



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA – PPGQ



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Sílica Mesoporosa Modificada com Silsesquioxano
Iônico como Suporte para Au (III) e AuNP

CEZAR AUGUSTO DIDÓ

Porto Alegre, fevereiro de 2018.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA – PPGQ

CEZAR AUGUSTO DIDÓ

**Sílica Mesoporosa Modificada com Silsesquioxano
Iônico como Suporte para Au (III) e AuNP**

Dissertação apresentada como requisito parcial para a
obtenção do grau de Mestre em Química

Prof^o. Dr. Edilson Valmir Benvenutti
Orientador

Porto Alegre, fevereiro de 2018.

A presente Dissertação de Mestrado foi desenvolvida inteiramente pelo aluno Cezar Augusto Didó, exceto nas colaborações as quais estão citadas na seção de agradecimentos, no período de março de 2016 a janeiro de 2018 no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, sob a Orientação do Profº. Dr. Edilson Valmir Benvenuti. A dissertação foi julgada adequada pela seguinte banca examinadora:



Prof. Dra. Eliana Weber de Menezes



Prof. Dr. Vladimir Gonzalo Lavayen Jimenez



Prof. Dr. Jackson Damiani Scholten



Prof. Dr. Edilson Valmir Benvenuti



Cezar Augusto Didó

Dedicatória

“Não só a evolução aconteceu, mas acabou conduzindo a seres capazes de compreender o processo, e até compreender o processo pelo qual o compreendem”

(Richard Dawkins)

Dedico este trabalho ao Miguel Bettin Didó e à Leticia Maria Didó.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente ao meu orientador, Prof. Dr. Edilson Valmir Benvenuti, por ter sido tão receptivo em seu grupo de pesquisa e ter acreditado no meu trabalho. Também agradeço por ter proporcionado inúmeras reflexões e aprendizados tanto científicos quanto humanos, pela atenção e disposição de trabalho.

À professora Dra. Tania Maria Hass Costa, pelo apoio fornecido e pelas admiráveis discussões constantes sobre os trabalhos e as aulas, durante o andamento do mestrado.

À professora Dra. Eliana Weber de Menezes, por ser sempre muito atenciosa e carinhosa frente a qualquer situação, pelas discussões ponderosas agregadas nos trabalhos.

À professora Dra. Leliz Ticoná Arenas, pela orientação de estágio e contribuições de trabalhos.

Ao doutorando Felipe Lange Coelho e ao Laboratório de Catálise Molecular do Instituto de Química da UFRGS, pela realização dos testes catalíticos.

Ao Prof. Dr. Marcelo Barbalho Pereira por realizar parte das análises espectroscópicas.

Às minhas colegas de laboratório, Monique Deon e Andressa da Cruz Schneid, por, além da participação nos trabalhos, os quais faziam com muita ética, muito fundamento e com uma enorme consideração, mostrarem-se sempre prontamente dispostas a ajudar em qualquer situação, seja um ensinamento científico ou um apoio pessoal. Eu agradeço enormemente por todo o conforto concebido desde a recepção, e por toda a força e amizade dispostas nestes dois anos.

Aos meus colegas do Laboratório de Sólidos e Superfícies, Júlia, Carol, Douglas, Franciele, Luana, Anike, Billy, Dani, Natália, Rafaela, Karine, os quais sempre de alguma forma contribuíram para o bem social do laboratório.

Agradeço a todos meus amigos, dos grupos Qi Dureza, Conhaque Rock Club e Rota da Seda, sendo a maioria das amizades firmadas desde minha infância, vocês são admiração e exemplo. Por todos os momentos de desabafo, apoio, atenção, e, majoritariamente, de diversão. Em especial a Maikel Varal, Cassiano Trevisan, Murilo Trevisan e Leonardo Giugno, por não esquecerem da ciência nestes momentos, e por proporcionarem debates arrasadores nesses dois anos.

Volto a agradecer Maikel Varal, Júlia e Laura Foschiera, meus colegas de apartamento e amigos, por terem me aguentado por estes dois anos, pelas jantãs e festas compartilhadas no 912.

À Cháris Maressa Teobaldo (Tetê), um mimo ganho neste tempo de mestrado, por toda a força e compreensão nos momentos mais pesados dos trabalhos e da vida, pelo companheirismo e por prosperar o futuro. Por ela eu tenho muita admiração.

Agradeço profundamente todo o apoio que meus pais, Maria Ivone Pedretti e Josué Cezar Didó, manifestaram nesta minha caminhada e em toda minha vida, que dentre tantos inconvenientes sempre demonstraram todo o amor do mundo e se propuseram a ajudar de qualquer forma, e a qualquer custo. Obrigado por construírem a pessoa que sou hoje, sou grato por toda minha vida a vocês.

Agradeço emocionadamente às duas pessoas que mais me motivam nesta vida, meu filho Miguel Bettin Didó e minha irmã Letícia Maria Didó, por me mostrarem o que é amor incondicional, e por me alegrarem imensuravelmente a cada reencontro, (em que eu volto a Paraf), eles são o que há de mais especial e essencial em minha vida, não há palavras que os descrevam. Eu os amo muito!

Por fim, agradeço à UFRGS pela estrutura disposta para a elaboração deste trabalho, e à CAPES pela bolsa recebida.

LISTA DE TRABALHOS GERADOS DURANTE O MESTRADO

Artigo Submetido

Didó, C.A.; Caneppele, C.D.G.; Schneid, A.C.; Pereira, M.B.; Costa, T.M.H.; Benvenuti, E.V. *Small gold nanoparticles with narrow size distribution achieved in SBA-15 pores by using ionic silsesquioxane instead of thiol group as stabilizer and adhesion agent.* Manuscrito submetido à publicação em Janeiro de 2018 para Microporous and Mesoporous Materials.

Trabalho Publicado em Evento Científico Regional

Dido, C. A.; Pereira, M. B.; Benvenuti, E. V. Nanopartículas de Ouro Dispersas em Sílicas Mesoporosas. 1º MultiMAT, 2016, Porto Alegre. Sessão oral.

Trabalho Publicado em Evento Científico Internacional

Didó, C. A.; Schneid, A. C.; Caneppele, C. D. G.; Costa, T. M. H.; Benvenuti, E. V. Influence of Au³⁺ amount in AuNP growth in SBA-15 pores. Em: XVI Brazilian MRS meeting SBPmat, 2017, Gramado, Pôster.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	2
2. OBJETIVO GERAL	6
2.1 Objetivos específicos	6
3. REVISÃO DE LITERATURA	8
3.1 Sílicas porosas	8
3.2 Materiais híbridos à base de sílica e organosilanos	13
3.3 Organofuncionalização de Sílica <i>via</i> método <i>grafting</i>	15
3.4 Nanopartículas metálicas	17
3.4.1 Síntese de nanopartículas metálicas	21
3.4.2 Estabilização de nanopartículas metálicas	22
4. PARTE EXPERIMENTAL	27
4.1 Síntese do silsesquioxano que contém o grupo iônico 1,4-diazoniabicyclo[2,2,2]octano	27
4.2 Síntese de sílica do tipo SBA-15	28
4.3 Reação de <i>Grafting</i> do SBA-15 com mecaptopropiltrimetóxisilano	28
4.4 Reação de <i>Grafting</i> do SBA-15 com silsesquioxano iônico SiDbCl ₂	29
4.5 Síntese <i>in-situ</i> das nanopartículas de ouro nos poros de SBA-SH e SBA-Db	29
4.6 Síntese de Xerogel de sílica mesoporoso	30
4.7 Reação de <i>Grafting</i> do Xerogel com silsesquioxano iônico SiDbCl ₂	31
4.8 Imobilização do Au (III) na superfície do XDb	31
4.9 Caracterização	31
4.9.1 Difração de raios X (DRX)	31
4.9.2 Espectroscopia na região do infravermelho	32
4.9.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	32
4.9.4 Análise Termogravimétrica	32
4.9.5 Análise Elementar de C, H, N e Cl	33
4.9.6 Espectroscopia na região do UV-Visível	33
4.9.6.1 Análise em solução	33
4.9.6.2 Análise do material na forma de pó	33
4.9.7 Isotermas de Adsorção e Dessorção de N ₂	34

