

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
CENTRO DE CIÊNCIAS QUÍMICAS, FARMACÊUTICAS E DE ALIMENTOS
Programa de Pós-Graduação em Química



Dissertação de Mestrado

**Desenvolvimento de Hidrogéis Superporosos Contendo Nanopartículas de
Cobre: Potenciais Catalisadores na Síntese de 1,2,3-triazóis**

Jaqueline Ferreira de Souza

Pelotas, 2018

Jaqueline Ferreira de Souza

**Desenvolvimento de Hidrogéis Superporosos Contendo Nanopartículas de
Cobre: Potenciais Catalisadores na Síntese de 1,2,3-triazóis**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química

Orientador: Prof. Dr. André Ricardo Fajardo

Co-orientador: Prof. Dr. Diego da Silva Alves

Pelotas, 2018.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
CENTRO DE CIÊNCIAS QUÍMICAS, FARMACÊUTICAS E DE ALIMENTOS
Programa de Pós-Graduação em Química

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a
Dissertação de Mestrado

**Desenvolvimento de Hidrogéis Superporosos Contendo Nanopartículas de
Cobre: Potenciais Catalisadores na Síntese de 1,2,3-triazóis**

elaborada por
Jaqueline Ferreira de Souza

Como requisito parcial para a obtenção do grau de
Mestre em Química

COMISSÃO EXAMINADORA:

Prof. Dr. André Ricardo Fajardo - Presidente/Orientador – PPGQ - UFPel

Prof. Amanda Dantas de Oliveira– PPGCEM - UFPel

Prof. Dr. Eder João Lenardão – PPGQ - UFPel

Pelotas, 25 de Julho 2018.

Dedico esta dissertação aos meus pais Armando e Solange, que sempre me incentivaram a estudar e por não medirem esforços para que eu tivesse essa chance.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer aos meus pais Armando e Solange por sempre me incentivarem a estudar, por abrirem mão de seus próprios sonhos em função dos meus, por sempre colocarem os estudos dos filhos em primeiro lugar e por todo o amor, a vocês o meu muito obrigado.

Em especial gostaria de agradecer ao meu companheiro, parceiro e amigo Lucas Fernandes que tem acompanhado minha carreira acadêmica, por me aguentar e lutar ao meu lado pelos meus sonhos.

Agradeço aos meus tios Marlene e Denoir, por todo apoio em toda minha jornada acadêmica, por todo incentivo e por todo amor que me derem em todos os momentos.

Agradeço a minha família por sempre incentivarem a não desistir quando as coisas ficavam mais duras.

Um agradecimento especial ao meu orientador Prof. André Fajardo pela oportunidade de trabalhar com ele desde a graduação. Por toda ajuda, por sempre me instigar do porquê as coisas acontecem, isso com certeza fez de mim uma pesquisadora melhor. Por todos os puxões de orelha e por ser compreensível quando as coisas ficavam mais difíceis. Por se fazer presente e me inspirar como cientista, a ele meu muito obrigado.

Aos meus amigos e colegas de laboratório por serem excelentes parceiros de pesquisa, por todo apoio e por serem amigos. Agradeço em especial o Rafael por toda ajuda e por ser meu braço direito na pesquisa, a Manu e a Andressa pelas boas risadas diárias, e aos alunos Matheus e Henrique por sempre estarem presentes e manterem o ambiente de trabalho super convidativo. A essa galera meu obrigada de coração.

Gostaria de agradecer ao aluno de doutorado Gabriel do LaSOL, pela ajuda em toda a parte de síntese do trabalho e por ter abraçado o projeto com as duas mãos.

Também quero agradecer à co-orientação do Prof. Diego Alves, pela parceria e por ter direcionado toda a parte de síntese, isso fez toda diferença no resultado final do trabalho.

Agradeço a todos que de alguma forma me ajudaram a chegar até aqui.

“ Se você assume que não existe esperança, então você garante que não haverá esperança. Se você assume que existe um instinto em direção à liberdade então existem oportunidades de mudar as coisas”.

- Noam Chomsky

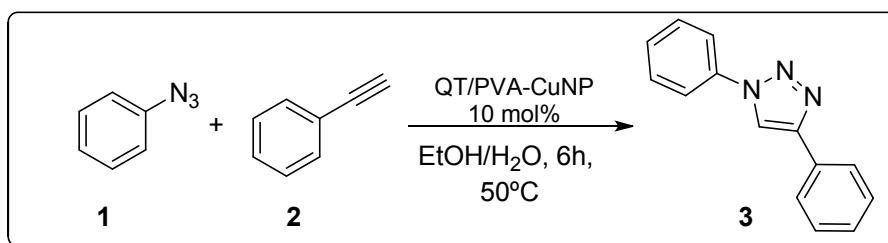
Por que nós tentamos mesmo quando as barreiras são tão altas e as probabilidades são tão baixas? Por que não embalamos as malas e vamos para casa? Seria assim, muito mais fácil. É porque, no final, não há glória no que é fácil. Ninguém se lembra do que foi fácil. Eles se lembram do sangue, suor e da luta longa até o topo.

- Amélia Shepherd

RESUMO

De SOUZA, Jaqueline F. Desenvolvimento de Hidrogéis Superporosos Contendo Nanopartículas de Cobre: Potenciais Catalisadores na Síntese de 1,2,3 triazóis. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal de Pelotas, Pelotas.

Esta Dissertação reporta a síntese de hidrogéis de quitosana e poli(álcool vinílico) (QT/PVA) com nanopartículas de cobre (QT/PVA-CuNP) para atuarem como catalisadores na síntese de 1,2,3-triazóis. Análises macro e microscópicas dos hidrogéis evidenciaram a formação de materiais com alta porosidade. Ainda, a incorporação das CuNP na matriz QT/PVA exerceu influência nas propriedades finais dos hidrogéis. O efeito de parâmetros como pH e temperatura na absorção de líquido pelos hidrogéis foi investigado. Como resultado, verificou-se que os hidrogéis contendo CuNP apresentaram propriedades discrepantes daquelas observadas nos hidrogéis puros. A atividade catalítica dos hidrogéis contendo CuNP foi testada primeiramente na síntese do composto 1,4-difenil-1*H*-1,2,3-triazol (**3**) onde foi possível obter rendimentos que chegaram a 92 %. As reações foram realizadas entre fenilazidas (**1**) e fenilacetilenos (**2**) na presença de 10 mol% de CuNP embebidas nos hidrogéis e uma mistura de água e etanol como solvente foi utilizada. Foram sintetizados também uma série de outros compostos triazólicos com bons rendimentos em tempos reacionais de 6 h. Estudos de reuso dos hidrogéis revelaram que estes podem ser utilizadas em pelo menos 5 ciclos reacionais consecutivos.



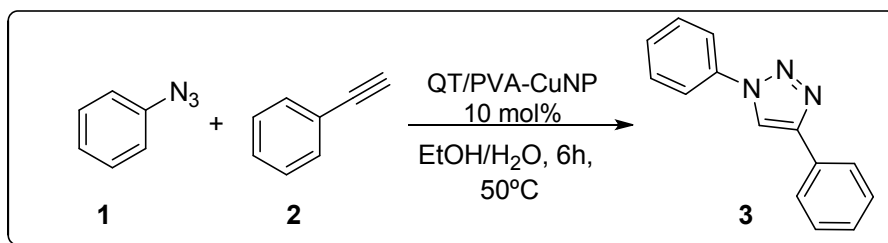
Dessa forma, metodologia descrita e racionalizada nessa Dissertação mostrou-se eficiente para a síntese de hidrogéis superporosos contendo CuNP sendo que os mesmos apresentam atividade catalítica para a síntese de diferentes 1,2,3 triazóis.

Palavras-Chaves: hidrogel; quitosana; poli(álcool vinílico); cobre, nanopartículas metálicas; 1,2,3-triazol; catálise.

ABSTRACT

De SOUZA, Jaqueline Ferreira. Development of Superporous Hydrogels Containing Copper Nanoparticles: Potential Catalysts in the Synthesis of 1,2,3-triazoles. Dissertation (Master Degree) - Chemistry Post-Graduation Program. Federal University of Pelotas, Pelotas.

This dissertation is focused on the synthesis of a hydrogel based on chitosan and poly(vinyl alcohol) embedded with copper nanoparticles (labeled as QT/PVA-CuNP) to act as catalysts in the synthesis of 1,2,3-triazoles. Using different analytic characterization techniques it was demonstrated the hydrogel synthesis as well as entrapment of copper nanoparticles (CuNP) in the hydrogel matrix. Moreover, macro and microscopic analysis evidenced the formation of a hydrogel with high porosity (i.e. a superporous hydrogel). As assessed, the CuNP embedded in the QT/PVA matrix influenced several properties of the resulting material. Catalytic activity of the QT/PVA-CuNP superporous hydrogels was examined in the synthesis of 1,4-diphenyl-1*H*-1,2,3-triazole (**3**). From this reaction, it was found that the catalyzed reaction showed considerable triazole yield, which ranged from 50 to 92%. The phenylazides (**1**) and phenylacetylenes (**2**) were used as starting chemicals and a mixture of water and ethanol was used as the solvent. In addition, a series of additional 1,2,3-triazoles compounds were also synthesized using QT/PVA-CuNP as the catalyst. Reuse studies allow noticing that these original catalysts can be used for at least 5 consecutive reaction cycles



Therefore, the methodology described and rationalized in this dissertation showed was efficient in the synthesis of superporous hydrogels embedded with CuNP. Moreover, these CuNP-containing hydrogels presented remarked catalytic activity in the synthesis of 1,2,3-triazoles.

Keywords: hydrogel; chitosan; polyvinyl alcohol; copper, metal nanoparticles; 1,2,3-triazole; catalysis.

Lista de Figuras

Figura 1	Diagrama de energia potencial em função do progresso da reação.....	22
Figura 2	Taça de Lycurgus.....	24
Figura 3	Esquema de estabilização (a) eletrostática e (b) estérica de nanopartículas metálicas.....	25
Figura 4	Estrutura cúbica de face centrada (a) e octaédrica truncado (b) do cobre	26
Figura 5	Ilustração da rede tridimensional de um hidrogel	27
Figura 6	Conversão da quitina em quitosana através da reação de desacetilação	28
Figura 7	Ilustração do método de congelamento/descongelamento utilizado na formação de hidrogéis	32
Figura 8	Regioisômeros de triazóis	32
Figura 9	Imagens fotográficas dos hidrogéis QT/PVA (a) e QT/PVA-CuNP (b).....	42
Figura 10	Espectros de FTIR obtidos para as amostras QT/PVA, QT/PVA-Cu ²⁺ e QT/PVA-CuNP.....	42
Figura 11	Padrões de DRX obtidos para as amostras QT/PVA e QT/PVA-CuNP.....	44
Figura 12	Curvas TG obtidas para amostras QT/PVA, QT/PVA-Cu ²⁺ e QT/PVA-CuNP (a) e Curvas de DTG obtidas para as amostras QT/PVA, QT/PVA-Cu ²⁺ e QT/PVA-CuNP (b)	45
Figura 13	Imagens obtidas por MEV com diferentes magnificações para as amostras QT/PVA (a) x50; (b) x200 e QT/PVA-CuNP (c) x50; (d) x200.....	46
Figura 14	Análise de EDX da amostra de QT/PVA-CuNP.....	48

Figura 15	Imagem de Mapping obtida para amostras de QT/PVA-CuNP.....	48
Figura 16	Curvas de intumescimento obtidas para as amostras de QT/PVA e QT/PVA-CuNP.....	50
Figura 17	Efeito do pH na absorção de água dos hidrogéis QT/PVA e QT/PVA-CuNP.....	51
Figura 18	Efeito da temperatura na absorção de água dos hidrogéis QT/PVA e QT/PVA-CuNP.....	52
Figura 19	Teste de reuso dos hidrogel QT/PVA-CuNP para formação do composto 3a	56
Figura 20	Teste de Lixiviação de cobre no meio reacional.....	57
Figura 21	Imagem obtida por MEV das amostras QT/PVA-CuNP após uso em uma reação catalítica.....	57
Figura 22	^1H NMR (400 MHz) Espectro para o composto 3a em DMSO- d_6	69
Figura 23	^{13}C NMR (100 MHz) Espectro para o composto 3a em DMSO- d_6	70
Figura 24	^1H NMR (400 MHz) Espectro para o composto 3b em DMSO- d_6	71
Figura 25	^{13}C NMR (100 MHz) Espectro para o composto 3b em DMSO- d_6	72
Figura 26	^1H NMR (400 MHz) Espectro para o composto 3c em CDCl_3	73
Figura 27	^{13}C NMR (100 MHz) Espectro para o composto 3c em CDCl_3	74
Figura 28	^1H NMR (400 MHz) Espectro para o composto 3d em CDCl_3	75

Figura 29	^{13}C NMR (100 MHz) Espectro para o composto 3d em CDCl_3	76
Figura 30	^1H NMR (400 MHz) Espectro para o composto 3e em CDCl_3	77
Figura 31	^{13}C NMR (100 MHz) Espectro para o composto 3e em CDCl_3	78
Figura 32	^1H NMR (400 MHz) Espectro para o composto 3f em CDCl_3	79
Figura 33	^{13}C NMR (100 MHz) Espectro para o composto 3f em CDCl_3	80
Figura 34	^1H NMR (400 MHz) Espectro para o composto 3g em CDCl_3	81
Figura 35	^{13}C NMR (100 MHz) Espectro para o composto 3g em CDCl_3	82

Lista de tabelas

Tabela 1	Valores de porosidade determinados para os hidrogéis através do método de deslocamento de líquidos.....	47
Tabela 2	Otimização das Condições para a Reação da Azida 1a e Alquino 2a	53
Tabela 3	Variação da síntese de 1,2,3-triazóis.....	54

Lista de Equações

Equação 1	Determinação da quantidade de adsorvida na Cu^{2+} em cada amostra	36
Equação 2	Equação de Debye-Scherrer.....	37
Equação 3	Grau de intumescimento máximo dos hidrogéis.....	39
Equação 4	Taxa de porosidade dos hidrogéis.....	40

LISTA DE ABREVIATURAS

λ : Comprimento de onda

A.C.: Antes de Cristo

CEME-Sul: Centro de Microscopia Eletrônica do Sul - FURG

CuNP: Nanopartículas de cobre

DCM: Diclorometano

DMSO: Dimetilsulfóxido

FURG: Universidade Federal do Rio Grande

kPa: Quilo Pascal

kV: Quilo volts

m/m: Massa por massa

m/v: Massa por volume

M: Molaridade (Mol por litro)

mA: Miliampère

mm/s: Milímetros por segundo

MPa: Mega Pascal

N: Newton

NPM: Nanopartículas metálicas

NPs: Nanopartículas

PVA: Poli(vinil álcool)

QT/PVA: Hidrogel de quitosana e poli(vinil álcool)

QT/PVA-Cu²⁺: Hidrogel de quitosana e poli(vinil álcool) contendo íons Cu²⁺ adsorvidos

QT/PVA-CuNP: Hidrogel de quitosana e poli(vinil álcool) contendo nanopartículas de cobre

QT: Quitosana

CCD: Cromatografia líquida de camada delgada

UFRGS: Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Sumário

1. Introdução.....	17
2. Objetivos.....	20
2.1 Objetivo geral.....	20
2.2 Objetivos específicos.....	20
3. Revisão da Literatura.....	21
3.1 Catálise.....	21
3.2 Nanomateriais.....	22
3.2.1 Nanopartículas Metálicas (NPM).....	23
3.3 Nanopartículas de Cu.....	24
3.4 Suporte Sólido para Imobilizar NPM.....	25
3.5 Hidrogéis.....	26
3.6 Quitosana.....	27
3.7 Poli(vinil álcool).....	29
3.8 Reações de Huisgen.....	31
3.8.1 Síntese de 1,2,3 triazóis.....	31
4. Materiais e Métodos.....	34
4.1 Reagentes utilizados.....	34
4.2 Procedimento experimental.....	34
4.2.1 Preparação dos hidrogéis de QT/PVA.....	34
4.2.2 Síntese <i>in situ</i> das CuNP nos hidrogéis QT/PVA.....	35
4.2.3 Espectroscopia de Absorção Atômica com Chama (FAAS).....	35
4.3 Técnicas de Caracterização.....	35
4.3.1 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	36
4.3.2 Difração de Raios-X (DRX).....	36
4.3.3 Análise Termogravimétrica (TGA).....	37
4.3.4 Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	37
4.3.5 Análise de BET.....	37
4.4 Ensaio de Intumescimento.....	38
4.4.1 Determinação do Grau de Intumescimento (SD).....	38
4.4.2 Efeito do pH do Meio na Absorção de Água.....	39
4.4.3 Efeito da Temperatura na Absorção de Água.....	39
4.5 Porosidade Total.....	41
4.6 Espectroscopia de Ressonância Nuclear.....	41
4.7 Procedimento Geral para a Síntese de 1,2,3-triazol-1-il 3a-h	42
5. Resultados e Discussão.....	42
5.1 Caracterização dos Hidrogéis.....	42
5.2 Ensaio de Intumescimento.....	50

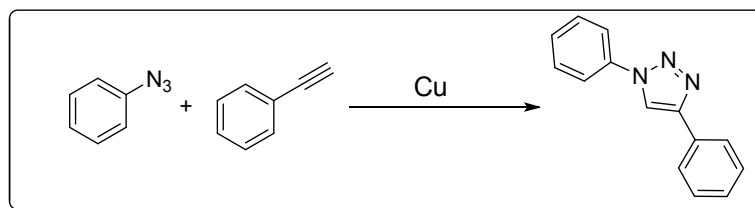
5.3 Avaliação da Atividade Catalítica - Síntese dos 1,2,3-triazóis.....	51
6. Conclusão.....	58
7. Informações gerais.....	59
7.1 Dados Espectrais.....	59
8. Referências.....	62
9. Espectros Seleccionados.....	67

1. Introdução

O uso de nanopartículas metálicas (NPM) como catalisadores eficientes tornou-se um assunto de intensa investigação na última década (OJHA, 2017). Recentemente, NPM têm sido utilizadas de forma abrangente como catalisadores alternativos em síntese orgânica devido à sua alta reatividade, sustentabilidade e fácil recuperação (CHEN, 2014). As reações catalisadas por NPM trazem algumas vantagens como, por exemplo, baixo custo, melhores rendimentos, menor tempo reacional e reciclagem do catalisador (OJHA, 2017).

Dentre os metais de transição utilizados em catálise, o cobre tem atraído atenção dos pesquisadores que realizam estudos nessa área do conhecimento. O cobre (Cu) é o elemento químico com número atômico 29, muito maleável, macio e de natureza dúctil. Além de possuir alta condutividade elétrica, o Cu é de natureza benigna, de disponibilidade fácil e de baixo custo fazendo com que possa ser utilizado em uma grande diversidade de reações orgânicas. Nanopartículas de cobre (CuNP), como todo material com dimensões nanométricas, têm uma grande área de superfície em razão do seu volume o que faz ressaltar suas propriedades catalíticas (AHOBA-SAM, 2018; DOBROVOLNÝ, 2017).

Dentre as reações em que o Cu desempenha papel fundamental como catalisador encontram-se as reações de Huisgen, que são reações entre azidas e alcinos terminais para formar triazóis (**Esquema 1**).



Esquema 1

Essa classe de compostos triazólicos é utilizada nas mais variadas áreas como, por exemplo, na síntese de corantes, agroquímicos e na química de materiais. Contudo, a área em que estes compostos mais se destacam é a química medicinal, uma vez que os triazóis estão presentes em fármacos mundialmente consumidos (ALVAREZ, 1994).

Ainda, sobre o uso de NPM em catálise, cabe ressaltar que a utilização das mesmas ainda é limitada uma vez que essas partículas possuem tendência

termodinâmica à aglomeração (AHOBA-SAM, 2018). As forças atrativas entre as NPs (por exemplo, forças de van der Waals), fazem com que átomos e moléculas neutras se atraiam e sejam atraídos por cargas elétricas. Esse fenômeno acaba acarretando em uma diminuição nas suas atividades catalíticas (CLIFFORDA, 2017).

Uma forma de conter essa aglomeração indesejada é a imobilização dessas nanopartículas. Dentre os materiais que são utilizados com frequência para imobilização dessas partículas encontram-se os líquidos iônicos, polímeros e zeólitas (CLIFFORDA, 2017). Os polímeros por possuírem altos pesos moleculares podem atuar no controle da aglomeração indesejada de NPs, potencializando assim suas propriedades catalíticas (FARIA, 2014).

Polímeros, biopolímeros e copolímeros fazem parte de uma promissora classe de agentes de imobilização de íons metálicos aonde vem se destacando a quitosana (QT), polissacarídeo derivado da quitina. A quitina, segundo biopolímero mais abundante na natureza logo atrás da celulose. A quitina é obtida de cascas de crustáceos, que são os resíduos das indústrias de processamento de alimentos marinhos (RINAUDO, 2006). A QT pode ser facilmente modificada por processos físicos ou químicos, tanto para preparar derivados, que podem ser obtidos pela introdução de novos grupos funcionais, quanto para condicionar o polímero a diferentes formas de utilização, como na preparação de membranas, hidrogéis, microesferas, entre outras (OKUYAMA, 2017). Dentre esses materiais, a QT tem sido amplamente utilizada na formulação de hidrogéis (BAE, 1993). Além de conter inúmeros grupos funcionais, a porosidade de um hidrogel desempenha papel fundamental em sua aplicação uma vez que sua estrutura macroporosa permite uma absorção rápida de água no centro de sua matriz seca. Matrizes de hidrogéis são úteis para tarefas específicas por causa de sua biocompatibilidade, facilidade de síntese e flexibilidade quanto às suas dimensões, tornando-se ótimos suportes para íons metálicos (RINAUDO, 2006).

Embora sejam largamente empregados, os hidrogéis poliméricos ainda precisam ser aperfeiçoados para se obter uma efetiva aplicabilidade e potencializar as suas propriedades físico-químicas (GUERRINI, 2006). Com o objetivo de melhorar as propriedades mecânicas e variar a taxa de degradação deste polissacarídeo é interessante, por exemplo, formular misturas de QT com

outros polímeros sintéticos, tal como o poli(vinil álcool) (PVA). O PVA, um polímero sintético, possui uma boa estabilidade e resistência química o que o torna um ótimo candidato para a formulação de hidrogéis.

Tendo em vista o que foi exposto, o objetivo dessa Dissertação foi desenvolver, caracterizar e aplicar hidrogéis supeporosos de QT/PVA contendo CuNP imobilizadas para atuarem como catalisadores na síntese de 1,2,3 triazóis.

2. Objetivo

2.1 Objetivo Geral

Preparar e caracterizar hidrogéis superporosos à base de QT e PVA e utilizá-los como suporte sólidos para síntese e imobilização de CuNP. Ainda, aplicar os materiais resultantes (hidrogéis superporosos QT/PVA-CuNP) como catalisadores em reações de Huisgen para obtenção de 1,2,3-triazóis

2.2 Objetivos Específicos

1. Desenvolver uma metodologia economicamente viável e de fácil reprodutibilidade para o preparo de novos catalisadores.
2. Sintetizar hidrogéis superporosos de QT/PVA para atuarem como suporte sólidos de CuNP;
3. Realizar a caracterização das propriedades físico-químicas, térmicas, morfológicas e de intumescimento dos hidrogéis sintetizados (com ou sem CuNP);
4. Investigar a capacidade catalítica dos hidrogéis QT/PVA-CuNP em reações de Huisgen e caracterizar os triázóis formados;
5. Determinar a capacidade de reuso do hidrogéis QT/PVA-CuNP utilizando ciclos consecutivos de reações.

3. Revisão da Literatura

3.1 Catálise

O desenvolvimento de abordagens catalíticas mais diretas para a síntese de produtos químicos representa um dos principais esforços para minimizar a produção de resíduos químicos (OJHA, 2017). A reflexão a respeito dos prejuízos causados ao meio ambiente pelos processos químicos (utilizados pelas indústrias e meios acadêmicos) é crescente. O conceito de Química Verde (do inglês, *Green Chemistry*) foi introduzido por Anastas e colaboradores onde são incorporados doze princípios que se referem a uma nova perspectiva de operações ambientalmente corretas. Estes preceitos destacam a minimização ou não produção de resíduos e poluentes (ANASTAS, 1997).

