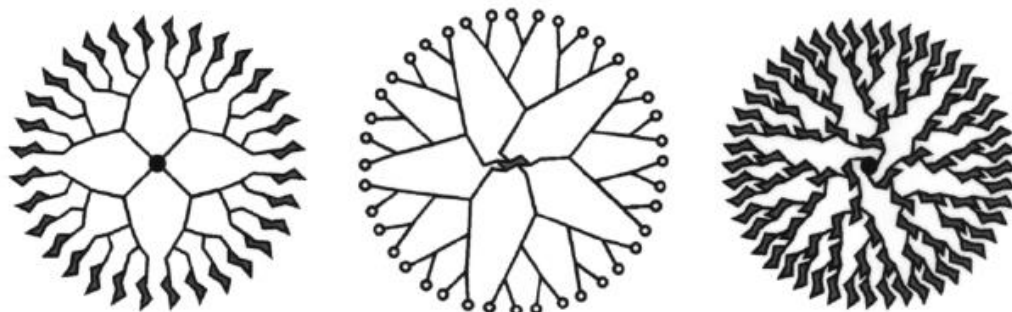


Figura 11: Estruturas gerais de glicodendrímteros
FONTE: TURNBULL, 2002.

Os glicodendrímteros foram relatados pela primeira vez em 1993 e desde então ganharam sofisticação em sua estrutura e em suas aplicações. Eles foram originalmente projetados para compensar a baixa afinidade de ligação dos carboidratos para seus receptores de proteínas e também, para imitar o comportamento de glicoproteínas. Algumas moléculas alcançaram testes em animais envolvendo a neutralização de anticorpos e não adesão bacterianas (impedindo que a bactéria se ligue nas células) e demonstraram resultados positivos.[29]

A grande vantagem dos polímeros sintéticos incorporados com derivados de carboidratos é a possibilidade de apresentar interações específicas com proteínas e, portanto, poder imitar interações biológicas dos carboidratos naturais. Além disso, essas moléculas apresentam alta biocompatibilidade e biodegradabilidade e tem sido amplamente utilizado para produtos farmacêuticos e aplicações na área da medicina.[30,31]

Entre as opções acessíveis de sacarídeos para a síntese de glicodendrímteros encontram-se a maltodextrina e a lactose.

A maltodextrina é utilizada como aditivo alimentício, sendo aplicado em alimentos e bebidas como espessante, adoçante e estabilizador. São formadas por unidades de α -D-glicose unidas por ligações glicosídicas (1 \rightarrow 4). Consiste em uma mistura de cadeias de D-glicose que variam de 3 à 20 unidades, FIG.12. [32,33] A maltodextrina é obtida a partir da hidrólise parcial do amido e pode ser classificada por equivalentes de dextrose (DE), que indica a quantidade de açúcares redutores presente no polímero.[34]

A lactose é um dissacarídeo redutor composto por duas moléculas de monossacarídeos, galactose e glicose ligadas por uma ligação glicosídica, FIG.12. É encontrada naturalmente nos tipos de leite humano e animal e atua como transportador de energia. A lactose é usada industrialmente em preparações alimentares, administração de medicamentos e aromatizantes.[35]

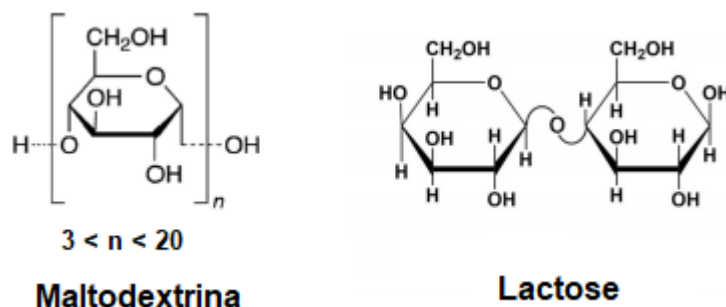


Figura 12: Estrutura da maltodextrina e lactose

3.5 Catalisador baseado em dendrímeros

A velocidade de uma reação química pode ser influenciada com o uso de catalisadores, que podem ser heterogêneos ou homogêneos. O desenvolvimento de sistemas que envolvam mais de uma forma combinada pode apresentar diversos benefícios. Quando nanopartículas metálicas são encapsuladas em dendrímeros podem ter essa combinação e apresentam diversas vantagens como a obtenção de materiais com distribuição uniforme de partículas no volume e controle de tamanho. A separação e a reutilização dessas nanopartículas estabilizadas por dendrímeros podem ser obtidas pela solubilidade fracionada do ligante dendrímérico.[27]

No trabalho de Karakhanov e colaboradores, foi utilizado nanopartículas de paládio encapsulado de 5 nm nos poros de suporte de dois dendrímeros, PAMAM de segunda geração e PPI de terceira geração, na catálise para hidrogenação de hidrocarbonetos insaturados. Os catalisadores à base de PAMAM foram mais eficazes na hidrogenação de alcenos lineares e estirenos, enquanto os catalisadores à base de PPI apresentaram maior atividade e seletividade na hidrogenação do fenilacetileno. Esses catalisadores foram facilmente separados dos produtos e reutilizados em vários ciclos, sem perda significativa da atividade catalítica.[27]

3.6 Nanopartículas metálicas

As nanopartículas são definidas como materiais que apresentam dimensões de 1 a 100 nm. Nessa escala, esses materiais apresentam singularidades nas suas propriedades físico-químicas, ópticas, elétricas e magnéticas devido a variação na distribuição e morfologia das partículas.[12,36]

No campo das nanopartículas, as nanopartículas metálicas (M-NPs) apresentam aplicações nas mais diversas áreas como medicina, alimentos, cosméticos, eletrônica, entre outros.[37] Por apresentarem uma ampla área superficial por unidade de volume ou massa do metal, as M-NPs são especialmente promissoras em aplicações na área de catálise. [38]

Os métodos de preparação das M-NPs são classificados em duas categorias principais: *bottom up* e *top down*, FIG.13. A diferença entre esses métodos está relacionada ao material de partida e no processo de obtenção.[35]

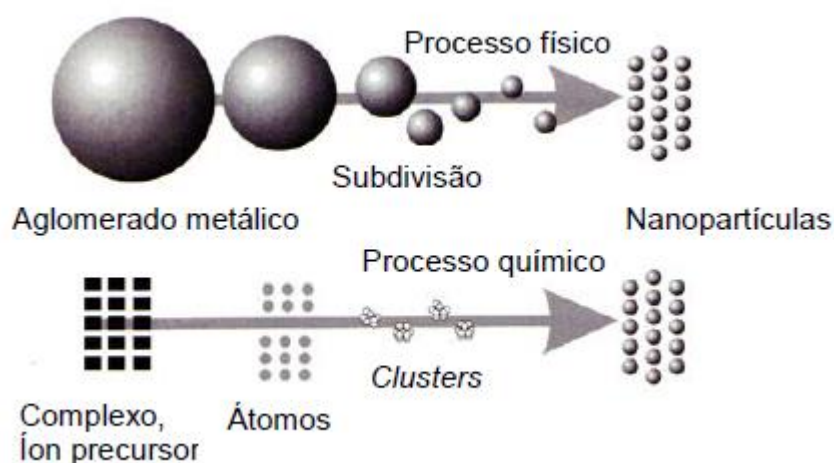


Figura 13: Esquema de obtenção de N-MPs
FONTE: SANTOS, 2012.

O método *top down* é um processo físico onde um aglomerado metálico é subdividido por meios mecânicos, térmicos ou abrasivos até a escala nano, obtendo-se, geralmente, partículas grandes e polidispersas. O método *bottom up* está relacionado a um processo químico na redução de íons metálicos em átomos, seguido de um processo de agregação controlada para a formação de NPs, obtendo-se partículas menores e monodispersas.[39]

Dessa forma a escolha de cada método está relacionado na estrutura e tamanho das nanopartículas obtidas, assim como as propriedades físico-químicas.[23] Em processos catalíticos, é desejável a obtenção de M-NPs altamente monodispersas e com

tamanho de partículas menores de 10 nm. A medida que o tamanho da partícula diminui, a área superficial aumenta e, assim, a reatividade é maior favorecendo a atividade catalítica do material.[23,40,41]

No método de redução química, um sal iônico é reduzido a partir de agentes redutores. Na síntese de nanopartículas de prata (Ag-NPs), são geralmente utilizados borohidreto de sódio, glicose, etileno glicol, citrato de sódio, entre outros.[42] Entretanto, as M-NPs são termodinamicamente instáveis em solução devido à alta energia superficial, que favorece a agregação dessas NPs para a formação das ligações metal-metal. Assim, requerem agentes que estabilizem por meio de proteção eletrostática e/ou estérica.[38,43] A estabilização eletrostática, FIG.14(a), está relacionada com a adsorção de íons na superfície das NPs, formando multicamadas, provocando a repulsão das NPs e evitando que ocorra a aglomeração. A estabilização estérica, FIG.14(b), ocorre quando uma barreira formada por macromoléculas orgânicas ou polímeros impedem a aglomeração. Já o processo eletrostérico, FIG.14(c), é a soma dos dois processos de estabilização, obtidos com surfactantes iônicos ou polieletrólitos.[42-44]

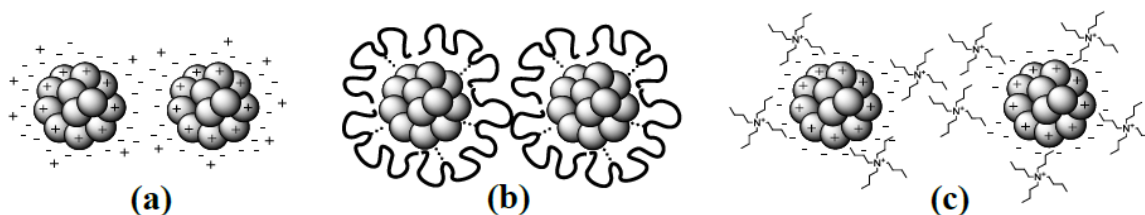


Figura 14. Esquema de estabilização eletrostática (a), estérica (b) e eletrostérica (c).
Fonte: SANTOS, 2012

Assim, a síntese de M-NPs pode ocorrer na presença de dendrímeros em solução aquosa ou solvente orgânico, a partir da redução química de íons metálicos, que podem ser envolvidas por pequenos dendrímeros ou várias M-NPs podem ser encápsuladas no seu interior, FIG.15 [45]. Dendrímeros de gerações mais altas apresentam uma estrutura tridimensional mais desenvolvida, formando mais espaços vazios no seu interior e grande o suficiente para estabilizar diversos tipos de nanopartículas, enquanto que os dendrímeros de gerações mais baixas favorecem a estabilização com o envolvimento das M-NPs entre outras moléculas de dendrímeros.[13]

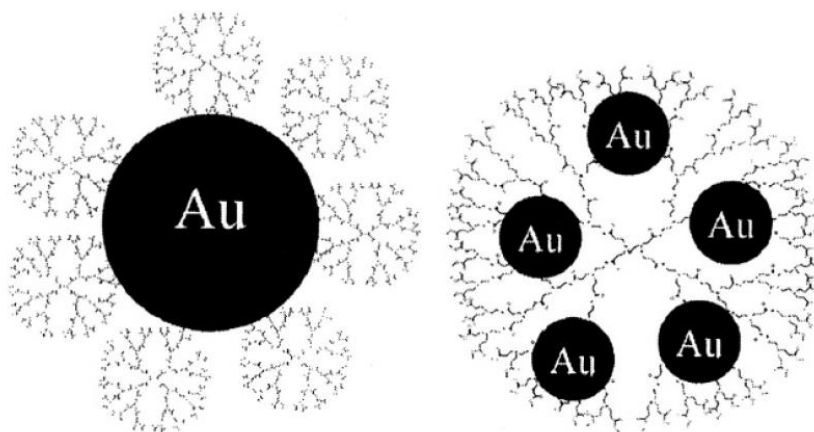


Figura 15: Esquema geral da estabilização das nanopartículas
FONTE: KATZ et al., 2004.

Devido aos dendrímeros apresentarem uma estrutura e composição bem definida, podem produzir réplicas de nanopartículas bem definidas. As nanopartículas encapsuladas são confinadas por efeitos estéricos, primariamente, sendo uma fração de sua superfície desimpedida e disponível para participar de reações catalíticas. As ramificações podem ser usadas para seletividade no controle de moléculas (substratos) além do encapsulamento. Os grupos terminais podem ser adaptados para controlar a solubilidade do híbrido nanocompósito e usado como alças para facilitar a ligação a superfícies e outros polímeros. Assim, os dendrímeros são usados como moldes para controlar o tamanho, estabilidade e solubilidade de nanopartículas que apresentam variação de diâmetro na faixa de 1 nm até 5 nm.[13,46]

Além de apresentar funções biológicas, os glicodendrímeros também podem atuar como surfactantes na estabilização de nanopartículas. No trabalho de Gatard e colaboradores, o glicodendrímero de baixa geração foi utilizado na estabilização de nanopartículas de prata e testado na hidrogenação catalítica do composto isoforona, uma cetona cíclica α,β -insaturada, e a pulegona, uma cetona α,β -insaturada de cadeia aberta, FIG.16.[47] As duas reações foram testadas na presença do glicodendrímero e apresentaram rendimentos muito superiores quando comparado com a reação sem a presença do estabilizante glicodendrimérico.

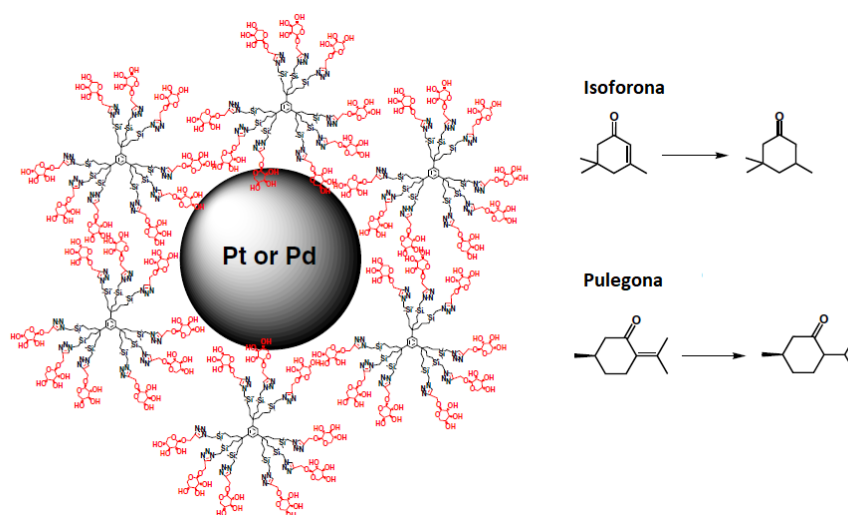


Figura 16: Representação da nanopartícula estabilizada por glicodendrimeros e compostos testados na reação de hidrogenação catalítica no trabalho de Gatard e colaboradores.
 FONTE: GATARD et al, 2011.

Ayyavoo e Rajakumar sintetizaram um glicodendrímtero por uma abordagem via click chemistry, pela ligação de uma azida adicionada em uma molécula de açúcar, a um alcino ligado a um derivado fenólico, na presença de um sal de Cu(I), formando pontes de triazóis. Os glicodendrímteros foram utilizados para estabilizar ou encapsular nanopartículas de prata, dependendo da geração do dendrímtero. Os glicocompostos de geração zero atuaram como estabilizante para as nanopartículas, enquanto as de geração mais alta ocorreu o encapsulamento no interior do dendrímtero. A partir disso, foram testados para a catálise na reação de redução do *p*-nitrofenol para 4-aminofenol e foi observado que as gerações mais altas apresentaram maior atividade catalítica. Isso deve ocorrer devido ao tamanho menor das nanopartículas quando encapsuladas, resultando em uma área superficial maior.[48]

As principais aplicações das nanopartículas metálicas na área da catálise tem sido em reações redox e reações de formação de ligação carbono-carbono.[49]

3.6.1 UV-Visível: Ressonância de Plasmon de Superfície (SPR)

As propriedades das nanopartículas metálicas dependem fortemente do seu tamanho e forma e podem apresentar diversas colorações, sendo possível caracterizá-las pela espectroscopia UV-Vis. As nanopartículas de prata e de alguns outros metais como o ouro e cobre, apresentam uma coloração intensa e variada devido a excitação de plasmon nas suas superfícies (*Surface Plasmon Resonance*, SPR).[55]

O plasma é definido como sendo um grande número de íons positivos e elétrons livres totalizando uma carga nula. A oscilação desse plasma corresponde ao plasmon, que acontece quando a superfície da nanopartículas é irradiada com campo eletromagnético (luz) deslocando a nuvem de elétrons do núcleo para a superfície da nanopartículas, como pode ser observado na FIG.17.[57]



Figura 17: Efeito de plasmon de superfície para as NPs.
 FONTE: ROMANI, 2011.

É possível compreender a forma da NP a partir do espectro de UV-Vis, sendo possível observar formas variadas da banda SPR além de apresentar diferentes comprimentos de onda nas bandas. As Ag-NPs esféricas apresentam uma banda SPR próxima a 400 nm e apresentam uma banda simétrica, observado pela banda em amarelo claro na FIG.18. Além da forma da NPM, o tamanho e densidade eletrônica, os efeitos de massa, a constante dielétrica do meio também influencia nas características das bandas SPR. [56,58]

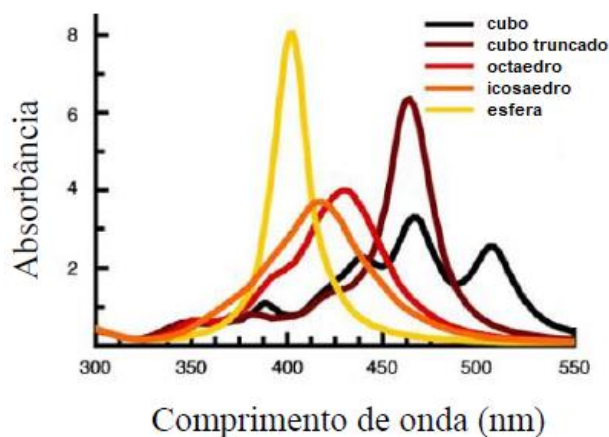


Figura 18: Diferentes formatos de NPs de prata observados no espectro UV-vis: cubo, cubo truncado, octaedro, icosaedro e esfera.
 FONTE: ZHANG et al., 2008

3.7 Reação de redução catalítica do *p*-nitrofenol

Compostos nitrofenólicos são utilizados como matérias-primas ou intermediários sintéticos para a síntese de corantes, plastificantes, pesticidas, herbicidas, tintas, produtos farmacêuticos, explosivos e conservantes de madeira ou couro.[50,51]

Muitos desses compostos e seus derivados apresentam propriedades de bioacumulação, carcinogenicidade e toxicidade, sendo alguns considerados poluentes altamente tóxicos pela Agência de Proteção Ambiental dos EUA (USEPA), como o 4-aminofenol. Se esses compostos forem descartados em águas residuais sem tratamento adequado ameaçam o ecossistema e a saúde humana. Portanto, é necessário desenvolver métodos eficazes para a redução do grupo nitro em amino.[48,51] O uso de nanopartículas de metais como Ag, Pd, Au e Cu tem sido amplamente utilizado como catalisador nas reações de redução de nitrocompostos[52,53]

A escolha do substrato para a avaliação das propriedades catalíticas é de grande importância, pois a reação modelo deve ser convincente, confiável, de modo que a reação possa ser estudada com um arranjo experimental simples.

A redução do *p*-nitrofenol (4-Nip) por NaBH₄ para *p*-aminofenol (4-Amp), FIG.19, acontece somente na presença de um catalisador, o que aliado a forte banda do íon 4-nitrofenolato, pela desprotonação do fenol em meio básico, no espectro de UV-vis em 400 nm torna essa reação perfeita para o uso como reação redox modelo na atividade catalítica de M-NPs.[54]

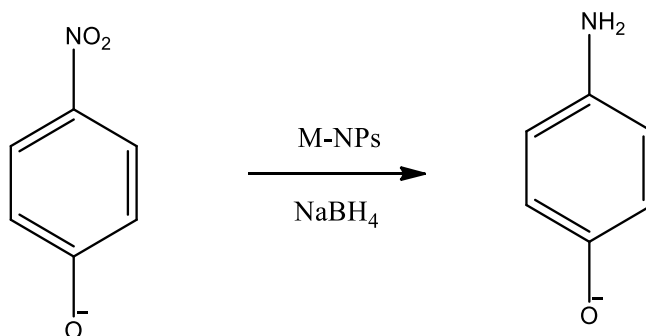


Figura 19: Reação de redução do *p*-nitrofenolato para *p*-aminofenolato.

4. Procedimento experimental

4.1 Reagentes

Os reagentes utilizados para síntese dos dendrímeros, glicodendrímeros e para a síntese das nanopartículas foram: etilenodiamina (EDA, Sigma Aldrich, 99%), metanol (MeOH, Vetec, 99,8%), acrilato de metila (MA, Sigma Aldrich, 99%), maltodextrina (MDX, Sigma Aldrich, DE= 4-7), lactose (LAC, Vetec, P.A.), borohidreto de sódio (NaBH₄, Neon, 98,19%) e *p*-nitrofenol(4-Nip, Sigma-Aldrich P.A.), nitrato de prata (AgNO₃, Neon, 99,9%).

4.2 Síntese de dendrímeros

A síntese dos dendrímeros PAMAM foi realizada pelo método divergente, que consiste na formação das gerações a partir do núcleo. O núcleo será formado a partir da reação de alquilação do etilenodiamina com o acrilato de metila, para a formação da primeira meia geração (G-0.5). A reação foi baseada no artigo de Louie e colaboradores [59], onde uma solução de etilenodiamina em metanol foi gotejada em uma solução de acrilato de metila em metanol, sob atmosfera de nitrogênio, banho de gelo e agitação, FIG.20. Ao final, a reação foi deixada em banho de gelo por meia hora e depois em agitação em temperatura ambiente por 24 horas. O solvente foi removido por redução de pressão à 40°C e o produto caracterizado por IR, NMR de ¹H e ¹³C e espectrometria de massas.