4.10 Redução catalítica de <i>p</i> -nitrofenol.....	34
4.11 Ensaio catalítico do XDbAuCl ₄	35
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
5.1 Sílicas com estrutura ordenada de poros contendo nanopartículas de ouro.....	37
5.1.1 SBA-15 organofuncionalizada com SH e SiDbCl ₂	37
5.1.2 Síntese de AuNP nas sílicas organofuncionalizadas	43
5.1.3 AuNP como nanocatalisador heterogêneo na redução de <i>p</i> -nitrofenol.....	56
5.2 Imobilização de AuCl ₄ ⁻ em Xerogel.....	60
5.2.1 Teste catalítico do XDbAuCl ₄	65
6. CONCLUSÃO.....	68
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	69

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Variação da acidez do silício e basicidade do oxigênio (Adaptado de referência 2)	10
Figura 2. Imagens de microscopia eletrônica de varredura de xerogeis, sintetizados no Laboratório de Sólidos e Superfícies, obtidas com ampliação de 60.000 vezes: a) sintetizado em meio ácido; b) sintetizados em meio básico. (Adaptado da referência 2)... 10	10
Figura 3. Materiais micro/mesoporosos organizados da família M41S (Adaptado da referência 11)..... 11	11
Figura 4. Modelo de formação de cristais líquidos pelo aumento da concentração de surfactante..... 11	11
Figura 5. a) Mecanismo de formação prévia da fase liotrópica cristal-líquido. b) proposta de auto-cooperação entre o SDA e a fonte de sílica (Adaptado da referência 11). 12	12
Figura 6. Estrutura do copolímero Pluronic-123, onde $x,z=20$ e $y=70$ 12	12
Figura 7. Classes dos materiais híbridos (Adaptado de referência 2). 13	13
Figura 8. Representação de tipos de híbridos de classe II. (Adaptado da referência 2). 14	14
Figura 9. Organosilano contendo o grupo catiônico 1,4-diazoniabicyclo [2.2.2]octano. 14	14
Figura 10. Estruturas de silsesquioxanos contendo grupo orgânico pendente: a) aleatória; b) bidimensional; c) POSS (Adaptado da referência 2). 15	15
Figura 11. Representação de organofuncionalização <i>via</i> reação <i>grafting</i> , utilizando organosilanos tipo $(R'O)_3SiR$. R= grupo orgânico funcional. (Adaptado de referência 11)	16
Figura 12. Mercaptopropiltrimetoxisilano (MPTMS)..... 16	16
Figura 13. Cálice de Licurgo, a) luz refletida. b) luz transmitida. (Adaptado de referência 64)..... 18	18
Figura 14. Representação dos estados eletrônicos: a) um átomo metálico, com ligantes em um campo de geometria octaédrica; b) Estrutura de bandas de nanopartícula com deslocalização limitada; c) Banda de sólido metálico com ligações extensivamente deslocalizadas. (Adaptado da referência 66)	19
Figura 15. Representação da oscilação da nuvem eletrônica frente à interação com o componente do campo elétrico da luz incidente (adaptado da referência 67)..... 19	19

Figura 16. Visão geral sobre a faixa espectral de ressonância de plasmon de superfície para várias NP de metais nobres (Adaptado de referência 70).....	20
Figura 17. Esquema dos processos <i>top-down</i> e <i>bottom-up</i> na síntese de NP.....	22
Figura 18. Esquema do contínuo decréscimo de energia conforme a coalescência das NP no sentido da maior estabilidade do <i>bulk</i> metálico, sendo mostrada a energia mínima para os empacotamentos com números mágicos M_{55} , M_{147} e M_{309} (Adaptado da referência 71).	23
Figura 19. Representação esquemática da estabilização eletrostática das NP (Adaptado da referência 19).....	23
Figura 20. Esquema do mecanismo de estabilização estérea realizada por cadeias orgânicas (Adaptado da referências 19 e 72)......	24
Figura 21. Representação da estabilização eletroestérea de uma NP de Paládio com tetraoctilamônio (adaptado de referência ¹⁹).	24
Figura 22. Esquema do método de encapsulação em matriz sólida.	25
Figura 23. Representação do silsesquioxano iônico $SiDbCl_2$	27
Figura 24. Fluxograma da síntese das três séries de amostras de SBA contendo nanopartículas de ouro.....	30
Figura 25. Esquema representativo da incorporação do grupo SH à superfície da sílica SBA-15 por método de <i>grafting</i>	37
Figura 26. Esquema representativo da incorporação do grupo Db à superfície da sílica SBA-15 por método de <i>grafting</i>	38
Figura 27. Termogramas das amostras SBA-15, SBA-SH e SBA-Db.....	39
Figura 28. Análise textural dos materiais SBA-15, SBA-SH e SBA-Db, a) Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 ; b) curva de distribuição de diâmetro de poro. Na inserção da Figura 28b, a distribuição de microporos obtidos pelo método DFT.....	40
Figura 29. Difratoograma do SBA-15, SBA-SH e SBA-Db.	41
Figura 30. Representação do arranjo hexagonal, mostrando os planos 100, 200 e 110.....	41
Figura 31. Espectros na região do infravermelho das amostras da série SHDb.....	44
Figura 32. Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 . a) série SBA-SH; b) série SBA-SHDb e c) série SBA-Db. Na inserção das figuras, as curvas de distribuição de diâmetro de poros obtidas pelo método BJH.....	45
Figura 33. Curvas termogravimétricas das amostras SBA-15, SBA-SH, SBA-Db e série SHDb	47