O nono princípio, catálise, diz que reagentes catalíticos (tão seletivos quanto possível) são melhores que reagentes estequiométricos, ou seja, o uso de catalisadores deve ser escolhido em substituição aos reagentes estequiométricos. O amplo uso de catalisadores está fortemente presente tanto no setor industrial quanto do setor acadêmico isso por que a sua utilização favorece a cinética das reações e influencia na seletividade e eficiência das mesmas.

O processo de catálise implica na adição de uma substância química que irá diminuir a energia de ativação (E_a) fornecendo um caminho alternativo para a reação com E_a menor (**Figura 1**) (OJHA, 2017).

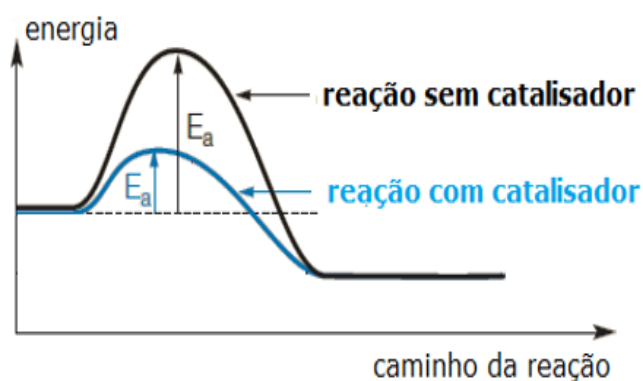


Figura 1. Diagrama de energia potencial em função do progresso da reação.

Os catalisadores são comumente divididos em homogêneos e heterogêneos. Uma catalise homogênea apresenta geralmente reações com ótimos rendimentos e seletividade, no entanto apresenta alguns inconvenientes como dificuldade de recuperação e reciclagem do catalisador. Em alguns casos a catálise homogênea acaba contaminando o produto final, acarretando em um empecilho na síntese de produtos farmacêuticos uma vez que compostos destinados à indústria farmacêutica possuem legislação rigorosa. Em contrapartida, os catalisadores heterogêneos oferecem vantagens como boa recuperação, e maior facilidade de separação do catalisador do produto. No entanto catalisadores heterogêneos podem trazer algumas desvantagens como por exemplo rendimentos menores quando comparados com rendimentos de catalise homogênea. Isso se dá devido à grande propensão à lixiviação de catalisadores heterogêneos, trazendo assim a necessidade de desenvolvimento de catalisadores heterogêneos que não lixiviem, logo, contribuindo para uma melhor eficiência catalítica (NORSKOV, 2008; REZAYAT, 2014).

3.2 Nanomateriais

A nanociência atualmente é uma das principais áreas de pesquisa e aparece como um dos campos mais promissores da ciência dos materiais para os próximos anos. De um modo geral, todo material que contenha partículas ou aglomerados menores do que 100 nm, são considerados materiais nanoestruturados. A ideia de manipular os átomos individualmente e a criação de estruturas na escala do nanômetro passaram a ser temas de grande importância científica desde a década de 80 onde as foram publicados os primeiros trabalhos sobre nanotecnologia (REGIEL-FUTYRA, 2015).

A grande motivação para o rápido desenvolvimento de nanomateriais são as alterações nas propriedades (sejam elas eletrônicas, ópticas ou mecânicas) que podem ser alcançadas sem haver alteração em suas composições químicas. Provavelmente o exemplo mais antigo de utilização de nanomateriais seja a Taça de Lycurgus (4 A.C.) (**Figura 2**) exposta no *British Museum* a qual possui propriedades de mudar de cor dependendo da luz incidente. A análise desse material revelou que os mesmos contem nanocristais (~70 nm) de ouro e prata.



Figura 2. Taça de Lycurgus.

3.2.1 Nanopartículas metálicas

Nanopartículas metálicas (NPM) em solução podem ser classificadas como sistemas coloidais, pois apresentam pelo menos uma de suas dimensões dentro do intervalo de 1 a 100 nm. Dispersões coloidais são sistemas em duas fases: fase dispersa (partículas) e meio de dispersão (meio onde as partículas estão distribuídas). Elas têm atraído muita atenção devido à sua atividade química elevada e especificidade de interação, além disso NPM possuem uma grande relação entre superfície/volume. O tamanho, forma e distribuição das NPM irão determinar suas propriedades e área de aplicação (TIWARI, 2013).

O comportamento catalítico exclusivo e as propriedades magnéticas ajustáveis das NPM captaram a atenção da comunidade científica e da indústria devido a sua potencial aplicação em muitas áreas como: biomedicina, remediação ambiental e catálise. Sendo a catálise uma área chave no desenvolvimento de produtos químicos, a utilização de NPs como catalisadores tem atraído muita atenção nos últimos anos uma vez que esses catalisadores podem ser seletivos, eficientes e recicláveis, preenchendo os requisitos de uma catálise verde. Entretanto a utilização de NPs em suspensão é muito limitada já que estas são termodinamicamente instáveis e tendem a agregação (WANG, 2016).

A utilização de suportes para NPM tem sido amplamente estudada ao longo dos últimos anos devido à grande diversidade de áreas que elas podem ser aplicadas. A escolha adequada do agente estabilizante também é importante, pois é um componente essencial no controle do crescimento das NPM. O tamanho das NPM é um dos fatores mais importantes que afetam as suas propriedades catalíticas. A área superficial total por unidade de volume das

partículas metálicas aumenta na proporção do quadrado do seu diâmetro. Então, a razão superfície/volume aumenta com o decréscimo do tamanho da partícula, ou seja, quanto menor a partícula maior atividade catalítica (ZHANGA, 2013)

Agentes estabilizantes são essenciais por serem capazes de compensar as forças atrativas de Van der Waals através de forças de repulsão estéricas e eletrostáticas entre íons adsorvidos. A estabilização eletrostática ocorre pela adsorção de íons à superfície metálica resultando em multicamadas, resultante de uma força de repulsão Coulombiana entre partículas individuais (**Figura 3**). Já a estabilização estérica é obtida envolvendo o centro metálico por uma camada de um material estericamente volumoso, tal como polímeros e surfactantes, promovendo assim uma barreira estérica prevenindo a aproximação dos centros metálicos (OKUYAMA, 2000).

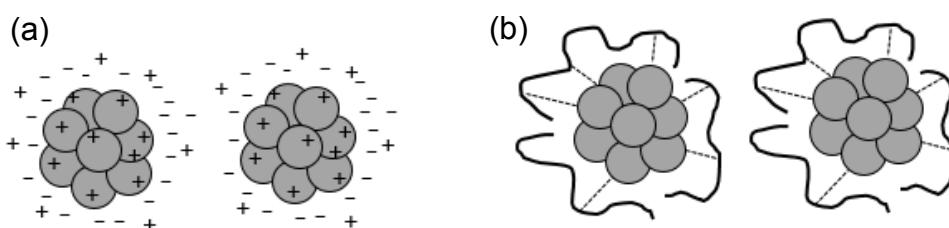


Figura 3. Esquema de estabilização (a) eletrostática e (b) estérica de nanopartículas (adaptado de NORSKOV, 2008).

3.3 Nanopartículas de Cu

O cobre é o metal que ocorre na crosta terrestre com uma concentração de cerca de 60 g por tonelada. Compostos de cobre pertencem aos metais de transição 3d enquanto exibem vários estados de oxidação como Cu^0 , Cu^{1+} , Cu^{2+} , Cu^{3+} podendo promover e sofrer uma variedade de reações. O metal de cobre é conhecido por cristalizar em uma estrutura cúbica de face centrada (FCC) (**Figura 4 a**) e os estudos teóricos preveem que sua forma de equilíbrio é um octaedro truncado exclusivamente feito de planos (111) e (100) (**Figura 4 b**) (ORGUEIRA, 2005).

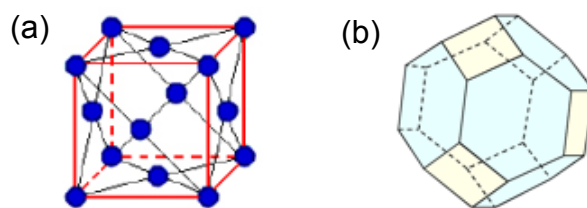


Figura 4. Estrutura cúbica de face centrada (a); Octaedro truncado (b).

Devido às suas propriedades e características únicas, nanocatalisadores a base de cobre tem um vasto campo de aplicação incluindo transformações orgânicas, eletrocatalise e fotocatalise (JAIN, 2015). No campo de catalise homogênea realizadas por cobre os mecanismos mais relatados são baseados em processos redox de um elétron através da geração de radicais como intermediários que podem operar através do ciclo catalítico $\text{Cu}^0/\text{Cu}^{2+}$. Da mesma forma em catalise heterogênea, reações com diversos estados de oxidação de cobre já foram relatadas. As espécies Cu^{1+} e Cu^0 mostraram-se mais reativas podendo ser formadas *in situ* por redução de espécies de Cu^{2+} ou pela oxidação das espécies Cu^0 . Talvez a espécie catalítica ativa mais utilizada seja a Cu^{1+} , e um dos principais exemplos de reações em que essa espécie é de suma importância seja na síntese de 1,2,3-triazóis (Li, 2015).

Embora a formação de 1,2,3-triazóis seja uma reação bem conhecida desde a década de 60 através dos trabalhos de Huisgen (FAZIO, 2002), o estudo para a formação desse composto ganhou lugar de destaque em síntese orgânica após utilização da reação de cicloadição catalisada por cobre em sua síntese.

3.4 Suporte sólido para imobilizar NPM

Suportes sólidos são matrizes nas quais se encontram depositadas as NP. Eles exercem funções importantes como estabilizar o catalisador protegendo assim a estrutura da NPM e garantindo sua resistência mecânica. Além disso suportes sólidos de estrutura porosa permitem a dispersão do componente ativo (as NPM nesse caso) sob a forma de cristalitos com dimensões reduzidas, ou seja, ele é capaz de controlar o crescimento das NP.

Os principais suportes são obtidos de matérias primas de fontes naturais com grande área superficial. Uma variedade de materiais tem sido utilizada como

suporte sólido para NPM como materiais carbonáceos, óxidos metálicos e polímeros.

Estabilizantes poliméricos formam múltiplas interações que resultam em forte adsorção do polímero na partícula metálica. Podem ser macromoléculas lineares ou ramificadas construindo uma casca polimérica protetora.

3.5 Hidrogéis

Hidrogéis constituem uma seleta classe de materiais constituída de redes poliméricas tridimensionais e macromoleculares, de estrutura hidrofílica capaz de absorver e liberar água em resposta às condições ambientais. Sua estrutura tridimensional pode ser formada por ligações químicas (ligações covalentes) ou forças de coesão, como interações iônicas, forças de van der Waals ou ligações de hidrogênio (**Figura 5**).

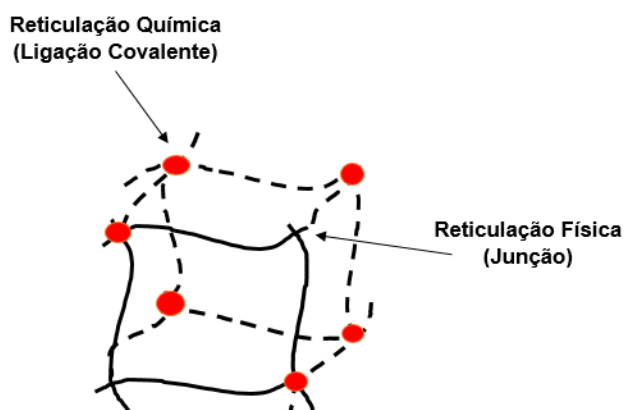


Figura 5. Ilustração da rede tridimensional de um hidrogel.

Hidrogéis formados através de reticulações químicas também conhecidos como hidrogéis permanentes, apresentam em sua matriz redes covalentes reticuladas. Podem ser originados da reticulação de polímeros, utilizando algum agente de reticulação, por exemplo formaldeído, a fim de formar uma rede com ligações cruzadas (HOFFMAN, 2002). Por outro lado, os hidrogéis físicos ou também chamados de hidrogéis reversíveis, são aqueles mantidos por envoltimentos moleculares ou forças químicas, como iônica, ou forças hidrofóbicas (HOFFMAN, 2002).

Cabe ressaltar que a porosidade de um hidrogel desempenha papel fundamental em sua aplicação uma vez que sua estrutura macroporosa permite uma absorção rápida de água no centro de sua matriz seca por ação capilar. Além disso a porosidade aumenta a capacidade total de sorção de água e a taxa de resposta (GILS, 2009).

Os polímeros usados na síntese de hidrogéis podem ser divididos em dois grupos, de acordo com a sua origem; sintéticos ou naturais. O uso de polímeros sintéticos, geralmente resulta em hidrogéis com forças mecânicas elevadas. Em contrapartida o uso de polímeros naturais apresenta vantagens como biocompatibilidade e abundância de grupos funcionais. Contudo, hidrogéis de polímeros naturais apresentam desvantagens como propriedades mecânicas pouco resistentes. A utilização de polímeros naturais com polímeros sintéticos é muito descrita na literatura. Esse tipo de mistura polimérica é realizado a fim de melhorar as propriedades, físicas, mecânicas e estruturais dos materiais (KIM, 2015).

3.6 Quitosana (QT)

A quitosana (QT) é um polímero composto principalmente de resíduos de 2-amino-2-desoxi-*D*-glicopirranose (*D*-glicosamina), sendo produzida a partir da hidrólise alcalina da quitina, que por sua vez é constituída de unidades de 2-acetamido-2-desoxi-*D*-glicopirranose (*N*-acetil-glicosamina), portanto, a QT pode ser classificada como copolímero (REGIEL-FUTYRA, 2015)

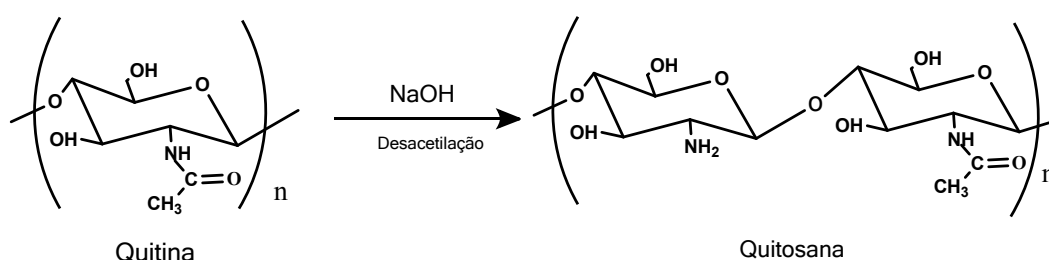


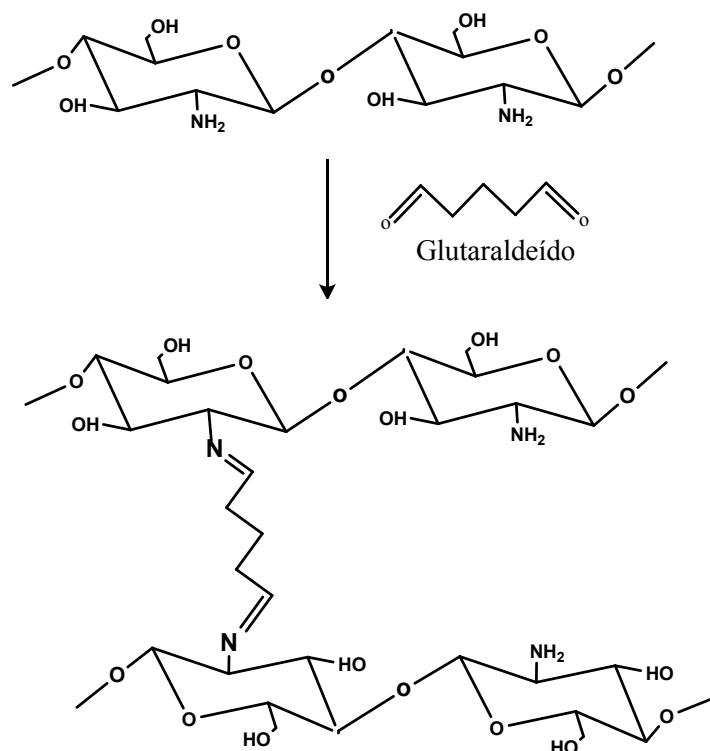
Figura 6. Conversão da quitina em quitosana através da desacetilação.

Depois da celulose, a quitina é o polissacarídeo mais abundante e largamente distribuído na natureza. Sua estrutura é similar à da celulose, exceto pelo fato de que o grupo hidroxila do carbono na posição 2 do anel glicopiranosídico é substituído pelo grupo acetamida. Esta semelhança estrutural

é refletida nas funções similares exercidas por estes dois polímeros na natureza, pois ambos atuam como material estrutural e protetor (RHAZI, 2002).

A quitina é encontrada no exoesqueleto dos crustáceos, insetos, artrópodes e na parede celular de fungos, possui alta cristalinidade, é altamente hidrofóbica, insolúvel na maioria dos solventes orgânicos. Por outro lado, a QT é solúvel em ácidos orgânicos diluídos e, tem sido largamente empregada em diversas áreas, tais como: biotecnologia, cosméticos, produtos biomédicos, sistemas de liberação controlada de fármacos e adsorventes de íons metálicos (OKUYAMA K, 2000). Vários estudos têm demonstrado que a QT é um excelente adsorvente para íons metálicos. A alta afinidade da QT por íons metálicos advém dos grupos amino ($-NH_2$) e hidroxila ($-OH$) distribuídos em sua matriz polimérica, que servem como sítios de coordenação e interação eletrostática. Diversos trabalhos publicados relatam a adsorção de íons na forma de cátions pela QT, no entanto, cabe ressaltar que graças aos grupos aminos protonados esse polímero pode ser efetivo na remoção de espécies aniônicas (RHAZI, 2002). Sendo assim a adsorção de íons metálicos pode ocorrer pelo processo de quelação em espécies catiônicas e por reações de troca iônica em espécies aniônicas. Todavia para que seja viável a utilização da QT na forma de hidrogéis é necessária fazer modificações em sua estrutura tendo em vista que esta é solúvel em meio ácido. A QT pode ser modificada com agentes reticulantes, isso torna esse polímero insolúvel em meio ácido, estável e resistente. Devido ao seu baixo custo e pela facilidade de reticulação o glutaraldeído é o agente de reticulação mais utilizado em reação com a QT (KELLER, 2010).

O glutaraldeído, é um dialdeído alifático de 5 carbonos, possui baixa viscosidade, é solúvel em água e solventes orgânicos. É considerado um agente fixador muito eficaz na preservação de finas estruturas devido ao seu potencial de formar rapidamente ligações cruzadas efetivas e irreversíveis (PILLAI, 2009) O mecanismo proposto para a reação do glutaraldeído com os grupos amino primário da quitosana é a formação de duas bases de Schiff (ligações imina, $C=N$), ou seja, envolve uma molécula de glutaraldeído e duas unidades lineares de quitosana (**Esquema 2**).

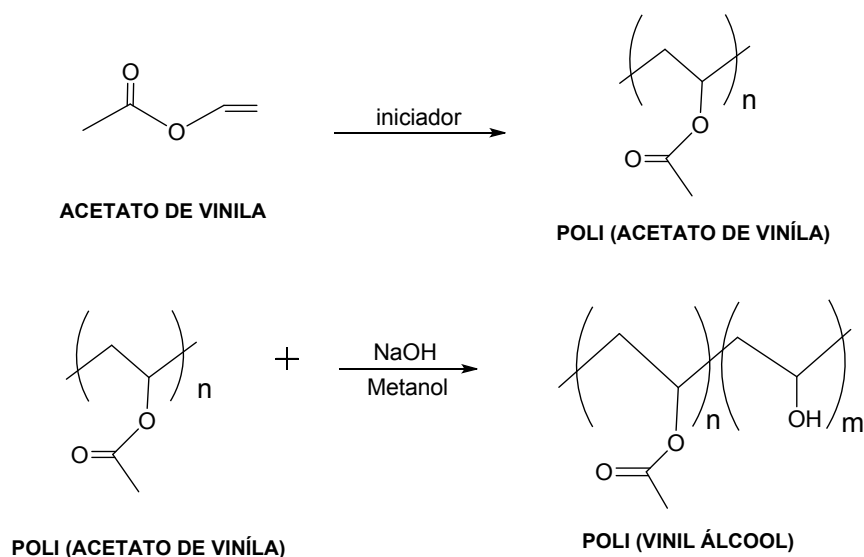


Esquema 2

A reticulação da quitosana pode ser realizada em condições homogêneas onde o polímero é dissolvido em ácido acético e reage com o glutaraldeído na forma de hidrogel ou heterogêneas que normalmente envolve microesferas de QT (PILLAI, 2009). A reticulação homogênea causa um aumento da hidrofiliabilidade da QT que acaba aumentando a capacidade de adsorção de íons metálicos e aumentando também sua capacidade de formar hidrogéis (KANOMOZHI, 2016).

3.7 Poli(vinil álcool) (PVA)

O poli(vinil álcool) (PVA) é um polímero sintético, semicristalino e solúvel em água. Foi obtido pela primeira vez em 1924, por Herrman e Haehnel, pela hidrólise do poli(acetato de vinila), onde a forma de obtenção desenvolvida por eles é comercialmente utilizada até hoje (**Esquema 3**) (ARANHA, 2001).



Esquema 3

As propriedades básicas do PVA dependem do grau de polimerização e do grau de hidrólise. O aumento no grau de hidrólise implica na redução de sua solubilidade em água e na adesão em superfícies hidrofílicas. Por suas excelentes propriedades adesivas e boa resistência a solventes, devido às suas ótimas características interfaciais e mecânicas, tem sido utilizado em um grande número de aplicações industriais (KIM, 2015).

Hidrogéis a base de PVA quando reticulados possuem muitas características atrativas como biodegradabilidade e atoxicidade. A estruturas de hidrogéis feitos de PVA geralmente envolvem reticulações físicas. O processo de reticulação física envolve forças químicas como iônicas, ligações de hidrogênio e ainda forças hidrofóbicas. Um exemplo desse tipo de reticulação é o processo denominado *freezing-thawing* (congelamento/descongelamento, em português). Este processo consiste em submeter o hidrogel a vários ciclos de congelamento/descongelamento formando assim pontos de reticulações (**Figura 7**) (HOFFMAN, 2002; KIM, 2015).

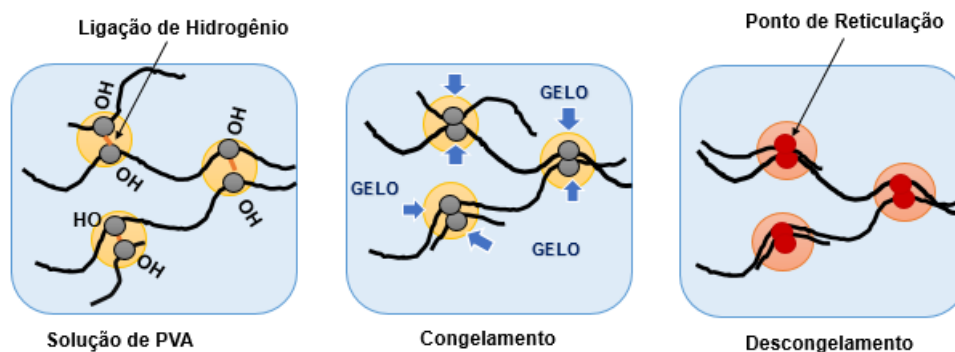


Figura 7. Ilustração do método de congelamento/descongelamento na formação de hidrogéis (adaptado de Kim, 2015).

3.8 Reações de Huisgen

A classe de compostos heterocíclicos aromáticos nitrogenados de cinco membros pertencem as substancias denominadas genericamente de azol. Compostos triazólicos heterocíclicos possuem três átomos de nitrogênio no mesmo núcleo cíclico onde os mesmos podem estar conectados uns aos outros diretamente (1,2,3-triazóis - produto (1)) ou intercalados por átomos de carbono (1,2,4-triazóis - produto (2)) (HUANG, 2014).