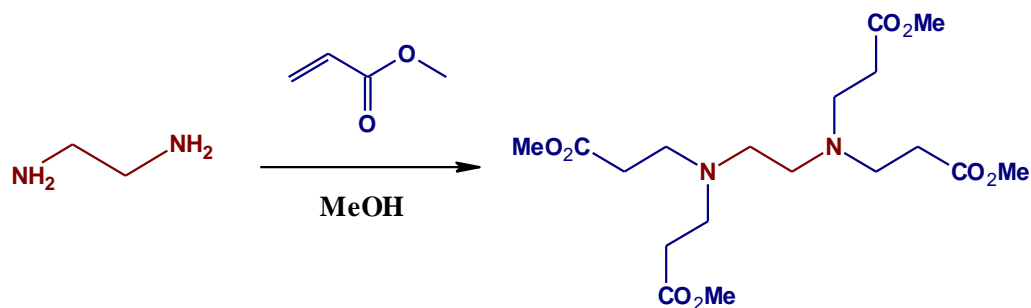


Figura 20: Esquema de reação da formação do dendrímero de meia geração, PAMAM G-0.5.

A segunda parte da reação foi baseada no artigo de Hayati e colaboradores,[60] que consiste na reação de amidação, gotejando uma solução de etilenodiamina em metanol na solução do PAMAM G-0,5 em metanol, sob agitação em atmosfera de N₂ e banho de gelo. Essa etapa apresenta grupos de amins terminais e consiste na formação do primeiro dendrímero de geração inteira, PAMAM G0.0, FIG.21.

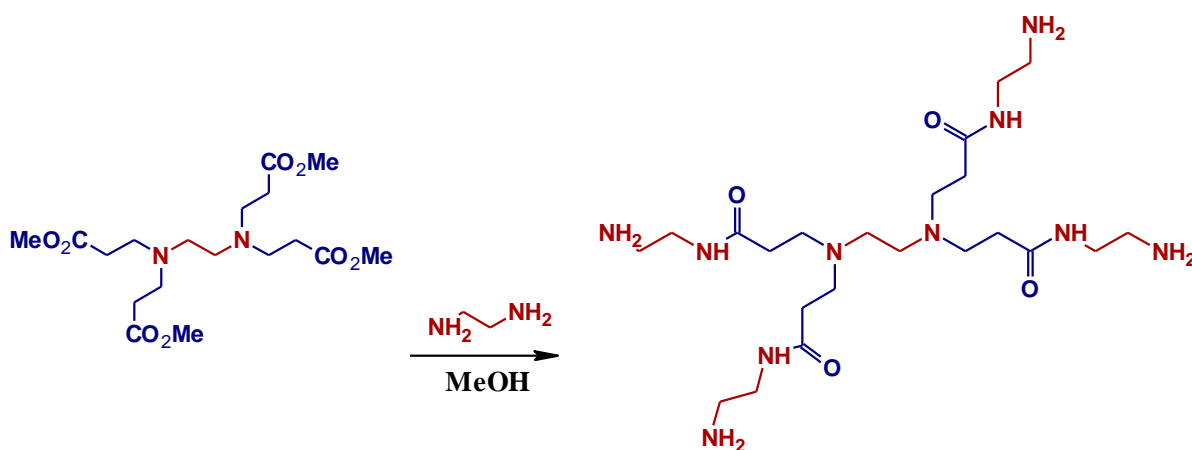
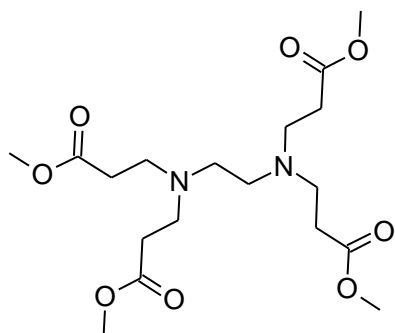


Figura 21: Esquema da síntese do primeiro dendrímero de geração inteira, PAMAM G0.0.

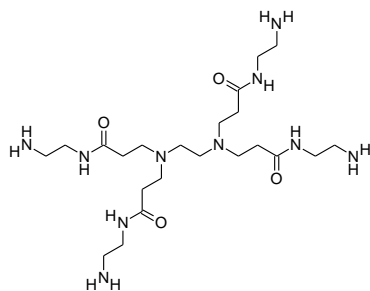
As reações de adição de Michael e de acoplamento com etilenodiamina foram realizadas de forma consecutivas, até a obtenção do dendrímero de quarta geração (G4.0), com o grupo amina como grupo reativos.

PAMAM G-0.5



Em um balão contendo 37 mL de MA dissolvido em 20 mL de MeOH, sob atmosfera de N₂, agitação magnética e banho de gelo, foi gotejado uma solução de 5 mL de EDA em 20 mL de MeOH. A solução foi mantida resfriada por mais 30 min. Após, foi mantida em agitação em temperatura ambiente por 1 dia. Foi removido o solvente por rota evaporação e obtido um óleo amarelado. FTIR (ATR, cm⁻¹): 2954 (C-H), 2826 (C-H), 1728 (C=O), 1166(C-O). RMN ¹H (CDCl₃, ppm): δ 3,7 (s, CH₃), 2,8 (t, -CH₂-CH₂-C=O), 2,5 (t, -CH₂-CH₂-C=O). RMN ¹³C (CDCl₃, ppm): δ 172,75 (C=O), 52,07 (CH₂), 51,31 (CH₃), 49,60 (CH₂), 32,44 (CH₃).

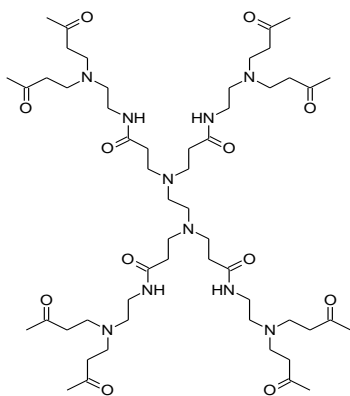
PAMAM G0.0



Em um balão contendo 6,7 g de PAMAM G-0.5 em 16 mL de MeOH, sob atmosfera de N₂, agitação magnética e banho de gelo, foi gotejado uma solução de 21,6 mL de EDA em 21,6 mL de MeOH. Após, a solução foi mantida em agitação por 4 dias. O solvente foi evaporado por rotaevaporação e foi obtido um óleo amarelo escuro. FTIR (ATR, cm⁻¹): 3344 e 3280 (-NH₂),

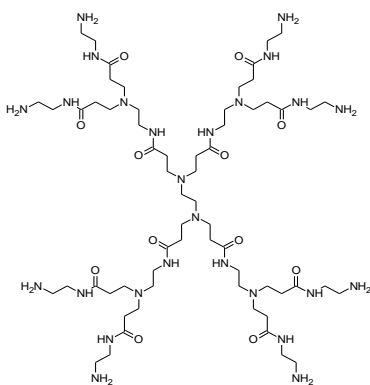
2930 (C-H), 2858 (C-H), 1650 (HNC=O), 1570 (N-H). MS-ESI (m/z): Calc.: (+) 517. Exp.: (+) 517.

PAMAM G0.5



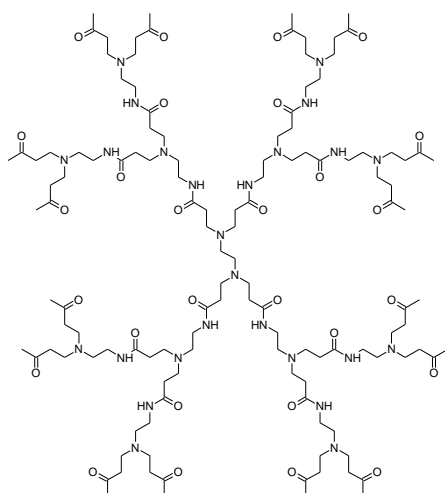
Em um balão contendo 2,0 g de PAMAM G0.0 em 8 mL de MeOH, sob atmosfera de N₂, agitação magnética e banho de gelo, foi gotejado uma solução de 48,5 ml de MA em 48,5 ml de MeOH. A solução foi mantida em agitação por 4 dias. O solvente foi rotaevaporado e foi obtido um óleo amarelo escuro. FTIR (ATR, cm⁻¹): 2958 (C-H), 2820 (C-H), 1727 (C=O), 1170 (C-O). RMN ¹H (CDCl₃, ppm): δ 3,6 (s, CH₃), 3,5 (s, N-CH₂-CH₂-N) 2,8 (t, -CH₂-CH₂-C=O), 2,4 (t, -CH₂-CH₂-C=O)

PAMAM G1.0



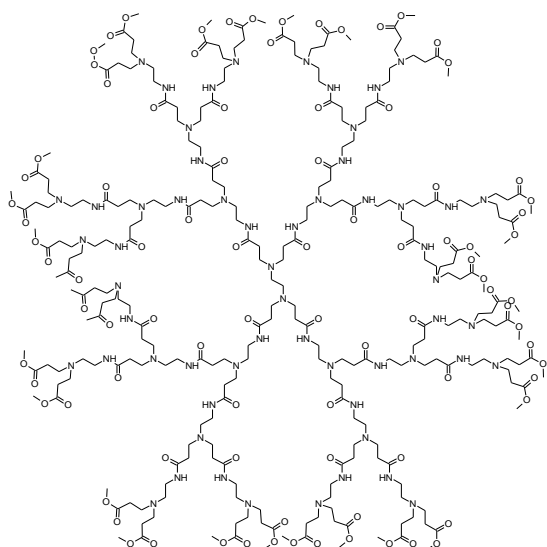
Em um balão contendo 1,0 g de PAMAM G0.5 em 8 mL de MeOH, sob atmosfera de N₂, agitação magnética e banho de gelo, foi gotejado uma solução de 18 ml de MA em 18 ml de MeOH. A solução foi mantida em agitação por 4 dias. O solvente foi rotaevaporado e foi obtido um óleo amarelo claro. FTIR (ATR, cm⁻¹): 3365 e 3282 (NH₂), 2933 (C-H), 2864 (C-H), 1605 (HNC=O), 1494 (N-H).

PAMAM G1.5



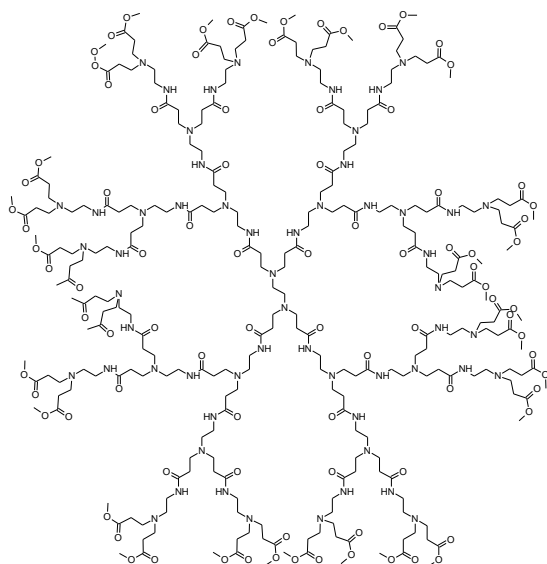
Em um balão contendo 1,0 g de PAMAM G1.0 em 10 mL de MeOH, sob atmosfera de N₂, agitação magnética e banho de gelo, foi gotejado uma solução de 25 ml de EDA em 25 ml de MeOH. A solução foi mantida em agitação por 4 dias. O solvente foi rotaevaporado e foi obtido um óleo amarelo escuro. FTIR (ATR, cm⁻¹): 2949 (C-H), 2835 (C-H), 1728 (C=O), 1174 (C-O). RMN ¹H (CDCl₃, ppm): δ 3,6 (s, CH₃), 3,4 (t, N-CH₂-CH₂-N) 2,7 (t, -CH₂-CH₂-C=O), 2,4 (-CH₂-CH₂-C=O).

PAMAM G2.0



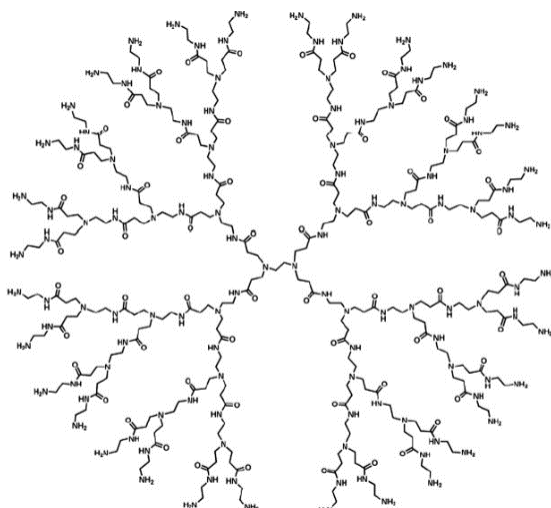
Em um balão contendo 1,0 g de PAMAM G0.5 em 8 mL de MeOH, sob atmosfera de N₂, agitação magnética e banho de gelo, foi gotejado uma solução de 18 ml de MA em 18 ml de MeOH. A solução foi mantida em agitação por 4 dias. O solvente foi rotaevaporado e foi obtido um óleo amarelo claro. FTIR (ATR, cm⁻¹): 3346 e 3279 (NH₂), 2933 (C-H), 2862 (C-H), 1597 (HNC=O), 1442 (N-H).

PAMAM G2.5



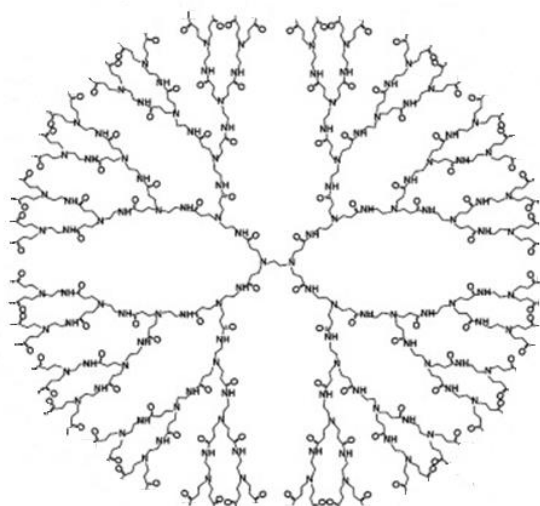
Em um balão contendo 0,5 g de PAMAM G2.0 em 10 mL de MeOH, sob atmosfera de N₂, agitação magnética e banho de gelo, foi gotejado uma solução de 25 ml de EDA em 25 ml de MeOH. A solução foi mantida em agitação por 4 dias. O solvente foi rotaevaporado e foi obtido um óleo amarelo escuro. FTIR (ATR, cm⁻¹): 2956 (C-H), 2825 (C-H), 1733 (C=O), 1177 (C-O). RMN ¹H (CDCl₃, ppm): δ 3,7 (s, CH₃), 3,5 (s, N-CH₂-CH₂-N) 2,7 (t, -CH₂-CH₂-C=O), 2,5 (t, -CH₂-CH₂-C=O)

PAMAM G3.0



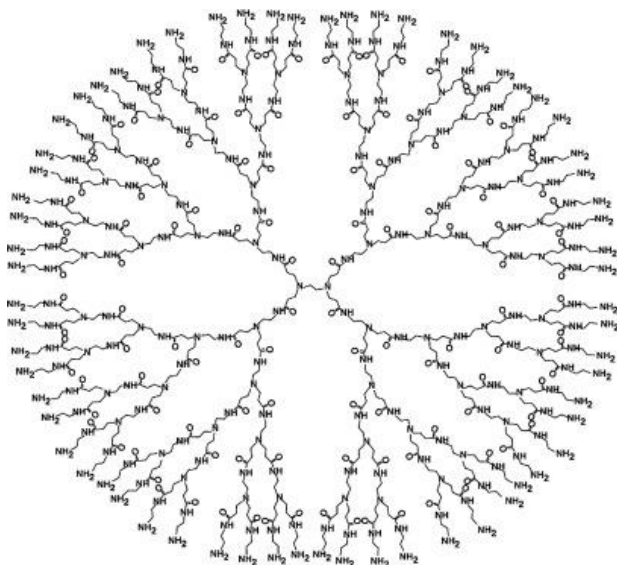
Em um balão contendo 0,5 g de PAMAM G2.5 em 10 mL de MeOH, sob atmosfera de N₂, agitação magnética e banho de gelo, foi gotejado uma solução de 25 mL de MA em 25 ml de MeOH. A solução foi mantida em agitação por 8 dias. O solvente foi rotaevaporado e foi obtido um óleo amarelo claro. FTIR (ATR, cm⁻¹): 3354 e 3282 (NH₂), 2935 (C-H), 2851 (C-H), 1604 (HNC=O), 1452 (N-H).

PAMAM G3.5



Em um balão contendo 0,5 g de PAMAM G3.0 em 15 mL de MeOH, sob atmosfera de N₂, agitação magnética e banho de gelo, foi gotejado uma solução de 35 ml de EDA em 35 ml de MeOH. A solução foi mantida em agitação por 4 dias. O solvente foi rotaevaporado e foi obtido um óleo amarelo escuro. FTIR (ATR, cm⁻¹): 2957 (C-H), 2835 (C-H), 1732 (C=O), 1177 (C-O). RMN ¹H (CDCl₃, ppm): δ 3,7 (s, CH₃), 3,5 (s, N-CH₂-CH₂-N) 2,8 (t, -CH₂-CH₂-C=O), 2,5 (t, -CH₂-CH₂-C=O)

PAMAM G4.0



Em um balão contendo 0,5 g de PAMAM G3.5 em 18 mL de MeOH, sob atmosfera de N₂, agitação magnética e banho de gelo, foi gotejado uma solução de 35 mL de MA em 25 ml de MeOH. A solução foi mantida em agitação por 8 dias. O solvente foi rotaevaporado e foi obtido um óleo amarelo claro. FTIR (ATR, cm⁻¹): 3362 e 3288 (NH₂), 2915 (C-H), 2852 (C-H), 1591 (HNC=O), 1453 (N-H).

4.2 Materiais e equipamentos

4.2.1 Teste de Rimini

Para identificar a presença de aminas primárias foi realizado o teste em um tubo de ensaio adicionando 3 gotas de PAMAM em 1 mL acetona e 2 gotas de solução de nitropruissiato de sódio 5%. A solução foi agitada e aguardou-se por 2 min para identificação da coloração obtida.

4.2.2 Diálise

Para o processo de purificação dos glicodendrímeros foi utilizado uma membrana da marca Spectrum, modelo Spectra/Por 3 RC 3500 Dalton MWCO adicionada em um béquer com 1,5L de água deionizada sob agitação magnética, sendo trocada a água diariamente e mantida por 5 dias.

4.2.3 Liofilização

Após diálise, as amostras dos glicodendrímeros foram armazenadas em um ultra freezer, da marca ColdLab por no mínimo 24 horas e liofilizadas em um liofilizador da marca LIOTOP, modelo L101, por aproximadamente 96 horas.

4.2.4 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro da marca PerkinElmer, modelo Spectrum 65, com leituras na região de 4000 a 400 cm⁻¹. As amostras de dendrímeros foram analisadas pelo método de reflectância total atenuada

(ATR) e as amostras de glicodendrimeros foram analisadas utilizando pastilha de brometo de potássio (KBr). Foi utilizado o software OriginPro 8.5 para o tratamento dos dados obtidos.

4.2.5 Espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-vis)

As análises para determinação dos espectros das nanopartículas e atividade catalítica foi utilizado um espectrofotômetro UV-vis marca Thermo Scientific, modelo Genesys-10S, com controle de temperatura utilizando um banho ultratermostatzado (SOLAB) acoplado, realizados na UTFPR, campus Toledo. Foi utilizado cubeta de quartzo de 3 mL com caminho ótico de 1 cm.

4.2.6 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN)

Os espectros de ressonância magnética nuclear (RMN) de ^1H e ^{13}C foram obtidos em um espectrômetro Varian AS-400, realizados na UFSC, campus Florianópolis. As amostras foram dissolvidas em clorofórmio deuterado (CDCl_3), utilizando tetrametilsilano (TMS) como padrão interno. Os deslocamentos químicos (δ) estão relacionados em parte por milhão (ppm) em relação ao TMS.

4.4 Síntese dos glicodendrimeros

A partir do dendrímico de maior geração (G4.0) as moléculas de lactose e maltodextrina foram adicionadas a partir de uma reação de aminação reductiva, adaptada do artigo Kwon e colaboradores.[61].

A solução de dendrímico e o glicosídeo foi adicionada em um balão para reação, na presença de NaBH_4 em meio de água e etanol, protegido da luz. Essa solução permanece em agitação magnética por uma semana. Após, a solução foi colocada em uma membrana para difusão e deixada em agitação magnética por uma semana, em um béquer de 1 L contendo água deionizada, sendo trocado a água diariamente.

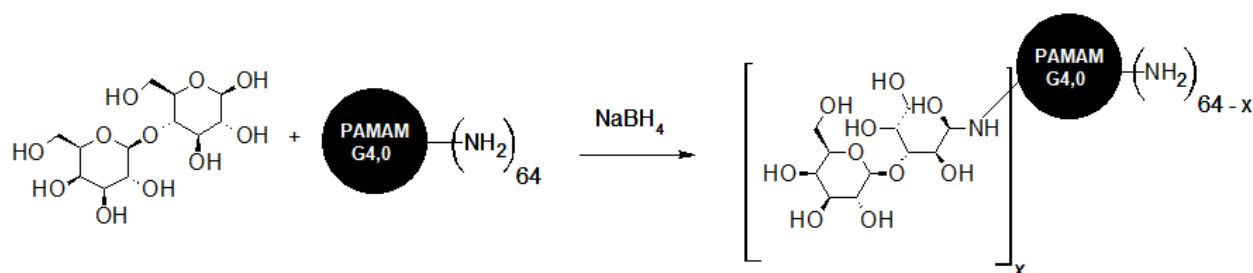


Figura 22: Síntese do glicodendrímico PG4-LAC.