Figura 34. DRX nos ângulos entre 0,4 - 5° para as séries SH, SHDb e Db.....	48
Figura 35. Difractogramas de raios X na faixa de ângulos entre 10 e 80° para as séries SH, SHDb e Db.	50
Figura 36. Espectros de absorção na região do UV-Vis das amostras contendo AuNP.	52
Figura 37. Imagens obtidas por MET das amostras contendo AuNP, para todas as séries. Amostras contendo 10 mmol g ⁻¹ magnificação 100 k vezes, amostras SBA-SHDb-25 e SBA-SHDb-50 magnificação 300 k vezes, restantes das amostras magnificação 200 k vezes.	53
Figura 38. Histogramas de distribuições de diâmetro das AuNP nas amostras SBA-Db-25, SBA-Db-50, SBA-SHDb-25 e SBA-SHDb-50	54
Figura 39. Imagem obtida por MET da amostra SBA-SH-25 contendo nanobastões de ouro, magnificação 200 k vezes.	54
Figura 40. Ilustração da formação de AuNP nos poros das sílicas organofuncionalizadas.	55
Figura 41. Espectros de UV-Vis obtidos para curva de calibração do <i>p</i> -nitrofenol.....	56
Figura 42. Monitoramento por espectroscopia na região do UV-Vis da conversão catalítica de <i>p</i> -nitrofenol para <i>p</i> -aminofenol das amostras contendo AuNP das três séries (exceto amostras contendo 0,10 mmol g ⁻¹). Nas inserções das Figuras o gráfico de ln(C _t /C ₀) em função do tempo.	59
Figura 43. Resultados para a amostra SBA-Db-25 a) Monitoramento por UV-Vis da conversão catalítica usando-se n _{Au} /n _{p-nitrofenol} = 0,20; b) Percentuais de redução de <i>p</i> -nitrofenol após 3 min de reação.....	60
Figura 44. Representação da adsorção de AuCl ₄ ⁻ no XDb.....	61
Figura 45. Curvas termogravimétricas.	61
Figura 46. Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio.	62
Figura 47. Distribuição de diâmetro de poros obtidas pelo método BJH.....	63
Figura 48. Espectros UV-Vis das amostras XDb e XDbAuCl ₄ realizadas em sólido e da solução HAuCl ₄ realizada em fase líquida.	64
Figura 49. Esquema da reação catalítica de acoplamento de alcinos terminais para formação de 1,4-difenilbuta-1,3-diino, utilizando XDbAuCl ₄ como catalisador.....	65
Figura 50. ¹ H-RMN do produto da catálise.....	66

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Análise elementar e análise termogravimétrica.....	38
Tabela 2. Análise textural.....	40
Tabela 3. Distâncias interplanares, diâmetro de poro e espessura da parede dos materiais SBA-15, SBA-SH e SBA-Db.	43
Tabela 4. Análise textural das três séries de amostras.....	46
Tabela 5. Cálculo do tamanho do cristalito, usando a Equação de Scherrer (plano (111)).	49
Tabela 6. Resultados da redução catalítica de <i>p</i> -nitrofenol das amostras contendo AuNP.	57
Tabela 7. Comparação do desempenho catalítico com outros catalisadores contendo AuNP encontrados na literatura.....	60
Tabela 8. Resultados da análise textural.....	63

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AuNP	Nanopartículas de ouro
C_0	Concentração inicial
CHN	Análise elementar de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio
CPTMS	3-cloropropiltrimetoxisilano
C_t	Concentração no tempo t
d	Distâncias interplanar
D	Diâmetro médio das partículas
D_{111}	Tamanho do cristalito calculado a partir do plano cristalino (111)
DABCO	1,4-diazoniabicyclo[2,2,2]octano
Db	Grupo catiônico 1,4-diazoniabicyclo[2,2,2]octano
d_{org}	Densidade de grupos orgânicos
DRX	Difração de raios-X
EP	Espessura da parede
k	Coefficiente de extinção
K	Constante que depende da forma das partículas (esfera = 0,94)
k_{app}	Constante de velocidade da reação aparente
k_{molar}	Constante de velocidade da reação molar
l	Distância intermolecular média
M_{BJH}	Máximo da curva de distribuição.
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MPTMS	Mercaptopropiltrimetoxisilano
N	Número de Avogado
N_f	Quantidade mol g ⁻¹ de grupo orgânico obtido na sílica
NP	Nanopartículas
PMO's	Periodic Mesoporous Organosilicas
R	Refletância difusa
R	Coefficiente de correlação linear
s	Espalhamento de luz
S_{BET}	Área superficial obtido pelo BET
SDAs	Agente direcionador de estrutura (Structure-directing agentes)
SiDbCl ₂	silsesquioxano cloreto de 1,4-bis-(3-propilsilil)diazoniabicyclo [2,2,2]octano

TEOS	Tetraetilortosilicato
TMOS	Tetrametilortosilicato
UV	Ultra violeta
V_p	Volume de poro
β	Largura a meia da altura do pico de difração.
θ	Ângulo da difração
λ	Comprimento da onda da radiação eletromagnética (CuK $_{\alpha}$, $\lambda = 0,1542$ nm)

RESUMO

Nesse trabalho foi feito um estudo comparativo de sílicas do tipo SBA-15 organofuncionalizadas com mercaptopropiltrimetoxisilano e/ou silsesquioxano iônico contendo o grupo 1,4-diazoniabicyclo[2,2,2]octano. Foram avaliadas as suas habilidades como estabilizadores e controladores de tamanho de nanopartículas de ouro, bem como a sua capacidade de ancoramento das nanopartículas no interior dos poros das sílicas, usando-se diferentes quantidades de ouro. Também foi avaliada a habilidade de um xerogel de sílica modificado com o mesmo silsesquioxano iônico, como suporte de íons Au (III) adsorvido *via* troca-iônica. Estes materiais foram caracterizados usando várias técnicas, tais como: análise elementar, termogravimetria, isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio, difração de raios X, espectroscopia na região do UV-Vis e do infravermelho e microscopia eletrônica de transmissão. Foi possível avaliar que o uso do silsesquioxano iônico leva a um maior controle na forma, no tamanho e na distribuição de tamanho das nanopartículas presentes nos poros das sílicas. Além disso, o silsesquioxano iônico se mostrou eficiente como ancorador de íons Au (III) na superfície de xerogel de sílica. A sílica contendo nanopartículas de ouro e íons Au (III) mostrou-se promissora para ser aplicada como catalisador heterogêneo.

ABSTRACT

In this work, it was made a comparative study of organofunctionalized SBA-15 type silicas with mercaptopropyltrimethoxysilane and/or ionic silsesquioxane containing 1,4-diazoniabicyclo [2,2,2] octane group. Their abilities as stabilizers and size controllers for gold nanoparticles, as well as, the capacities to anchor nanoparticles inside of silica pores, using different amounts of gold, were evaluated. It was also studied a silica xerogel modified with the same ionic silsesquioxano, as adsorbent for Au (III) by ion-exchange. These materials were characterized using several techniques such as: elemental analysis, thermogravimetry, nitrogen adsorption-desorption isotherms, X-ray diffraction, UV-Vis and infrared spectroscopy, and transmission electron microscopy. It was possible to evaluate that the use of ionic silsesquioxane leads to a greater control in the shape, size and distribution of the nanoparticles present in the silica pores. In addition, the ionic silsesquioxane proved to be efficient as an adhesion agent of Au (III) ions on the silica xerogel surface. Silica containing gold nanoparticles and Au (III) ions showed promising results as heterogeneous catalysts.

INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

O método de síntese sol-gel possibilita versatilidade na obtenção de matrizes de sílica com diferentes características texturais e morfológicas, resultando em materiais com diferentes áreas superficiais, volume, geometria e diâmetro de poro, além de apresentarem características intrínsecas da sílica como resistência térmica e mecânica. O método é baseado na hidrólise e condensação, em temperaturas brandas, de um alcóxido de silício, como por exemplo, tetraetilortosilicato (TEOS), em presença de um catalisador. O material condensado de sílica, é um xerogel poroso, cujos poros surgem dos espaços intersticiais entre as partículas primárias que são condensadas.¹ As propriedades texturais e morfológicas do material resultante dependem das condições de síntese.²

Reações de hidrólise e condensação também são empregadas na síntese de sílicas com estrutura ordenada de poros, como por exemplo SBA-15. A síntese desses materiais tem seu princípio na utilização de um agente direcionador de estrutura, o qual a partir de interações intermoleculares direciona a condensação da sílica em torno de suas micelas. O material resultante apresenta poros cilíndricos, com distribuição unimodal de diâmetro, organizados em arranjo hexagonal. Essas características propiciam uma superfície com maior uniformidade.³

Além da obtenção de sílicas, o método sol-gel também possibilita a obtenção de materiais híbridos que são caracterizados pela presença de componentes inorgânico e orgânico, dispersos no nível molecular.⁴ Uma vez que a síntese pode ser feita em condições brandas de temperatura e pressão é possível a adição de organosilanos como precursores do componente orgânico. Quando se utiliza apenas organosilanos como precursores, *ie.* sem uso de TEOS, o material obtido é chamado de silsesquioxano.² O Grupo de Sólidos e Superfícies do Instituto de Química da UFRGS tem tradição na síntese de silsesquioxanos contendo variados grupos orgânicos iônicos, dentre eles destaca-se o silsesquioxano que contém o grupo catiônico 1,4-diazoniabicyclo[2,2,2]octano em ponte. Este silsesquioxano iônico já foi estudado como filme em matrizes inorgânicas,^{5,6} modificador de eletrodos^{7,8} e estabilizador de nanopartículas metálicas.^{9,10}

Embora grupos orgânicos possam ser adicionados durante a síntese de matrizes de sílica, o método mais comum de organofuncionalização é o *grafting*, que se baseia na modificação química da superfície das sílicas usando-se organosilanos ou silsesquioxanos.

Este método baseia-se na reatividade dos grupos silanóis presentes na superfície da sílica, que possibilitam a inserção covalentemente de um grupo orgânico de interesse.¹¹ Materiais obtidos por este método tem sido muito utilizados como suportes para nanopartículas metálicas visando sua aplicação como catalisadores heterogêneos.^{12,13}

Nanopartículas de ouro (AuNP) apresentam propriedades distintas de seu respectivo *bulk* metálico, além das propriedades típicas dos metais como paramagnetismo e condutividade eletrônica, as nanopartículas (NP) podem apresentar outras propriedades decorrentes de seu tamanho reduzido, tais como propriedades ópticas, eletrônicas, magnéticas e catalíticas. Dessa forma AuNP têm sido aplicadas como biosensores,¹⁴ catalisadores^{12,13,15}, como agentes antimicrobianos¹⁶ e na terapia do câncer.^{17,18}

Por apresentarem tamanho reduzido, AuNP são termodinamicamente instáveis e tendem a coalescer, formando agregados de tamanhos maiores os quais resultam na perda de suas propriedades. Para evitar isso, é necessário um controle de tamanho que é feito com uso de agentes estabilizantes, que atuam, *via* estabilização eletrostática, pelo uso de grupos iônicos; e/ou *via* estabilização estérica pelo uso de grupos eletrodoadores (como por exemplo, fosfinas, tióis, aminas entre outras).¹⁹ É importante ressaltar que o solvente pode também participar ou exercer a função de estabilizador¹⁹, como também matrizes sólidas porosas podem evitar a coalescência das AuNP confinando-as em seus poros.²⁰

Um importante fator quando se utiliza materiais porosos como suporte para AuNP é a interação metal-matriz pois este fator pode promover uma forte interação com o poro da parede, evitando a mobilidade das AuNP, como consequência, isso ajuda no controle de crescimento das mesmas. A fim de obter estes requisitos, tem sido muito relatado a utilização de mercaptopropiltrimetoxisilano (MPTMS), pois, como o ouro é um ácido de Lewis bastante polarizável, tem afinidade às bases também polarizáveis como enxofre.²¹⁻²⁴ Entretanto, sais de ouro em presença de grupos tiol tem mostrado uma química bastante complexa, os quais atuam como redutores para formação de estruturas auto-organizadas.²⁵⁻²⁷

Inserido neste contexto, este trabalho apresenta, inicialmente, um estudo comparativo entre sílicas do tipo SBA-15 organofuncionalizadas com silsesquioxano iônico contendo o grupo catiônico 1,4-diazoniabicyclo[2,2,2]octano (Db) e/ou com mercaptopropil (SH), variando-se a quantidade de ouro oferecida. Os materiais foram avaliados como ancoradores e agentes estabilizantes de AuNP e testados como catalisadores heterogêneos na reação de redução do *p*-nitrofenol para *p*-aminofenol.

Posteriormente é apresentada a obtenção de um xerogel mesoporoso de sílica organofuncionalizado com o silsesquioxano iônico Db, para servir de suporte na imobilização de íons Au (III) *via* troca-iônica, visando sua aplicação como catalisador heterogêneo em reações de acoplamento de alcinos terminais para formação de 1,3-diinos.

OBJETIVOS

2. OBJETIVO GERAL

Desenvolver catalisadores de ouro na forma altamente dispersa na superfície de sílicas mesoporosas usando silsesquioxano iônico como estabilizante e agente de adesão de ouro.

2.1 Objetivos específicos

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- a) Sintetizar xerogel de sílica mesoporosa e sílica com estrutura ordenada de poros, do tipo SBA-15;
- b) Modificar a superfície das sílicas com grupos orgânicos iônicos (silsesquioxanos iônico) e grupos quelantes como tiol (mercaptopropil);
- c) Imobilizar o íon Au (III) na forma de cloroaurato no xerogel de sílica modificado com silsesquioxano iônico, *via* troca iônica
- d) Dispersar nanopartículas de ouro no interior dos poros de SBA-15 organofuncionalizada com grupos tiol e silsesquioxano iônico;
- e) Caracterizar os materiais desenvolvidos;
- f) Testar a atividade catalítica dos materiais.