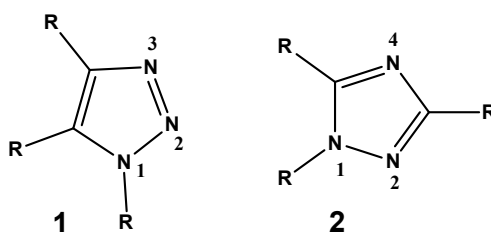


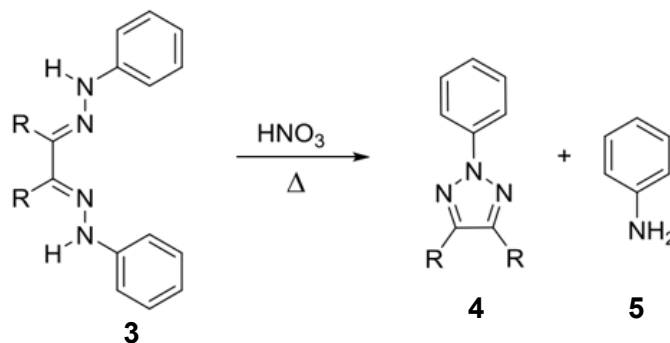
Figura 8. Regioisômeros de triazóis.

Apesar do composto 1,2,4-triazol poder ser encontrado como produto natural o composto 1,2,3-triazol é puramente sintético. Contudo os compostos 1,2,3-triazolicos destacam-se por possuírem um grande campo de aplicação que abrange desde explosivos até fármacos (HUANG, 2014).

3.8.1 Síntese de 1,2,3-triazóis

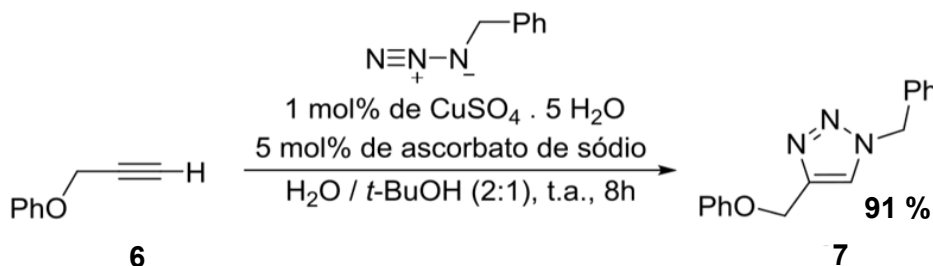
São descritas na literatura várias metodologias para a síntese de 1,2,3-triazóis. A síntese pioneira de compostos do tipo 1,2,3-triazóis foi realizada em 1888 por Pechmann onde o autor submeteu *bis*-fenil-hidrazonas **3** ao tratamento

com ácido nítrico sob condições térmicas. Através desta metodologia o autor obteve o triazol trissubstituído **4**, porém ocorreu a formação de anilina **5** como co-produto (**Esquema 4**).



Esquema 4

Talvez a metodologia mais comumente usada para a produção desses compostos heteroaromáticos seja realizando as reações de ciclização 1,3-dipolar entre azidas e alquinos terminais, também conhecidas como cicloadição [3+2] de Huisgen (HUANG, 2014). Ao longo do tempo, essa metodologia foi otimizada, onde a utilização de sais de cobre em reações de cicloadição tornou-se uma ferramenta importante na síntese de compostos triazólicos visando à formação de somente um regioisômero. Nesse contexto Sharpless e colaboradores propuseram a ação catalítica de Cu^{1+} gerado *in situ*, a fim de direcionar a formação exclusiva de 1,2,3-triazóis 1,4-substituídos **7** nas reações de ciclização 1,3-dipolar. A obtenção do catalisador no meio reacional advém da fácil redução do Cu^{2+} pelo ascorbato de sódio, ambos adicionados aos materiais de partida utilizando-se uma mistura de água e *tert*-butanol como solventes (**Esquema 5**) (ORGUEIRA, 2005).



Esquema 5

Diferentes estudos popularizaram este tipo de reação utilizando sais de cobre como catalisadores, como reação do tipo *Click Chemistry* (HUANG, 2014). Em sua forma mais sucinta *Click Chemistry* abrange reações consideradas limpas e versáteis, ou seja, que possui grande economia de átomos, formação de produtos em bons rendimentos através de fácil isolamento e purificação. Nesse sentido, diferentes estratégias sintéticas para a obtenção de triazóis utilizando catálise de cobre vêm sendo descritas na literatura (PATHIGOOLLA, 2013).

Como pode ser observado, a utilização de catalisadores de cobre é de suma importância para a síntese de compostos triazólicos, tendo isso em vista a presente dissertação propõe a utilização de uma espécie de cobre pouco convencional para esse tipo de reação fazendo o uso de partículas de cobre em seu estado reduzido Cu^0 .

Assim como para a preparação de NPM a preparação de partículas de Cu exige quase sempre uma etapa de redução. A redução química de complexos de metais de transição pode ser realizada com sucesso em água ou em solventes orgânicos. Uma variedade de agentes redutores pode ser utilizada como: hidrogênio molecular, monóxido de carbono, hidreto de boro e sódio entre outros. O hidrogênio é um excelente agente redutor para gerar NPM de metais de transição, especialmente a partir de sais. Entretanto partículas baseadas em Cu são propensas a serem oxidadas sob ar ambiente ou ar dissolvido o que muitas vezes pode dificultar suas aplicações. Em alguns casos a introdução de agentes de estabilização como, por exemplo, polímeros poderiam impedir a oxidação indesejável dessas partículas.

4. Materiais e Métodos

4.1 Reagentes Utilizados

- QT com grau de desacetilação de 85 % e massa molar viscosimétrica (M_v) de 87.000 g/mol (Golden-Shell Biochemical, China);
- PVA com grau de hidrólise de 99 % e massa molar (M_w) entre 85.000-124.000 g/mol (Sigma-Aldrich, EUA);
- Ácido acético glacial (Synth, Brasil);
- Glutaraldeído 25 % (Sigma-Aldrich, EUA);
- Etanol (P.A., ACS Synth, Brasil);
- Cloreto de cobre (II) dihidratado ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (Sigma-Aldrich, EUA);
- Hidreto de boro e sódio (NaBH_4) (Sigma-Aldrich, EUA);
- Bicarbonato de Sódio (NaHCO_3) (Sigma-Aldrich, EUA);
- Hexano (Sigma-Aldrich, EUA);
- Acetato de Etila (Synth, Brasil);
- Sílica gel 60 (230-400 mesh – Merck, Brasil).

4.2 Procedimento Experimental

4.2.1 Preparação dos Hidrogéis de QT/PVA

250 mg QT foi solubilizada em uma solução aquosa (20 mL) de ácido acético 1 % (v/v), sob agitação magnética a temperatura ambiente por 12 h. Uma segunda solução foi preparada pela solubilização do PVA (100 mg) em 10 mL água, sob agitação magnética por 12 h, a temperatura constante de 80 °C. As soluções de QT e PVA foram então homogeneizadas e mantidas sob agitação magnética por 1 h a temperatura ambiente. Em seguida, glutaraldeído (17 μL), o qual atua como agente de reticulação, foi adicionado à solução de QT/PVA. Posteriormente foram adicionados 50 mg de NaHCO_3 à mistura onde a mesma ficou sob agitação magnética por mais 20 minutos. A solução foi então vertida em um béquer de plástico e congelada à -20 °C por 24 h para que ocorresse a formação do hidrogel. Posteriormente, o hidrogel formado foi descongelado em etanol e, então, cortado em cubos que mediam em média 1 cm^3 . Por fim, as amostras de hidrogel foram secas em estufa a vácuo à 37 °C por 48 h.

4.2.2 Síntese *in situ* das CuNP nos Hidrogéis QT/PVA

Os hidrogéis secos foram imersos em uma solução de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,05 M) a temperatura ambiente por 24 h sob agitação orbital (100 rpm). Após, os hidrogéis contendo os íons Cu^{2+} adsorvidos (denotados como QT/PVA- Cu^{2+}) foram imersos em uma solução de NaBH_4 (0,5 M) por 4 h para que houvesse a redução dos íons (Cu^{2+}) presentes nos hidrogel para Cu^0 . Os hidrogéis QT/PVA contendo Cu na sua forma reduzida foram denotados como QT/PVA-CuNP. Esse processo foi realizado com diferentes amostras de hidrogéis QT/PVA a fim de se avaliar a reprodutibilidade do método.

4.2.3 Espectroscopia de Absorção Atômica com Chama (FAAS)

A quantidade de íons Cu^{2+} adsorvidos por amostra hidrogel foi avaliada por meio da técnica de espectroscopia de absorção atômica com chama (FAAS - *Flame Atomic Absorption Spectroscopy*). Para isso, alíquotas da solução de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ residual (após a etapa de adsorção) foram coletadas e analisadas em um espectrômetro Shimadzu para determinar a concentração residual de Cu. O equipamento foi equipado com uma lâmpada catódica oca de cobre e uma lâmpada de deutério para correção do fundo. Os parâmetros operacionais foram ajustados de acordo com as diretrizes padrão dos fabricantes e o sinal de absorção atômica foi medido como um modo de altura de pico em função de uma curva analítica ($R^2 \approx 0,999$). A quantidade de Cu^{2+} em cada amostra foi calculada pela **Equação (1)**:

$$[\text{Cu}^{2+}] = \frac{(C_o - C_f) \times V}{m} \quad (1)$$

Sendo:

C_o : Concentração inicial (mg/L)

C_f : Concentração final (mg/L)

V : Volume (L)

m : Massa (g)

4.3 Técnicas de Caracterização

As diferentes amostras de hidrogéis obtidas s (QT/PVA, QT/PVA-Cu²⁺ e QT/PVA-CuNP) foram caracterizados pelas técnicas de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Difração de Raios-X (DRX), análises Termogravimétricas (TGA) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX/Mapping). A área superficial das amostras foi avaliada pelo método de BET e Essas análises foram realizadas com o intuito de verificar as propriedades térmicas, e estruturais dos materiais, bem como a sua morfologia.

4.3.1 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A composição química dos hidrogéis preparados foi avaliada por FTIR utilizando um equipamento da marca Shimadzu, modelo IR-Affinity-1 (Japão). Para as análises, foram preparadas pastilhas contendo as amostras sólidas previamente maceradas e misturadas a KBr anidro. As análises foram realizadas em um intervalo de comprimento de onda de 400 a 4000 cm⁻¹ com 80 varreduras por amostra.

4.3.2 Difração de Raios-X (DRX)

As análises de DRX foram realizadas em convênio com outra instituição (CEME-Sul/FURG de Rio Grande). As medidas de DRX foram feitas em um difratômetro da marca Siemens, modelo D500 (Alemanha) equipado com uma fonte de radiação Cu-K_α ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$), utilizando uma tensão de 40 kV e uma corrente de 1,75 mA. As medidas foram feitas em um ângulo de varredura (2θ) de 5 a 70 °, com resolução de 0,02 ° e velocidade de varredura de 2 °/min. As amostras foram analisadas na forma de pó. O diâmetro das partículas de Cu foi estimado utilizando a Equação de Scherrer (**Equação 2**) (REZAYAT, 2014).

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (2)$$

Sendo:

D : Diâmetro médio das partículas

K : Constante que depende da forma das partículas ($\approx 0,89$)

λ : Comprimento de onda da radiação eletromagnética (1,54 Å)

θ : Ângulo de difração

β (2θ): Largura na metade da altura do pico de difração

4.3.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas (TGA) foram realizadas no equipamento SDT Q600, da marca TA Instruments, modelo TA60 (EUA) em uma faixa de temperatura de 30 a 500 °C, sob um fluxo de $N_{2(g)}$ de 100 mL/min, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. Amostras com peso entre 0,1 a 10,0 mg foram pesadas previamente e, então, colocadas em um porta amostra de platina hermeticamente fechado antes da análise

4.3.4 Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens de MEV foram realizadas em convênio com outra instituição (CEME-Sul/FURG - Rio Grande). A avaliação morfológica das amostras QT/PVA, e QT/PVA-CuNP foi realizada com auxílio de um MEV da marca JEOL, modelo JSM - 6610LV (EUA) equipado com uma microsonda de Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX) utilizada para avaliar a composição química e mapeamento da superfície dos materiais. Para a obtenção das imagens de MEV, a porção superficial de cada amostra foi previamente metalizada com uma fina camada de Au em um metalizador da marca DentonVacuum, modelo Desky (EUA). As imagens foram obtidas a partir de regiões de superfície e de fratura utilizando uma aceleração potencial de 15 kV. A dimensão dos poros foi avaliada com o auxílio do software Size Meter®.

4.3.5 Análise de BET

As isotermas de adsorção-dessorção de N_2 (g) foram obtidas utilizando um analisador de adsorção de gás Micromeritics Tristar II Kr-3020 (EUA), utilizando amostras previamente aquecidas a 120 °C sob vácuo durante 20 h. A área de superfície específica de Brunauer-Emmet-Teller (BET) foi examinada usando dados de adsorção. Estas análises foram realizadas em convênio com a Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS, Porto Alegre).

4.4 Ensaios de Intumescimento

4.4.1 Cinética de Intumescimento

A cinética absorção de líquidos pelas amostras de hidrogéis sintetizadas foi avaliada por meio da determinação do parâmetro grau de intumescimento. O grau de intumescimento de cada amostra foi determinado a partir da imersão das mesmas em água destilada a temperatura ambiente. O teste foi realizado em triplicata para as amostras QT/PVA e QT/PVA-CuNP. Em resumo, as amostras foram mantidas nas condições do teste e em determinados espaços de tempo essas foram recolhidas e pesadas em balança analítica, sempre removendo o excesso de água. O cálculo do grau de intumescimento em cada intervalo de tempo foi realizado utilizando a **Equação (3)**:

$$\text{Grau de intumescimento (\%)} = \frac{(m_{int} - m_{seco})}{m_{seco}} \times 100 \quad (3)$$

Sendo:

m_{seco} : Massa do hidrogel no estado seco (g)

m_{int} : Massa do hidrogel no estado intumescido (g)

4.4.2 Efeito do pH do Meio na Absorção de Água

A capacidade de absorção de líquidos de cada hidrogel em diferentes pHs também foi avaliada por meio da determinação do parâmetro grau de intumescimento. O teste foi realizado em triplicata, sendo que foram testadas as amostras QT/PVA e QT/PVA-CuNP. As amostras foram pesadas em balança analítica, imersas em água com diferentes pHs (2-12) durante 24 h e mantidas a temperatura ambiente. Os pHs foram ajustados utilizando soluções de HCl (1 mol/L) ou NaOH (1 mol/L). Após a imersão, as amostras foram novamente pesadas. O cálculo de grau de intumescimento máximo (no equilíbrio) foi realizado utilizando a **Equação (3)**.

4.4.3 Efeito da Temperatura na Absorção de Água

O efeito da temperatura do meio de intumescimento na capacidade de absorção de líquido das amostras QT/PVA e QT/PVA-CuNP também foi

avaliado. Para a determinação do grau de intumescimento máximo em diferentes condições de temperatura as amostras foram pesadas antes e após a sua imersão em água, por 24h sob temperaturas constantes de 25, 35, 45, 55, 65 ou 75°C. O cálculo de grau de intumescimento máximo foi realizado utilizando a **Equação (3)**. Novamente, as análises foram feitas em triplicata.

4.5 Determinação da Porosidade Total

A porosidade total dos hidrogéis foi avaliada utilizando o método de deslocamento de líquidos (ANISHA, 2013). Neste caso acetona foi utilizada como solvente, uma vez que a mesma preenche os poros do material sem alterar a sua morfologia. Assim, uma quantidade conhecida de acetona (8 mL) foi adicionada em uma proveta e nessa imergiu-se a amostra mantendo o sistema em repouso e a temperatura ambiente. Após 24 h a variação no nível volumétrico devido ao processo de deslocamento de líquidos foi avaliado. Os valores de porosidade dos materiais foram calculados utilizando aa **Equação (4)**. Os ensaios de porosidade total foram realizados com 3 replicatas de cada amostra.

$$\varepsilon \% = \frac{(V_1 - V_3)}{(V_2 - V_3)} \times 100 \quad (4)$$

Sendo

V_1 : Volume conhecido do solvente (mL)

V_2 : Volume deslocado (mL)

V_3 : Volume final (mL)

4.6 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

Os espectros de ressonância magnética nuclear de proton (RMN de ^1H) foram obtidos a 400 MHz no espectrômetro Bruker DPX 400. Os espectros foram registrados em soluções de CDCl_3 e DMSO-d_6 . Os desvios químicos são relatados em ppm, referenciados ao tetrametilsilano (TMS), o qual foi utilizado como referência externa. As constantes de acoplamento (J) são relatadas em Hertz. As abreviaturas para denotar a multiplicidade de um sinal particular são s (singleto), d (duplete), t (triplete), q (quarteto), quint. (quinteto) e m (multiplete).

Os espectros de ressonância magnética nuclear de carbono-13 (RMN de ^{13}C) foram obtidos a 100 MHz no espectrômetro Bruker DPX 400. Os desvios químicos são relatados em ppm, referenciados ao pico do solvente de CDCl_3 e DMSO-d_6 .

4.7 Procedimento Geral para a Síntese dos compostos 1,2,3-triazol

De modo geral, os compostos triazólicos (**3a-h**) foram sintetizados utilizando um protocolo sintético similar. Num tubo de ensaio foram adicionados 0,157 mmol (0,0185 g) de fenilazida e 0,157 mmol (0,0159 g) de fenilacetileno em um meio reacional 1: 1 de *t*-butanol e água (1,5 mL) juntamente com 10 % mol de CuNP suportadas na matriz QT/PVA. A reação foi realizada na temperatura de 50 °C sob ar atmosférico durante um período de 6 h. Posteriormente a mistura reacional foi lavada com diclorometano (DCM) (5 x 5 mL), em seguida 3 mL de DCM foi adicionado e sonificado durante 5 minutos (5 réplicas) a fase orgânica foi então removida com pipeta Pasteur e concentrada sob pressão reduzida. O catalisador foi seco sob vácuo. Os produtos foram purificados em uma coluna cromatográfica de sílica gel (fase estacionária) utilizando uma mistura hexano/AcOEt (20:1) como eluente (fase móvel).

4.8 Teste de Reuso e Avaliação da Lixiviação do Cobre

Este teste foi realizado com as amostras QT/PVA-CuNP, respectivamente. Foram realizadas cinco reações catalíticas consecutivas utilizando as seguintes condições experimentais: 0,157 mmol (0,0185 g) de fenilazida e 0,157 mmol (0,0159 g) de fenilacetileno em um meio reacional 1: 1 de EtOH e água (1,5 mL) juntamente com 10 % mol de CuNP suportadas na matriz QT/PVA. Cada reação foi conduzida em sistema aberto na temperatura de 50 °C durante um período de 6 h. Após cada ciclo reacional o catalisador foi recolhido lavado com água e DCM, posteriormente seco em estufa. Os produtos foram isolados conforme descrito na seção anterior. Após cada ciclo reacional foram feitas análises de absorção atômica (FAAS) do meio reacional, a fim de quantificar a lixiviação das Cu a partir do catalisador.

5. Resultados e Discussão

5.1 Caracterização dos Hidrogéis

Imagens fotográficas dos hidrogéis QT/PVA e QT/PVA-CuNP são apresentadas na **Figura 9**. Conforme observado, o hidrogel QT/PVA apresenta coloração amarelada característica do polissacarídeo QT, enquanto que o hidrogel embebido das CuNP apresenta coloração negra, característica para esse tipo de sistema (TIWARI ,2013).

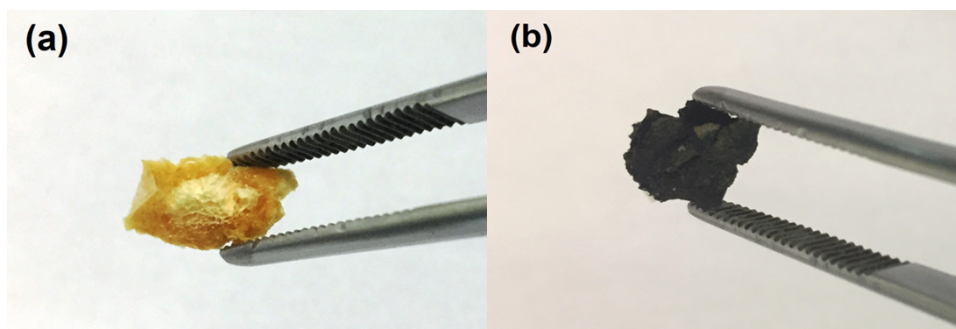


Figura 9. Imagem fotografica dos hidrogéis QT/PVA (a) e QT/PVA-CuNP (b).

A técnica de FTIR foi utilizada para a identificação da estrutura química dos hidrogéis, como pode ser observado na **Figura 10**.

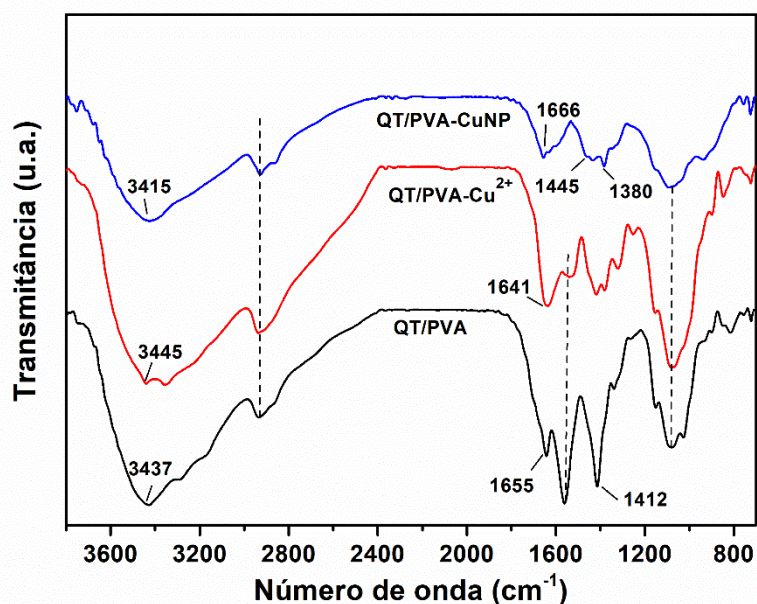


Figura 10. Espectros de FTIR obtidos para as amostras de QT/PVA, QT/PVA-Cu²⁺ e QT/PVA-CuNP.

É possível observar para o espectro de QT/PVA as bandas características dos materiais precursores (QT e PVA). A banda larga em 3437 cm^{-1} está associada ao estiramento da ligação O-H dos grupos hidroxila da QT e do PVA. Além disso, essa banda sobrepõe-se ao estiramento da ligação N-H dos grupos amino da QT. A banda em 1655 cm^{-1} é atribuída à ligação imina (-C=N) que é formada pela reticulação da QT com glutaraldeído (GALLO, 2012). É provável que essa ligação ocorra a partir do nitrogênio nucleofílico do grupamento amino da QT que reage com o carbono do aldeído, o qual desloca o oxigênio do aldeído e resulta na perda de uma molécula de água (GALLO, 2012). A banda em 1559 cm^{-1} é atribuída à deformação da ligação N-H de amidas secundárias, enquanto que a banda a 1412 cm^{-1} é característica do estiramento da ligação C-N.

Em comparação, o espectro de hidrogel QT/PVA- Cu^{2+} mostrou algumas modificações em relação ao espectro obtido para o hidrogel puro (QT/PVA). Em geral, os diferentes modos de vibração dos grupos amino e hidroxila foram deslocadas para as regiões de número de onda distintos, ou em alguns casos mostraram diferentes intensidades de absorbância. Isso acontece pelas interações desses grupos com íons Cu^{2+} . Por exemplo, a banda centrada 3437 cm^{-1} (estiramento O-H e N-H) no espectro QT/PVA foi deslocada para 3445 cm^{-1} . Após a redução dos íons Cu^{2+} , as mudanças nas bandas associadas aos grupos amino e hidroxila da matriz QT/PVA são mais nítidas, como observado no espectro QT/PVA-CuNP. Como, por exemplo, a banda relativa ao estiramento C-N é deslocada para a região de 1445 cm^{-1} enquanto que a banda associada à ligação N-H de amida primária é deslocada para uma região de 1382 cm^{-1} . Como demonstrado por outros autores, esses grupos atuam na estabilização dessas partículas e são características da complexação da matriz do hidrogel com o Cu (JAIN, 2016).