PAMAM G4.0-LACTOSE

Foi pesado 2g de PAMAM G4.0 em um balão volumétrico e adicionado 5g de lactose e 25 ml de MeOH. A mistura foi deixada em agitação por 1 dia. Após, foi adicionado 0,5g de NaBH₄ e a mistura ficou em agitação por 5 dias. Foi transferido para uma membrana de tamanho de partícula de 3,5kDa, fechado e colocado em um béquer contendo 1,5L de água deionizada, para diálise, que permaneceu por 5 dias com trocas de água diárias. A solução resultante foi congelada e liofilizada por 5 dias. Foi obtido um sólido branco. FTIR (KBr, cm⁻¹): 3428 (O-H), 2922 (C-H), 1632 (C=O).

PAMAM G4.0-MALTODEXTRINA

Foi pesado 1g de PAMAM G4.0 em um balão volumétrico e adicionado 3g de maltodextrina e 30 ml de MeOH. A mistura foi deixada em agitação por 1 dia. Após, foi adicionado 0,5g de NaBH₄ e a mistura ficou em agitação por 5 dias. Foi transferido para uma membrana de tamanho de partícula de 3,5kDa, fechado e colocado em um béquer contendo 1,5L de água deionizada, para diálise, que permaneceu por 5 dias com trocas de água diárias. A solução resultante foi congelada e liofilizada por 5 dias. Foi obtido um sólido branco. FTIR (KBr, cm⁻¹): 3433 (O-H), 2936 (C-H), 1638 (C=O).

4.5 Síntese das nanopartículas de prata

As Ag-NPs estabilizadas pelo dendrímero PAMAM e seus derivados glicosilados MDX e LAC, foram preparadas pela redução química de um sal de metal de transição (nitrato de prata), utilizando um agente redutor, o borohidreto de sódio

A síntese das nanopartículas foi baseada no artigo de Esumi e colaboradores [63] que consiste na adição de 0,2 mL de solução de nitrato de prata 20 mmol L⁻¹ em 19,7 mL de solução de glicodendrímero, na concentração escolhida de 10 a 40 mmol L⁻¹. Essa solução foi deixada em agitação por 30 min e adicionado 0,1 mL de NaBH₄ 0,4 mmol L⁻¹, permanecendo em agitação por mais 30 min.

4.6 Avaliação da atividade catalítica na reação de redução do *p*-nitrofenol

A atividade catalítica das AgNP/PG4, AgNP/LAC e AgNP/MDX foi determinada acompanhando a reação de redução do 4-Nip em 4-Amp, na presença do agente redutor NaBH₄.

As cinéticas de reações foram acompanhadas por espectroscopia de UV-Vis em banho termostático em diferentes temperaturas: 15, 20 e 25°C, utilizando uma cubeta de quartzo de 3 mL. Todas as soluções de NaBH₄ foram preparadas no início de cada análise e mantidas em banho de gelo para aumentar a estabilidade da solução. A concentração das NPs foi baseada na concentração do precursor metálico.

A reação de redução catalítica foi realizada para todos os nanocatalisadores, da seguinte forma: em uma cubeta de quartzo de 3 mL e caminho óptico de 1 cm, foi adicionado 1,03 ml H₂O, 60 µl de solução de 4-Nip 20 mmol/L, 1,84 mL de solução recém preparada de NaBH₄ 0,4 mol/L e 45 µL da solução do nanocatalisador. A solução foi agitada rapidamente por 3 vezes e inserido imediatamente no espectrofotômetro de UV-vis. Após a leitura, a cubeta foi lavada com solução de HNO₃ seguida de uma solução de bicarbonato de sódio e água deionizada.

As reações foram realizadas ao mínimo em duplicatas.

5. Resultados e discussão

Nesta sessão serão discutidos a síntese e caracterizações dos dendrímeros e glicodendrímeros, a síntese e caracterização das Ag-NPs e os estudos catalíticos para os nanoreatores obtidos na reação de redução do *p*-nitrofenol.

5.1 Síntese de dendrímeros

A síntese do dendrímero inicial, de meia geração, foi baseada no artigo de Louie e colaboradores com pequenas adaptações como manter a solução em agitação em banho de gelo, durante a adição da solução de EDA, além de manter em banho de gelo por mais 30 min após o término, conforme o artigo. Nas sínteses das outras reações de meia geração a quantidade de cada reagente foi sendo adaptada, pois as quantidades dos reagentes só foram encontradas nas duas sínteses iniciais do dendrímero de geração G-0.5 e G0.0. O tempo de agitação da solução resultante também foi aumentado conforme o aumento das gerações. Para a síntese das gerações inteiras, foi utilizado o artigo de Hayati [60], também com algumas adaptações como o uso de metanol nas reações, devido a melhor solubilização do dendrímero, além de ser mais fácil de ser removido no processo de rotaevaporação. Também foi aumentado o tempo de agitação da solução final, em temperatura ambiente.

Para o processo de purificação dos dendrímeros sintetizados foi utilizado apenas o rotaevaporador, para evaporar o solvente e o excesso de reagente utilizado.

O primeiro teste realizado para caracterização dos dendrímeros foi o teste de Rimini, utilizado para identificar aminas primárias alifáticas. Foi testado para a etilenodiamina e apresentou uma coloração violeta intensa, qualificando o teste positivo. Foram testados em todos os dendrímeros de meia geração, FIG.23, para identificar se houve a reação de acoplamento de Michael, sendo que os grupos reativos de amina primária do dendrímero passam para grupos éster na extremidade da molécula. O teste foi negativo, com uma coloração neutra. Foi testado também para os dendrímeros de gerações inteiras para comparação dos resultados e o teste foi positivo, com colorações violeta.

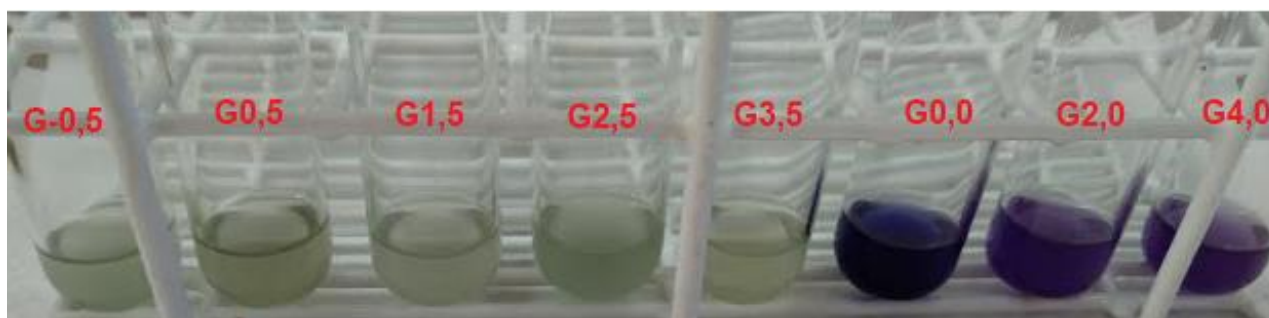


Figura 23: Teste de Rimini para os dendrímeros de meia geração e de gerações inteiras.

Cada etapa da formação do dendrímero, desde as meias gerações até as gerações inteiras foram caracterizadas por FTIR-ATR. A primeira etapa da síntese formou o primeiro dendrímero de geração -0.5, com grupos terminais de ésteres. Foi comparado o dendrímero de meia geração com o reagente acrilato de metila e observou-se que as bandas características são similares, FIG.24 Em 2949 cm^{-1} e 2841 cm^{-1} são as bandas características de estiramento da ligação C-H, em $\sim 1720\text{ cm}^{-1}$ a banda característica de estiramento da ligação C=O e em $\sim 1190\text{ cm}^{-1}$ o estiramento da ligação C-N. Além disso, o espectro do PAMAM G-0,5 não apresenta bandas na região acima de $\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ como é possível observar no espectro de etilenodiamina (EDA), que são as bandas de estiramento N-H. Assim, é possível afirmar que as substituições foram efetivas para os 4 grupos terminais do dendrímero.

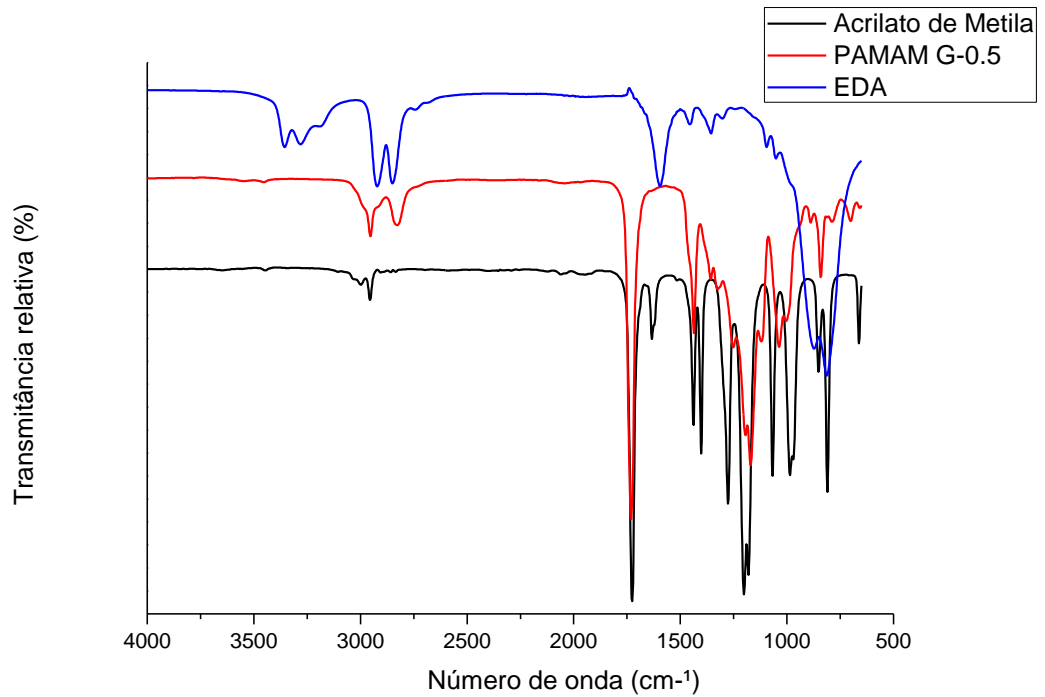


Figura 24: Espectro de FTIR dos reagentes etilenodiamina (EDA) e acrilato de metila (MA) com a primeira síntese de meia geração, PAMAM G-0.5

A reação do PAMAM G-0.5 com EDA sintetizou o primeiro dendrímero de geração inteira, PAMAM G0.0, com grupos NH_2 nos grupos terminais. Similarmente com a comparação anterior, o espectro de FTIR da etilenodiamina foi comparado com a síntese da primeira geração inteira do dendrímero, PAMAM G0,0 que apresenta grupos terminais de aminas primárias, FIG.25. Observou-se similaridade nos espectros, identificando a banda de estiramento N-H acima de 3000 cm^{-1} , em 2930 cm^{-1} e 2858 cm^{-1} as bandas de estiramento da ligação C-H e em $\sim 1640\text{ cm}^{-1}$ a banda de dobramento da ligação N-H.

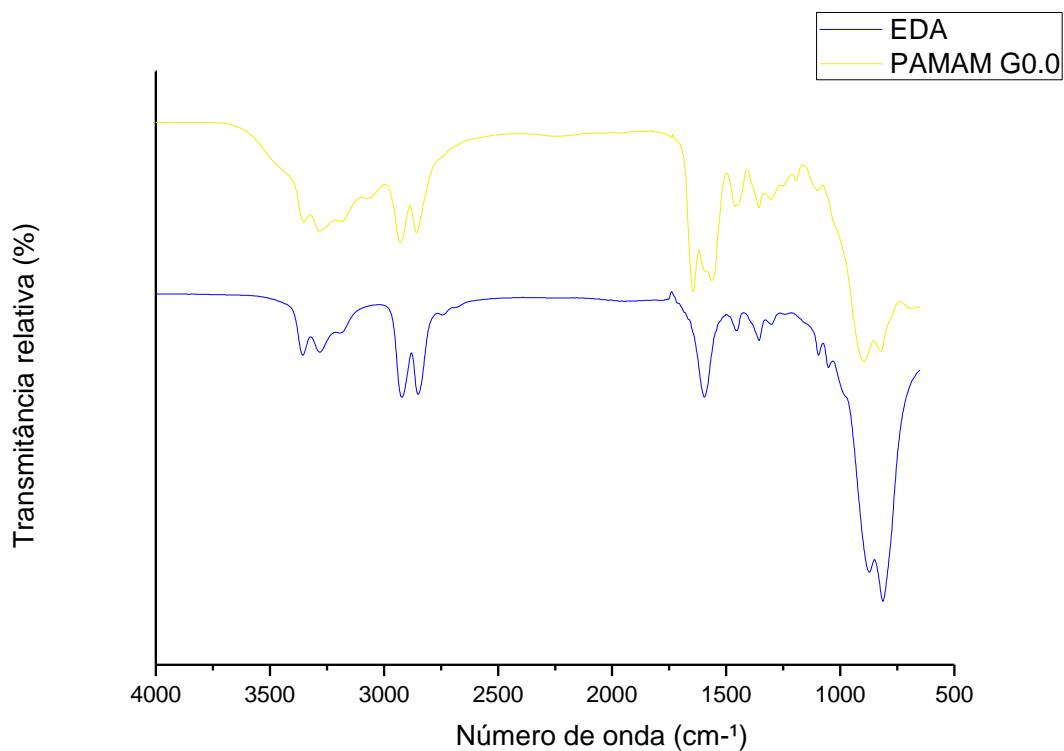


Figura 25: Espectro de FTIR do reagente etilenodiamina (EDA) com a primeira síntese de geração inteira (PAMAM G0,0).

O espectro de FTIR das duas primeiras reações foram sobrepostos, FIG.26. É possível identificar claramente a diferenças desses espectros, sendo que o PAMAM G0,0 apresenta bandas acima de 3000 cm^{-1} , que são as bandas de estiramento N-H indicando o grupamento amina primária e estão ausentes no espectro de meia geração, e a banda característica de estiramento da ligação C=O em $\sim 1720\text{ cm}^{-1}$ que aparece no espectro do PAMAM G-0,5 mas está ausente no dendrímero de geração inteira.

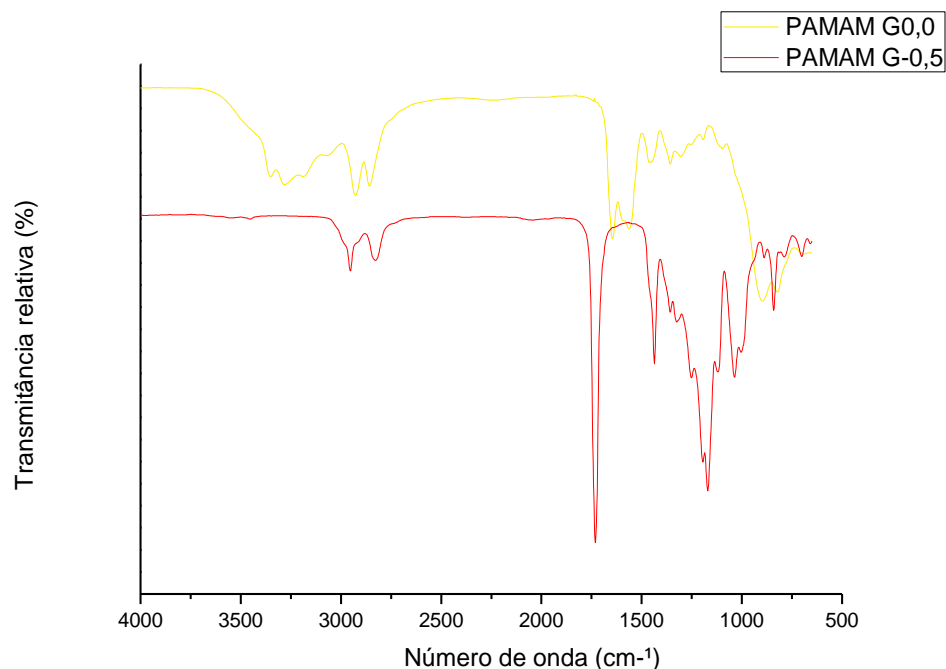


Figura 26: Sobreposição dos espectros de FTIR das duas primeiras sínteses do dendrímero PAMAM.

Para obter até a quarta geração, foram realizadas mais 8 reações, sempre utilizando o último dendrímero sintetizado reagindo com etilenodiamina ou acrilato de metila. Esses espectros FTIR apresentaram-se similares para todas as reações seguintes.

Além da análise de FTIR, foi realizado NMR de ¹³C para o PAMAM G-0.5 e o DEPT-135. No espectro, FIG.27, foi possível observar os 5 picos esperados para essa estrutura. O carbono (d) referente ao grupamento éster apresenta o maior deslocamento químico, em 172 ppm e não está presente no DEPT-135 (FIG.28), devido a esse carbono não apresentar ligações de H. O único carbono com sinal positivo no DEPT-135 apresenta deslocamento químico em 51 ppm e foi atribuído ao carbono (e) da molécula, sendo o único CH₃ presente. Os picos com sinais invertidos no DEPT referem-se aos carbonos CH₂ deste dendrímero. O menor deslocamento químico, em 32 ppm, foi atribuído ao carbono (c) e os deslocamentos em 49 ppm e 52 ppm para os carbonos (b) e (a) respectivamente.

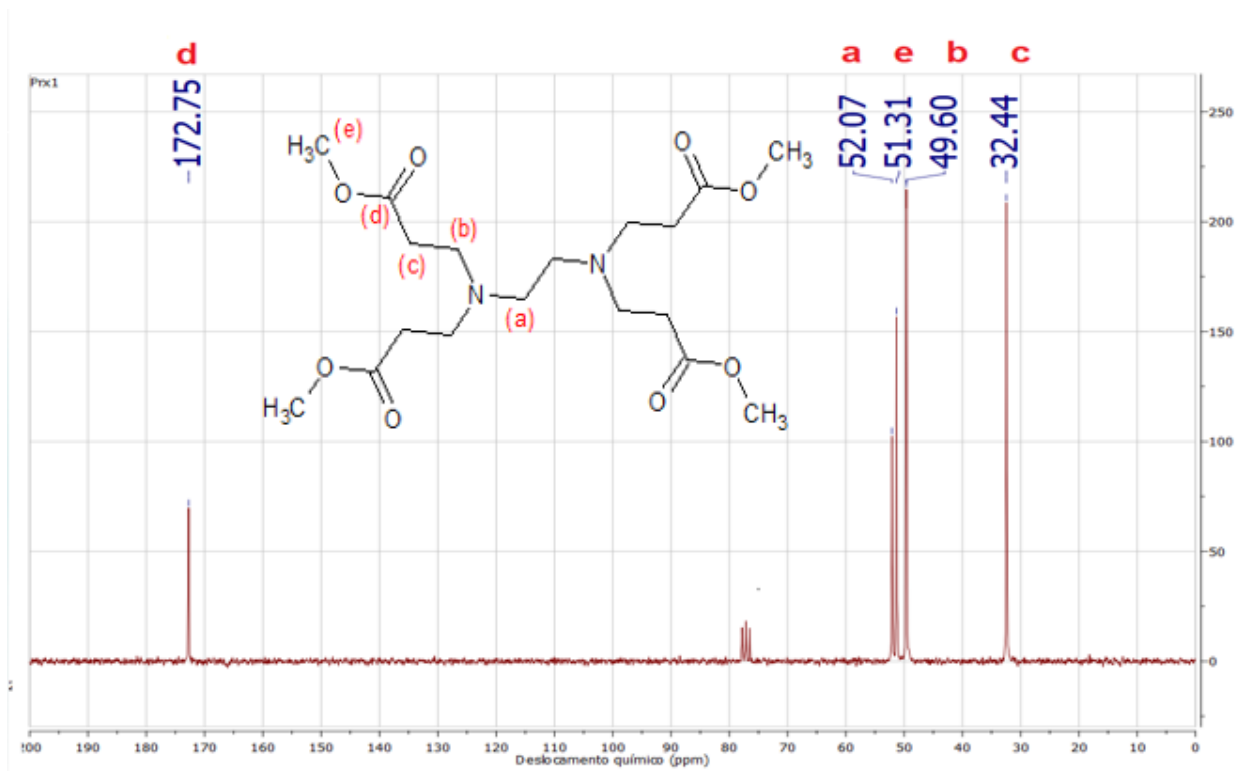


Figura 27: Espectro de RMN de ^{13}C do dendrímero de G-0.5.

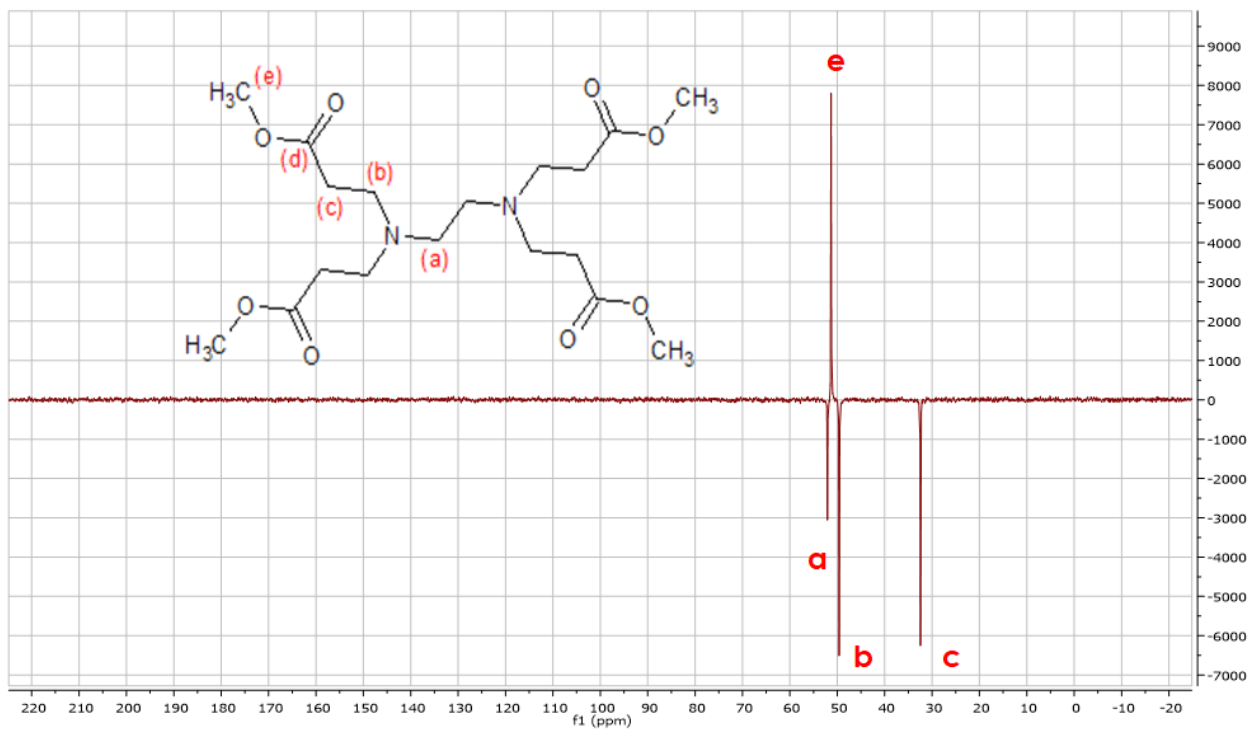


Figura 28: Espectro de DEPT-135 do dendrímero de G-0.5.