REVISÃO DE LITERATURA

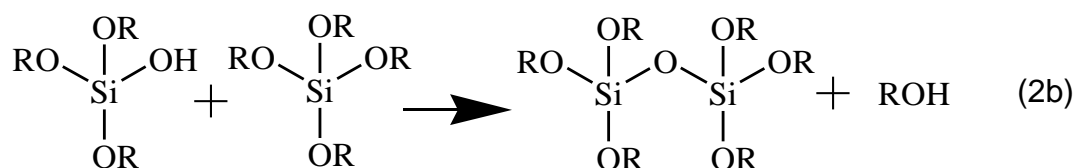
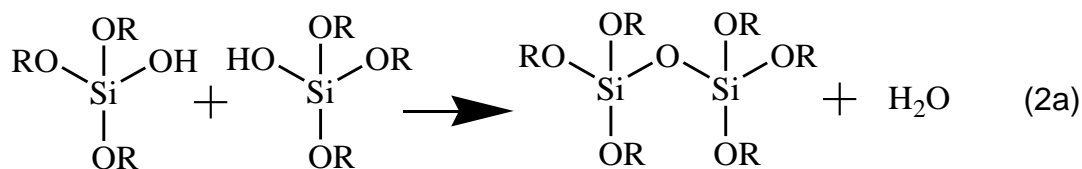
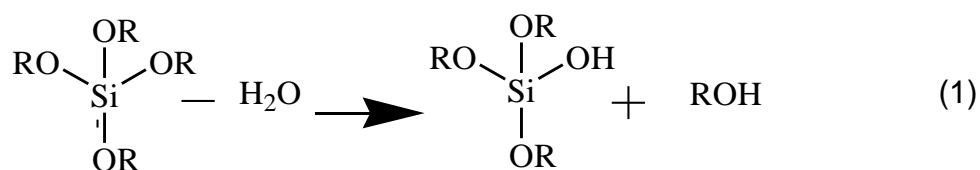
3. REVISÃO DE LITERATURA

3.1 Sílicas porosas

Materiais à base de sílica obtidos *via* método de polimerização inorgânica sol-gel de síntese tem grande interesse devido às propriedades ópticas de transparência na região do visível, resistência mecânica e estabilidade térmica intrínsecas da sílica amorfa, além disso, a partir deste método de síntese é possível obter sílicas com diferentes propriedades texturais como tamanho, volume e área superficial devido à lenta condensação à temperaturas brandas de precursores inorgânicos.^{28,29}

A sílica amorfa é constituída por unidades tetraédricas de SiO₄ que estão aleatoriamente distribuída pela rede, sendo que no seu interior a sílica amorfa é formada por grupos siloxanos (Si-O-Si) e em seu exterior por grupos silanóis (Si-OH) em toda sua superfície.³⁰ O processo sol-gel em sílica gel começou a ser investigado por Ebelman e Graham's em um silano obtido a partir do SiCl₄, que dava origem a um composto transparente semelhante ao vidro após exposição à atmosfera ambiente, em presença de etanol.²⁸ O termo sol-gel foi proposto por Graham (1864) durante seu estudo no estado sol das sílicas. Desde então, o uso do método sol-gel para síntese de sílica tem sido vastamente estudado.³¹⁻³³

O método sol-gel é um método de síntese *one-pot* feito a baixas temperaturas utilizado na fabricação de uma gama de materiais inorgânicos. As características texturais dos materiais obtidos, tais como: área específica, diâmetro, geometria e volume de poros podem ser arquitetadas, variando-se os parâmetros de síntese, tais como: tipo de precursor, temperatura, quantidade de reagentes e solventes, pH do meio, tipo de catalisador, entre outros.^{34,35} Um típico processo sol-gel consiste em uma série de consecutivas (e comumente sobrepostas) etapas, as quais ocorrem durante a síntese, as principais etapas são: 1) hidrólise do precursor inorgânico, e 2) policondensação,³⁶⁻³⁸ que estão representadas nas equações (1) e (2):



Durante a hidrólise, os grupos alcóxidos (O-R) do precursor inorgânico reagem com a água formando grupos silanóis (Si-OH) e álcool (1). Durante a etapa de condensação, grupos silanóis reagem com outros grupos silanóis formando pontes de siloxanos (Si-O-Si) liberando água (2a), ou reagem com grupos alcóxidos gerando siloxanos e álcool (2b).^{29,2}

Na etapa de condensação são formados os oligômeros, processo chamado sol, enquanto que a etapa gel consiste na interconexão dos oligômeros formados, dando origem a uma rede tridimensional. Comumente são adicionados catalisadores para acelerar as reações de gelificação dos alcóxidos, que são lentas. Os catalisadores principais são: (1) ácido de Brønsted, onde o ataque eletrofílico do catalisador ocorrerá no oxigênio mais básico que é do alcóxido (Si-O-R) (Figura 1) gerando uma hidrólise mais rápida em monômeros, resultando em cadeias poliméricas mais longas e menos ramificadas; (2) agente nucleofílico, normalmente em meio básico, onde ocorre o ataque do nucleófilo ao silício mais ácido (Si-O-Si) (Figura 1). A hidrólise nesse meio ocorre mais rápida em oligômeros e o material resultante forma cadeias mais ramificadas e o gel tende a crescer na forma mais esférica.² As esferas são interconectadas gerando mesoporos intersticiais entre as partículas primárias.¹ Portanto, o meio ácido de Brønsted resulta em materiais microporosos (< 2 nm) enquanto que catálise nucleofílica leva a formação de materiais mesoporosos (2 a 50 nm) (Figura 2).²

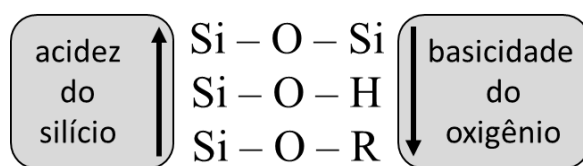


Figura 1. Variação da acidez do silício e basicidade do oxigênio (Adaptado de referência 2)

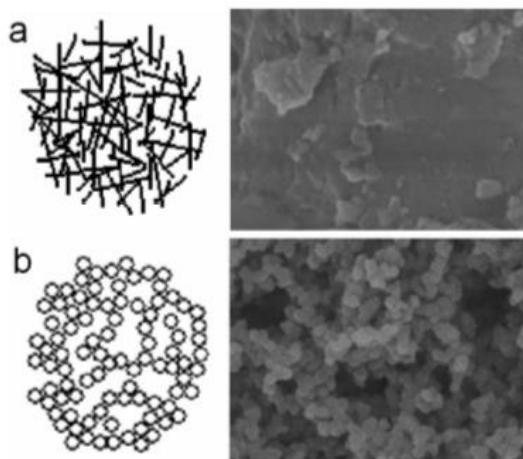


Figura 2. Imagens de microscopia eletrônica de varredura de xerogeis, sintetizados no Laboratório de Sólidos e Superfícies, obtidas com ampliação de 60.000 vezes: a) sintetizado em meio ácido; b) sintetizados em meio básico. (Adaptado da referência 2)

Em 1992 a Mobil Oil Research sintetizou uma nova classe de materiais à base de sílica contendo poros organizados, denominada M41S. A inovação foi a utilização de um surfactante de cadeia longa como um agente direcionador da estrutura (SDA, do inglês *structure-directing agent*), seguida da adição de um precursor inorgânico para formação da fase amorfa da sílica em meio catalítico básico. Dentre os materiais apresentados, tem-se o MCM-50 com estrutura lamelar, o MCM-48 com estrutura cúbica e o material mais estudado dentre eles, o MCM-41 com estrutura de poros hexagonais (Figura 3).³⁹⁻⁴¹

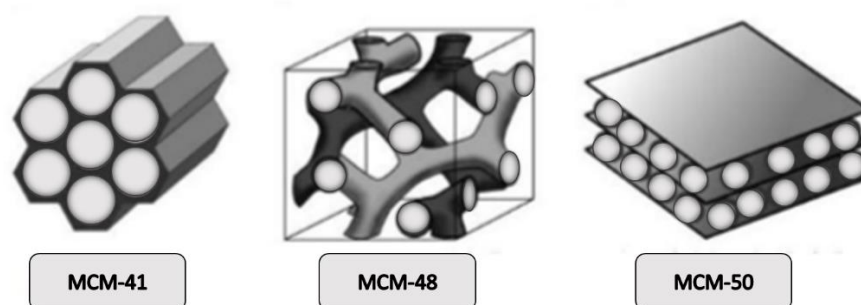


Figura 3. Materiais micro/mesoporosos organizados da família M41S (Adaptado da referência 11).