Padrões de difração de raios-X (DRX) das amostras QT/PVA e QT/PVA-CuNP são apresentados na **Figura 11**. O padrão de DRX obtido para QT/PVA apresentou picos de difração em 2θ igual a $20,0^\circ$ e $30,6^\circ$ que são designados pelos planos de reflexão respectivamente em (101) e (220) corresponde a estrutura semicristalina do PVA, que resulta de ligações de hidrogênio entre as cadeias do próprio PVA (JAIN, 2015). Já o padrão de DRX obtido para a amostra QT/PVA-CuNP evidencia o aparecimento de três novos picos de difração em valores 2θ iguais a $36,4^\circ$, $43,5^\circ$ e $50,5^\circ$. Esses picos são associados aos planos

de reflexão (111) e (200), correspondente a estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC) do Cu (NADOR, 2013). Isto confirma que as CuNP foram sintetizadas com sucesso no interior da matriz de QT/PVA.

Considerando estes picos de difração, o tamanho médio das partículas foi estimado usando a equação de Debye-Scherrer onde as CuNP sintetizadas exibiram um tamanho de partícula que variou entre 3 a 7 nm. Esse tamanho de partícula é compatível ou até menor do que outros valores relatados em estudos anteriores que utilizaram protocolos similares (ZHANGA, 2013).

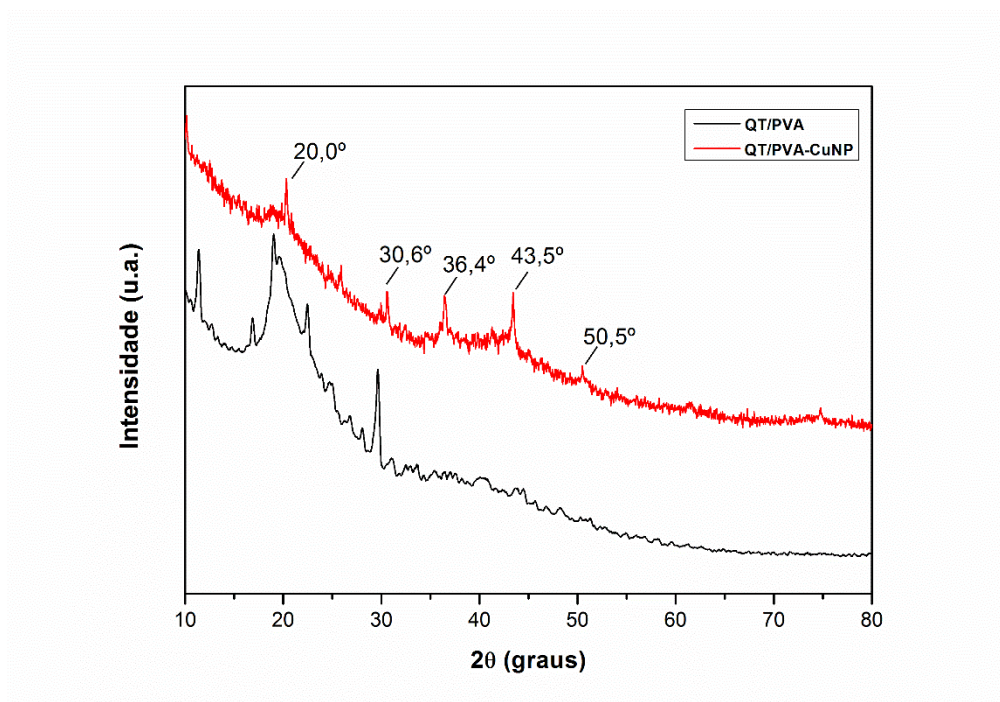


Figura 11. Padrões de DRX obtidos para as amostras QT/PVA e QT/PVA-CuNP.

A análise termogravimétrica (TGA) é um método utilizado para determinação da estabilidade térmica e/ou a taxa de decomposição de uma substância em função da temperatura (PATRA, 2010). Na **Figura 12a**, são apresentadas as curvas TG para as amostras QT/PVA, QT/PVA-Cu²⁺ e QT/PVA-CuNP e as curvas DTG (primeira derivada das curvas TG) são apresentadas na **Figura 12b**.

Em todas as curvas, a perda de cerca de 15 % na massa dos hidrogéis entre 50 e 150 °C se deve à vaporização de água e componentes voláteis das amostras. De modo geral as curvas TG obtidas para os hidrogéis exibiram dois

estágios de perda de massa. O primeiro próximo a 240 °C é atribuído à eliminação de grupos –OH secundários do PVA e também à decomposição térmica das porções lineares de QT reticulada. O Segundo em cerca de 450 °C é devido à degradação de polieno que forma a estrutura principal do PVA (ARANHA ,2001).

Em contraste com o hidrogel QT/PVA, o hidrogel QT/PVA-Cu²⁺ exibiu degradação térmica em uma faixa de temperatura menor (200–300 °C), isso porque os íons Cu²⁺ interrompem as ligações de hidrogênio inter e intramoleculares que ocorrem na matriz de hidrogel. Isso reduz a energia térmica necessária para degradar a amostra QT/PVA-Cu²⁺, ou seja, diminui a sua estabilidade térmica. A análise das curvas TG/DTG obtidas para o hidrogel QT/PVA-CuNP revela que esse apresenta uma maior estabilidade quando comparado aos outros hidrogéis. A análise das curvas DTG, mostra que a temperatura de degradação da amostra QT/PVA-CuNP tem seu máximo em 266 °C, sendo essa maior que aquelas observadas para QT/PVA e QT/PVA-Cu²⁺. Esses dados corroboram com outros estudos que justificam esse aumento na estabilidade térmica devido à complexação do Cu com os grupos -NH₂ e -OH presentes na matriz do hidrogel (AHOBA-SAM, 2018). A interação entre as CuNP e a matriz QT/PVA aumenta a estabilidade térmica do hidrogel como observado

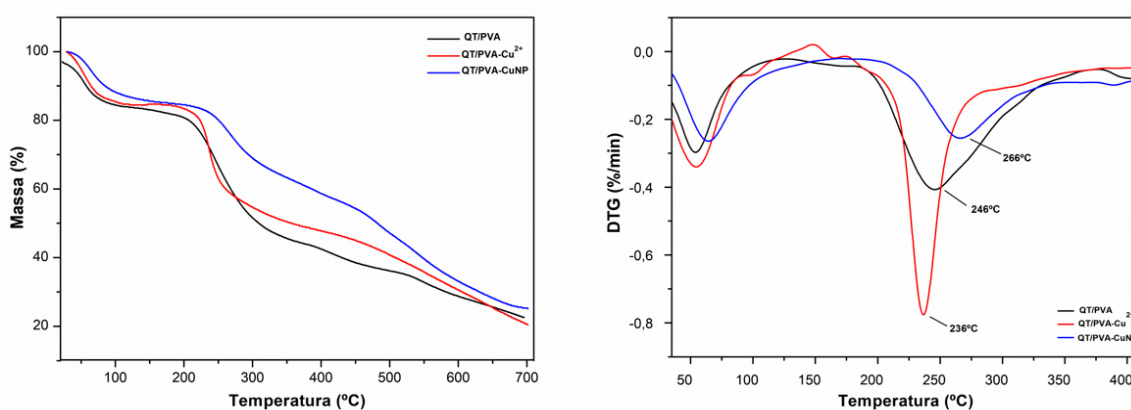


Figura 12. Curvas TG (a) e curvas DTG (b) obtidas para as amostras QT/PVA, QT/PVA-Cu²⁺ e QT/PVA-CuNP.

A avaliação morfológica das regiões superficiais dos hidrogéis foi feita a partir de imagens obtidas por MEV. As imagens de MEV são apresentadas na **Figura 13 a e b** para as amostras de QT/PVA e **Figura 13 c e d** QT/PVA-CuNP respectivamente.

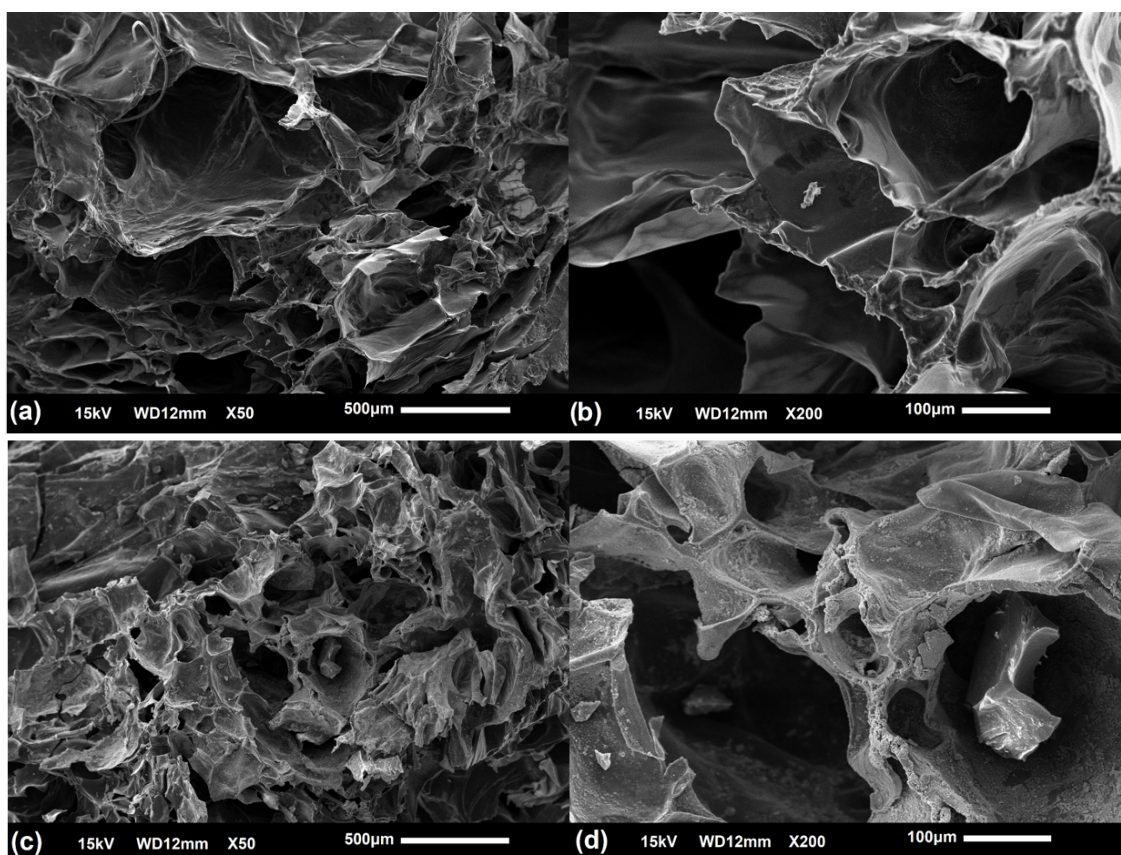


Figura 13. Imagens obtidas por MEV com diferentes magnificações para as amostras QT/PVA (a) x50; (b) x200 e QT/PVA-CuNP (c) x50; (d) x200.

Nas imagens de MEV apresentadas na **Figura 13** pode-se evidenciar a morfologia da porção fraturada de cada amostra. Na **Figura 13 a e b** é possível observar a superfície do hidrogel QT/PVA onde esta se apresentou superporosa, ou seja, uma grande quantidade de espaços vazios, e com poros distribuídos de modo heterogêneo. Já as imagens de MEV obtidas para QT/PVA-CuNP (**Figura 13 c e d**) nota-se que as imagens se distinguem um pouco quando comparadas com as imagens de QT/PVA, pois apresenta uma menor quantidade de poros. Através do software Size Meter® foi possível calcular o tamanho médio do poro dos hidrogéis. Os poros irregulares das amostras de QT/PVA apresentaram tamanho médio de $177,9 \pm 38,7 \mu\text{m}$, em contrapartida, o tamanho médio dos poros das amostras QT/PVA-CuNP diminuiu para $135,8 \pm 22,9$. Este fato pode ser atribuído à incorporação das partículas de cobre que conferem uma maior cristalinidade a matriz do material acarretando em um menor tamanho de poro.

A determinação da porosidade dos hidrogéis foi realizada através do método de deslocamento de líquidos, utilizando acetona, pois esta não interfere na estrutura dos materiais. A porosidade total determinada para cada amostra de gel é apresentada na **Tabela 1**.

Tabela 1. Valores de porosidade determinados para os hidrogéis através do método de deslocamento de líquidos.

Amostra	Porosidade (%)
QT/PVA	87,3 ± 0,1
QT/PVA-CuNP	77,2 ± 0,1

De acordo com os resultados apresentados na tabela acima, verifica-se que a incorporação das partículas de Cu na matriz polimérica do hidrogel diminui a porosidade do material. Isso se deve devido à incorporação das partículas de Cu conferirem pontos extras de reticulação no material o que pode acarretar em uma porosidade menor.

A área superficial do material foi examinada usando a isoterma de adsorção BET onde a área do hidrogel de QT/PVA foi de $17,0 \pm 0,1 \text{ m}^2/\text{g}$. Por outro lado, a área de superfície de QT/PVA-CuNP diminuiu para $12,0 \pm 0,1 \text{ m}^2/\text{g}$. Esta ligeira diminuição pode ser atribuída à presença de CuNP devido às interações que ocorrem entre estas partículas e os polímeros. Estes resultados corroboram os resultados de porosidade descrito acima.

Utilizando um dos recursos da microscopia eletrônica de varredura, o EDX, pode-se fazer análise elementar qualitativa e identificar a composição química da superfície dos materiais. Para os materiais avaliados, QT/PVA-CuNP antes e após seu uso em uma reação catalítica, objetivou-se avaliar suas composições na superfície a fim de verificar as diferenças.

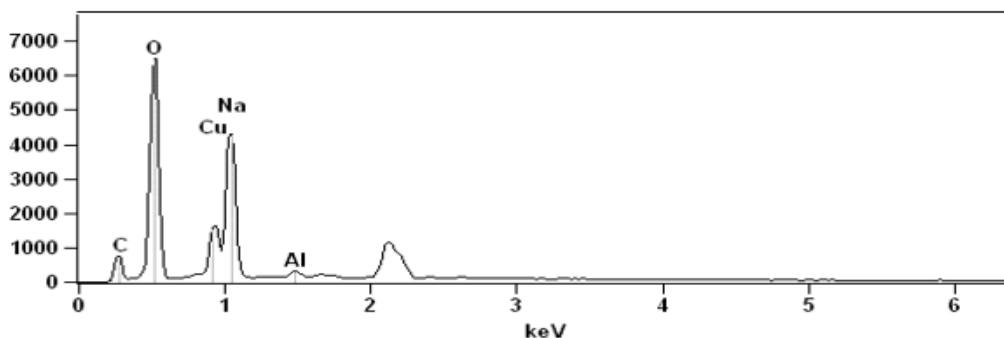


Figura 14. Análise de EDX da amostra de QT/PVA-CuNP.

Na análise de EDX (**Figura 14**) observa-se picos de carbono (C), e oxigênio (O) ambos oriundos da matriz de QT e PVA. Também se observa um pico de sódio (Na) o qual advém da metodologia de formulação do gel onde é adicionada bicarbonato de sódio (NaHCO_3). Foi possível também observar um pico de cobre (Cu) o qual apresentou um percentual de 18,59 % (m/m) de cobre.

Utilizando um outro recurso da microscopia eletrônica de varredura, o *Elemental Mapping* (mapeamento dos elementos, em português), pode ser avaliada a distribuição do elemento Cu sobre a superfície do hidrogel. Conforme observado na Figura 15, a qual apresenta uma imagem de *Mapping*, é possível notar que o elemento cobre (denotado pelos pontos em vermelho) está distribuído de forma uniforme sobre a superfície porosa do hidrogel. Essa distribuição homogênea é importante permite sugerir que a matriz QT/PVA atua na estabilização das CuNP evitando assim a agregação e aglomeração das mesmas, o que é interessante no desenvolvimento de um catalisador.

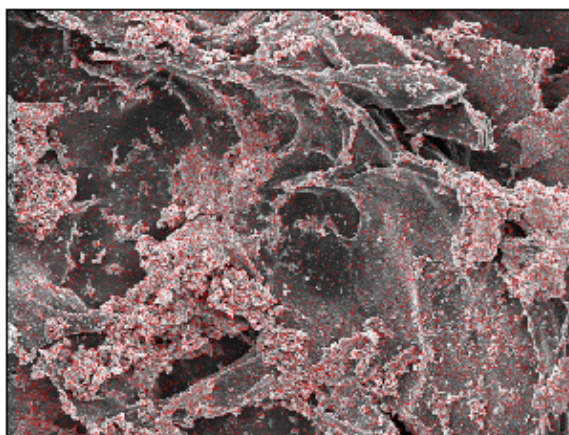


Figura 15. Análise de *Mapping* da superfície da amostra de QT/PVA-CuNP.

5.2 Ensaios de Intumescimento

Os resultados dos ensaios de grau de intumescimento em função do tempo podem ser observados na **Figura 16**. As amostras foram intumescidas em água destilada, ambas apresentaram um ritmo rápido inchaço pouco antes de sua imersão em água. Além disso, o QT/PVA e o QT/PVA-CuNP alcançaram máximo inchaço em 20 min. Conforme o tempo passa, ambas as curvas de intumescimento tendem a se estabilizar. Apesar das amostras apresentarem comportamento semelhante, as CuNP têm um efeito claro sobre a capacidade de intumescimento das amostras. O hidrogel QT/PVA mostrou um grau de intumescimento máximo de cerca de 360 %, o que pode ser atribuído à característica hidrofílica dos polímeros usados (PILLAI,2009). Por outro lado, a presença das CuNP na matriz QT/PVA diminui drasticamente a capacidade de inchamento do hidrogel QT/PVA-CuNP quando comparado com o hidrogel QT/PVA. Como mencionado anteriormente, as CuNP aumentam a densidade de reticulação dentro da matriz de QT devido à complexação de Cu^0 com os grupos funcionais de QT e PVA. Como resultado, tem-se a redução da disponibilidade de grupos funcionais da QT e do PVA para que esses interajam com as moléculas de água. Além disso, os pontos de reticulação adicionais conferem rigidez à matriz polimérica, o que limita o influxo do líquido para dentro do hidrogel.

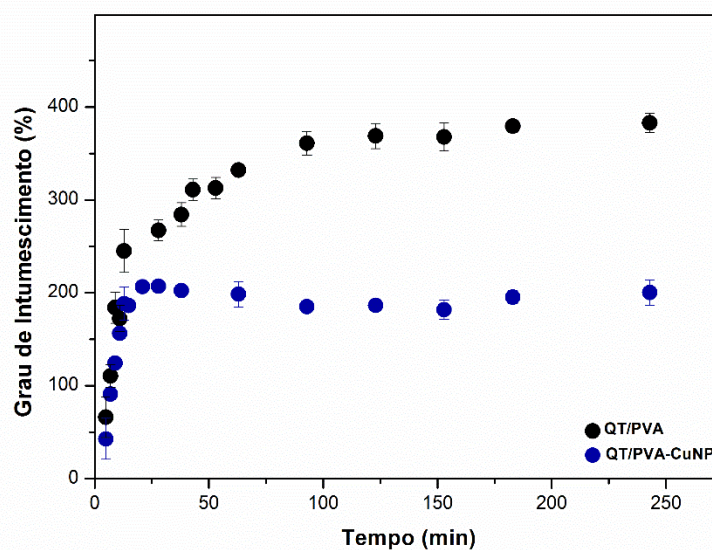


Figura 16. Curvas de intumescimento obtidas para as amostras de QT/PVA e QT/PVA-CuNP.

Além disso, o intumescimento máximo das amostras QT/PVA e QT/PVA-CuNP frente à solução com diferentes pHs (2, 4, 6, 8, 10 e 12) também foi avaliado. A partir dos resultados desse experimento, notou-se que ambos os hidrogéis apresentam um intumescimento dependente do pHs do meio, conforme visto na **Figura 17**.

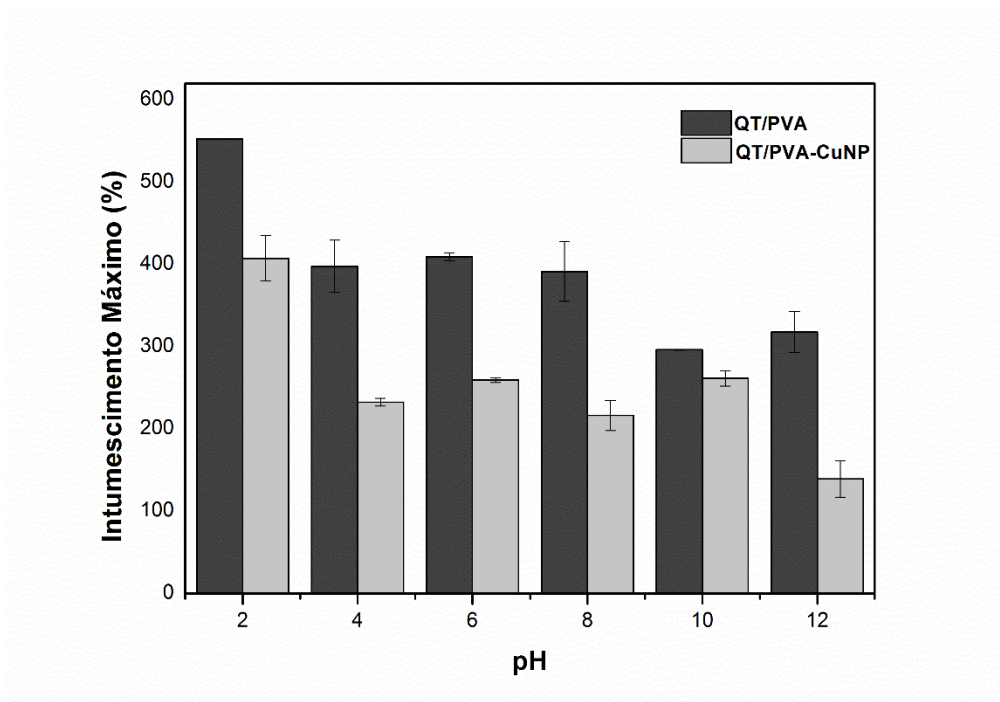


Figura 17. Efeito do pH na capacidade absorção de água máxima dos hidrogéis QT/PVA e QT/PVA-CuNP.

De acordo com os dados apresentados na **Figura 17** observa-se que o grau de intumescimento máximo dos hidrogéis em solução ácida é maior. Isso se deve ao fato de que o meio ácido favorece a protonação dos grupos amino da QT, causando uma expansão da rede polimérica o que contribui para o aumento na absorção de líquido (LI, 2015). O aumento no pH do meio resulta numa diminuição da taxa de intumescimento para ambos os hidrogéis, provavelmente devido à redução de grupos amino protonados. Nesse estágio, a expansão da rede polimérica é menor, como resultado, a quantidade de líquido que se difunde para dentro da matriz de hidrogel diminui consideravelmente.

O mesmo ocorre para as amostras de QT/PVA-CuNP. No entanto, com uma taxa de intumescimento menor, devido às ligações dos íons de Cu^{2+} com a matriz de QT, deixando menos grupamentos livres para serem protonados,

dessa forma a matriz polimérica fica mais compactada e a capacidade de absorção de água é menor.

Do mesmo modo, no ensaio de intumescimento em diferentes temperaturas (**Figura 18**), ambas as amostras apresentaram um grau de intumescimento máximo parecido. No geral, em temperaturas mais altas a capacidade de intumescimento foi maior. Isso ocorre provavelmente devido ao aumento na mobilidade das cadeias de QT/PVA. Essa mobilidade contribui para o aumento no volume da matriz polimérica e permite maior absorção de água (KIM, 2015). A partir desses resultados, pode ser inferido que ambos os hidrogéis além de apresentarem uma capacidade de intumescimento dependente do pH do meio, também apresentam dependência da temperatura do meio.