Também foi obtido o espectro de RMN de ^1H para o dendrímero PAMAM G-0.5, FIG.29. É possível observar um singlete em 3,6 ppm referente aos hidrogênios do grupo CH_3 do grupo éster presente na extremidade do dendrímero e dois tripletos, sendo em 2,8 ppm referente aos hidrogênios do grupo CH_2 mais afastado do grupo carbonila ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-C=O}$) e em 2,5 ppm aos hidrogênios próximos ao grupo carbonila ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-C=O}$). Neste espectro não foi observado o singlete referente aos hidrogênios presentes no núcleo de dendrímero ($\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N-}$).

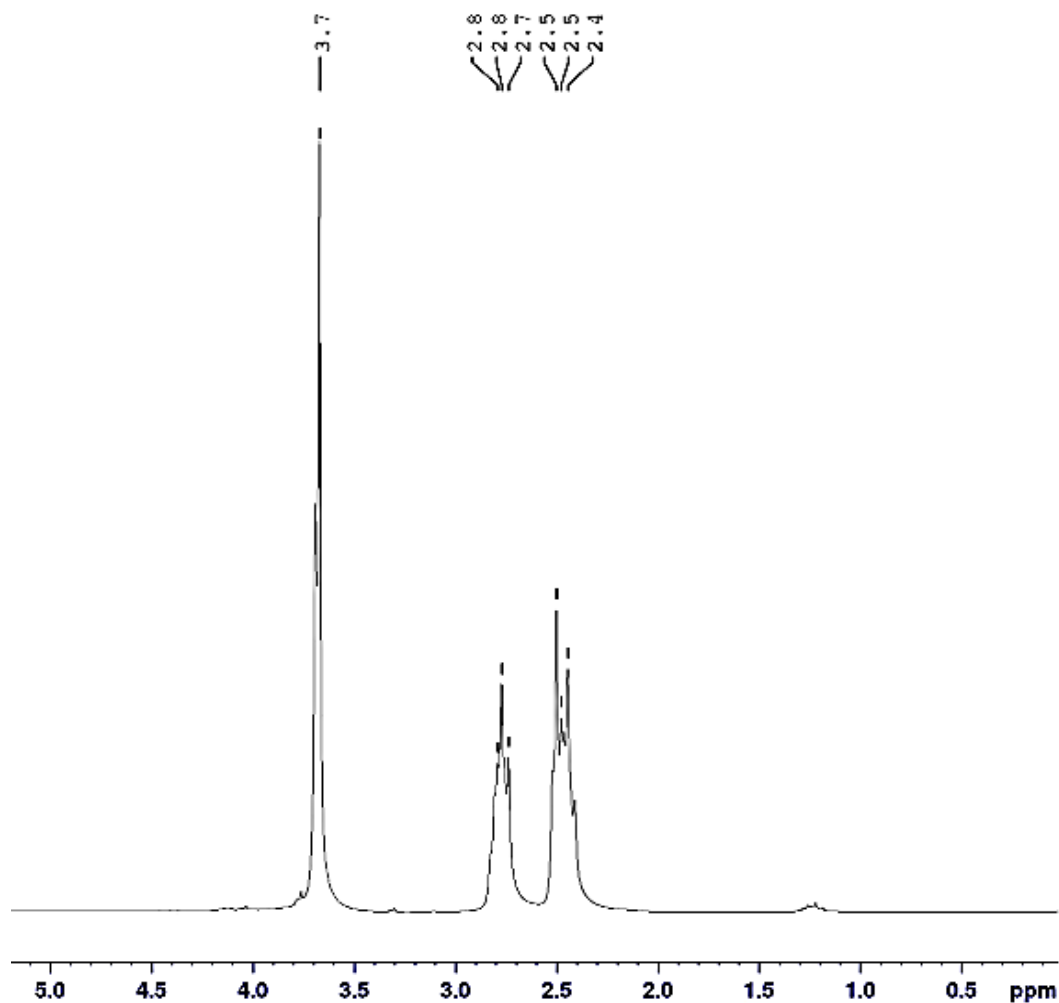


Figura 29: Espectro de RMN de ^1H para o dendrímero PAMAM G-0.5

Para os demais dendrímeros, foi realizado apenas a análise de RMN de ^1H . Para os dendrímeros de meia geração, todos os espectros tiveram o mesmo perfil, quase não variando os deslocamentos químicos, mas apenas na intensidade de alguns picos, FIG.30. Na região próxima a 3,7 ppm foi obtido um singlete caracterizado como o carbono do grupo

metila (CH_3), grupo da extremidade do dendrímero. Próximo de 3,5 ppm, foi identificado como sendo o pico dos H do núcleo, formado por uma molécula derivada da etilenodiamina ($\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$). Nesse pico, é possível observar variações na intensidade do sinal sendo muito baixo para o PAMAM G3.5 e maior para o PAMAM G2.5. Esse grupamento está presente nas ramificações dos dendrímeros, mas como cada H nesse caso deveria apresentar deslocamentos químicos diferentes, pois há um N que está próximo de um grupamento carbonila, não foi possível identificá-lo no espectro. O sinal em $\sim 2,8$ ppm foi identificado para o H mais afastado do grupo carbonila ($\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C=O}$) e em 2,5 ppm para o H mais próximo.

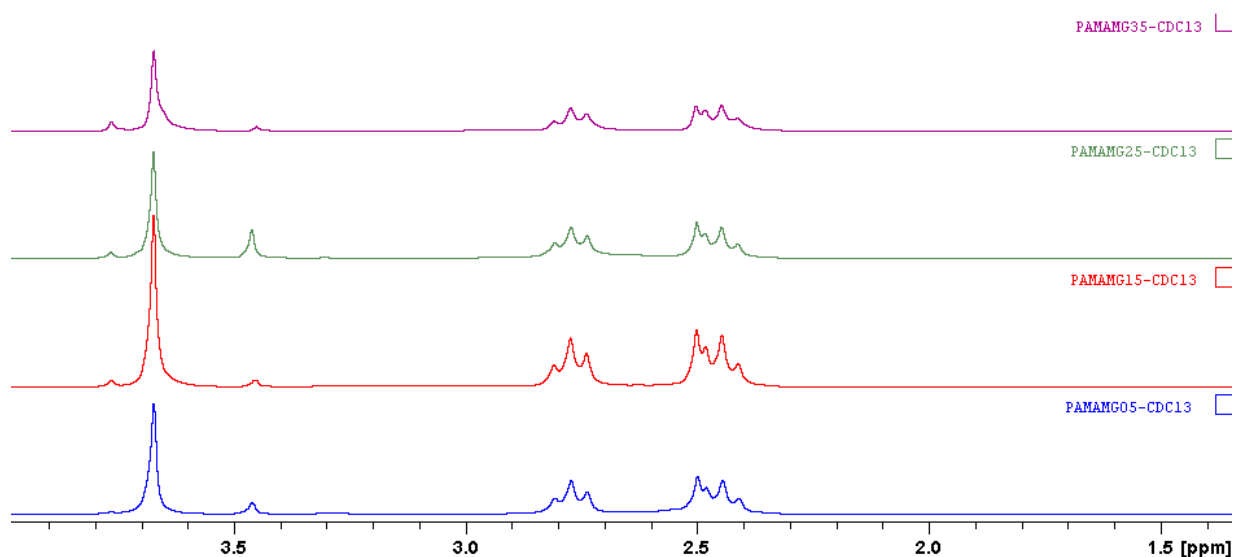


Figura 30: Espectros de RMN de ^1H dos dendrímeros de meia geração.

Para os dendrímeros de gerações inteiras, os espectros de RMN de ^1H foram muito similares entre si e diferentes comparado aos dendrímeros de meia geração, FIG.31. Foram observados 4 sinais principais. Em aproximadamente 7,4 ppm um sinal de baixa intensidade, identificado como H ligado ao nitrogênio do grupamento amida e em $\sim 3,4$ ppm o H ligado ao carbono que está próximo ao nitrogênio do grupo amida ($\text{CO-HN-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$). O sinal em $\sim 2,7$ ppm pode ser atribuído ao H próximo do grupo amina ($\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$) e o sinal em $\sim 1,9$ ppm ao H ligado próximo ao grupo carbonila ($\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C=O}$). Esse foi o sinal que mais variou de um espectro para outro, sendo um pico largo e menos intenso no PAMAM G1.0 e mais intenso e estreito no PAMAM G0.0, além de ocorrer uma variação no deslocamento químico que variou de 1,9 ppm para 1,6 ppm no aumento das gerações. Esses picos apareceram com perfil de singletos, não sendo possível garantir a identificação

correta desses hidrogênios, sendo necessário outras análises para identificação dos dendrímeros.

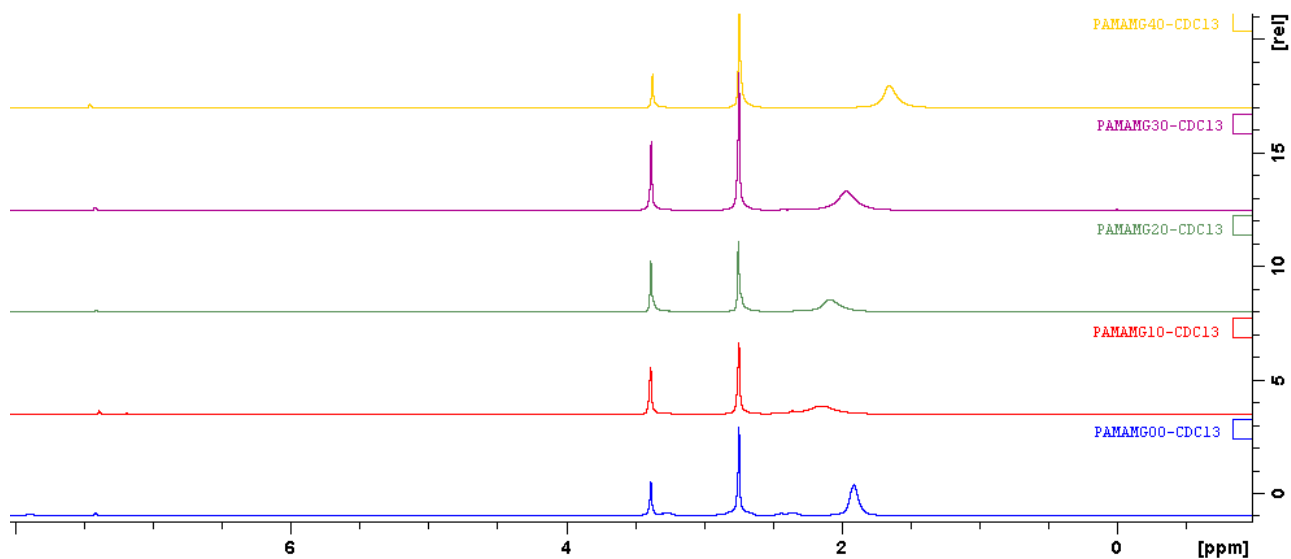


Figura 31: Espectros de RMN de ^1H dos dendrímeros de geração inteira.

Todos os espectros individuais de RMN de ^1H e ^{13}C encontram-se nos Apêndices.

O dendrímero PAMAM G0.0 foi analisado por espectrometria de massas, FIG.32, e o valor experimental de $517,39898 \text{ g mol}^{-1}$ foi próximo ao valor teórico calculado de $516,68 \text{ g mol}^{-1}$, sendo possível concluir que o dendrímero foi obtido integralmente, com todas as reações completas.

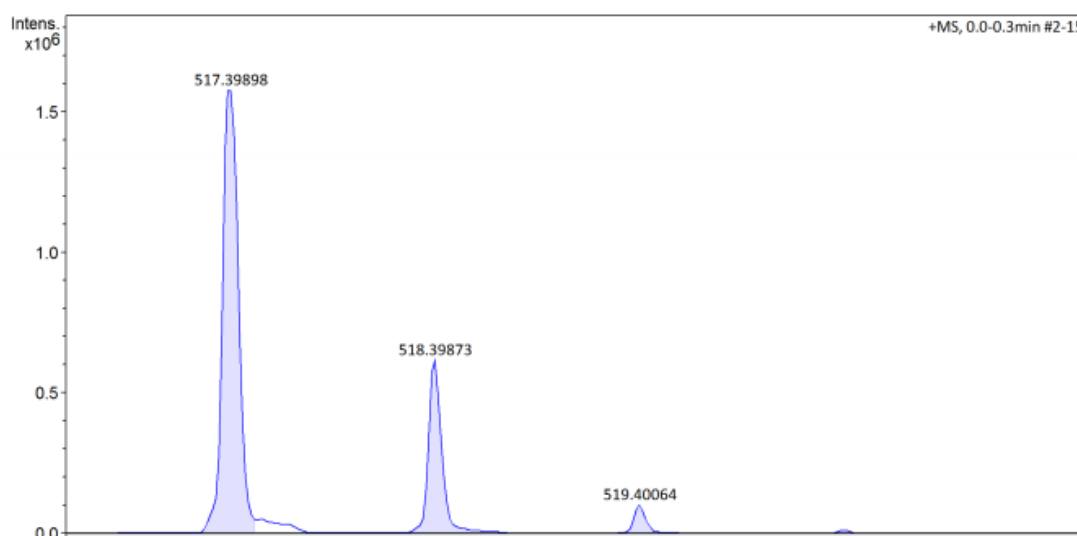


Figura 32: Espectro de massas ampliado obtido para o PAMAM G0.0

O espectro de massas de forma íntegra está incluído no apêndice.

5.2 Síntese dos glicodendrimeros

5.2.1 PAMAM G4.0-LACTOSE

O glicodendrímtero derivado da lactose foi caracterizado apenas por FTIR, e o espectro foi sobreposto com o do PAMAM G4.0, FIG.33. Foi observado uma banda característica de grupo O-H próximo a 3400 cm^{-1} , indicando a presença dos grupos hidroxilas pertencentes ao glicosídeo ligado ao dendrímtero, diferente da banda característica do grupamento amina presente no espectro do PAMAM G4.0. Em 2922 cm^{-1} foi identificado a banda de estiramento da ligação C-H e em 1632 cm^{-1} a banda de dobramento da ligação C=O do grupo amida.

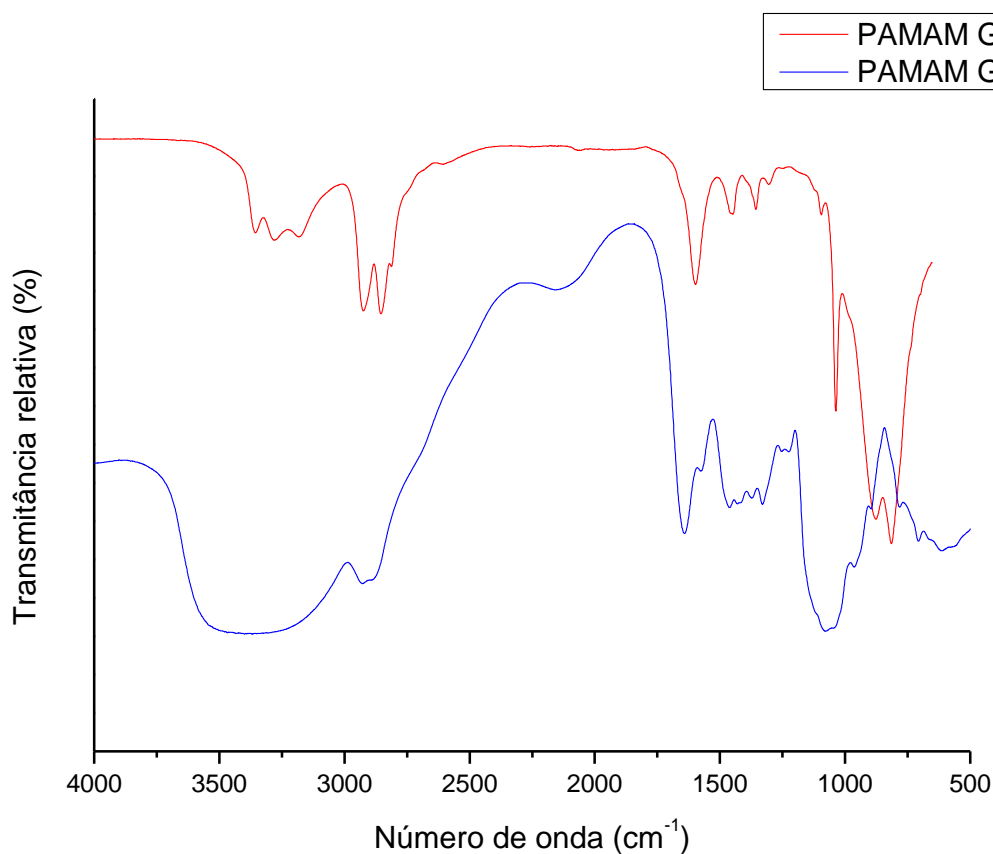


Figura 33: Espectro de FTIR do dendrímtero PAMAM G4.0 e do glicodendrímtero derivado da lactose, PAMAM G4.0-LAC.

5.2.2 PAMAM G4.0-MALTODEXTRINA

O glicodendrímtero derivado da maltodextrina foi caracterizado apenas por FTIR, e o espectro também foi sobreposto com o do PAMAM G4.0, FIG.34. Foi observado uma

banda característica de grupo O-H em 3408 cm^{-1} , indicando a presença dos grupos hidroxilas pertencentes ao glicosídeo ligado ao dendrímero, diferente da banda referente ao grupo amina presente no espectro do dendrímero PAMAM G4.0. Em 2936 cm^{-1} foi identificado a banda de estiramento da ligação C-H e em 1638 cm^{-1} a banda de dobramento da ligação O-H no plano.

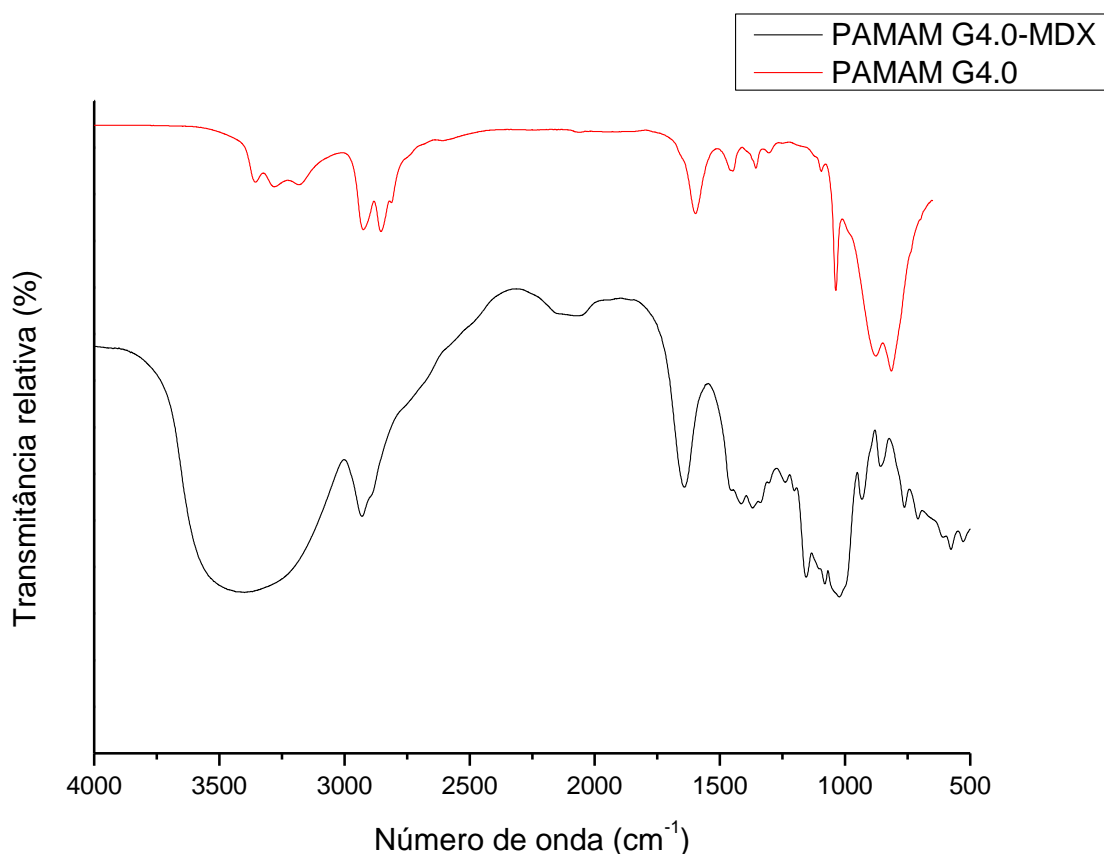


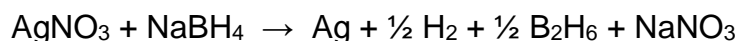
Figura 34: Espectro de FTIR do dendrímero PAMAM G4.0 e do glicodendrímero derivado da maltodextrina, PAMAM G4.0-MDX.