O uso de agregados supramoleculares de surfactantes iônicos (cadeias longas de alquiltrimetilamônio) como SDA foram a inovação na síntese destes materiais. Os surfactantes tem a característica de serem anfifílicos, e à medida que aumenta a concentração de surfactante em solução, tende-se a formação de micelas para buscar equilíbrio entre as forças intermoleculares formando uma fase cristal líquido liotrópica (Figura 4) o qual por interações supramoleculares induzem a formação das estruturas ordenadas durante a condensação do precursor inorgânico.^{11,42}

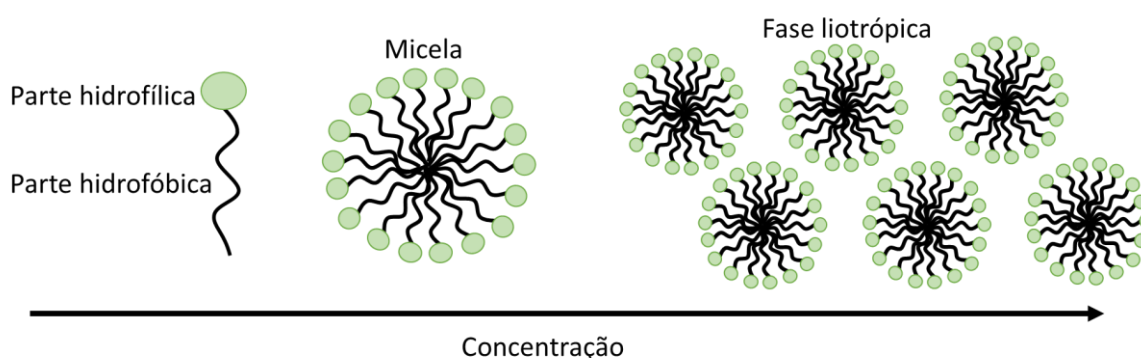


Figura 4. Modelo de formação de cristais líquidos pelo aumento da concentração de surfactante

O mecanismo de formação pode ser explicado de duas maneiras segundo pesquisadores da Mobil, a primeira onde há a formação da fase liotrópica cristal-líquido do surfactante antes da presença da sílica, e a outra proposta é que em concentrações baixas de SDA há uma auto-cooperação entre o SDA e a fonte de sílica (Figura 5).¹¹ Compostos do tipo MCM-41 apresentam elevada área superficial (em torno de $1200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), estrutura

de poros ordenada com arranjo hexagonal e distribuição de poros unimodal entre 1,5 a 10 nm.^{39,43}

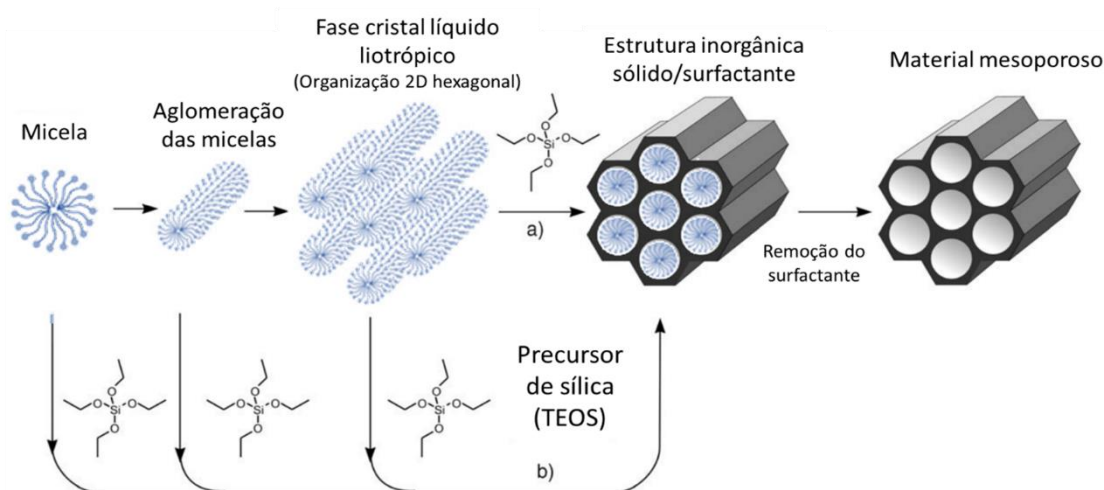


Figura 5. a) Mecanismo de formação prévia da fase liotrópica cristal-líquido. b) proposta de auto-cooperação entre o SDA e a fonte de sílica (Adaptado da referência 11).

Em 1998, foram relatados novos materiais de sílica mesoporosos, chamados de SBA (Santa Barbara Amorphous), dentre eles, o mais estudado foi o SBA-15 que também apresenta estrutura de poros ordenada com arranjo hexagonal, que foi sintetizado utilizando-se um copolímero não iônico, em condições de catálise ácida, em baixas temperaturas. O copolímero utilizado foi o Pluronic-123[®], o qual é formado por um bloco central de poli(óxido de propileno) –PPO e blocos laterais de poli(óxido etileno) –PEO, apresentando a seguinte fórmula molecular $\text{PEO}_{20}\text{PPO}_{70}\text{PEO}_{20}$, cuja fórmula estrutural está representada na figura 6.³

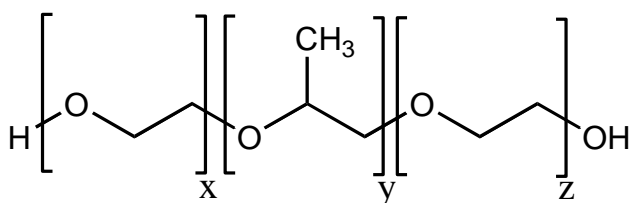


Figura 6. Estrutura do copolímero Pluronic-123, onde $x, z=20$ e $y=70$.