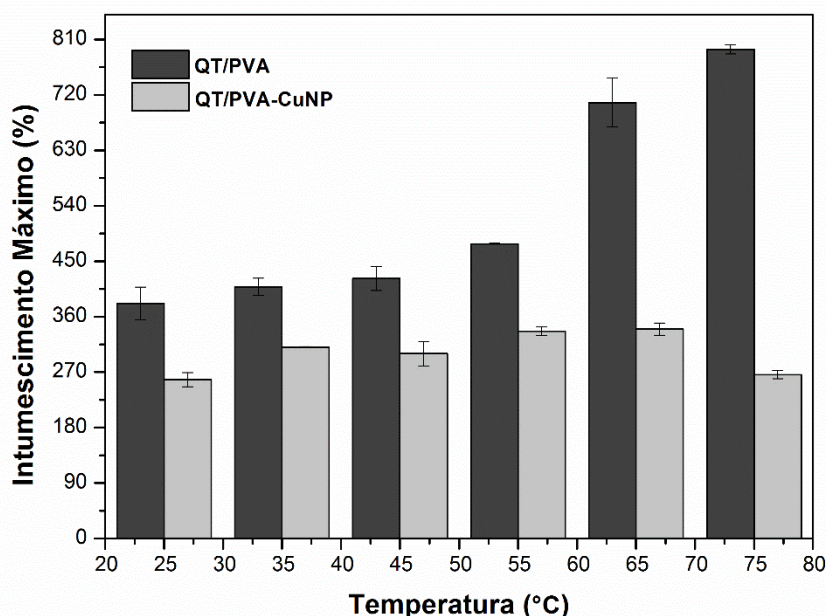


Figura 18. Efeito da na capacidade absorção de água máxima dos hidrogéis QT/PVA e QT/PVA-CuNP.

5.3 Avaliação da Atividade Catalítica - Síntese dos 1,2,3-triazóis

Os experimentos preliminares da atividade catalítica foram iniciados otimizando as condições de reação utilizando banho de irradiação ultrassônica, realizando entre fenilazida **1a** e fenilacetileno **2a**. Os substratos modelo da reação encontram-se na (Tabela 2). A triagem da reação foi iniciada com fenilazida (**1a**, 0,157 mmol) e fenilacetileno (**2a**, 0,157 mmol) em uma mistura 1:

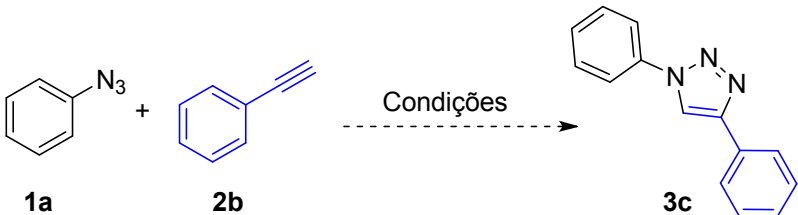
1 de *t*-butanol e água (1,5 mL) juntamente com 10 mol% QT/PVA-CuNP à 50 °C sob ar atmosférico, durante 6 horas de reação. A mistura foi então lavada com água destilada (3 x 20 mL) e extraído com diclorometano (DCM) (50 mL). A fase orgânica foi separada e seca pela adição de MgSO₄ anidro. Subsequentemente, o solvente foi evaporado sob baixa pressão. Os produtos foram purificados através de uma coluna cromatográfica em sílica gel com uma mistura Hexano / AcOEt (20: 1) como o eluente e o produto **3a** foi obtido com 65 % de rendimento (Tabela 2, entrada 1).

Posteriormente, a reação foi realizada com as mesmas condições, mas o procedimento de extração foi por lavagem com diclorometano (5 x 5 mL), em seguida 3 mL de diclorometano foram adicionados e sonificados por 5 minutos (5 réplicas) e houve um aumento no rendimento do triazol de interesse **3a**, o qual foi obtido com um rendimento de 83 % (Tabela 2, entrada 2).

Para provar a importância das CuNPs na reação, um teste de reação foi realizado com as condições acima, porém usando o hidrogel de QT/PVA na ausência de cobre e não houve formação do produto desejado **3a** (Tabela 1, entrada 3). O mesmo ocorreu quando a reação foi realizada entre reagentes de fenil azida **1a** e fenilacetileno **2a** em uma mistura 1: 1 de *t*-butanol e água (1,5 mL) como solvente na ausência do hidrogel, em ambos os casos os materiais de partida foram recuperados (Tabela 1, entrada 4). Foi possível observar um aumento no rendimento da reação quando uma mistura 1: 1 de EtOH e água foi usada como solvente onde o triazol **3a** foi obtido com 92% de rendimento (Tabela 1, entrada 5). Nas entradas 2 a 5 o procedimento de extração da reação foi por lavagem do hidrogel com DCM (5 x 5 mL) depois 3 mL de DCM foram adicionados e sonificados por 5 min (5 réplicas). A fase orgânica foi então removida com pipeta Pasteur e concentrada sob pressão reduzida. O catalisador foi seco sob vácuo.

A partir da **Tabela 2**, as condições reacionais para obter 1,4-difenil-1*H*-1,2,3-triazol **3a** estavam claramente presentes na entrada 5, utilizando fenilazida **1a** (0,157 mmol), fenilacetileno **2a** (0,157 mmol) num 1: 1 mistura de etanol e água (1,5 mL) como o solvente em conjunto com 10% mol de cobre (QT/PVA-CuNP) 50 °C de sob ar atmosférico durante 6 horas de reação.

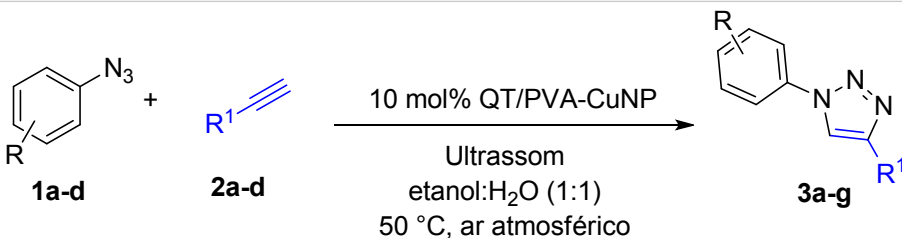
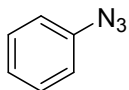
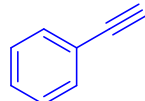
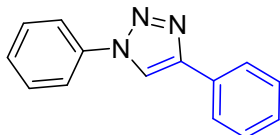
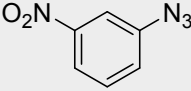
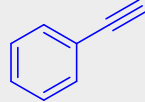
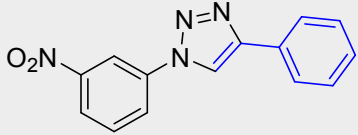
Tabela 2. Otimização das Condições para a Reação da Azida **1a** e Alquino **2a**

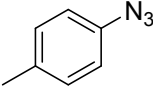
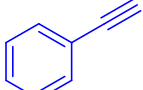
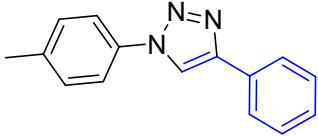
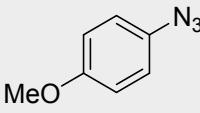
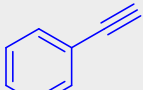
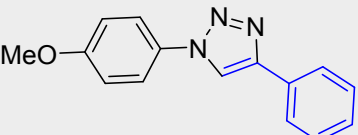
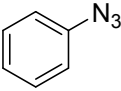
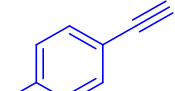
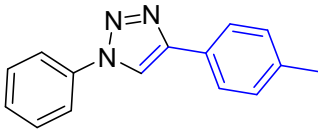
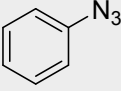
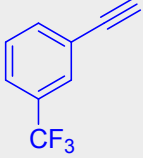
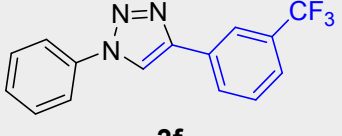
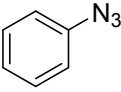
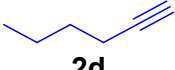
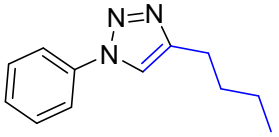
				
Entrada ^a	Solvente	Tempo (h)	Temperatura (°C)	Rendimento 3 (%) ^b
1	<i>t</i> -BuOH/H ₂ O (1:1)	6	50	65
2 ^c	<i>t</i> -BuOH /H ₂ O (1:1)	6	50	83
3 ^d	<i>t</i> -BuOH/H ₂ O (1:1)	6	50	n.f.
4 ^e	<i>t</i> -BuOH /H ₂ O (1:1)	6	50	n.f.
5 ^c	EtOH/H ₂ O (1:1)	6	50	92

[a] As reações foram realizadas com fenilazida **1a** (0,157 mmol), fenilacetileno **2a** (0,157 mmol) em conjunto com 10 % molar de cobre (QT/PVA-CuNP) a 50 °C durante 6 h sob ar atmosférico em solvente (1,5 mL). [b] Os rendimentos são dados para produtos isolados. [c] Processo de extração diferente. [d] Reação usando apenas gel de quitosana. [e] Reação na ausência do gel catalisador. [f] n.f. = não formado

Os resultados apresentados na **Tabela 3** mostram que o nosso protocolo funcionou bem para diferentes azidas substituídas **1a-e** e alcinos **2a-d**, proporcionando os produtos desejados com rendimentos moderados a bons.

Tabela 3. Variação da síntese de 1,2,3-triazóis

				
Entrada ^a	1a-d	2a-d	3a-g	Rendimento (%) ^b
1	 1a	 2a	 3a	92
2	 1b	 2a	 3b	84

3	 1c	 2a	 3c	86
4	 1d	 2a	 3d	85
5	 1a	 2b	 3e	82
6	 1a	 2c	 3f	54
7	 1a	 2d	 3g	35

* As reações foram realizadas com fenilazida **1a** (0,157 mmol), fenilacetileno **2a** (0,157 mmol) em conjunto com 10% molar de CuNP (QT/PVA-CuNP) a 50 °C durante 6 h sob ar atmosférico em solvente (1,5 mL)

A reatividade de diferentes arilazidas **1b-d** funcionalizadas com fenilacetileno **2a** sob condições reacionais idênticas foi subsequentemente investigada. Em geral, as reações foram consideradas sensíveis às condições eletrônicas no anel arílico das azidas. Arilazidas contendo grupos doadores de elétrons (EDG) ou grupos de remoção de elétrons (EWGs) no anel aromático.

No entanto, uma redução no rendimento não foi observada quando a reação foi realizada com arilazidas contendo o grupo doadores nitro na posição meta do anel aromático gerando 1-(3-nitrofenil)-4-fenil-1H-1,2,3-triazole **3b** com 84% de rendimento (Tabela 3, entrada 2).

Foi observado um efeito estérico interessante quando *o*-tolilazida **1c** foi empregado e o produto desejado **3c** foi obtido com 86% de rendimento (Tabela 3, entrada 3). O mesmo foi observado quando se utilizou outro grupo doador a azida de *p*-anisidina **1d** que gerou o produto **3d** com um rendimento ótimo de 84% (Tabela 3, entrada 4). Os resultados foram semelhantes quando se

utilizaram alcinos substituídos. A reação prosseguiu bem quando se utilizou 1-etinil-4-metilbenzeno **2b** para formar triazol **3e** com 82% de rendimento (Tabela 3, entrada 5). Quando o alcino foi substituído com o trifluorometano do grupo retirador na posição meta do anel aromático, o produto **3f** foi obtido com um rendimento moderado de 54% (Tabela 3, entrada 6).

No entanto, o alquil alcino o hex-1-ano **2d** obtendo o produto de interesse **3g** com baixo rendimento de 35% (Tabela 3, entrada 7).

Uma das vantagens da utilização do hidrogel QT/PVA-CuNP é sua fácil separação da mistura de reação. Por ser um catalisador heterogêneo e de fácil separação, a reutilização do catalisador pode ser investigada. Os resultados obtidos a partir da reação entre a fenilazida **1a** e o fenilacetileno **2a** confirmam a versatilidade do catalisador que foi usado em cinco ciclos reacionais (**Figura 18**), o ciclo reacional pode ser observado no **Esquema 6**.

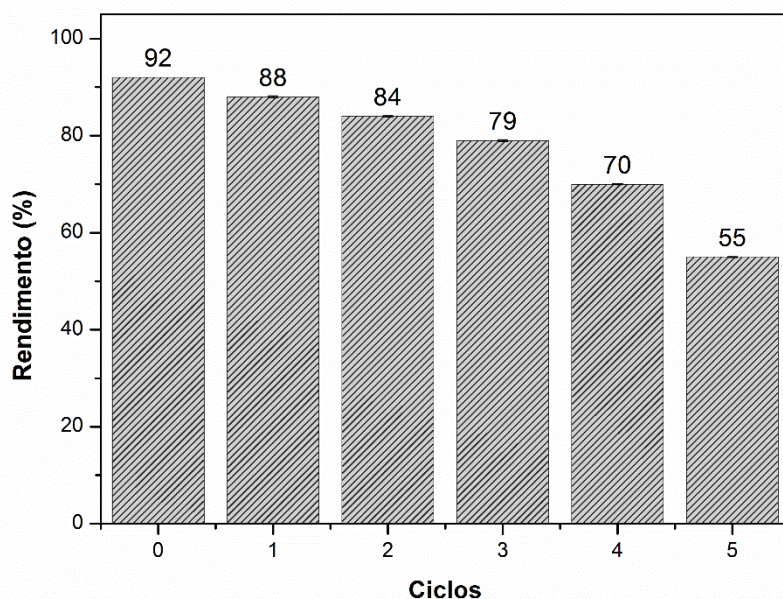
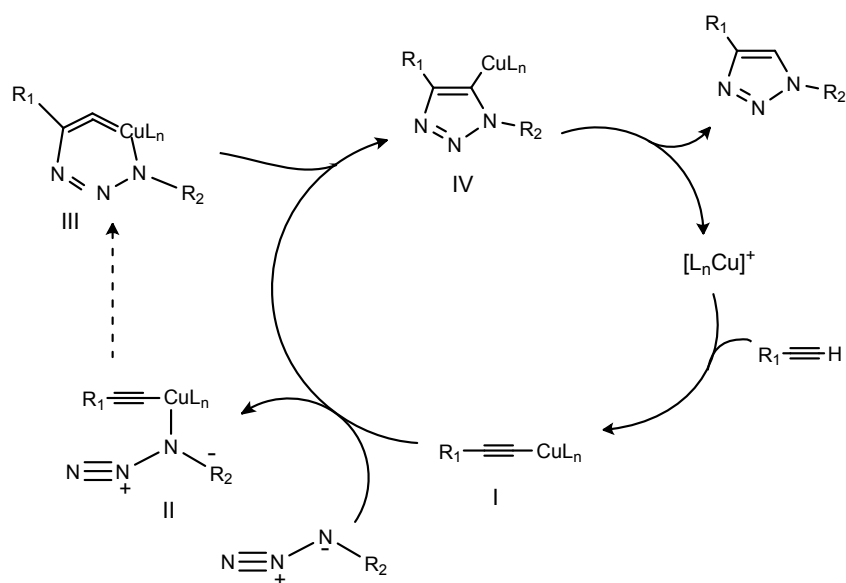


Figura 19. Rendimento na síntese do composto **3a** em diferentes ciclos reacionais utilizando a mesma amostra de hidrogel QT/PVA-CuNP



Esquema 6

Após a formação do produto **3a** (monitorado por CCD), a mistura de reação foi extraída como descrito nos resultados. A fase orgânica foi seca e o solvente foi evaporado. O hidrogel foi seco sob vácuo e reutilizado diretamente no ciclo seguinte. Contudo, foi observada uma diminuição no rendimento do composto **3a**, contudo um nível moderado de eficiência foi mantido mesmo após ser reutilizado 5 vezes. Após estas execuções, a eficiência do catalisador recuperado foi reduzida para um rendimento de 55% do composto **3a**.

Com o intuito de verificar a lixiviação de cobre para o meio reacional, cada ciclo de reação foi acompanhado por FAAS. Conforme o gráfico da **Figura 19** foi possível verificar que quantidades insignificantes (menor que 1,2 %) foram lixiviadas ao meio reacional.

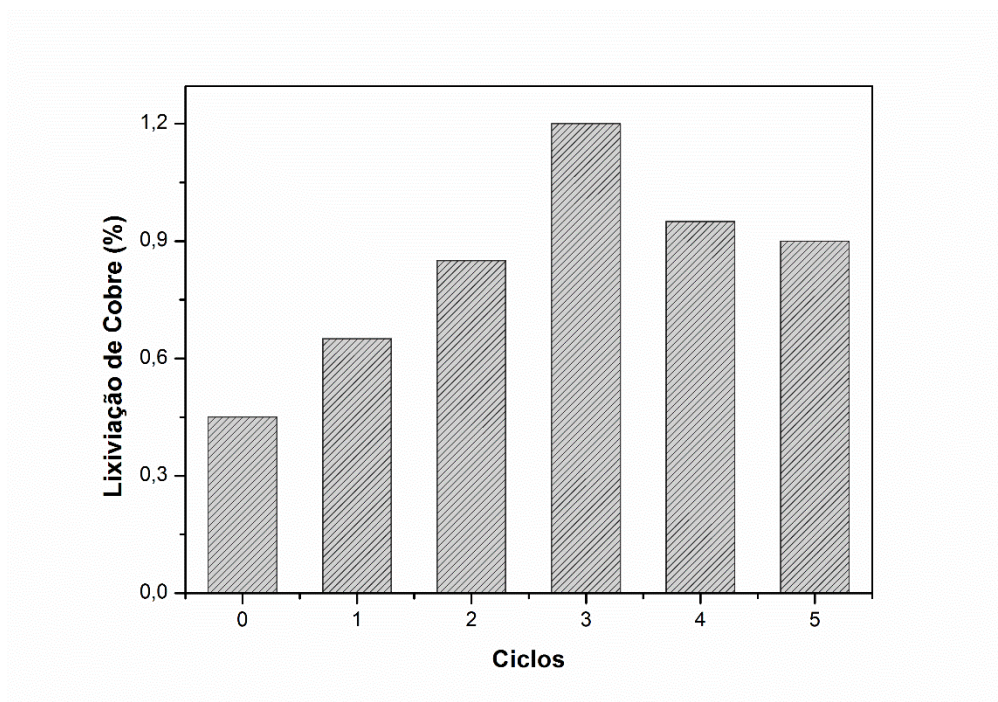


Figura 20. Percentual de cobre lixiviado da amostra QT/PVA-CuNP em cada ciclo reacional (Nota: O percentual lixiviado é calculado em relação à quantidade de CuNP embebidas na amostra no início de cada ciclo reacional).

Foi realizada também avaliação da morfologia da superfície do gel após seu uso nas reações a partir de imagem de MEV (**Figura 21**).

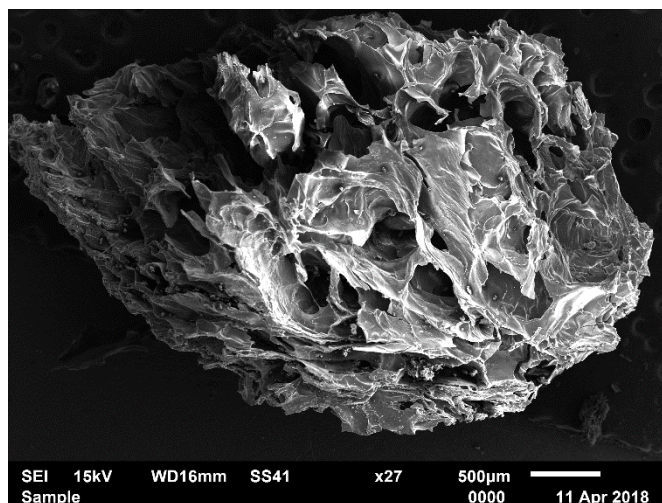


Figura 21. Imagem obtida por MEV para as amostras QT/PVA-CuNP após uso em uma reação catalítica.

Na imagem de MEV obtida para o QT/PVA-CuNP após uma reação catalítica pode-se observar que a morfologia da superfície do material apresenta-se extremamente porosa e com poros bem distribuídos, quando comparada com as Imagens da **Figura 13** esta apresentou certa modificação em sua superfície, isso pode ter ocorrido por causa dos sucessivos ciclos de lavagem e secagem do material o que pode acarretar em um desgaste na matriz conferindo a ela uma maior porosidade e rugosidade.

6. Conclusão

Nesta dissertação é apresentado o preparo de hidrogel de QT/PVA com CuNP, a metodologia empregada mostrou-se satisfatória. A formação do hidrogel reticulado quimicamente foi confirmada pelas análises técnicas de FTIR, DRX e TGA. Além disso, foi possível também evidenciar a incorporação das CuNP na matriz do hidrogel. A caracterização do hidrogel revelou que a incorporação das CuNP não altera significativamente as propriedades do material. As poucas alterações observadas estão relacionadas com o fato das CuNP, incorporadas a matriz, conferirem pontos de reticulações adicionais na estrutura do hidrogel.

Os experimentos de catalise demonstraram que os hidrogéis QT/PVA-CuNP possuem ótimas propriedades catalíticas para a síntese de 1,2,3 triazóis. Foi possível desenvolver uma metodologia simples e eficiente para a síntese desses compostos. Foram sintetizados sete exemplos de 1,2,3-triazóis através de reações de ciclo adição entre diferentes fenilazidas e alquinos à temperatura de 50 °C, utilizando uma mistura de etanol e água como solvente, essas condições são características de uma metodologia *Click Chemistry*. Cabe salientar que os rendimentos obtidos são considerados moderados a ótimos. O estudo de reuso dos hidrogéis QT/PVA-CuNP sugerem que os mesmos podem ser aplicados em até cinco ciclos reacionais consecutivos.

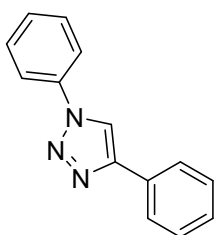
Todos estes resultados apresentados e discutidos sugerem que os hidrogéis QT/PVA-CuNP possuem grande potencial para serem aplicados como catalisadores ecologicamente corretos para a síntese de 1,2,3-triazóis.

Cabe ainda ressaltar que os hidrogéis desenvolvidos estão sendo testados em outras reações, como reações de acoplamento, e já apresentam resultados satisfatórios.

7. Informações gerais

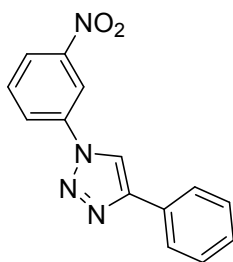
As reações foram monitorizadas por CCD realizada em gel de sílica Merck (60 F254) utilizando luz UV como agente visível e 5 % de vanilina em H₂SO₄ a 10 % e aquecimento como agentes de desenvolvimento. A sílica gel de Baker (tamanho de partícula 0,040-0,063 mm) foi usada para cromatografia flash. Utilizou-se o processador Elma-ultra-sônico modelo S 40 H, com uma potência máxima de 140 W, operando na frequência de 37 kHz.

7.1 Dados Espectrais de RMN (¹H e ¹³C).



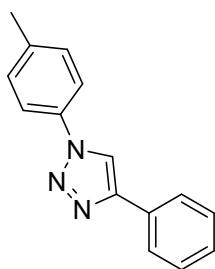
1,4-difenil-1H-1,2,3-triazol (3a). Rendimento: 0.032 g (92%);

solido branco; m.p = 181-183 °C. ¹H NMR (DMSO-d₆, 400 MHz) δ = 9.30 (s, 1H), 7.96 (d, *J*=8.0 Hz, 4H), 7.64 (d, *J*=7.8 Hz, 2H), 7.54-7.48 (m, 3H), 7.39 (t, *J*=7.4 Hz, 1H). ¹³C NMR (DMSO-d₆, 100 MHz) δ = 147.32, 136.65, 130.26, 129.93, 129.00, 128.72, 128.24, 125.35, 120.01, 119.62.