5.3 Síntese das Nanopartículas de Prata

A síntese das nanopartículas foi obtida a partir do método de redução química, utilizando borohidreto de sódio como agente redutor de AgNO_3 , na presença de dendrímeros e seus derivados: o dendrímero PAMAM G4.0 (PG4-NH₂), o glicodendrímero derivado da maltodextrina (PG4-MDX) e o glicodendrímero derivado da lactose (PG4-LAC). Optou-se por utilizar tubos falcon ou eppendorff novos para evitar a presença de contaminantes que pudessem interferir na síntese das nanopartículas. Foi utilizado água

deionizada e sonificada por 45 min para o preparo das soluções. A solução de NaBH₄ foi preparada na hora do uso.

A reação química da redução do nitrato de prata com borohidreto de sódio é dada por:



Sendo necessária uma quantidade em excesso de NaBH₄ para manter a estabilização dos colóides de prata.[62]

Inicialmente, foram aplicadas as concentrações das soluções obtidas a partir do estudo de Esumi [63] para a síntese de Ag-Nps para uma amostra de PG4-NH₂ e duas amostras para PG4-LAC, conforme TAB.2. Devido a pouca quantidade de amostra de PG4-LAC sintetizada, foi pesado uma quantidade inferior comparada ao PG4-NH₂ para realizar um primeiro teste.

Tabela 2: Reagentes utilizados para síntese de Ag-NPs.

	massa	H₂O	AgN₃ (0,02 mol/L)	NaBH₄ (0,4 mol/L)
PG4-NH₂	56 mg	14,32 mL	14,4 mL	72 uL
PG4-LAC 1	10 mg	14,32 mL	14,4 mL	72 uL
PG4-LAC 2	20 mg	14,32 mL	14,4 mL	72 uL

Entretanto, após a adição do borohidreto, as soluções apresentaram coloração que variou de laranja a azul acinzentado e com precipitados de prata, indicando a agregação do metal, FIG.35.

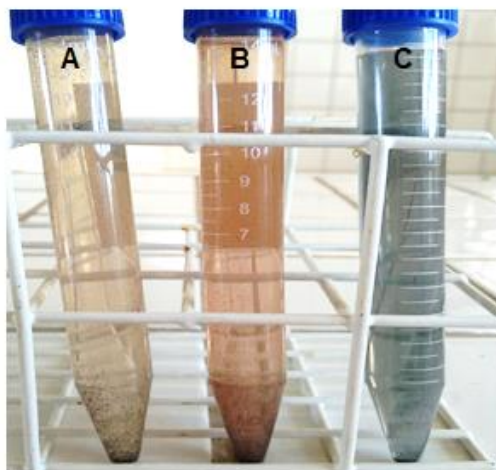


Figura 35: Síntese de Ag-NPs obtida a partir do artigo de Esumi, utilizando PG4-NH₂ (A), PG4-LAC 1 (B) e PG4-LAC 2 (C).

No trabalho de Mulfinger e colaboradores [71], foi demonstrado que a síntese das nanopartículas de prata baseada na coloração amarelo pálido apresenta maior estabilidade, conforme FIG.36, sendo a solução A mais estável.

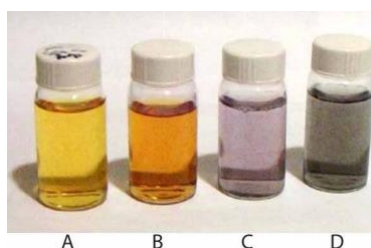


Figura 36: Estágios de agregação da prata coloidal em a) amarelo pálido, b) laranja, c) violeta e c) acinzentado.

Fonte: MULFINGER et al., 2007

Foram realizadas mais sínteses de Ag-NPs utilizando apenas o PG4-NH₂. Primeiro, foi aumentado a massa de dendrímero de 7,0 para 17,4 mg, nas mesmas concentrações de solução de prata e borohidreto de sódio, TAB.3. Entretanto, ambas soluções apresentaram coloração laranja com precipitação após a adição de NaBH₄.

Tabela 3: Síntese de Ag-NPs utilizando PG4-NH₂.

	massa	H ₂ O	AgNO ₃ (0,02 mol/L)	NaBH ₄ (0,4 mol/L)	MeOH
PG4-NH ₂	7,0 mg	1,92 mL	33 uL	50 ul	-
PG4-NH ₂	17,4 mg	1,92 mL	33 uL	50 uL	-

PG4-NH₂	137,0 mg	1,92 mL	33 uL	100 uL	-
PG4-NH₂	22,0 mg	1,64 mL	33 uL	150 uL	200 uL

Foi aumentado ainda mais a massa de dendrímero para 137,0 mg e aumentado também a quantidade de NaBH₄ adicionada para 100 ul. A solução apresentou uma coloração amarela intensa foi perdendo intensidade ao longo dos dias, com presença de precipitado de prata, FIG.37 .

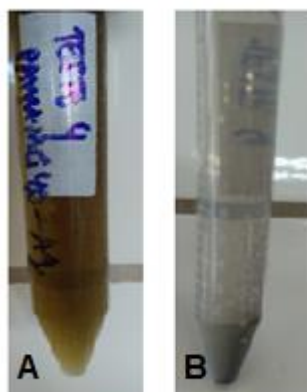


Figura 37: Síntese da Ag-NP obtida a partir do PG4-NH₂ (A) no dia da reação e em (B) no dia seguinte a reação.

A primeira solução com coloração amarelo pálido foi obtida com a adição de 200 ul de metanol, TAB.3, porém a solução foi perdendo intensidade ao longo dos dias. Foram realizados mais estudos com adição de metanol para a síntese das Ag-NPs e foram obtidos soluções de coloração amarelo pálido, TAB.4 e FIG.38, indicando a presença de Ag-NP [62] e que permaneceram estáveis por mais tempo, ao contrário das NPs obtidas anteriormente. Essas soluções se aproximaram da coloração obtida na solução A, FIG.36, que indica a síntese mais estável das Ag-NPs.

Tabela 4: Condições de síntese de Ag-NPs com maior estabilidade para os sistemas estudados.

	massa	H₂O	MeOH	AgNO₃ (0,03 mol/L)	NaBH₄ (0,4 mol/L)
PG4-NH₂	19,8 mg	1,61 mL	185 uL	25 uL	26 uL
PG4-LAC	22,3 mg	1,61 mL	185 uL	25 uL	50 uL
PG4-MDX	10,2 mg	1,50 mL	185 uL	20 uL	250 uL

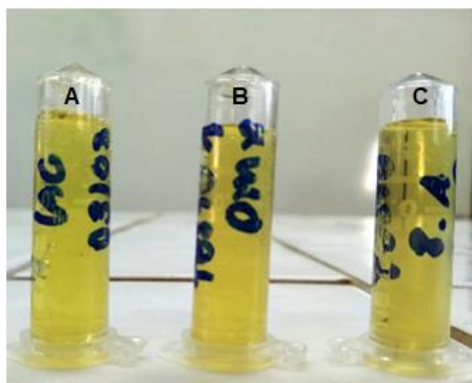
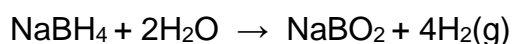


Figura 38: Síntese final das Ag-Nps utilizando os estabilizadores PG4-LAC (A), PG4-MDX (B) e PG4-NH₂ (C).

A adição do metanol solubilizou melhor o dendrímero, pois o interior do PAMAM apresenta caráter menos polar. Além disso, aumentou a estabilidade do borohidreto de sódio em solução, que contribui para que grande parte do íon metálico fosse reduzido. O NaBH₄ em solução aquosa é rapidamente convertido para H₂ gasoso, conforme a reação:



Os espectros de absorção do UV-Vis para as AG-NPs apresentaram uma banda SPR no comprimento de onda de 400 nm para os 3 sistemas obtidos, FIG.39, indicando a formação de nanopartículas de prata esférica. Entretanto, apenas a Ag-PG4 apresentou uma banda simétrica, sendo possível avaliar que as Ag-MDX e Ag-LAC poderiam apresentar outras formas além da esférica ou tamanhos distintos de nanopartículas formadas.

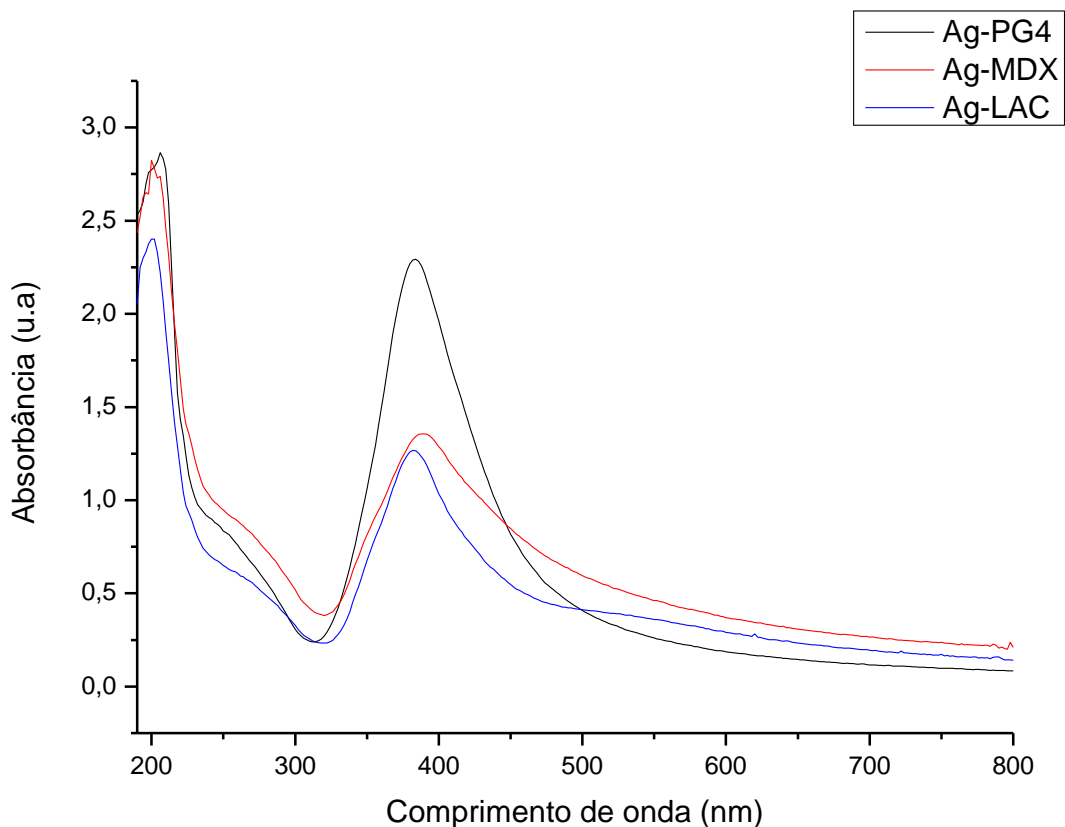


Figura 39: Espectros de UV-Vis obtido das Ag-NPs a partir do dendrímero PG4-NH₂ e os glicodendrímeros PG4-MDX e PG4-LAC

5.4 Avaliação da atividade catalítica na reação de redução do *p*-nitrofenol

A redução do 4-Nip é utilizada como modelo de reação para demonstrar a atividade catalítica das nanopartículas de prata. A concentração de NaBH₄ é mantida em excesso em relação a concentração de 4-Nip, para garantir uma reação de pseudo-primeira ordem. Dessa forma, a taxa de redução apresenta uma relação linear entre $\ln A_{4-Nip(t)} / \ln A_{4-Nip(0)}$ e o tempo. A equação de cinética da reação de redução pode ser definida por:

$$-\frac{d[4-Nip]}{dt} = k_{app} \cdot [4-Nip] \quad \text{Equação 1}$$

$$\ln A_{4-Nip(t)} = -k_{app} \cdot t + \ln A_{4-Nip(0)} \quad \text{Equação 2}$$

Para demonstrar as condições de pseudo primeira ordem, foi realizado a linearização da cinética de reação conforme FIG.40:

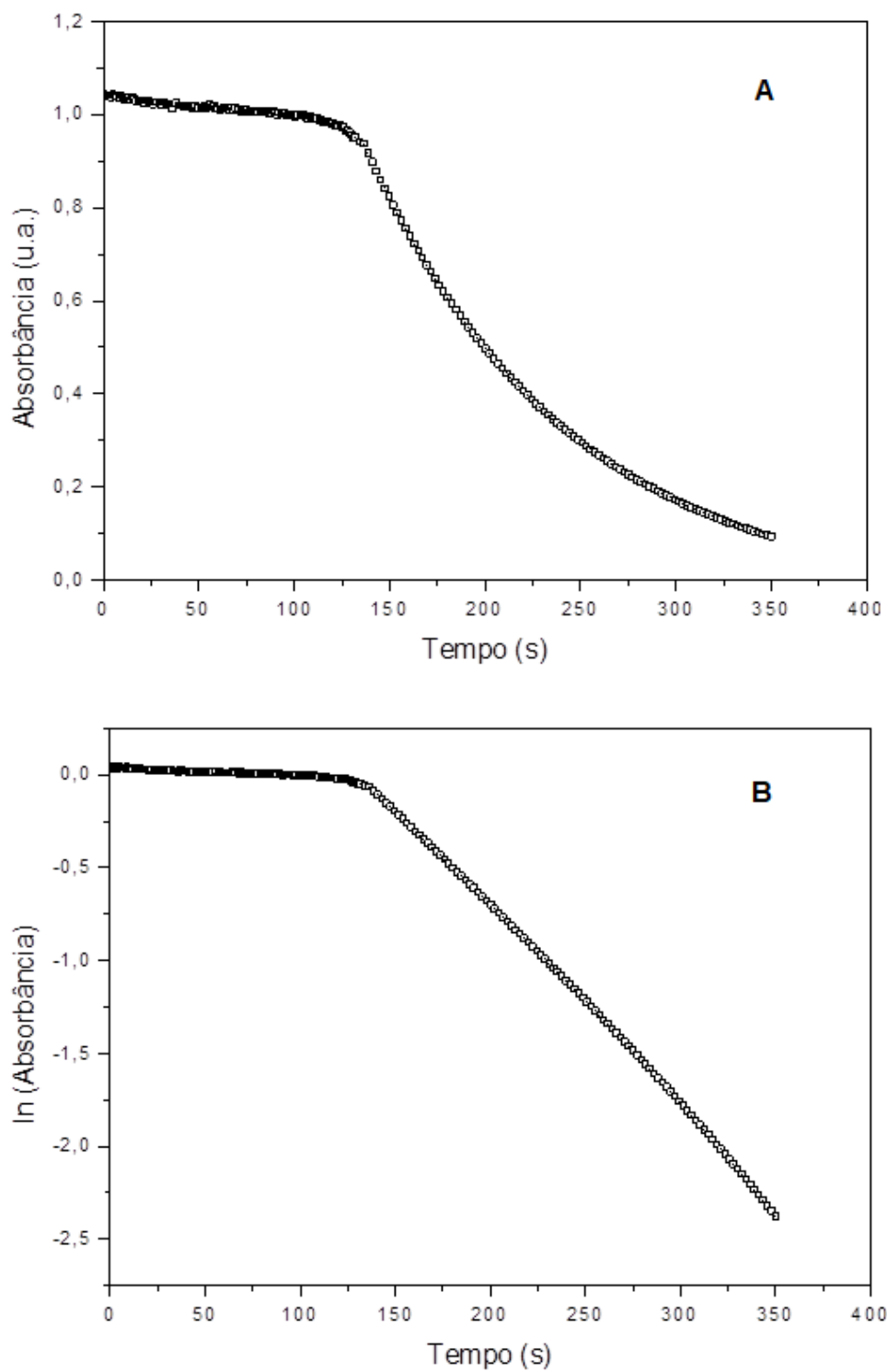


Figura 40: (A) Espectro de absorção de 4-Nip em função do tempo, em 400 nm e (B) ajuste linear para cinética de pseudo primeira ordem para o nanocatalisador Ag-LAC, em 25°C.

De acordo com a Equação 2, a constante de velocidade aparente (k_{app}) pode ser determinada pelo coeficiente angular da reta obtida, conforme o gráfico FIG.40 (B). Assim, a partir dos dados experimentais foi possível calcular o k_{app} para todos os nanocatalisadores estudados. Os valores obtidos para o k_{app} e o desvio padrão desses resultados, a concentração de prata em cada nanocatalisador, o tempo de reação de redução e o cálculo da eficiência do nanocatalisador (TOF) estão listados na TAB.5.

Tabela 5: Dados e informações obtidas a partir das cinéticas de reações para os nanocatalisadores Ag-PG4, Ag-MDX e Ag-LAC, nas temperaturas (T) de 15, 20 e 25°C: constante de velocidade aparente (k_{app}), concentração de prata do nanocatalisador (C), tempo de reação

	T (°C)	k_{app} (s ⁻¹)	Desvio (±)	C (mg/mL)	tempo (h)	TOF (h ⁻¹)
Ag-PG4	25,0	0,0148	0,0045	11,3	0,067	1010
Ag-PG4	20,0	0,0103	0,0007	11,3	0,091	721
Ag-PG4	15,0	0,0098	0,0016	11,3	0,083	791
Ag-MDX	25,0	0,0144	0,0020	10,8	0,099	877
Ag-MDX	20,0	0,0114	0,0046	10,8	0,103	843
Ag-MDX	15,0	0,0078	0,0017	10,8	0,099	877
Ag-LAC	25,0	0,0095	0,0011	12,1	0,093	714
Ag-LAC	20,0	0,0121	0,0002	12,1	0,116	572
Ag-LAC	15,0	0,0047	0,0009	12,1	0,106	626

O tempo da reação foi calculado a partir do tempo de início da reação de redução, onde foi observado uma queda inicial significativa nos valores de absorvância e o tempo final de reação, onde a absorvância começou a permanecer constante. Assim, o tempo de indução da reação foi desconsiderado. Os espectros de todas as cinéticas podem ser consultados nos Apêndices.

O tempo de indução foi observado em vários estudos e relatados na literatura, com nanopartículas de prata, paládio e cobre, utilizando diferentes estabilizadores.[65-67] Esse fenômeno pode ser causado por uma superfície metálica oxidada, que pode ocorrer devido ao oxigênio dissolvido em água reagir de forma mais rápida com o borohidreto de sódio do que comparado ao *p*-nitrofenol.[68] Outro fator que pode ser considerado é a velocidade de adsorção do Nip na superfície do catalisador.[69]

A concentração C é a concentração de nanopartículas de prata que foram estabilizadas no nanocatalizador, obtida a partir da concentração da solução de prata adicionada no início da síntese das Ag-NPs.

Para avaliar a eficiência do catalisador foi calculado o número de *turnover frequency* (TOF) que relaciona a concentração de 4-Nip e do catalisador formado pelas Ag-NPs, no tempo decorrido para a reação de redução, descrito pela seguinte fórmula:

$$\text{TOF} = \frac{[\text{Produto}]}{[\text{Catalisador}] * \text{tempo}}$$

Alguns nanocatalisadores baseados no dendrímero PAMAM G4.0 e formados por Ag-NPs, com estudo da cinética de reação na temperatura de 25°C foram comparados aos resultados obtidos neste trabalho para os valores de k_{app} e TOF, TAB.6:

Tabela 6: Comparação entre os valores de k_{app} e TOF entre os nanocatalisadores obtidos neste trabalho com os encontrados na literatura.

	k_{app} (s ⁻¹)	TOF (h ⁻¹)	Referência
Ag-PG4	0,0148	1010	a
Ag-MDX	0,0144	877	a
Ag-LAC	0,0095	714	a
Jeffamine core PG4	0,0012	887	Gürbüz [64]
PG4-Pyr	0,0072	949	Yang [53]
PG4-OH	0,0022	360	Yang [53]
PG4-NH₂	0,0035	372	Yang [53]

a = nanocatalisadores obtidos neste trabalho

Os nanocatalisadores derivados do dendrímero PAMAM obtidos neste trabalho apresentaram valores de k_{app} superiores com os estudados por Yang e Gürbüz. O nanocatalisador PG4-NH₂ obtido por Yang e o Ag-PG4 obtido neste trabalho apresentam a mesma estrutura na teoria, o PAMAM G4.0, embora neste trabalho não foi possível identificar de forma completa a estrutura obtida. Considerando uma estrutura similar, o valor do k_{app} obtido aqui foi 4 vezes maior que o publicado pelo autor. Para os valores obtidos do TOF a variação também foi considerável, sendo 2,7 vezes maior a eficiência catalítica para o nanocatalisador obtido neste trabalho. Esses resultados discrepantes poderiam ser explicados por tamanhos menores de nanopartículas e monodispersividade

menor, obtidos pelo PG4-NH₂. Entretanto, não foi possível obter a caracterização das nanopartículas estudadas neste trabalho, assim como as demais caracterizações dos dendrímeros e glicodendrímeros em função das restrições impostas em função da pandemia de COVID-19 no ano de 2020.

A eficiência catalítica de todos os nanocatalisadores foram aproximadas, com exceção de PG4-OH e PG-NH₂ que apresentaram resultados aproximadamente duas vezes menor que a média dos demais.

Foi estudada a relação entre o aumento da temperatura e a velocidade de reação aparente (k_{app}), TAB.5. Para o nanocatalisadores foi possível observar que o aumento da temperatura resultou em valores de k_{app} maiores. Isso ocorre devido ao aumento da difusão de moléculas reagentes. Entretanto, para Ag-LAC esse aumento não foi verificado.