O SBA-15 apresenta área superficial entre 600-1000 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, e pode ter poros com diâmetros na faixa de 2 a 12 nm. Esse material apresenta paredes com espessura entre 3 e 6

nm, o que lhe confere maior estabilidade térmica e mecânica quando comparado ao MCM-41, que possui paredes mais finas, entre 0,5 e 1,5 nm.^{3,39}

3.2 Materiais híbridos à base de sílica e organosilanos

Os materiais híbridos à base de sílica podem ser obtidos a partir da incorporação de materiais orgânicos juntamente na etapa da hidrólise e condensação da sílica descritas nas equações 1 e 2. Este processo pode ser feito de duas maneiras: (1) adicionando precursores orgânicos não polimerizáveis com a sílica e que apresentem solubilidade ao meio em que a sílica pura é formada, resultando em materiais híbridos classificados como de Classe I (Figura 7a). Estes materiais apresentam fracas interações entre os grupos orgânicos e a rede inorgânica, do tipo van der Waals ou ligações de hidrogênio. (2) adicionando precursores organosilanos polimerizáveis do tipo $(RO)_3\text{-Si-R}'$, $(RO)_2\text{-Si-R}'_2$, $RO\text{-Si-R}'_3$, onde R é geralmente etil ou metil e R' um grupo orgânico alifático ou aromático que pode conter diferentes grupos funcionais de interesse para serem incorporados através de ligação química à estrutura do híbrido permitindo a formação de um híbrido de Classe II com interface covalente entre os componentes orgânico e inorgânico (Figura 7b).^{2,44-46}

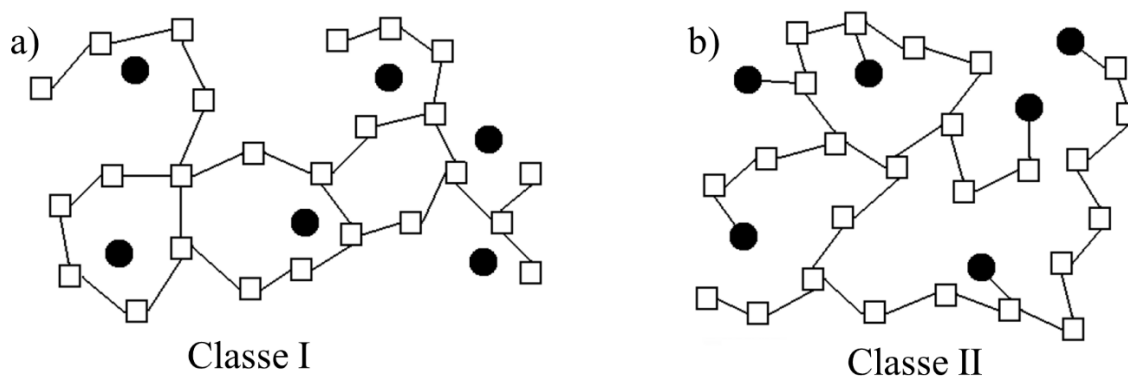


Figura 7. Classes dos materiais híbridos (Adaptado de referência 2).

Híbridos de classe II podem ainda ser divididos em duas subclasses, representadas na Figura 8: (1) aqueles que apresentam o híbrido com o componente orgânico preso de forma pendente à matriz inorgânica; (2) aqueles que apresentam o híbrido com o componente orgânico preso em ponte à rede inorgânica. Nestes, os precursores

organosilanos apresentam dois ou mais pontos de polimerização. A forma como os grupos orgânicos estão dispostos na rede tridimensional interfere diretamente nas suas propriedades, tais como organização, temperatura de decomposição, entre outros.^{2,4}

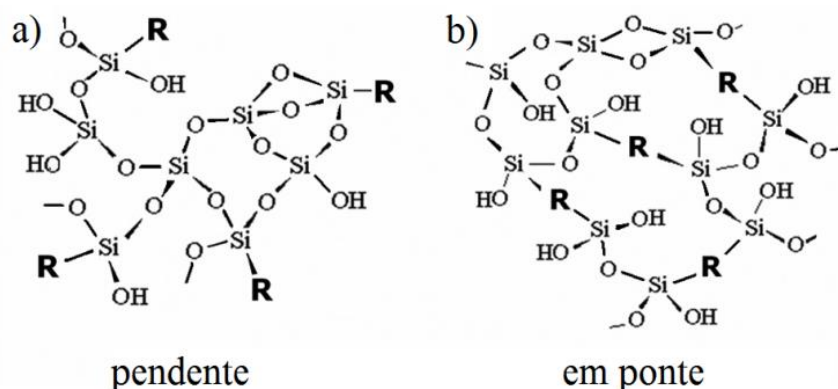


Figura 8. Representação de tipos de híbridos de classe II. (Adaptado da referência 2).

Um exemplo de um organosilano que gera híbrido de classe II (em ponte) é o organosilano iônico contendo o grupo catiônico 1,4 diazobicyclo[2.2.2]octano, representado na Figura 9, que foi desenvolvido no Laboratório de Sólidos e Superfícies da UFRGS. Este precursor quando submetido a processo de gelificação na ausência de TEOS ou outro precursor inorgânico, gera um silsesquioxano iônico com importantes propriedades. Por apresentar cargas, o silsesquioxano iônico é solúvel em água e apresenta ainda a capacidade de troca iônica.⁴⁷⁻⁴⁹ Além disso, tem um componente inorgânico, sílica, que permite sua deposição na forma de filmes ou sua reticulação na síntese de matrizes híbridas.^{5,50,51} Silsesquioxanos iônicos têm sido aplicados como estabilizadores de NP metálicas^{9,10}, filmes finos com propriedades adsorventes,⁵ veículos para inserção de nanotubos magnéticos em matrizes inorgânicas⁶ e também na confecção de dispositivos eletroquímicos.^{7,8}

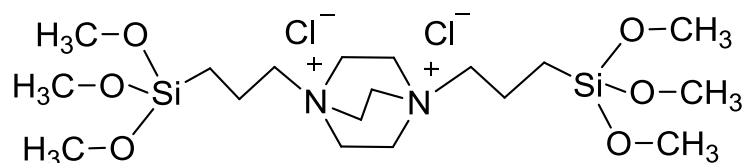


Figura 9. Organosilano contendo o grupo catiônico 1,4-diazoniabicyclo [2.2.2]octano.

Considerando a reticulação completa, os silsesquioxanos em ponte tem fórmulas mínima $R_{0.5}SiO_{1.5}$, e a proporção oxigênio/silício é 1,5 (sesqui). Nesse caso, R é o grupo orgânico 1,4-diazoniabicyclo[2,2,2]octano. As estruturas dos silsesquioxanos tem sido relacionadas na literatura como: (1) aleatória, onde os oligômeros formados não mostram arranjo em sua organização (Figura 10a); (b) bidimensionais, os quais formam estruturas em camadas (Figuras 10b); (3) estruturas poliédricas, conhecidas por POSS (*Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane*) (Figura 10c).²

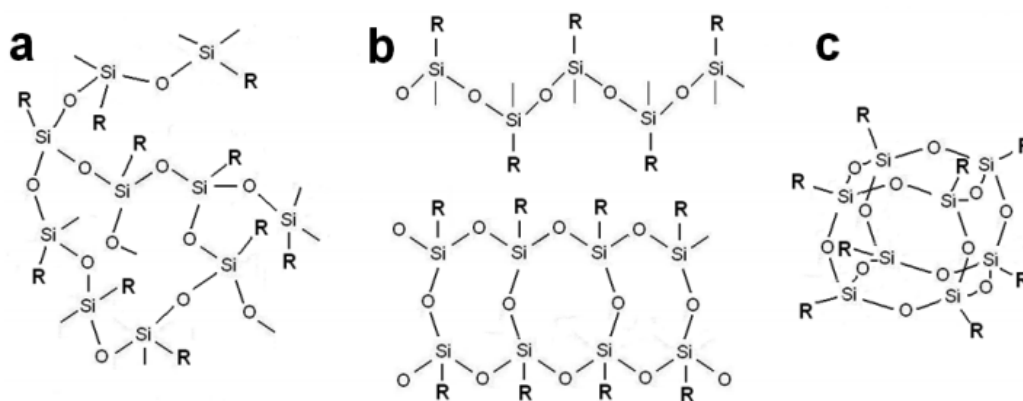


Figura 10. Estruturas de silsesquioxanos contendo grupo orgânico pendente: a) aleatória; b) bidimensional; c) POSS (Adaptado da referência 2).