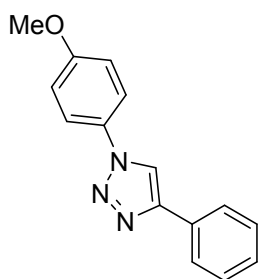
4-(3-nitrofenil)-1-fenil-1H-1,2,3-triazol (3b). Rendimento:

0.035 g (84%); solido amarelo e marrom; m.p = 93-94 °C; ¹H NMR (DMSO-d₆, 400 MHz) δ = 9.30 (s, 1H), 7.96 (d, *J*=8.0 Hz, 4H), 7.64 (d, *J*=7.8 Hz, 2H), 7.54-7.48 (m, 3H), 7.39 (t, *J*=7.4 Hz, 1H). ¹³C NMR (DMSO-d₆, 100 MHz) δ = 147.32, 136.65, 130.26, 129.93, 129.00, 128.72, 128.24, 125.35, 120.01, 119.62.



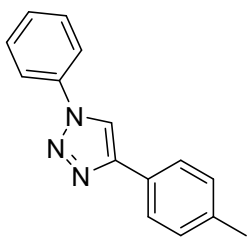
4-fenil-1-(*p*-tolil)-1*H*-1,2,3-triazol (3c). Rendimento: 0.032 g

(86%); Solido amarelo claro; m.p = 169-171 °C; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ = 8.06 (s, 1H), 7.81 (d, J =7.2 Hz, 2H), 7.57 (d, J =8.4 Hz, 2H), 7.35 (t, J =7.5 Hz, 2H), 7.28-7.21 (m, 3H), 2.32 (s, 3H). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ = 148.33, 138.96, 134.85, 130.44, 130.34, 128.98, 128.43, 125.92, 120.49, 117.75, 21.19.



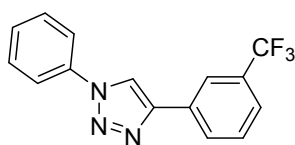
1-(4-metoxifenil)-4-fenil-1*H*-1,2,3-triazol (3d). Rendimento:

0.034 g (85%); solido amarelo claro; m.p = 162-164 °C; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ = 8.02 (s, 1H), 7.80 (d, J =7.3 Hz, 2H), 7.57 (d, J =8.8 Hz, 2H), 7.34 (t, J =7.5 Hz, 2H),), 7.25 (t, J =7.3 Hz, 1H), 6.91 (t, J =8.8 Hz, 2H), 3.75 (s, 3H). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ = 159.89, 148.26, 130.57, 130.46, 128.97, 128.39, 125.88, 122.20, 117.96, 114.85, 55.70.



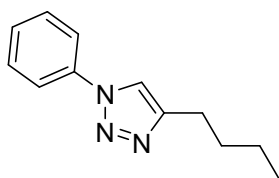
1-fenil-4-(*p*-tolil)-1*H*-1,2,3-triazol (3e). Rendimento: 0.030

g (82%); solido amarelo claro; m.p = 152-154 °C. ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ = 8.05 (s, 1H), 7.71-7.66 (m, 4H), 7.42 (t, J =7.7 Hz, 2H), 7.33 (t, J =7.4 Hz, 1H), 7.15 (t, J =7.7 Hz, 2H), 2.29 (s, 3H). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ = 148.54, 138.36, 137.16, 129.81, 129.67, 128.74, 127.50, 125.83, 120.52, 117.36, 21.39.



1-fenil-4-(3-(trifluormetil)fenil)-1H-1,2,3-triazol(3f).

Rendimento: 0.025 g (54%); sólido amarelo; m.p. = 113-115 °C; ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) δ = 8.19 (s, 1H), 8.05 (s, 1H), 7.98 (d, $J=7.3$, 1H), 7.67 (d, $J=7.7$ Hz, 2H), 7.50-7.32 (m, 5H). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ = 147.11, 136.90, 131.39 (q, $J=32$ Hz), 131.18, 129.91, 129.53, 129.07 (d, $J=2.8$ Hz), 125.02 (q, $J=3.7$ Hz), 124.11 (q, $J=27.2$ Hz), 122.65 (q, $J=3.7$ Hz), 120.58, 118.32.



4 butil-1-fenil-1H-1,2,3-triazol (3g). Rendimento: 0.011 g

(35%); Sólido Amarelo; m.p = 58-59 °C ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz) δ = 7.65 (m, 3H), 7.41 (t, $J=7.8$, 2H), 7.32 (t, $J=7.4$ Hz, 1H), 2.71 (t, $J=7.7$ Hz, 2H), 1.64 (quint., $J=7.7$ Hz, 2H), 1.34 (sext., $J=7.4$ Hz, 2H), 0.87 (t, $J=7.4$ Hz, 3H). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) δ = 149.22, 137.34, 129.72, 128.45, 120.43, 118.88, 31.57, 25.41, 22.38, 13.89. 128.45, 120.42, 118.88, 31.56, 25.41, 22.38, 13.89.

8. Referências

ABU-DIEF, A.M.; ABDEL-FATAH, S.M. Development and functionalization of magnetic nanoparticles as powerful and green catalysts for organic synthesis. **Beni-Suef University Journal of Basic and Applied Sciences**, v.7, p.55-67, 2017;

AHOBA-SAM, C.; OLSBYE, U.; JENS, K. Low temperature methanol synthesis catalyzed by copper nanoparticles. **Catalysis Today**, v.299, p.112-119, 2018;

ALVAREZ, R.; VELAZQUEZ, S.; SAN, F.; AQUARO, S.; DE, C.; PERNO, C. F.; KARLSSON, A.; BAÇZARINI, L.; CAMARASA, M.J. 1,2,3-Triazole-[2,5-Bis-O-(tert butyldimethylsilyl)-.beta.-D-ribofuranosyl]-3'-spiro-5''-(4''-amino-1'',2''-oxathiole 2'',2''-dioxide) (TSAO) Analogs: Synthesis and Anti-HIV-1 Activity. **Journal of Medicinal Chemistry - ACS**, v.37, p.4185, 1994;

ANASTAS, P.T.; Breen, J.J. Design for the environment and Green Chemistry: The heart and soul of industrial ecology. **Journal of Cleaner Production**, v.5, p.97-102, 1997;

ANSELL, M.B.; NAVARRO, O.; SPENCER, J. Transition metal catalyzed Element-Element' additions to alkynes, **Coordination Chemistry Reviews**, v.336, p. 54-77, 2017;

ARANHA, I. B., LUCAS, E. F. Poli (álcool vinílico) modificado em cadeias hidrocarbônicas: avaliação do balanço hidrófilo/lipófilo. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 11, p. 174-181, 2001;

BAE, Y. H., KIM, S. W. Hydrogel delivery systems based on polymer blends, block co-polymers or interpenetrating network. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 11, p. 109-135, 1993;

CHEN, B.; LI, F.; HUANG, Z.; LU, T.; YUAN, T. Stability or Flexibility: Metal Nanoparticles Supported over Cross-linked Functional Polymers as Catalytic Active Sites for Hydrogenation and Carbonylation, **Applied Catalysis A, General**, v.481, p.54-63, 2014;

CLIFFORDA, D.C.; CASTANOB, C.E.; ROJASA, J.V. Supported transition metal nanomaterials: Nanocomposites synthesized by ionizing radiation. **Radiation Physics and Chemistry**, v.132, p.52–64, 2017;

DOBROVOLNÝ, K.; ULBRICH, P.; ŠVECOVÁ, M.; RIMPELOVÁ, S.; BARTŮŇEK, V. Copper nanoparticles in glycerol-polyvinyl alcohol matrix: In situ preparation, stabilization and antimicrobial activity. **Journal of Alloys and Compounds**, v.697, p.147-155, 2017;

EWING, C.S.; VESER, G.; MCCARTHY, J.J.; LAMBRECHT, D.S.; JOHNSON, J.K. Predicting catalyst-support interactions between metal nanoparticles and amorphous silica supports. **Tetrahedron Letters**, v.56, p.2853–2859, 2015;

FARIA, V. W.; OLIVEIRA, D. G. M.; KURZ, M. H.S.; GONÇALVES, F.F.; SCHEEREN, C. W.; ROSA, G. R. Palladium nanoparticles supported in a polymeric membrane: an efficient phosphine-free “green” catalyst for Suzuki–Miyaura reactions in water. **RSC Advances**, v.4, p. 13446–13452, 2014;

FAVIER, I.; PLA, D.; GÓMEZ, M. Metal-based nanoparticles dispersed in glycerol: an efficient approach for catalysis. **Catalysis Today**, v.310, p.98-106, 2018;

FAZIO, F.; BRYAN, M. C.; BLIXT, O.; PAULSON, J. C.; WONG, C. Novel Synthesis of 1,2,3-Triazoles via 1,3-Dipolar Cycloadditions of Alkynes to Azides in Ionic Liquid. **Journal of the American Chemical Society**, v.124, p.1437-1447, 2002;

GALLO, A.; TSONCHEVA, T.; MARELLI, M.; MIHAYLOV, M.; DIMITROV, M.; SANTO, V.D.; HADJIIVANOV K. Size controlled copper nanoparticles hosted in mesoporous silica matrix: Preparation and characterization. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.126, p.161– 171, 2012;

HERNÁNDEZ, J.G.; FRIŠČIĆ, T. Metal-catalyzed organic reactions using mechanochemistry. **Tetrahedron Letters**, v.56, p.4253-4265, 2015;

HOFFMAN, A. S. Hydrogels for biomedical applications. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 54, p. 3-12, 2002;

HUANG, D.; ZHAO, P.; ASTRUC, D. Catalysis by 1,2,3-Triazole and Related Transition-Metal Complexes, **Coordination Chemistry Reviews**, v.272, p.145-165, 2014;

JAIN, S. Copper nanoparticles catalyzed oxidation of threonine by peroxomonosulfate. **Journal of Saudi Chemical Society**, v.21, p.803-810, 2016;

JAIN, S.; JAIN, A.; KACHHAWAH, P.; DEVRA, V. Synthesis and size control of copper nanoparticles and their catalytic application. **Transactions of nonferrous metals society of china**, v.25, p.3995–4000, 2015;

KANOMOZHI, K., BASHA, S. K., KUMARI, V. S. Processing and characterization of chitosan/PVA and methylcellulose porous scaffolds for tissue engineering. **Materials Science and Engineering C**, v. 61, p. 484-491, 2016;

KELLER, A.A.; WANG, H.T.; ZHOU, D.X.; LENIHAN, H.S.; CHERR, G.; CARDINALE, B.J. Stability and aggregation of metal oxide nanoparticles in natural aqueous matrices. **Environmental Science & Technology**, v.44, p.1962–1967, 2010;

KIM, T. H., AN, D. B., OH, S. H., KANG, M. K., SONG, H. H., LEE, J. H. Creating stiffness gradient polyvinyl alcohol hydrogel using a simple gradual freezing-thawing method to investigate stem cell differentiation behaviors. **Biomaterials**, v. 40, p. 54-60, 2015;

LI, Y.; HUO, Y.; LI, C.; XING, S.; LIU, L.; ZOU, G. Thermal analysis of Cu-organic composite nanoparticles and fabrication of highly conductive copper films. **Journal of Alloys and Compounds**, v.649, p.1156 -1163, 2015;

NADOR, F.; VOLPE, M. A.; ALONSO, F.; FELDHOFF, A.; KIRSCHNING, A.; RADIVOY, G. Copper nanoparticles supported on silica coated maghemite as versatile, magnetically recoverable and reusable catalyst for alkyne coupling and cycloaddition reactions. **Applied Catalysis A: General**, v.455, p.39-45, 2013;

NORSKOV, J. K.; BLIGAARD, T.; HVOLBAEK, B.; ABILD-PEDERSEN, F.; CHORKENDORFF, I.; CHRISTENSEN, C. H. The nature of the active site in heterogeneous metal catalysis. **Chemical Society Reviews**, v.37, p.2163–2171, 2008;

OJHA, N.K.; ZYRYANOV, G.V.; MAJEE, A.; CHARUSHIN, V.C.; CHUPAKHIN, O.N.; SANTRA, S. Copper nanoparticles as inexpensive and efficient catalyst: A valuable contribution in organic synthesis. **Coordination Chemistry Reviews**, v.353, p.1–57, 2017;

OKUYAMA K., NOGUCHI K., KANENARI M, EGAWA T., OSAWA K., OGAWA K. Structural diversity of chitosan and its complexes. **Carbohydrate Polymers**, v.41, p. 237–247, 2000;

ORGUEIRA, H. A.; FOKAS, D.; ISOME, Y.; CHAN, P. C. M.; BALDINO, C.M. Regioselective synthesis of [1,2,3]-triazoles catalyzed by Cu(I) generated in situ from Cu(0) nanosize activated powder and amine hydrochloride salts. **Tetrahedron Letters**. v.46, p.2911-2914, 2005;

OUCHI, M.; TERASHIMA, T.; SAWAMOTO, M. Transition metal-catalyzed living radical polymerization: Toward perfection in catalysis and precision polymer synthesis. **Chemical Reviews**, v.109, p.4963–5050, 2009;

PATHIGOOLLA, A.; POLA, R.P.; SURESHAN, K.M. A versatile solvent-free azide–alkyne click reaction catalyzed by in situ generated copper nanoparticles. **Applied Catalysis A: General**, v.453, p.151–158, 2013;

PATRA, A. K.; DUTTA, A.; BHAUMIK, A. Cu nanorods and nanospheres and their excellent catalytic activity in chemoselective reduction of nitrobenzenes. **Catalysis Communications**, 11, 651–655, 2010;

PILLAI, C.K.S.; PAUL, W. E.; SHARMA, C.P. Chitin and chitosan polymers: Chemistry, solubility and fiber formation. **Progress in Polymer Science**, v.34, p.641–678, 2009;

QUADRADO, R.F.N.; FAJARDO, A.R. Fast decolorization of azo methyl orange via heterogeneous Fenton and Fenton-like reactions using alginate-Fe²⁺/Fe³⁺ films as catalysts. **Carbohydrate Polymers**, v.177, p.443–450, 2017;

RANI, P.; SIRIL, P.F.; SRIVASTAVA, R. Cu nanoparticles decorated Cu organic framework based efficient and reusable heterogeneous catalyst for coupling reactions. **Molecular Catalysis**, v.433, p.100–110, 2017;

REGIEL-FUTYRA, A.; KUS-LISKIEWICZ, M.; SEBASTIAN, V.; IRUSTA, S.; ARRUEBO, M.; STOCHER, G. Development of noncytotoxic chitosan-gold nanocomposites as efficient antibacterial materials. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v.7, p.1087–1099, 2015;

REZAYAT, M.; BLUNDELL, R. K.; CAMP, J. E.; WALSH, D. A.; THIELEMANS, W. Green one-step synthesis of catalytically active palladium nanoparticles

supported on cellulose nanocrystals. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v.2, 1241–1250, 2014;

RHAZI, M.; DESBRUÈRES, J.; TOLAIMATE, A.; RINAUDO, M.; VOTTERO, P.; ALAGUI, A. Contribution to the study of the complexation of copper by chitosan and oligomer. **Polymer**, v. 43, p. 1267-1276, 2002;

RINAUDO, M. Chitin and chitosan: properties and applications. **Progress in Polymer Science**, 31, 603–632, 2006;

SAFARIFARD, M.H.V.; DOUSTKHAH, E.; MORSALI, S.R.A.; NOURUZI, N.; BEHESHTI, S.; AKHBARI, K. Taking organic reactions over metal-organic frameworks as heterogeneous catalysis. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 256, p.111-127, 2018;

SAHA, A.; RANU, B. Highly chemoselective reduction of aromatic nitro compounds by copper nanoparticles/ammonium formate. **Journal of Organic Chemistry**, 73, 6867–6870, 2008;

SILVA, G. T.; VOSS, G.T.; KAPLUM, V.; NAKAMURA, C.V.; WILHELM, E. A.; LUCHESE, C.; FAJARDO, A.R. Development, characterization and biocompatibility of chondroitin sulfate/poly(vinyl alcohol)/bovine bone powder porous biocomposite. **Materials Science and Engineering: C**, v.72, p.526-535, 2017;

SOUZA, J. F.; SILVA, G. T.; FAJARDO, A.R. Chitosan-based film supported copper nanoparticles: A potential and reusable catalyst for the reduction of aromatic nitro compounds. **Carbohydrate Polymers**, v. 161, p.187-196, 2017;

STARCEVICH, J. T.; LAUGHLIN, T. J.; MOHAN, R. S. Iron(III) tosylate catalyzed synthesis of 3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-ones/thiones via the Biginelli reaction. **Tetrahedron Letters**, v. 54, p.983-985, 2013;

TAYEBEE, R.; AMINI, M. M.; GHADAMGAHI, M.; ARMAGHAN, M. H5PW10V2O40/pyridino-SBA-15 as a highly recyclable, robust and efficient inorganic–organic hybrid material for the catalytic preparation of bis(indolyl)methanes. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v.366, p. 266-274, 2013;

TIWARI, A. D.; MISHRA, A. K.; MISHRA, S. B.; KUVAREGA, A. T.; MAMBA, B. B. Stabilisation of silver and copper nanoparticles in a chemically modified chitosan matrix. **Carbohydrate Polymers**, v 92, p.1402-1407, 2013;

WANG, C.; IKHLEF, D.; KAHLAL, S.; SAILLARD, J.; ASTRUC, D. Metal catalyzed azide-alkyne “Click” Reactions: Mechanistic overview and recent trends. **Coordination Chemistry Reviews**, v.316, p.1-20, 2016;

WANG, J.; LIU, C.; LI, J.; LUO, R.; HU, X.; SUN, X.; SHEN, J.; HAN, W.; WANG, L. In situ incorporation of iron-copper bimetallic particles in electrospun carbon nanofibers as an efficient Fenton catalyst. **Applied Catalysis B, Environmental**.v.207, p.316-325, 2017;

XIA, Y.; LI, W.; QU, F.; LIU, X.; BERRO, C.; RAUZY, E.; PENG, L. Synthesis of bitriazolyl nucleosides and unexpectedly different reactivity of azidotriazole nucleoside isomers in the HuisgenHüisgen reaction. **Organic Biomolecular Chemistry**, v.5, p.1695-1701, 2007;

ZHANGA, Y.; QUEKA, X.; WUA, L.; GUANA,Y.; HENSENA,E. Palladium nanoparticles entrapped in polymeric ionic liquid microgels as recyclable hydrogenation catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, p.53 – 58, 2013.

9. Espectros Seleccionados

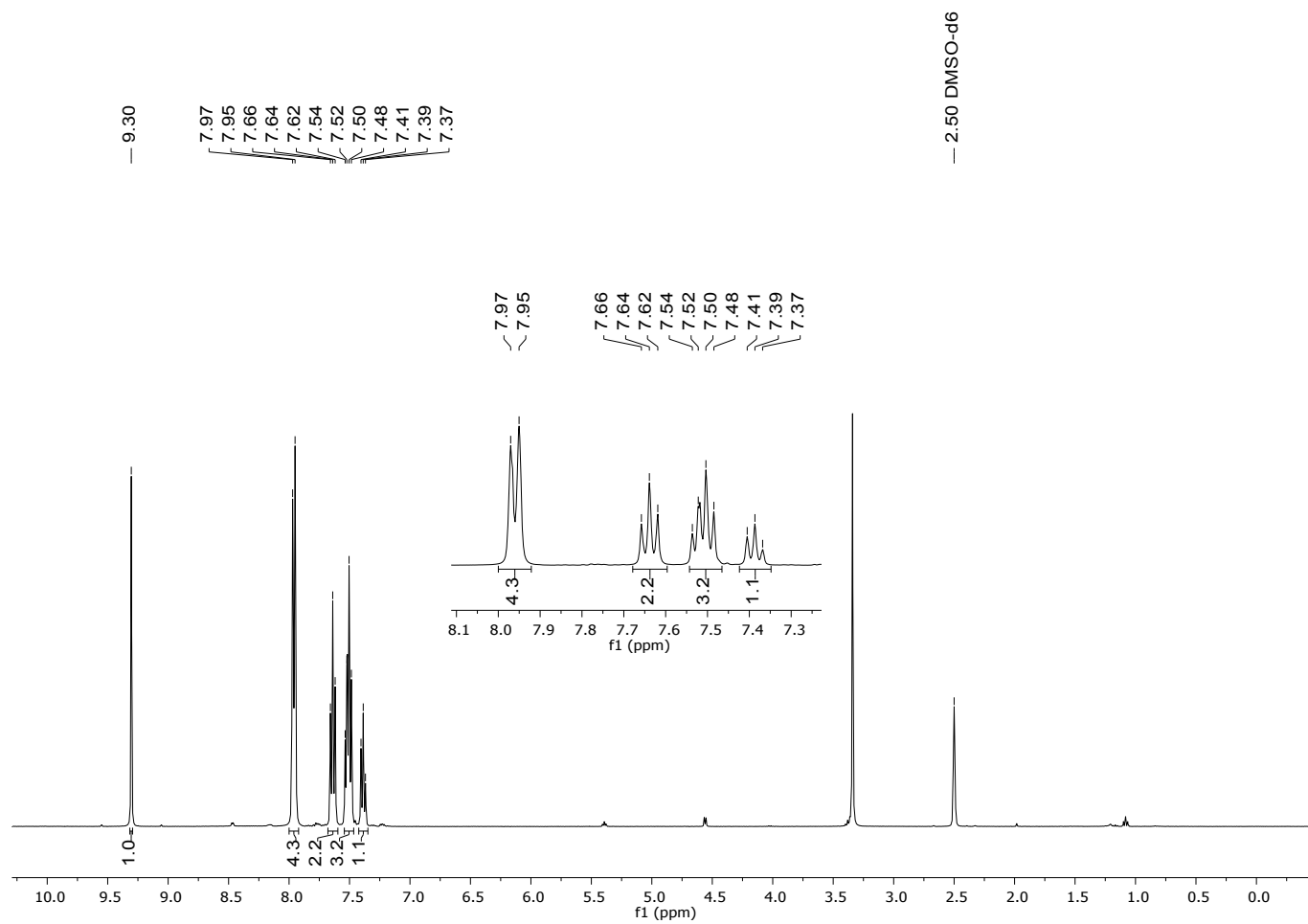


Figure 22. ^1H NMR (400 MHz) Espectro para o composto **3a** em DMSO-d₆.

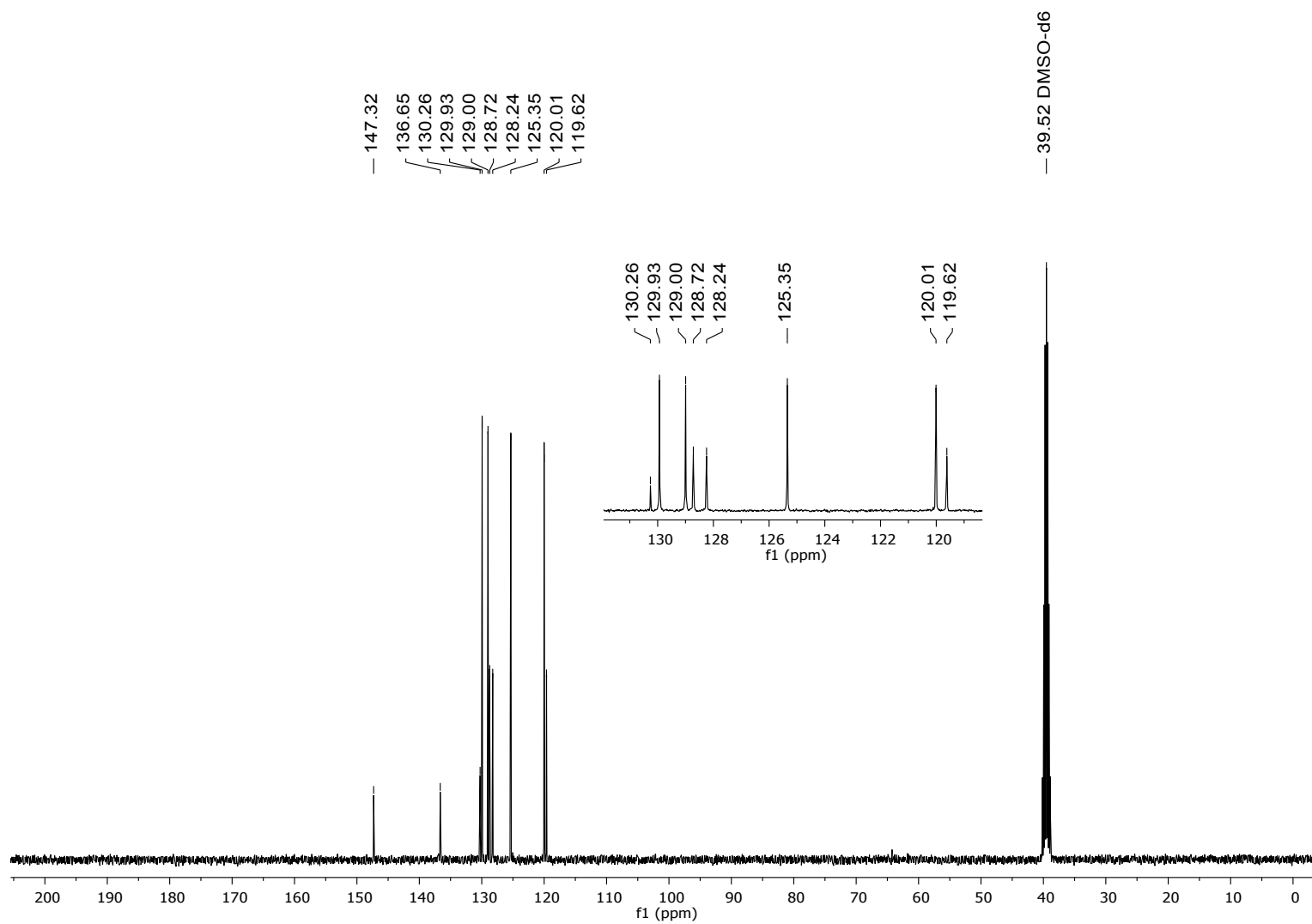


Figure 23. ^{13}C NMR (100 MHz) Espectro para o composto **3a** em DMSO-d_6 .