Com os dados de temperatura e k_{app} , é possível calcular a energia de ativação aparente (E_{aapp}) a partir da equação de Arrhenius, equação 3, sendo k_{app} a velocidade de reação aparente, R é a constante dos gases ($R = 8,314 \text{ J/K.mol}$), A o fator pré exponencial e T temperatura. A E_{aapp} é obtida pelo pelo coeficiente angular do plot de $\ln(k_{app})$ e $1/T$, FIG.41.

$$\ln(k_{app}) = \ln(A) - E_{aapp}/RT$$

Equação 3

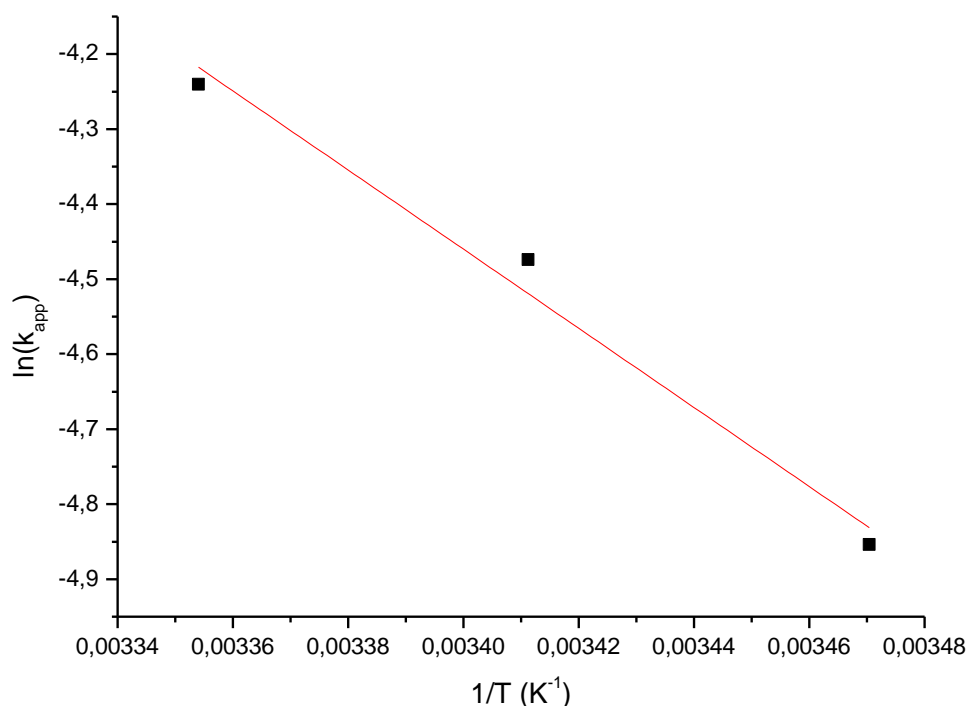


Figura 41: Plot de Arrhenius para o nanocatalisador Ag-MDX.

O nanocatalisador Ag-PG4 não apresentou perfil linear para o plot de Arrhenius, não sendo possível calcular o valor de E_{aapp} . Para Ag-MDX o valor do coeficiente angular foi -5273,9 com $R^2=0,99199$. Multiplicando o coeficiente angular por R, constante dos gases, o valor obtido de E_{aapp} foi de 43,8 kJ/mol. No artigo de Nemanashi [70], o valor obtido para o E_{aapp} do nanocatalisador formado pelo Ag-PAMAM G4.0 foi de 45,7 kJ/mol. Embora sejam nanocatalisadores distintos, pois o Ag-MDX possui grupos de glicosídeos como grupos superficiais, o valor encontrado foi aproximado, sendo possível considerar a atividade catalítica semelhante.

6. Conclusões e considerações finais

A síntese inicial dos dendrímeros PG-0.5 e PG0.0 foram satisfatórias, caracterizados por RMN de ^1H e ^{13}C para o primeiro dendrímero de meia geração e RMN de ^1H e espectrometria de massas para o primeiro dendrímero de geração inteira. Para os demais dendrímeros, embora os espectros RMN de ^1H tenham sido similares, não é possível afirmar que todas as reações tenham sido efetivas, tanto nas sínteses dos dendrímeros de meia geração quanto para os de gerações inteiras. É necessário mais técnicas de caracterização, como RMN de ^{13}C e espectrometria de massas para verificar a estrutura obtida em cada síntese.

Também é necessário a realização de mais testes para a caracterização dos glicodendrímeros, como espectrometria de massas, para verificação da estrutura obtida para o PG4-LAC e PG4-MDX.

Para a caracterização das Ag-NPs obtidas, são necessárias análises de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) para obter informações como tamanho, distribuição, homogeneidade e morfologia. Dessa forma, a discussão dos resultados pode ser ampliada e melhor discutida com os resultados obtidos em outros trabalhos publicados na literatura.

As análises de caracterização que ficaram pendentes neste trabalho ocorreu devido ao período de isolamento social provocado pela pandemia do vírus Covid-19. Dessa forma, não foi possível enviar as amostras para outro estado para que pudessem ser analisadas.

Ainda sem a caracterização necessária dos nanocatalisadores obtidos, é possível observar que todos foram eficientes na redução no 4-Nip e apresentaram valores de constante de velocidade aparente e TOF superiores ou similares que os comparados com a literatura.

7. Bibliografia

1. López-Lorente Ál, Valcárcel M. The third way in analytical nanoscience and nanotechnology: involvement of nanotools and nanoanalytes in the same analytical process. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2016;75:1-9.
2. Kung HH, Kung MC. Nanotechnology: applications and potentials for heterogeneous catalysis. *Catalysis today*. 2004;97(4):219-224.
3. Adams FC, Barbante C. Nanoscience, nanotechnology and spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2013;86:3-13
4. Védrine JC. Importance, features and uses of metal oxide catalysts in heterogeneous catalysis. *Chinese Journal of Catalysis*. 2019;40(11):1627-1636.
5. Kumar P. Dendrimer: a novel polymer for drug delivery. *JITPS*. 2010;1(6):252-269.
6. Buhleier E, Wehner W, Vögtle F. Cascade and Nonskid-Chain-like syntheses of molecular cavity topologies. *Synthesis*. 1978;2:55-158.
7. Dykes GM. Dendrimers: a review of their appeal and applications. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 2001;76:903-918.
8. Srinivasa GS, Yarema KJ. *Nanotechnologies for the life sciences: dendrimers in cancer treatment and diagnosis*. Volume 7. New York: Wiley; 2007.
9. Abbasi E, Aval SF, Akbarzadeh A, et al. Dendrimers: synthesis, applications, and properties. *Nanoscale Research Letters*. 2014;9:247.
10. Swarupananda ME, Sandip PS, Dhruvajyot S. Dendrimers: A novel approach in nano drug delivery. *NSHM Journal of Pharmacy and Healthcare Management*. 2011(2):51-60.
11. Silva ARP. Estudo das propriedades bioquímicas de sistemas poliméricos arborescentes PGLD-AAS para o tratamento do câncer. 2008.
12. Majoros I, Baker Jr. (Ed.). *Dendrimer-based nanomedicine*. Pan Stanford Publishing, 2008.
13. Crooks RM, Zhao M, Sun L, Chechik V, Yeung LK. Dendrimer-encapsulated metal nanoparticles: synthesis, characterization, and applications to catalysis. *Accounts of chemical research*. 2001;34(3):181-190.
14. Sadjadi S. Dendrimers as Nanoreactors. *Organic Nanoreactors*. Academic Press. 2016:159-201.
15. Cheng Y, Xu Z, Ma M, Xu T. Dendrimers as drug carriers: applications in different routes of drug administration. *Journal of pharmaceutical sciences*. 2008;97(1):123-143.
16. Castonguay A, Ashok KK. Dendrimer templated construction of silver nanoparticles. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2010;160(1-2):76-87.
17. Boas U, Christensen JD, Christensen JB, Heegaard PMH. *Dendrimers in medicine and biotechnology: new molecular tools*. Royal Society of Chemistry. 2006.
18. Matthews OA, Shipway AN, Stoddart JF. Dendrimers: branching out from curiosities into new technologies. *Progress in polymer Science*. 1998;23(1):1-56
19. Bhattacharya P, Geitner NK, Sarupria S, Ke PC. Exploiting the physicochemical properties of dendritic polymers for environmental and biological applications. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2013;15(13): 4477-4490.
20. Tomalia DA, Baker H, Dewald J, et al. Dendritic macromolecules: synthesis of starburst dendrimers. *Macromolecules*. 1986;19(9):2466-2468.
21. Sowinska M, Urbanczyk-Lipkowska Z. *Advances in the chemistry of dendrimers*. *New Journal of Chemistry*. 2014;38(6):2168-2203.
22. Klajnert B, Bryszewska B. Review Dendrimers: properties and applications. *Acta biochimica polonica*. 2001;48(1):199-208.
23. Hawker CJ, Frechet JMJ. Preparation of polymers with controlled molecular architecture. A new convergent approach to dendritic macromolecules. *Journal of the American Chemical Society*. 1990;112(21):7638-7647.
24. Tomalia DA. The dendritic state. *Materials Today*. 2005;8(3):34-46.
25. Janek Peterson. *Characterization and modification of pamam dendrimers*. Tallinn University of Technology; 2002.
26. Tomalia DA, Baker H, Dewald J, Kallos G, Roeck J, Ryder J, Smith P. A new class of polymers: starburst-dendritic macromolecules. *Polymer Journal*. 1985;17(1):117-132.
27. Karakhanov EA, Maksimov AL, Zolotukhina AV, Kardashev SV, Filippova T. Yu. Palladium nanoparticles on dendrimer-containing supports as catalysts for hydrogenation of unsaturated hydrocarbons. *Petroleum Chemistry*. 2012;52(5):289-298.
28. Turnbull WB, Stoddart JF. Design and synthesis of glycodendrimers. *Reviews in Molecular Biotechnology*. 2002;90(3-4):231-255.

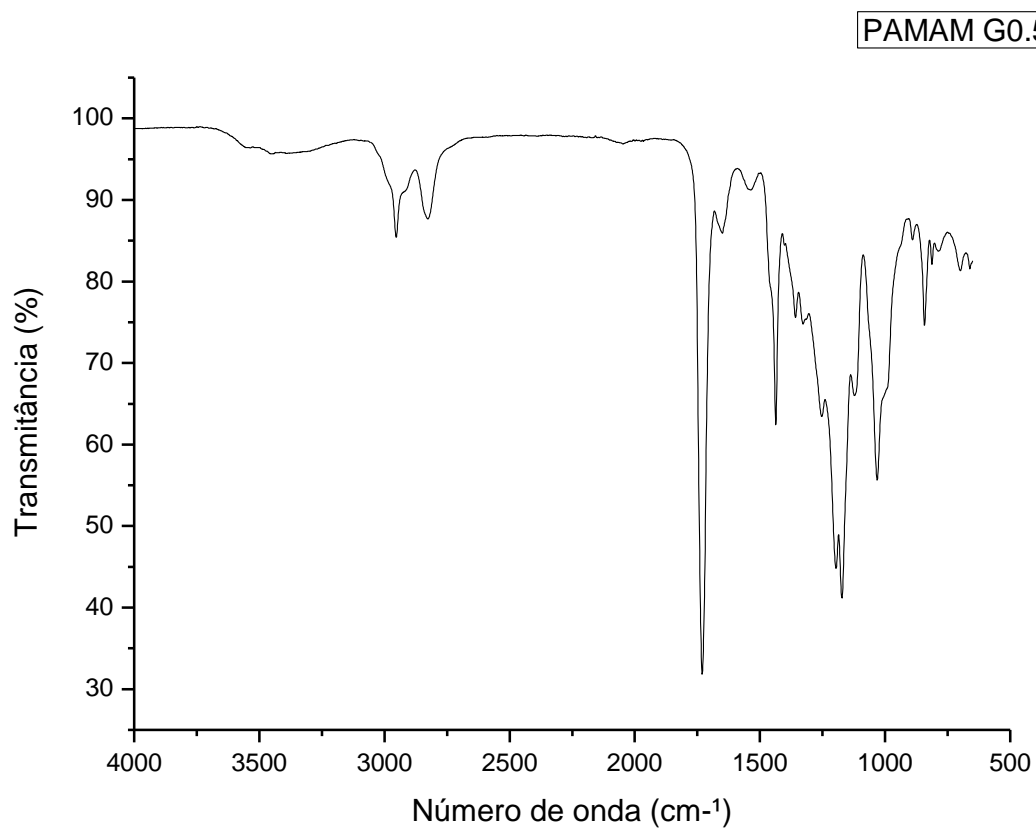
29. Roy R. A decade of glycodendrimer chemistry. *Trends in Glycoscience and Glycotechnology*. 2003;15(85):291-310
30. Voit B, Appelhans D. Glycopolymers of various architectures - more than mimicking nature. *Macromolecular Chemistry and Physics*. 2010;211(7):727-735.
31. Labieniec-Watala M, Watala C. PAMAM dendrimers: destined for success or doomed to fail? Plain and modified PAMAM dendrimers in the context of biomedical applications. *Journal of pharmaceutical sciences*. 2015;104(1):2-14.
32. Pais M, Rao P. Maltodextrin for corrosion mitigation of zinc in sulfamic acid: Electrochemical, surface and spectroscopic studies. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2020;145:575-585.
33. Shepherd R, Robertson A, Ofman D. Dairy glycoconjugate emulsifiers: casein–maltodextrins. *Food Hydrocolloids*. 2000;14(4):281-286.
34. Barthold S, Hittinger M, Primavessy D, Zapp A, Groß H, Schneider M. Preparation of maltodextrin nanoparticles and encapsulation of bovine serum albumin - Influence of formulation parameters. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*. 2019;142:405-410.
35. Mishra DK, Dabbawala AA, Truong CC, Alhassan SM, Jegal J, Hwang JS. Ru–NiOx nanohybrids on TiO2 support prepared by impregnation-reduction method for efficient hydrogenation of lactose to lactitol. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2018;68:325-334.
36. Jamkhande PG, Ghule NW, Bame, AH, Kalaskar MG. Metal nanoparticles synthesis: An overview on methods of preparation, advantages and disadvantages, and applications. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*. 2019;53:101174.
37. Paramasivam G, Kayambu N, Rabel AM, Sundramoorthy AK, Sundaramurthy A. Anisotropic noble metal nanoparticles: Synthesis, surface functionalization and applications in biosensing, bioimaging, drug delivery and theranostics. *Acta Biomaterialia*. 2017;49:45-65.
38. Goia DV, Matijevic E. Preparation of monodispersed metal particles. *New Journal of Chemistry*. 1998;22(11):1203-1215.
39. Santos KO. Nanopartículas de prata e prata-paládio estabilizadas pela polietilenoimina linear funcionalizada: formação, caracterização e aplicações catalíticas. (Tese). Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, Programa de Pós-Graduação em Química; 2012.
40. Ferreira HS, Rangel MC. Nanotecnologia: aspectos gerais e potencial de aplicação em catálise. *Química nova*. 2009;32(7):1860-1870.
41. Silvestri D, Waclawek S, Venkateshaiah A, Krawczyk K, Sobel B, Padil VV, Varma RS. Synthesis of Ag nanoparticles by a chitosan-poly (3-hydroxybutyrate) polymer conjugate and their superb catalytic activity. *Carbohydrate Polymers*. 2019;232:115806.
42. Landage SM, Wasif AI, Dhuppe P. Synthesis of nanosilver using chemical reduction methods. *International Journal of Advanced Research in Engineering and Applied Sciences*. 2014;3(5):14-22.
43. Melo MA Jr, Santos LSS, Gonçalves MDC, Nogueira AF. Preparação de nanopartículas de prata e ouro: um método simples para a introdução da nanociência em laboratório de ensino. *Química nova*. 2012;35(9):1872-1878.
44. Roucoux A, Schulz J, Patin H. Reduced Transition Metal Colloids: A Novel Family of Reusable Catalysts? *Chemical Reviews*. 2002;102(10): 3757-3778.
45. Faggion DJr. Estudos cinéticos da reação de heck intramolecular catalisada por nanopartículas bimetalicas estabilizadas por polietilenoimina linear funcionalizada. 2013.
46. Katz E, Shipway AN, Willner I. Chemically Functionalized Metal Nanoparticles. In: *Nanoscale Materials*. Springer, Boston, MA, 2004:5-78.
47. Zhao M, Sun L, Crooks RM. Preparation of Cu nanoclusters with in dendrimer templates. *Journal of the American Chemical Society*. 1998;120(19):4877-4878.
48. Gatard S, Liang L, Salmon L, Ruiz J, Astruc D, Bouquillon S. Water-soluble glycodendrimers: synthesis and stabilization of catalytically active Pd and Pt nanoparticles. *Tetrahedron letters*. 2011;52(16):1842-1846.
49. Kannan A, Rajakumar P. Synthesis and catalytic application of glycodendrimers decorated with gold nanoparticles–reduction of 4-nitrophenol. *RSC Advances*. 2015;5(58): 46908-46915.
50. Jansen JFGA, Berg EMMB, Meijer EW. Encapsulation of guest molecules into a dendritic box. *Science*. 1994;266(5188):1226-1229.
51. Xiong Z, Zhang H, Zhang W, Lai B, Yao G. Removal of nitrophenols and their derivatives by chemical redox: A review. *Chemical Engineering Journal*. 2019;359:13-31.
52. Bhatti ZI, Toda H, Furukawa K. p-Nitrophenol degradation by activated sludge attached on nonwovens. *Water Research*. 2002;36(5):1135-1142.
53. Dinari M, Dadkhah F. Swift reduction of 4-nitrophenol by easy recoverable magnetite-Ag/layered double hydroxide/starch bionanocomposite. *Carbohydrate polymers*. 2020;228:115392.

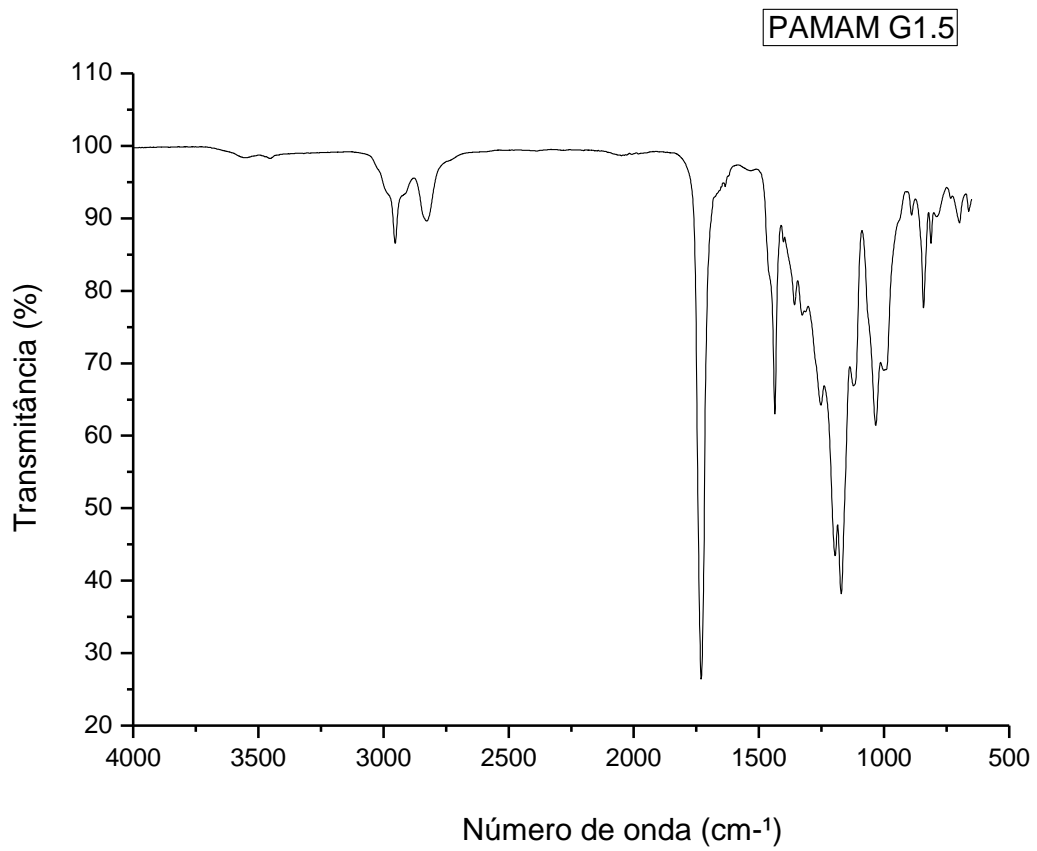
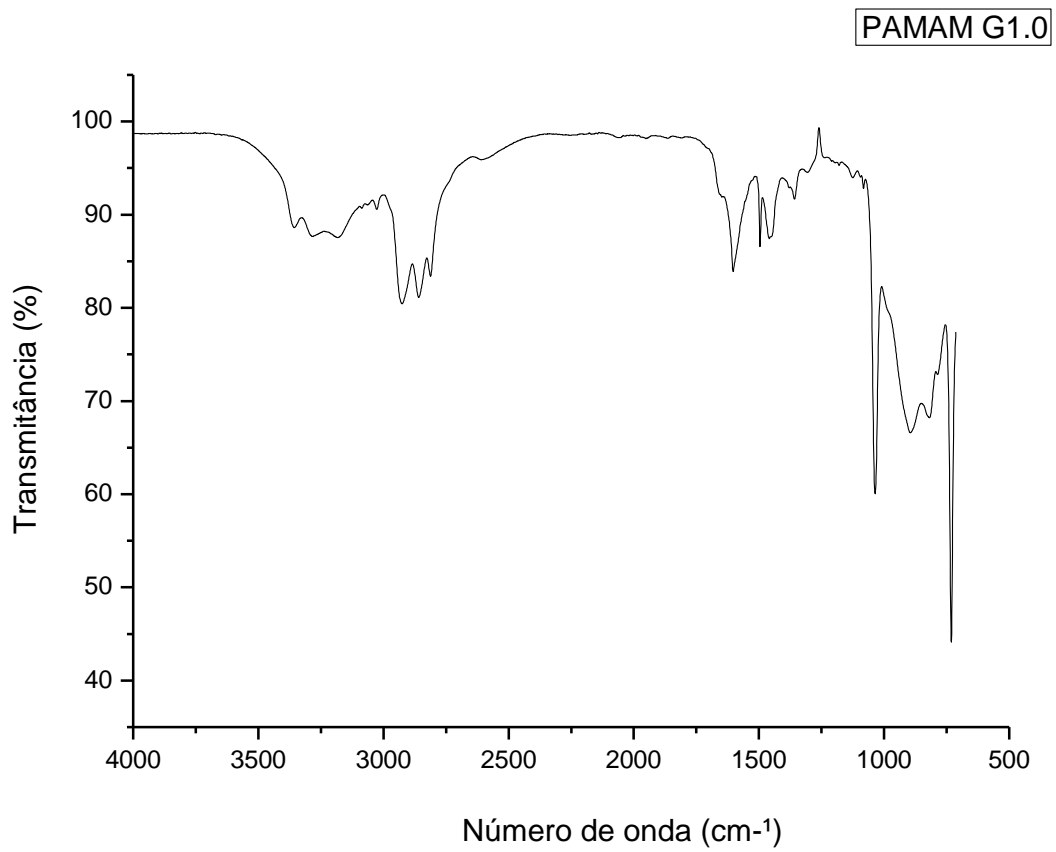
54. Yang D, Zhang R, Zhao T, Sun T, Chu X, Liu S, Xu X. Efficient reduction of 4-nitrophenol catalyzed by 4-carbo-methoxypyrrolidone modified PAMAM dendrimer–silver nanocomposites. *Catalysis Science & Technology*. 2019;9(21):6145-6151.
55. Adity T, Pal A., Pal T. Nitroarene reduction: a trusted model reaction to test nanoparticle catalysts. *Chemical Communications*. 2015;51(46):9410-9431.
56. Krajczewski J, Kołataj K, Kudelski A. Plasmonic nanoparticles in chemical analysis. *RSC advances*. 2017;7(28):17559-17576.
57. Zhang J. Z, Noguez C. Plasmonic optical properties and applications of metal nanostructures. *Plasmonics*. 2008;3(4):127-150.
58. Romani EC. Fabricação e caracterização óptica e morfológica de nanopartículas de ouro em substrato vítreo. 2011.
59. Santos KDO. Nanopartículas de prata e prata-paládio estabilizadas pela polietilenoimina linear funcionalizada: formação, caracterização e aplicações catalíticas. 2012.
60. Louie O, Massoudi A, Vahedi H, Asadi H, Sajjadifar S. The Modification of Poly amidoamine (PAMAM-GO. 5) by Cytosine. *Scientific Research*. 2012;5:103-105.
61. Hayati B, Maleki A, Najafi F, Daraei H, Gharibi F, McKay G. Synthesis and characterization of PAMAM/CNT nanocomposite as a super-capacity adsorbent for heavy metal (Ni^{2+} , Zn^{2+} , As^{3+} , Co^{2+}) removal from wastewater. *Journal of Molecular Liquids*. 2016;224:1032-1040.
62. Kwon SJ, Na DH, Kwak JH, Douaisi M, Zhang F, et al. Nanostructured glycan architecture is important in the inhibition of influenza A virus infection. *Nature Nanotechnology*. 2017;12(1):48-56.
63. Mulfinger L, Solomon SD, Bahadory M, Jeyarajasingam AV, Rutkowsky SA, Boritz C. Synthesis and study of silver nanoparticles. *Journal of chemical education*. 2007;84(2):322-325.
64. Esumi K, Isono R, Yoshimura T. Preparation of PAMAM- and PPI- metal (silver, platinum, and palladium) nanocomposites and their catalytic activities for reduction of 4-nitrophenol. *Langmuir*. 2004;20(1):237-243.
65. Gürbüz MU, Ertürk AS. Synthesis and Characterization of Jeffamine Core PAMAM Dendrimer-Silver Nanocomposites (Ag JCPDNCs) and Their Evaluation in The Reduction of 4-Nitrophenol. *Journal of the Turkish Chemical Society Section A: Chemistry*. 2018;5(2):885-894.
66. Huang J, Vongehr S, Tang S, Lu H, Meng X. Highly catalytic Pd-Ag bimetallic dendrites. *J. Phys. Chem. C*. 2010;114:15005-15010.
67. Lu Y, Mei Y, Walker R, Ballauff M, Drechsler M. 'Nano-tree' type spherical polymer brush particles as templates for metallic nanoparticles. *Polymer*, 2006;47:4985-4995
68. Feng ZV, Lyon JL, Croley JS, Crooks RM, Vanden Bout DA, Stevenson KJ. Synthesis and catalytic evaluation of dendrimer-encapsulated Cu nanoparticles. An undergraduate experiment exploring catalytic nanomaterials. *Journal of chemical education*. 2009;86(3):368.
69. Noh J, Meijboom R. Reduction of 4-nitrophenol as a model reaction for nanocatalysis. *Application of Nanotechnology in Water Research*. 2014;333-405.
70. Zeng J, Zhang Q, Chen J, Xia Y. A comparison study of the catalytic properties of Au-based nanocages, nanoboxes, and nanoparticles. *Nano letters*. 2010;10(1):30-35.
71. Nemanashi M, Meijboom R. Synthesis and characterization of Cu, Ag and Au dendrimer-encapsulated nanoparticles and their application in the reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol. *Journal of colloid and interface Science*. 2013;389(1):260-267.
72. Mulfinger L, Solomon SD, Bahadory M, Jeyarajasingam AV, Rutkowsky, SA, Boritz C. Synthesis and study of silver nanoparticles. *Journal of chemical education*. 2007;84(2):322

8. Apêndices

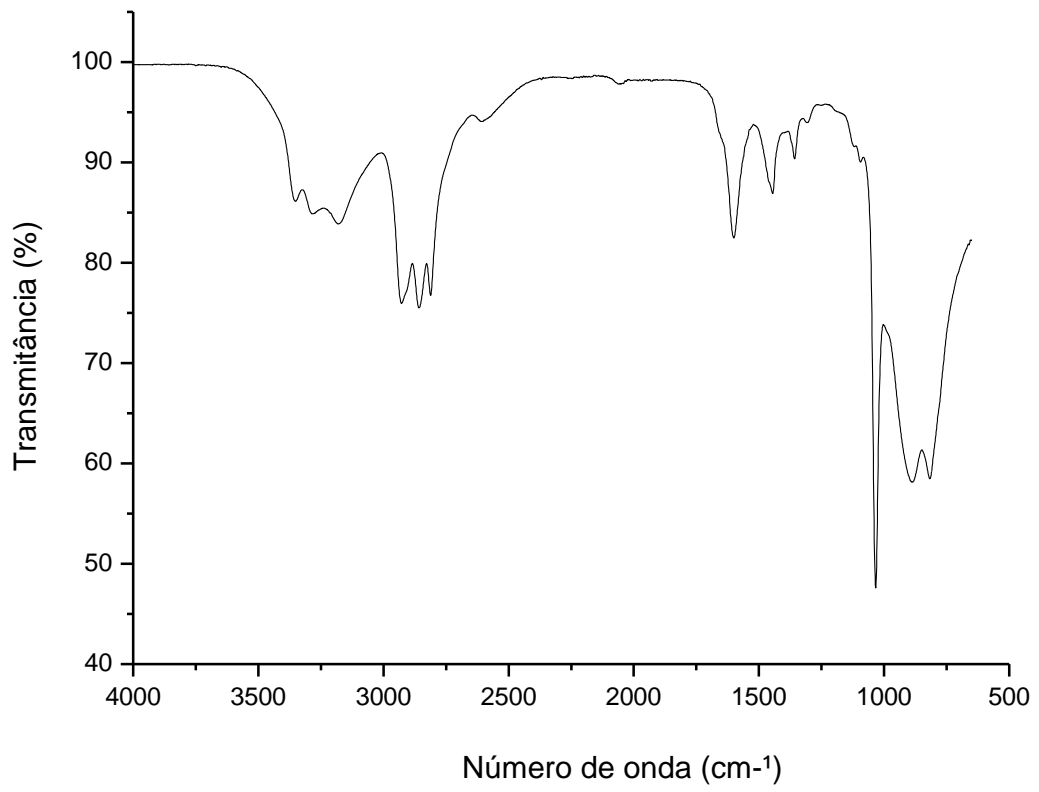
Apêndice 1

Espectros de FTIR-ATR

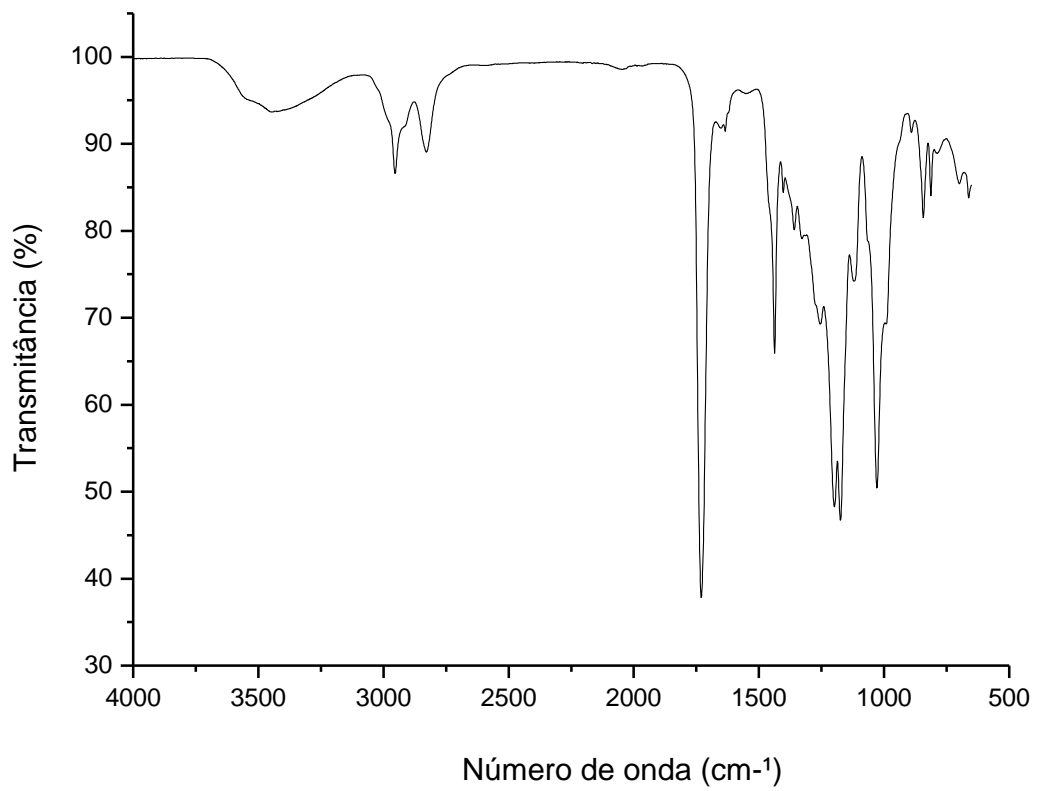




PAMAM G2.0



PAMAM G2.5

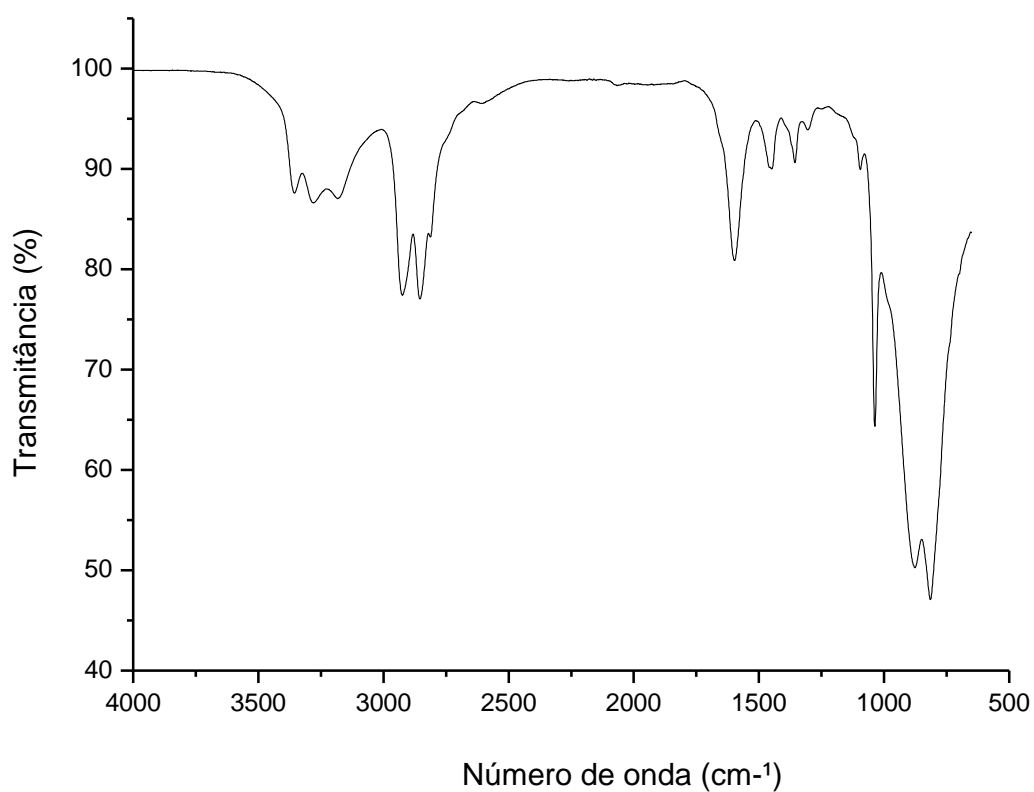




unioeste

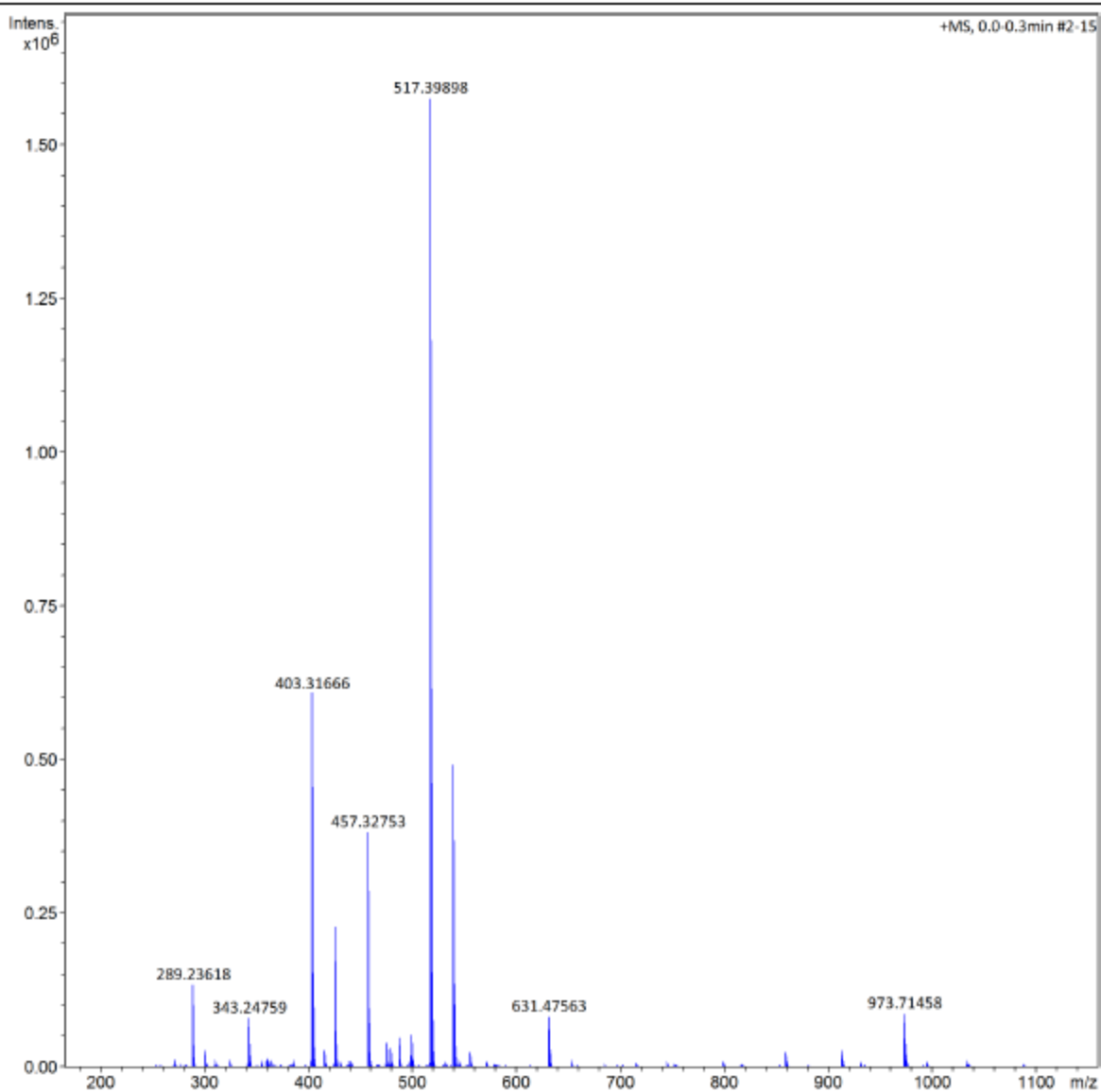
Universidade Estadual do Oeste do Paraná

PAMAM G4.0

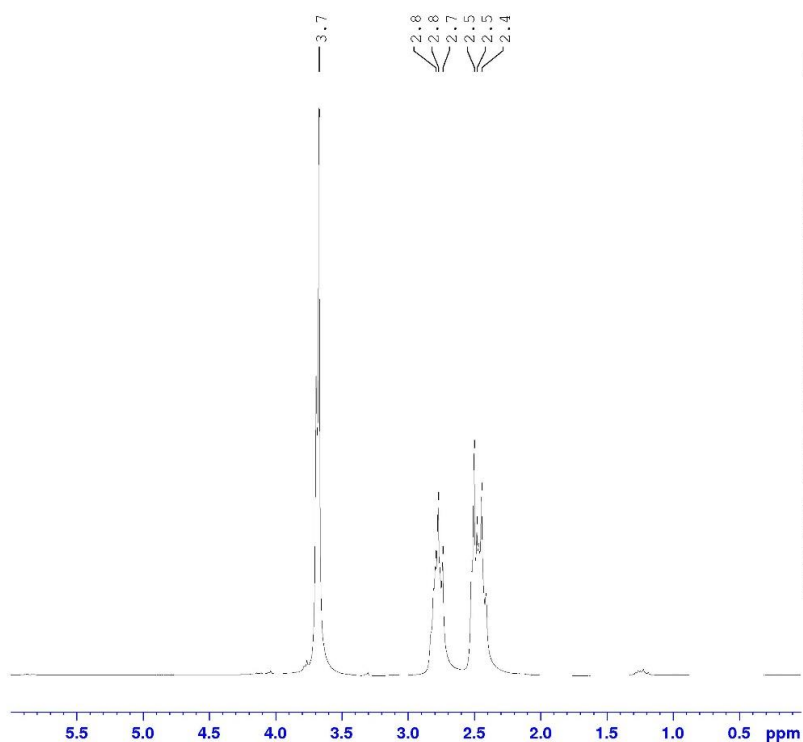


Espectro de massas do dendrímero PG0.0

Acquisition Parameter					
Source Type	ESI	Ion Polarity	Positive	Set Nebulizer	0.4 Bar
Focus	Not active	Set Capillary	4500 V	Set Dry Heater	200 °C
Scan Begin	50 m/z	Set End Plate Offset	-500 V	Set Dry Gas	4.0 l/min
Scan End	3000 m/z	Set Collision Cell RF	500.0 Vpp	Set Divert Valve	Source



Espectros de RMN ¹H



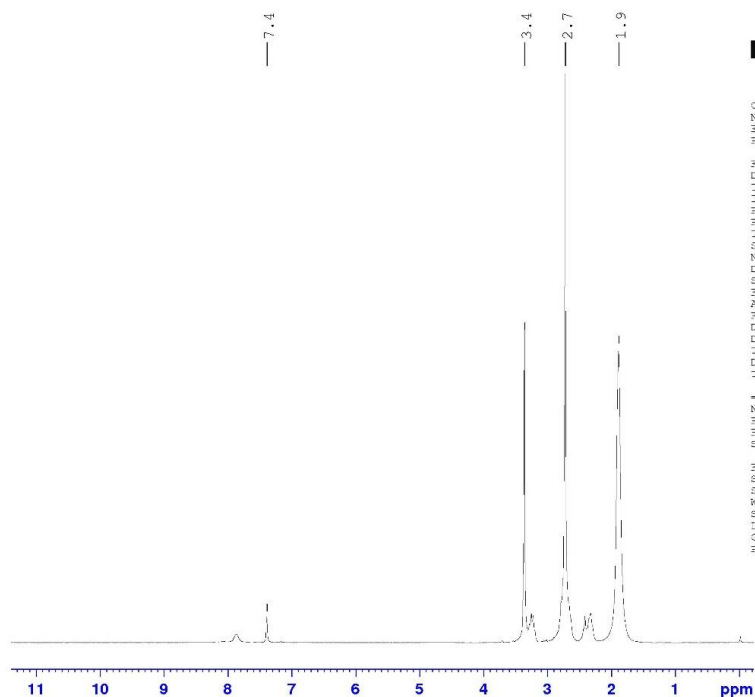
```

Current Data Parameters
NAME      Prx1
EXPNO     1
PROCNO    1

F2 - Acquisition Parameters
Date_     20180727
Time      13:58
INSTRUM   spect
PROBHD    5 mm Multinucl
PULPROG   zg
TD         32768
SOLVENT   CDCl3
NS         16
DS         0
SWH        4006.410 Hz
FIDRES     0.122266 Hz
AQ         4.0894663 sec
RG         50.8
DW         124.800 usec
DE         6.00 usec
TE         300.2 K
D1         1.0000000 sec
TDC        1

----- CHANNEL f1 -----
NUC1      1H
P1         8.00 usec
PC1        -5.10 dB
SFO1      200.1314009 MHz

F2 - Processing parameters
SI         65536
SF         200.1299703 MHz
WDW        EM
SSB        0
LB         0.30 Hz
GB         0
FC         1.00
    
```