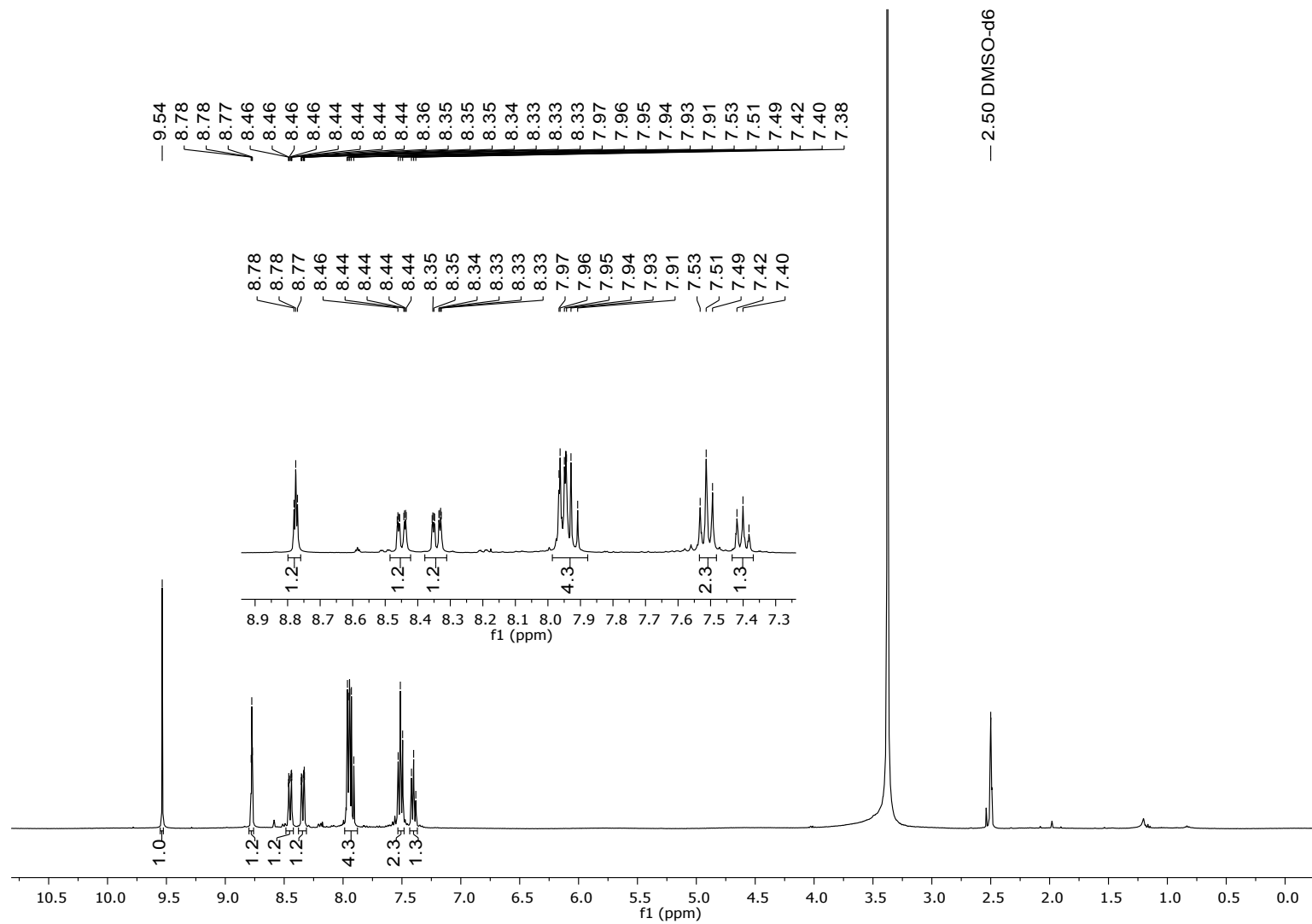


Figure 24. ^1H NMR (400 MHz) Espectro para o composto **3b** em DMSO-d_6 .

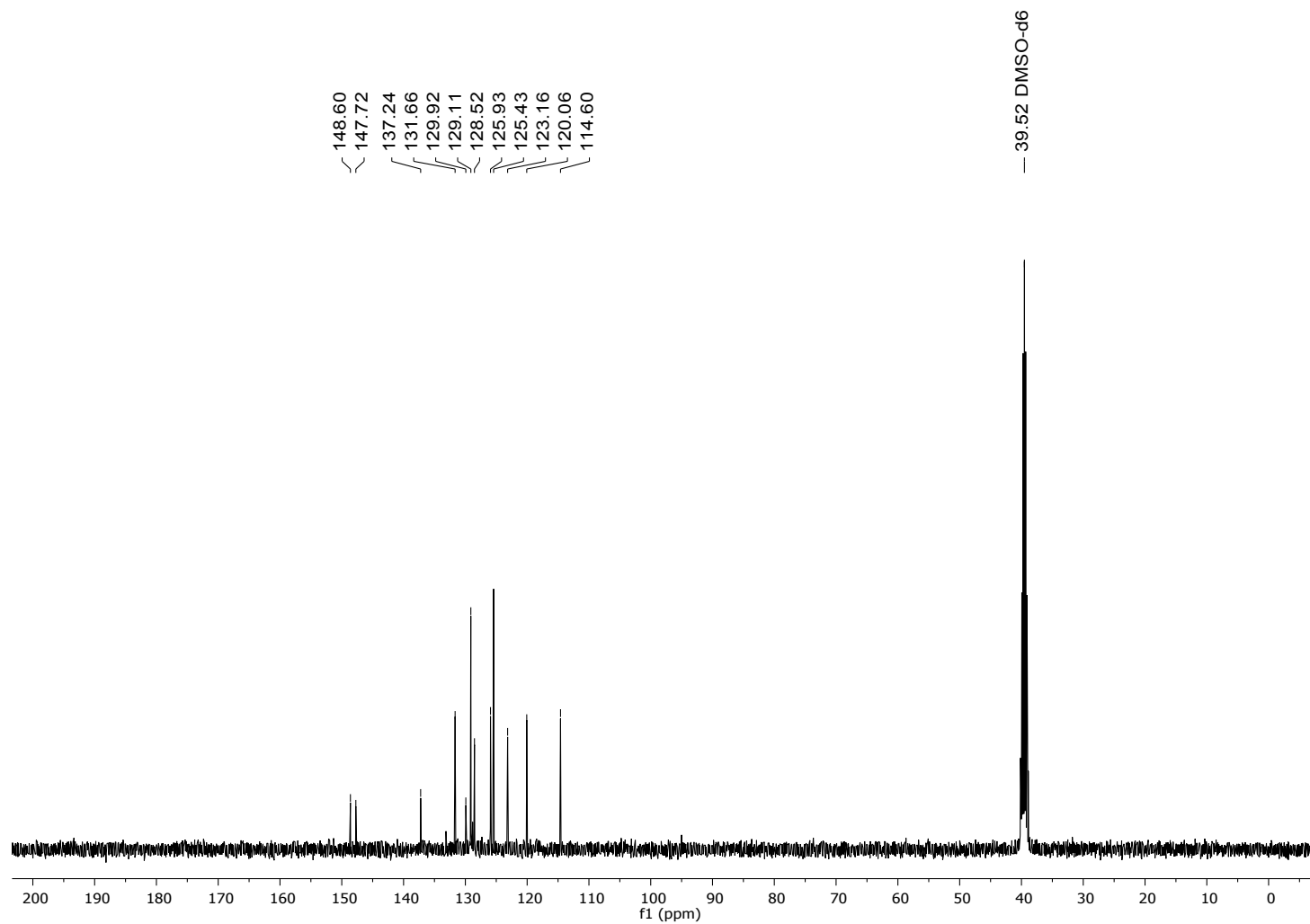


Figure 25. ¹³C NMR (100 MHz) Espectro para o composto **3b** em DMSO-d₆.

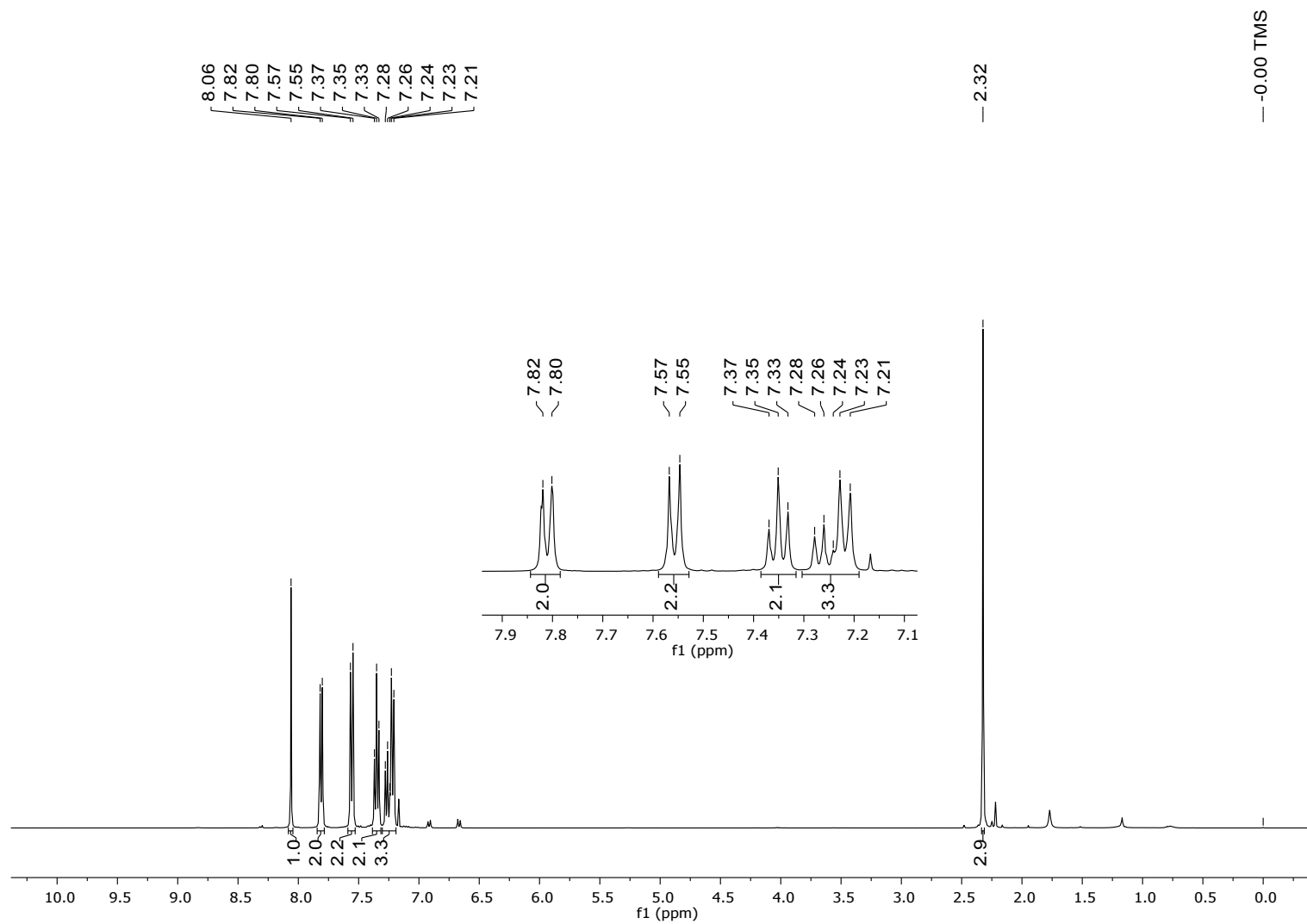


Figure 26. ^1H NMR (400 MHz) Espectro para o composto **3c** em CDCl_3 .

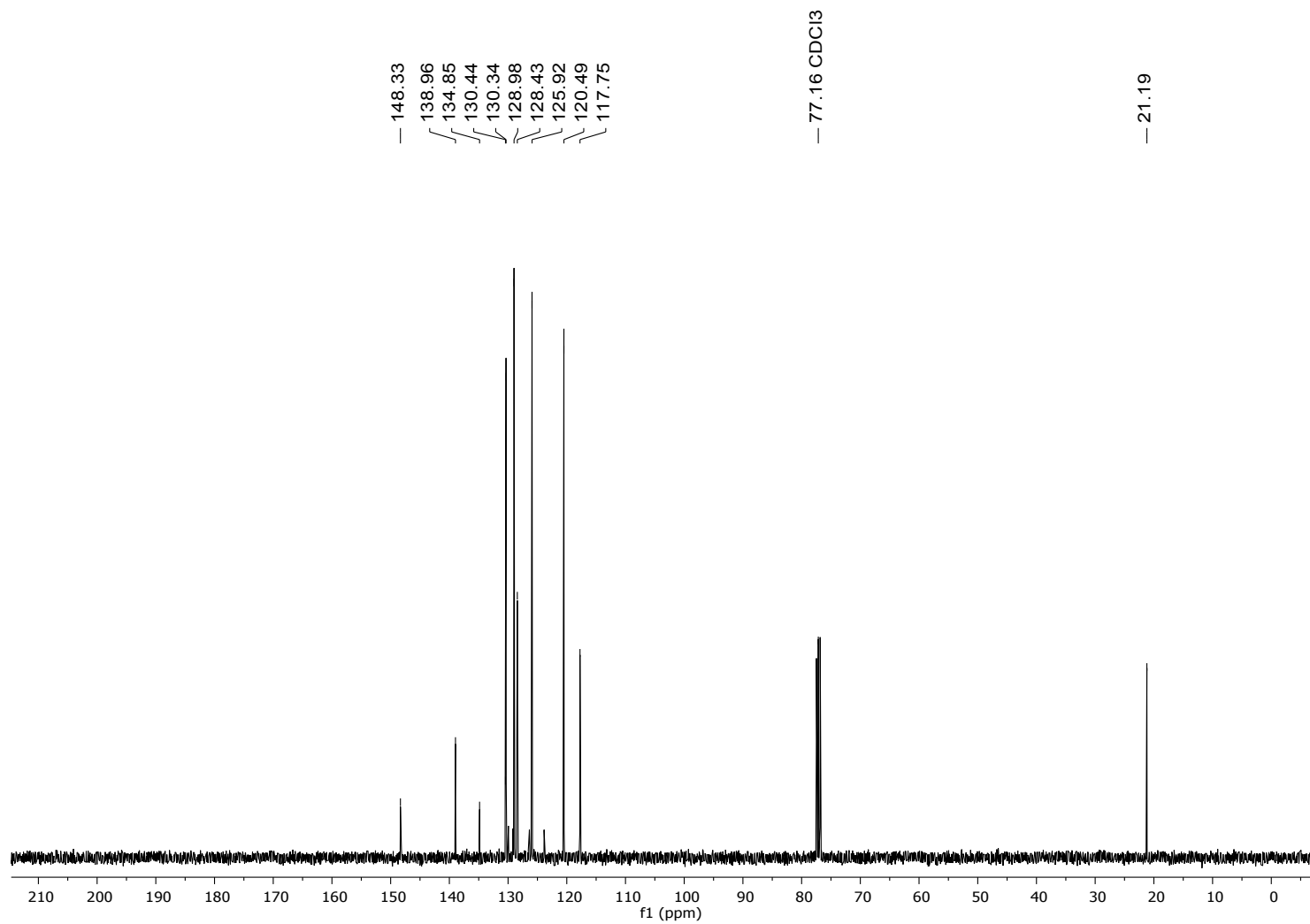


Figure 27. ^{13}C NMR (100 MHz) Espectro para o composto **3c** em CDCl_3 .

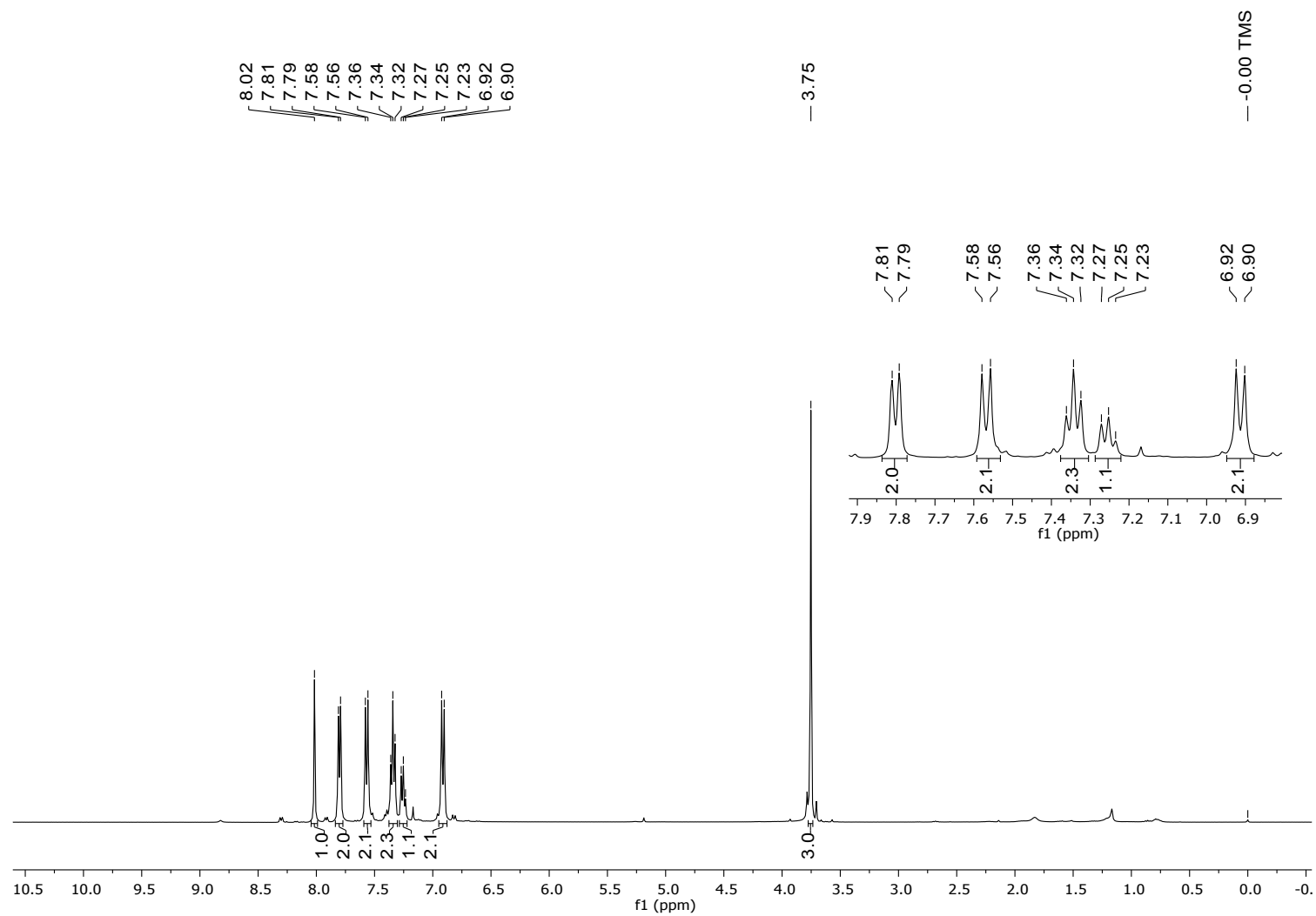


Figure 28. ^1H NMR (400 MHz) Espectro para o composto **3d** em CDCl_3 .

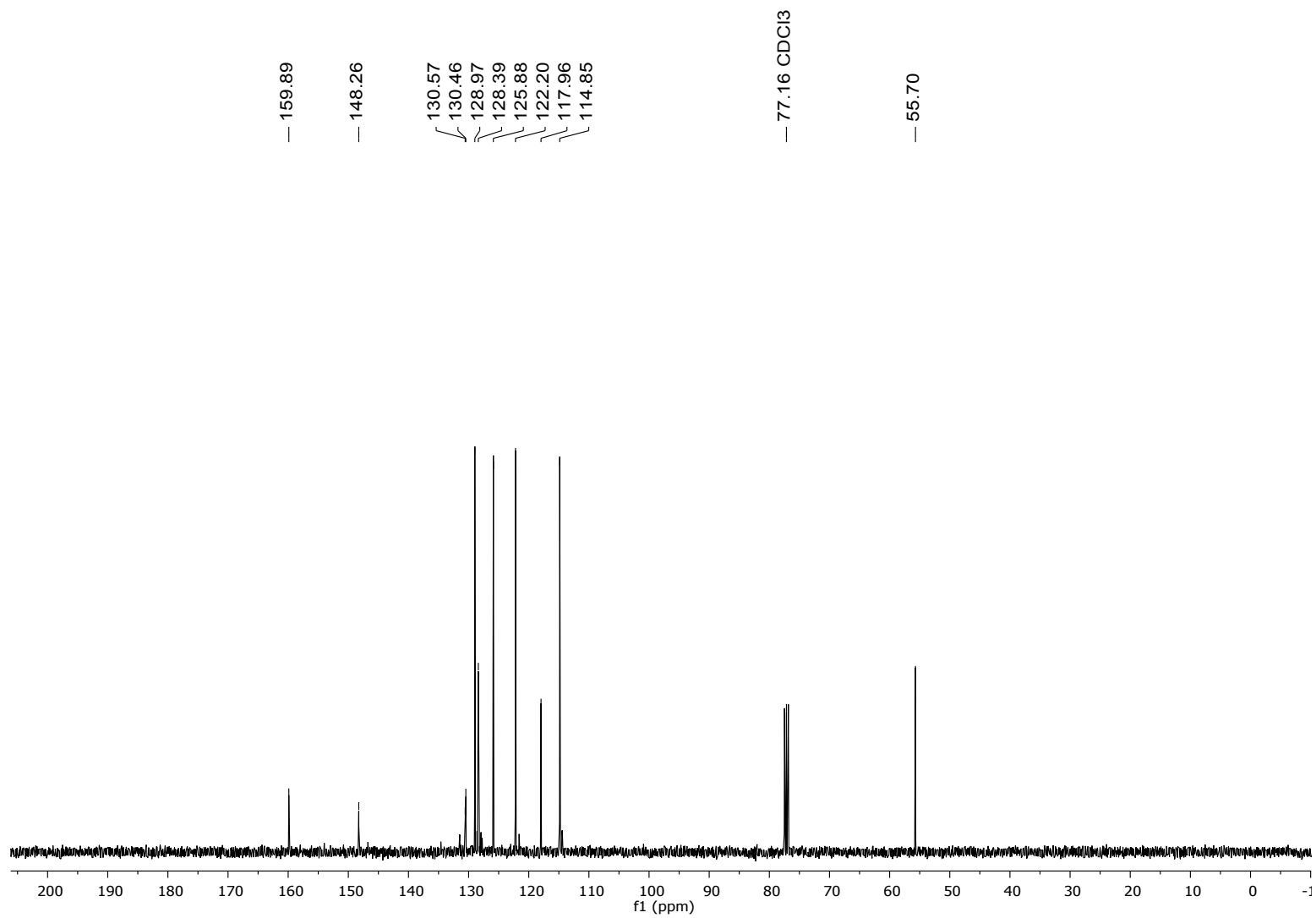


Figure 29. ^{13}C NMR (100 MHz) Espectro para o composto **3d** em CDCl_3 .