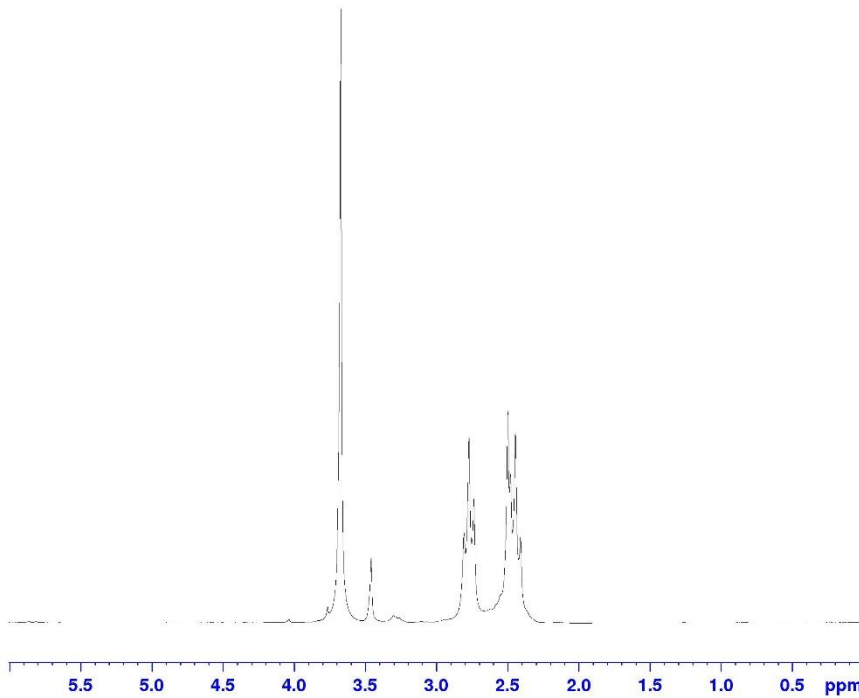
```

Current Data Parameters
NAME      PAMANGUO-CDCl3
EXPNO     1
PROCNO    1

F2 - Acquisition Parameters
Date_     20180830
Time      14:22
INSTRUM   spect
PROBHD    5 mm Multinucl
PULPROG   zg
TD         32768
SOLVENT   CDCl3
NS         8
DS         0
SWH        4006.410 Hz
FIDRES     0.122266 Hz
AQ         4.0894663 sec
RG         80.6
DW         124.800 usec
DE         6.00 usec
TE         300.2 K
D1         1.0000000 sec
TDC        1

----- CHANNEL f1 -----
NUC1      1H
P1         8.00 usec
PC1        -5.10 dB
SFO1      200.1314009 MHz

F2 - Processing parameters
SI         65536
SF         200.1299703 MHz
WDW        EM
SSB        0
LB         0.30 Hz
GB         0
FC         1.00
    
```



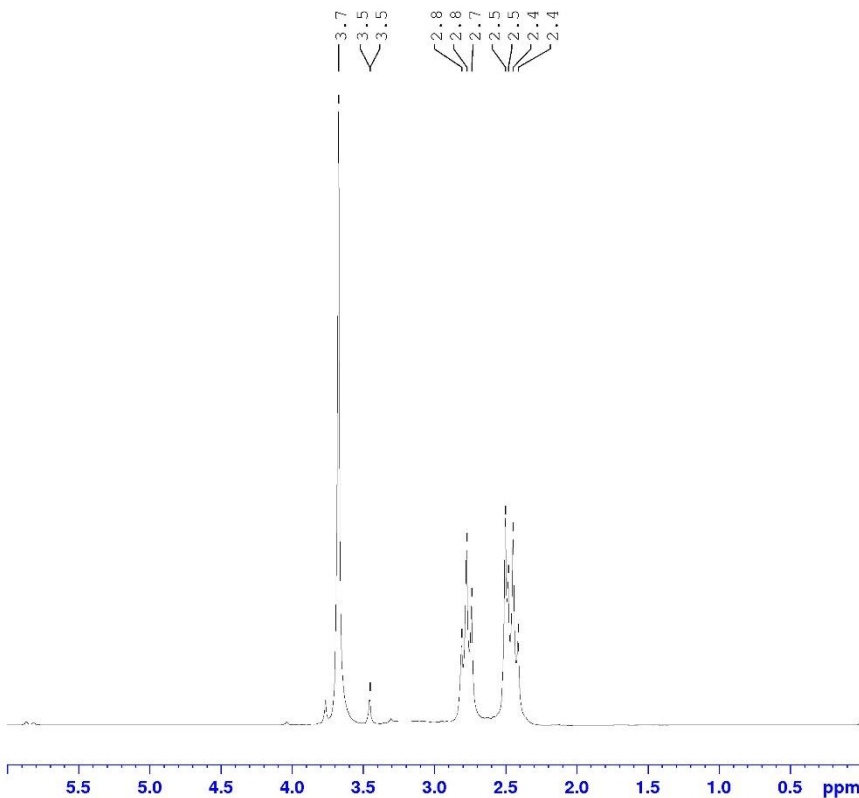
```

Current Data Parameters
NAME      PAMAMG05-CDCl3
EXPNO    1
PROCNO   1

F2 - Acquisition Parameters
Date_    20190830
Time     14.30
INSTRUM spect
PROBHD   5 mm Multinucl
PULPROG zg
TD       32768
SOLVENT  CDCl3
NS       6
DS       0
SWH      4006.410 Hz
FIDRES   0.122266 Hz
AQ       4.0894463 sec
RG       71.8
DM       124.800 usec
DE       6.00 usec
TE       300.0 K
D1       1.0000000 sec
TDC      1

----- CHANNEL f1 -----
NUC1     1H
P1       8.00 usec
PL1     -5.10 dB
SFO1    200.1314009 MHz

F2 - Processing parameters
SI       65536
SF       200.1299889 MHz
WDW      EM
SSB      0
LB       0.30 Hz
GB       0
PC       1.00
  
```



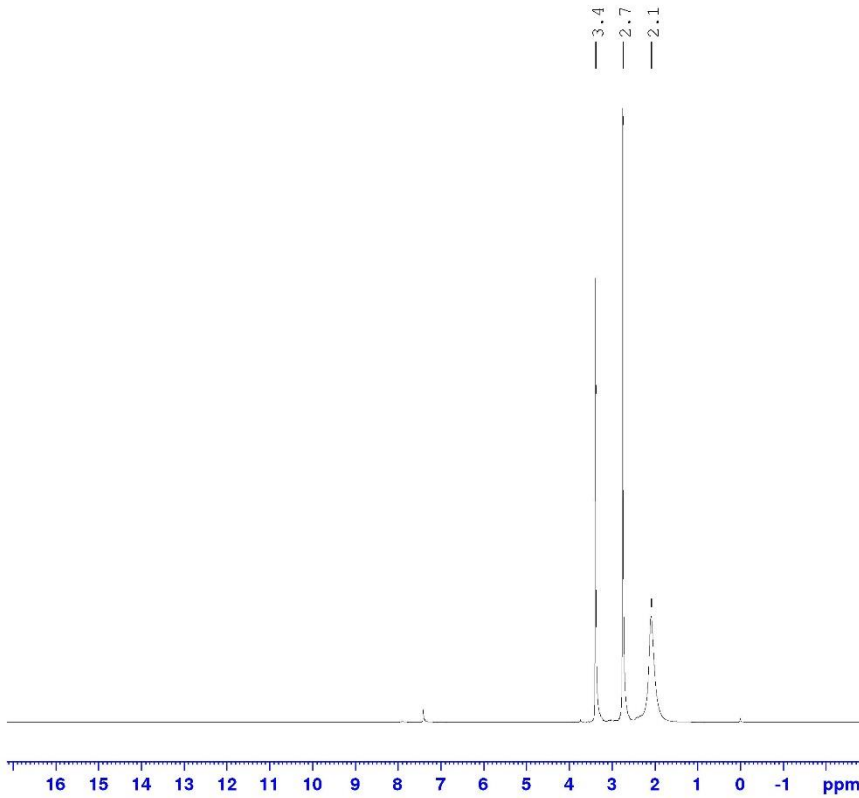
```

Current Data Parameters
NAME      PAMAMG15-CDCl3
EXPNO    1
PROCNO   1

F2 - Acquisition Parameters
Date_    20190830
Time     14.40
INSTRUM spect
PROBHD   5 mm Multinucl
PULPROG zg
TD       32768
SOLVENT  CDCl3
NS       6
DS       0
SWH      4006.410 Hz
FIDRES   0.122266 Hz
AQ       4.0894463 sec
RG       71.8
DM       124.800 usec
DE       6.00 usec
TE       300.0 K
D1       1.0000000 sec
TDC      1

----- CHANNEL f1 -----
NUC1     1H
P1       8.00 usec
PL1     -5.10 dB
SFO1    200.1314009 MHz

F2 - Processing parameters
SI       65536
SF       200.1299834 MHz
WDW      EM
SSB      0
LB       0.30 Hz
GB       0
PC       1.00
  
```



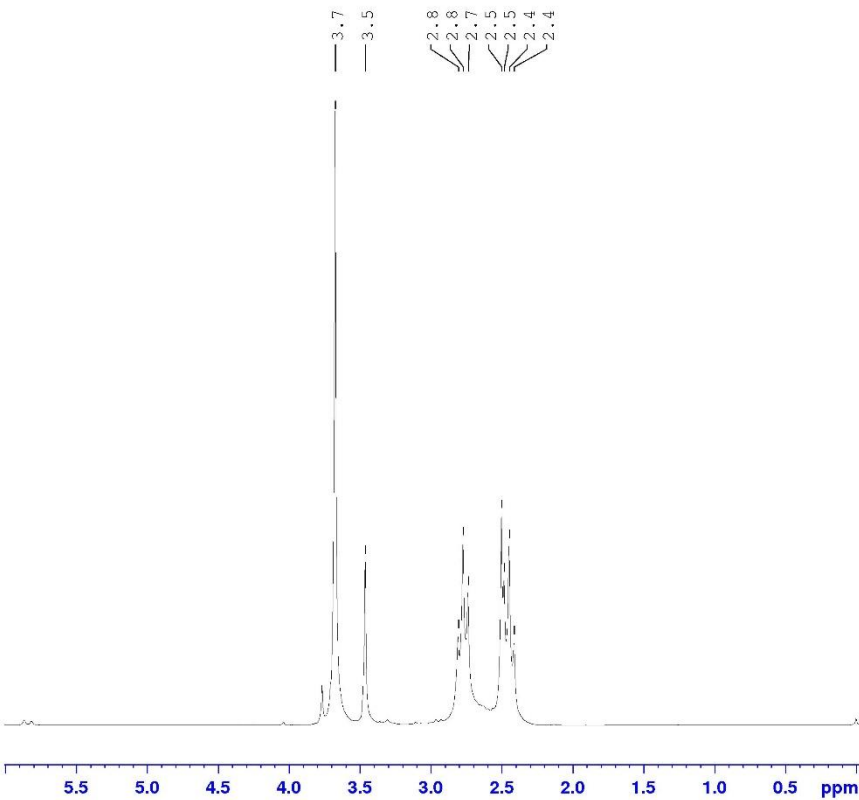
```

Current Data Parameters
NAME      PAMAMG20-CDCl3
EXPNO    1
PROCNO   1

F2 - Acquisition Parameters
Date_    20190830
Time     14.47
INSTRUM spect
PROBHD   5 mm Multinucl
PULPROG zg
TD       32768
SOLVENT  CDCl3
NS       5
DS       0
SWH      4006.410 Hz
FIDRES   0.122266 Hz
AQ       4.0894463 sec
RG       71.8
DM       124.800 usec
DE       6.00 usec
TE       300.0 K
D1       1.00000000 sec
TDC      1

----- CHANNEL f1 -----
NUC1     1H
P1       8.00 usec
PL1     -5.10 dB
SFO1    200.1314009 MHz

F2 - Processing parameters
SI       65536
SF       200.1299728 MHz
WDW      EM
SSB      0
LB       0.30 Hz
GB       0
PC       1.00
  
```



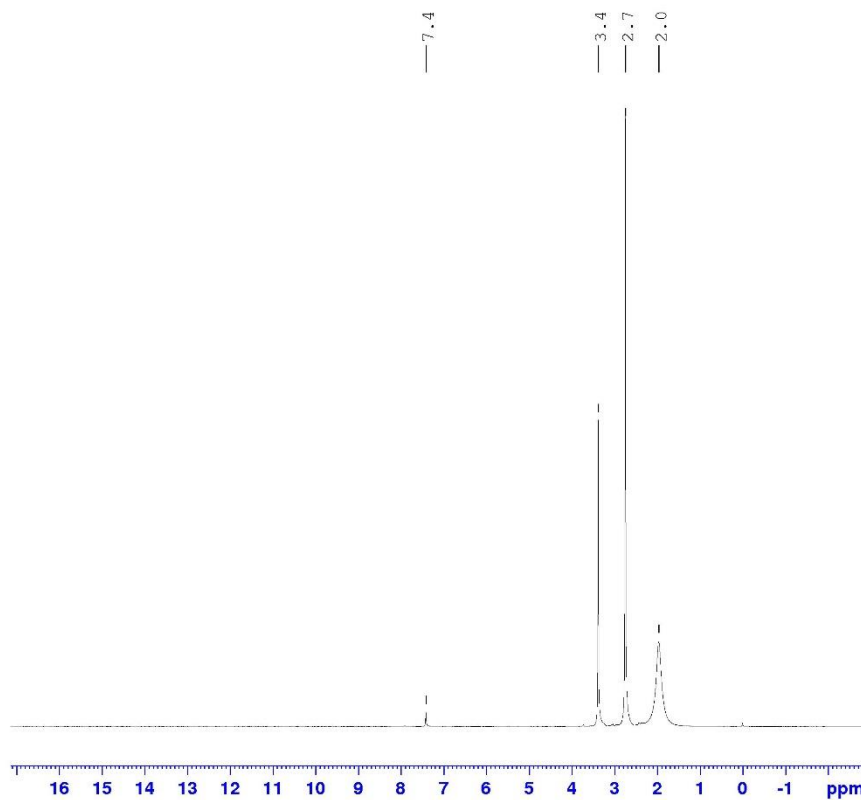
```

Current Data Parameters
NAME      PAMAMG25-CDCl3
EXPNO    1
PROCNO   1

F2 - Acquisition Parameters
Date_    20190830
Time     14.54
INSTRUM spect
PROBHD   5 mm Multinucl
PULPROG zg
TD       32768
SOLVENT  CDCl3
NS       6
DS       0
SWH      4006.410 Hz
FIDRES   0.122266 Hz
AQ       4.0894463 sec
RG       101.8
DM       124.800 usec
DE       6.00 usec
TE       300.0 K
D1       1.00000000 sec
TDC      1

----- CHANNEL f1 -----
NUC1     1H
P1       8.00 usec
PL1     -5.10 dB
SFO1    200.1314009 MHz

F2 - Processing parameters
SI       65536
SF       200.1299910 MHz
WDW      EM
SSB      0
LB       0.30 Hz
GB       0
PC       1.00
  
```

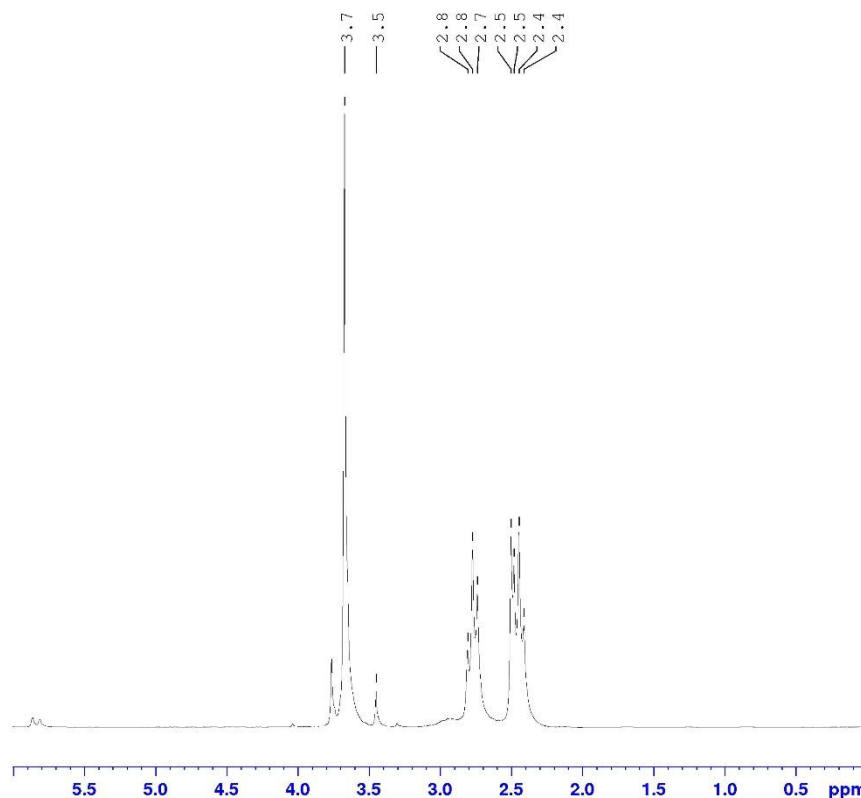



Current Data Parameters
 NAME PAMAM33-CDCl3
 EXPNO 1
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 20190830
 Time 14.59
 INSTRUM spect
 PROBHD 5 mm Multinucl
 PULPROG zg
 TD 32768
 SOLVENT CDCl3
 NS 6
 DS 0
 SWH 4006.410 Hz
 FIDRES 0.122266 Hz
 AC 4.0894463 sec
 RG 90.5
 DM 124.800 usec
 DE 6.00 usec
 TE 300.0 K
 D1 1.0000000 sec
 TDC 1

----- CHANNEL f1 -----
 NUCL1 1H
 P1 8.00 usec
 PL1 -5.10 dB
 SFO1 200.1314009 MHz

F2 - Processing parameters
 SI 65536
 SF 200.1299711 MHz
 WDW EM
 SSB 0
 LB 0.30 Hz
 GB 0
 PC 1.00



Current Data Parameters
 NAME PAMAM33-CDCl3
 EXPNO 1
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 20190830
 Time 15.06
 INSTRUM spect
 PROBHD 5 mm Multinucl
 PULPROG zg
 TD 32768
 SOLVENT CDCl3
 NS 6
 DS 0
 SWH 4006.410 Hz
 FIDRES 0.122266 Hz
 AC 4.0894463 sec
 RG 45.3
 DM 124.800 usec
 DE 6.00 usec
 TE 300.0 K
 D1 1.0000000 sec
 TDC 1

----- CHANNEL f1 -----
 NUCL1 1H
 P1 8.00 usec
 PL1 -5.10 dB
 SFO1 200.1314009 MHz

F2 - Processing parameters
 SI 65536
 SF 200.1299828 MHz
 WDW EM
 SSB 0
 LB 0.30 Hz
 GB 0
 PC 1.00

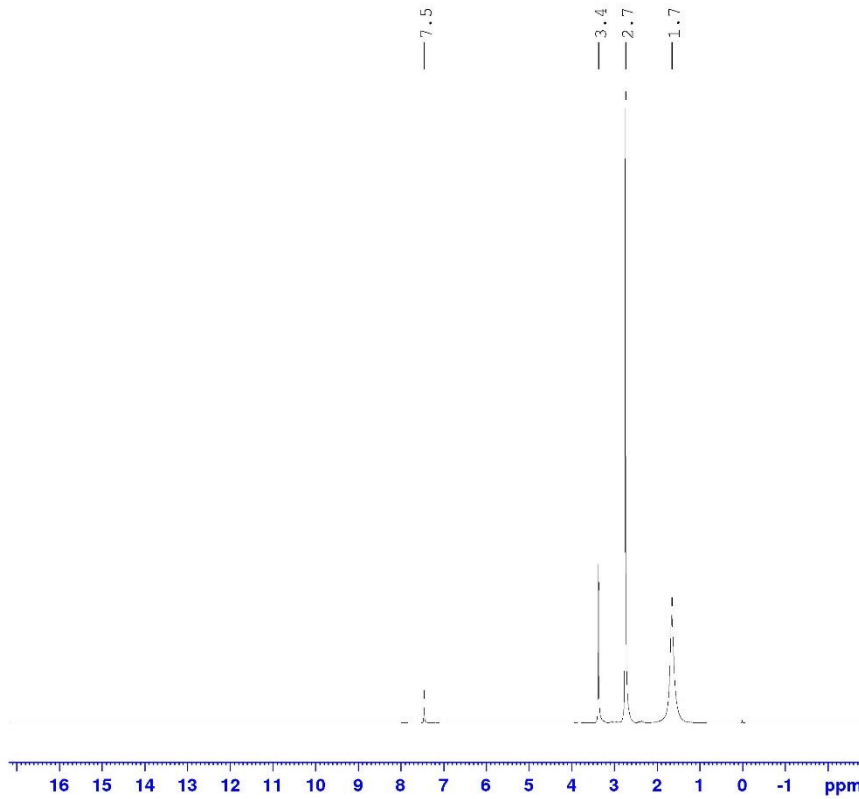


Current Data Parameters
NAME PAMAM340-CDCl3
EXPNO 1
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20190830
Time 15.12
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm Multinuc1
PULPROG zg
TD 32768
SOLVENT CDCl3
NS 6
DS 0
SWH 4006.410 Hz
FIDRES 0.122266 Hz
AQ 4.0894463 sec
RG 71.8
DM 124.800 usec
DE 6.50 usec
TE 300.0 K
D1 1.0000000 sec
ZDD 1

===== CHANNEL f1 =====
NUC1 1H
P1 8.00 usec
PL1 -3.10 dB
SFO1 200.1314009 MHz

F2 - Processing parameters
SI 65536
SF 200.1299634 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 0.30 Hz
GB 0
FC 1.00



Curvas cinéticas dos nanocatalisadores no estudo da reação catalítica de redução do *p*-nitrofenol