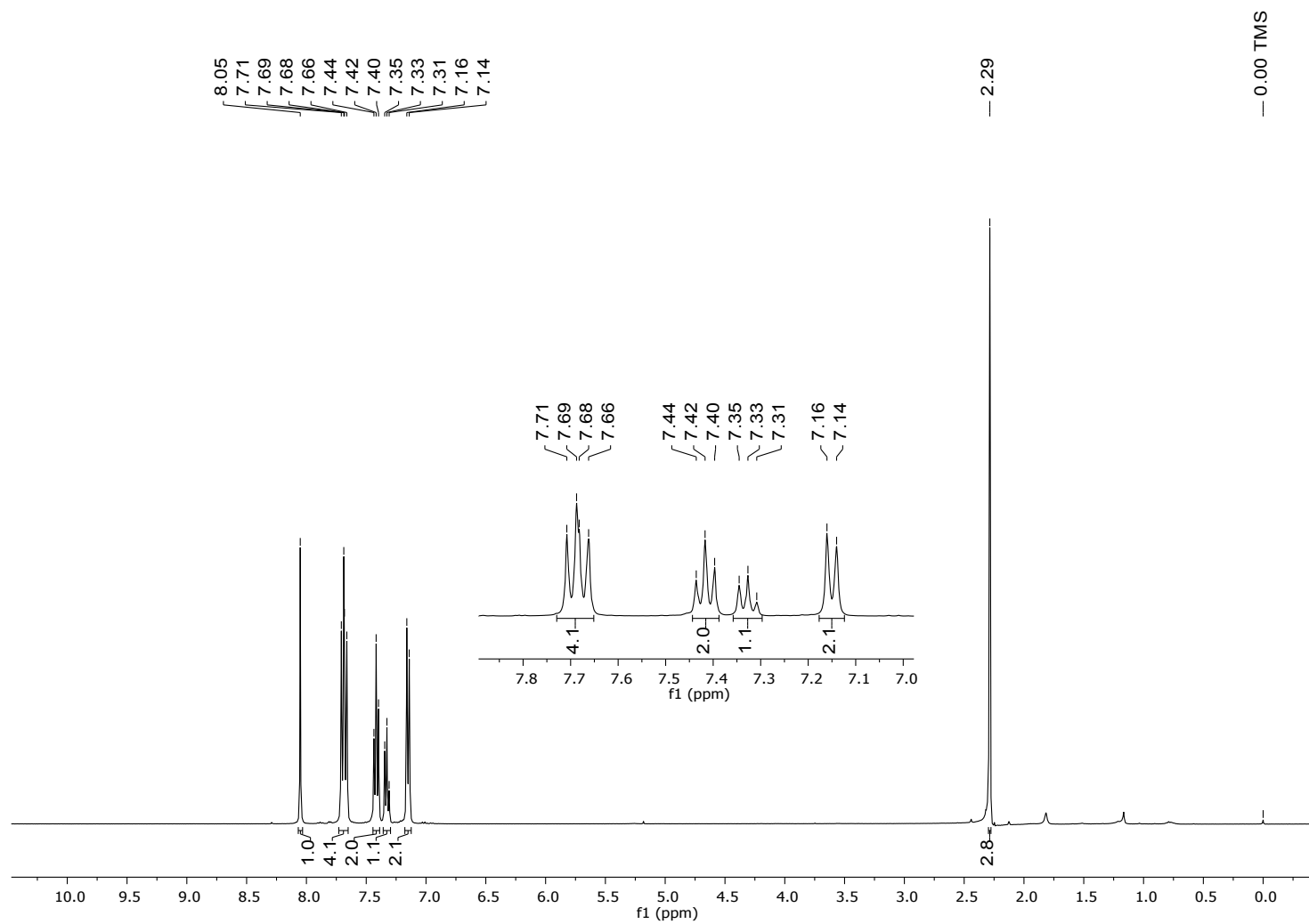


Figure 30. ^1H NMR (400 MHz) Espectro para o composto **3e** em CDCl_3 .

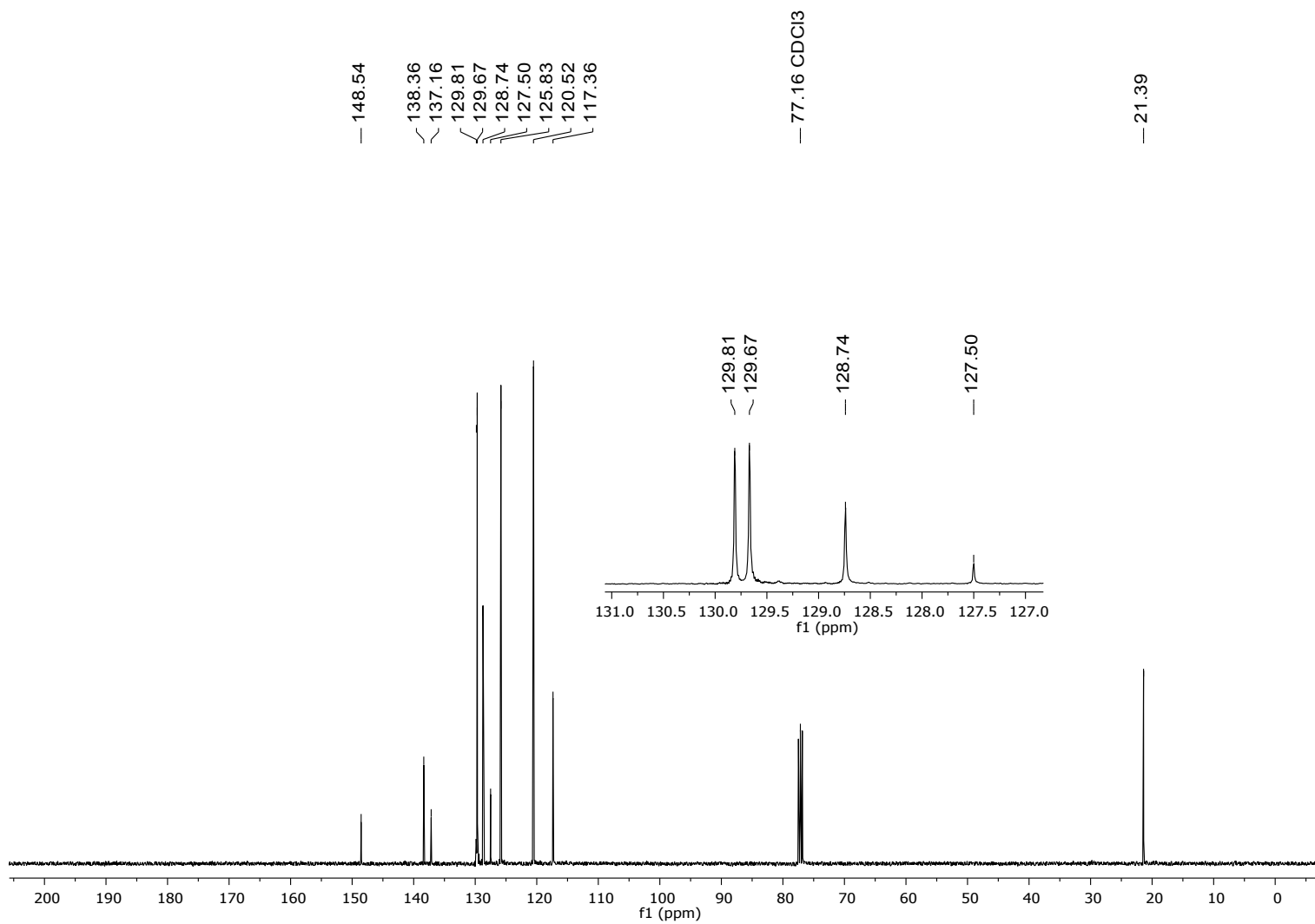


Figure 31. ^{13}C NMR (100 MHz) Espectro para o composto **3e** em CDCl_3 .

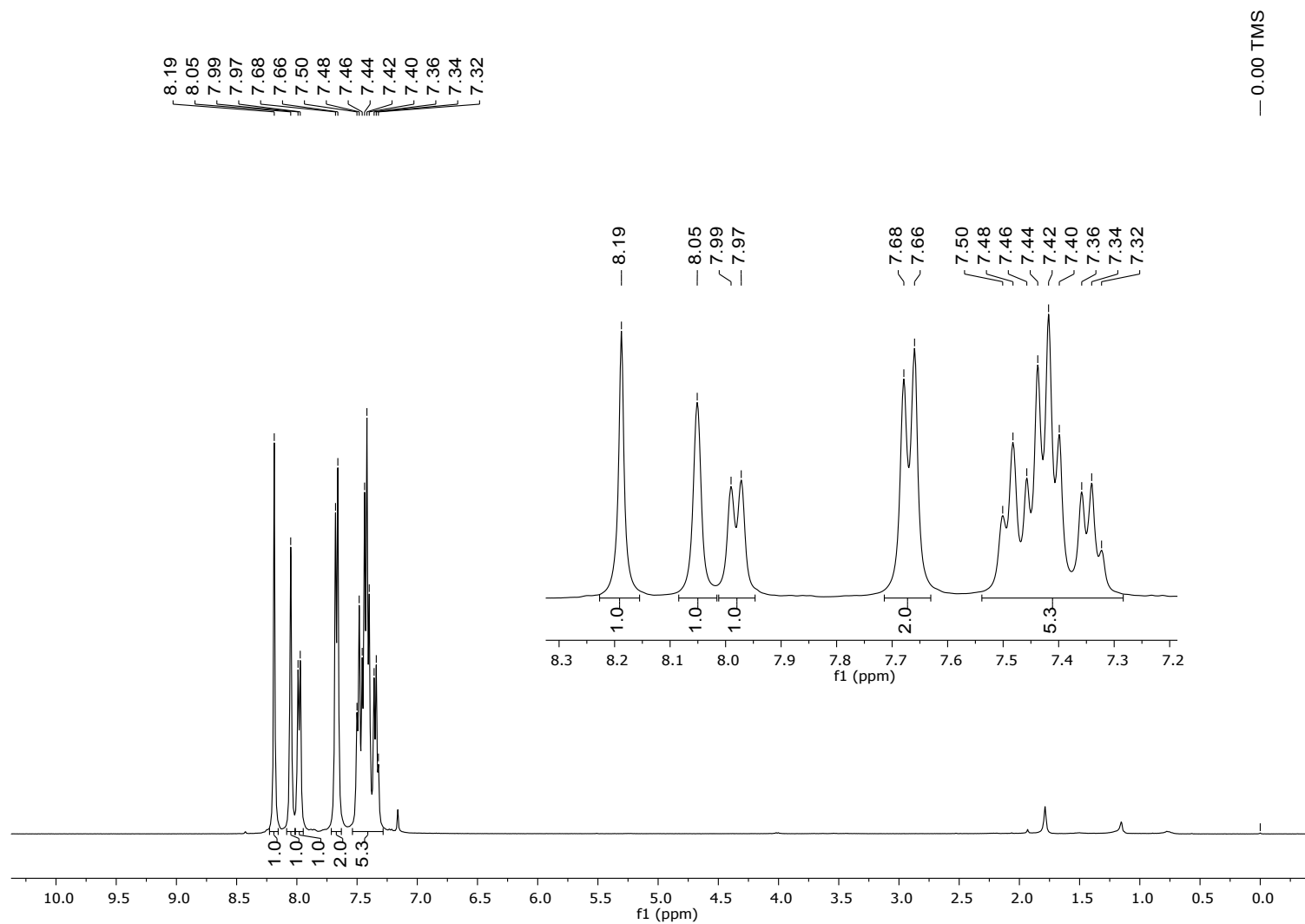


Figure 32. ^1H NMR (400 MHz) Espectro para o composto **3f** em CDCl_3 .

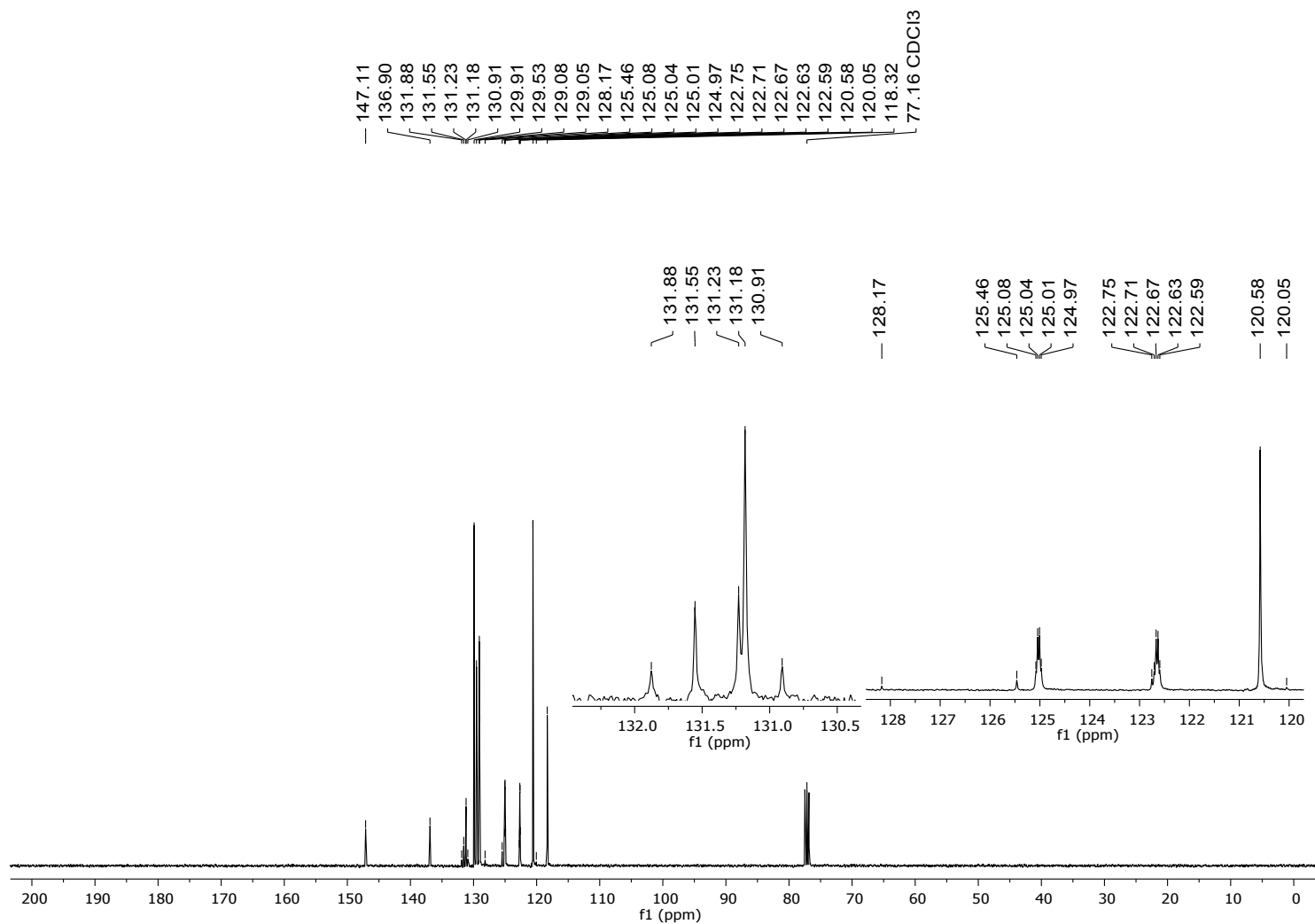


Figure 33. ^{13}C NMR (100 MHz) Espectro para o composto **3f** em CDCl_3 .

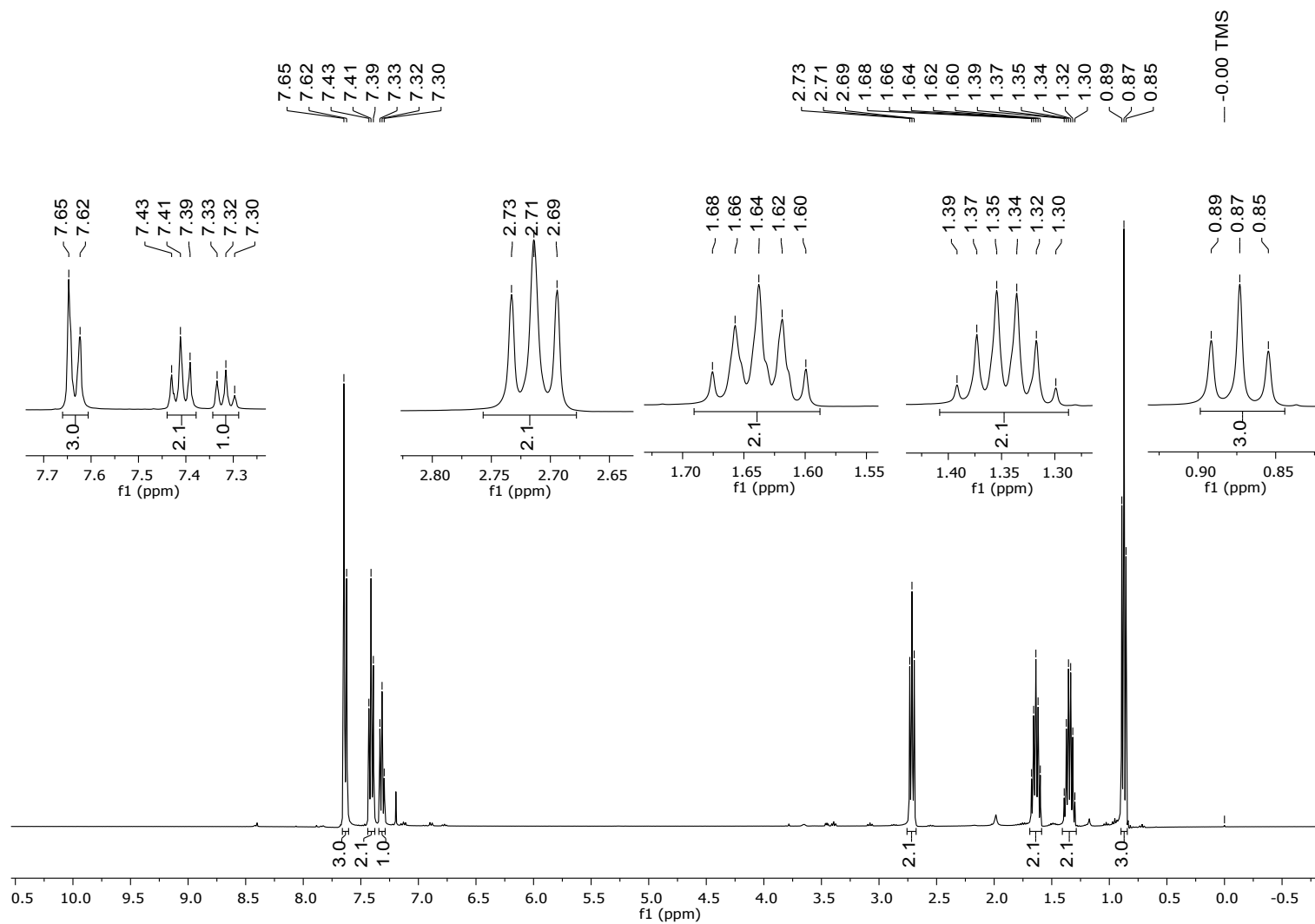


Figure 34. ^1H NMR (400 MHz) Espectro para o composto **3g** em CDCl_3 .

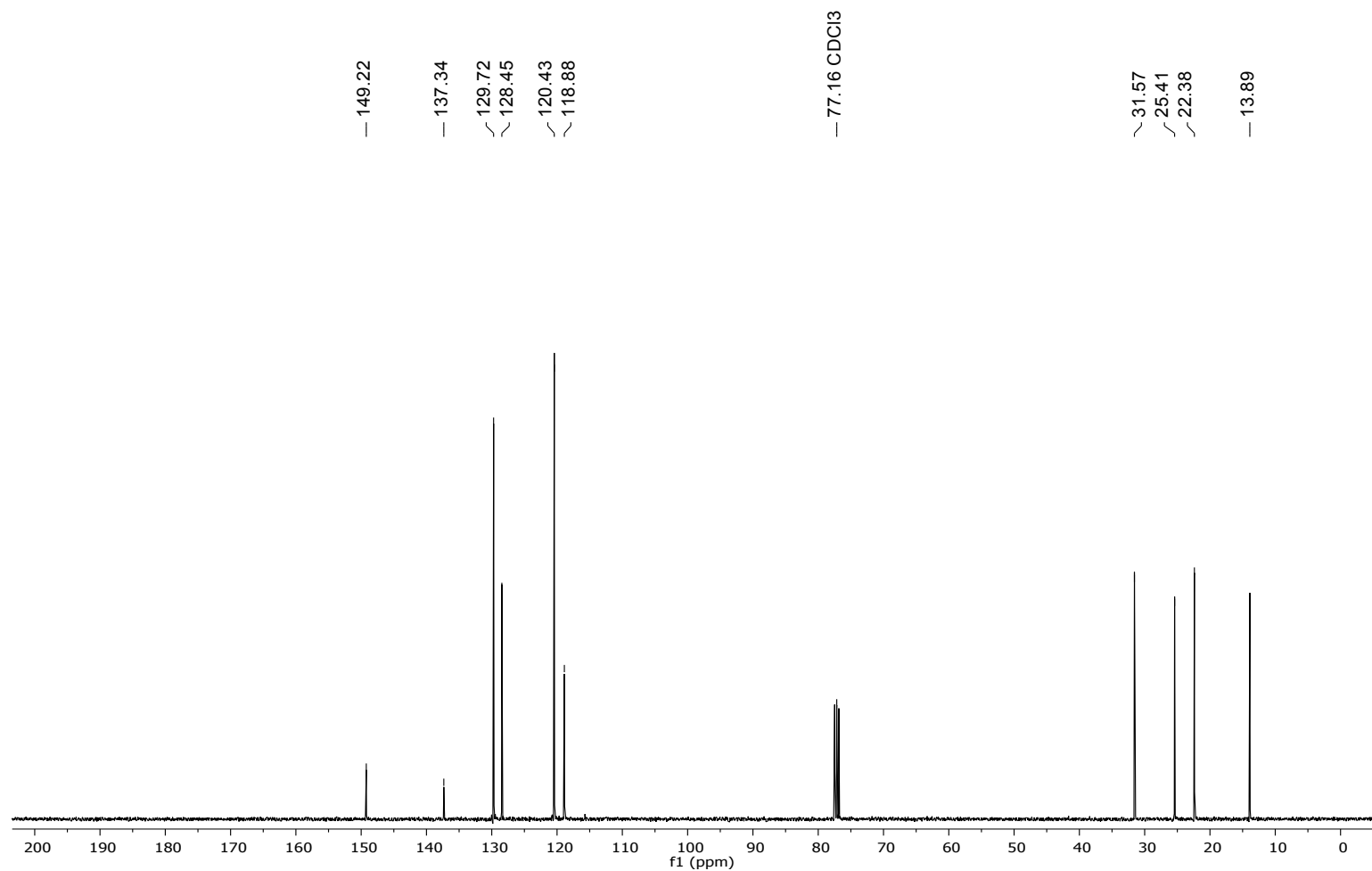


Figure 35. ^{13}C NMR (100 MHz) Espectro para o composto **3g** em CDCl_3 .