3.3 Organofuncionalização de Sílica *via* método *grafting*

Sílica apresenta uma grande disponibilidade de grupos silanóis na sua superfície, que apresentam reatividade e permitem a incorporação covalente de grupos orgânicos a partir da reação com organosilanos *via* método *grafting*. As propriedades químicas das sílicas organofuncionalizadas por *grafting* são decorrentes do grupo orgânico inserido. Por outro lado as propriedades mecânicas, morfológicas e texturais da sílica matriz são praticamente mantidas.^{52,53} Na Figura 11, é apresentada um representação de reação de *grafting* em sílica com estrutura de poros ordenados, tipo SBA-15.

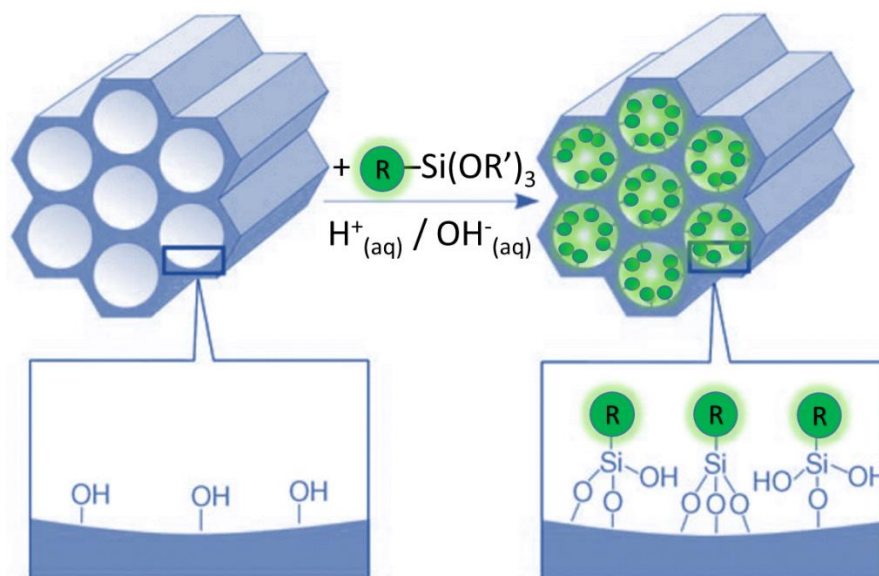


Figura 11. Representação de organofuncionalização *via* reação *grafting*, utilizando organossilanos tipo $(R'O)_3SiR$. R= grupo orgânico funcional. (Adaptado de referência 11)

Dentre os organossilanos, os que contem grupos tiol têm sido amplamente relatados em processo de organofuncionalização *grafting*. O mais usado é o mercaptopropiltrimetoxissilano (MPTMS), representado na Figura 12. Silicas organofuncionalizadas com MPTMS têm sido utilizadas como adsorventes,^{54,55} *drug delivery*,⁵⁶ ancoradores de complexos metálicos²¹ e também ancoradores de NP metálicas.²³ No entanto, foi reportado que grupos tióis em presença com sais de ouro tem mostrado uma química bastante complexa, estes grupos atuam como redutores na formação de estruturas auto-organizadas.²⁵⁻²⁷

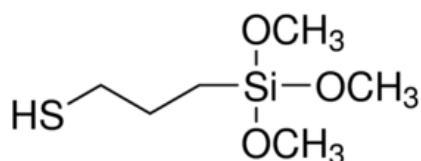


Figura 12. Mercaptopropiltrimetoxissilano (MPTMS).

O silsesquioxano contendo o grupo catiônico 1,4 diazoniabicyclo[2.2.2]octano também pode ser utilizado como agente modificador de superfície de sílica pelo método *grafting*. Já foi reportado o seu uso em SBA-15 visando o a adsorção de metais na forma de íons complexos.^{57,58}

3.4 Nanopartículas metálicas

Nanociência e nanotecnologia envolvem síntese, manipulação, caracterização e aplicação de estruturas numa escala nanométrica (1 - 100 nm), ou seja, um bilhão de vezes menor que a escala metro, e é uma das fronteiras no desenvolvimento de novos materiais.⁵⁸ Quando partículas são reduzidas a uma escala nestes limites, os materiais resultantes exibem propriedades físicas e químicas que são significativamente diferentes das propriedades do material macroscópico composto pela mesma substância.⁵⁹

A pesquisa em escala nano destacou-se ao longo da última década, fornecendo uma base para a inovação em uma ampla gama de áreas, desde produtos farmacêuticos até equipamentos atléticos,⁶⁰ e resultou em um aumento exponencial na implantação de nanotecnologias em produtos, juntamente com o desenvolvimento de novos materiais.⁶¹ Hoje a indústria utiliza de tecnologias de NP para uso em tintas, medicamentos, embalagens e cosméticos, para produção de energia, em semicondutores, em produtos eletrônicos, na indústria automobilística entre outros.⁶² Portanto, a nanociência e a nanotecnologia mostram-se muito promissoras para as próximas décadas, representando uma nova era para a indústria, economia e saúde mundial.

NP são usadas desde tempos antigos como corantes para metais, mas pesquisas e desenvolvimento de NP para novas aplicações começaram apenas nas últimas décadas, incluindo as NP metálicas.⁶² Talvez a utilização mais antiga de NP metálicas seja no cálice de Licurgo (Lycurgus Cup) datada do século V a. C. em Roma, o cálice apresenta NP de ouro e prata dispersas em forma coloidal em sua estrutura, quando um feixe de luz é refletido pelo cálice ele apresenta coloração esverdeada e quando transmitido por ele apresenta cor avermelhada (Figura 13).⁶³⁻⁶⁵



Figura 13. Cálice de Licurgo, a) luz refletida. b) luz transmitida. (Adaptado de referência 64)

Devido ao seu pequeno tamanho e a alta relação superfície/volume, as NP metálicas possuem propriedades físicas e químicas que diferem de seu *bulk* metálico, apresentando características diferenciadas que possibilitam seu uso como sistemas antibacterianos,¹⁶ como catalisadores,¹⁵ *drug delivery*¹⁸ entre outras aplicações.

As NP metálicas são agregados de átomos que apresentam dimensões nanométricas que vão de menos de 1 nm até algumas dezenas de nm de diâmetro, embora alguns textos também classifiquem como clusters aquelas que tem diâmetros menores que 2 nm. As NP metálicas apresentam propriedades diferentes tanto do seu *bulk* metálico como do seu átomo isolado.¹⁹ Devido as ligações extensivamente deslocalizadas, os sólidos metálicos apresentam bandas contínuas (Figura 14c). Nas NP, a diminuição do número de átomos, reduz a deslocalização, suprimindo aqueles estados que eram gerados por ligações entre átomos mais distantes, inserindo uma espécie de *gap* na estrutura de bandas (Figura 14b), cujo tamanho depende diretamente da quantidade de átomos.^{19,66}

Átomo metálico Nanopartícula metálica Bulk metálico

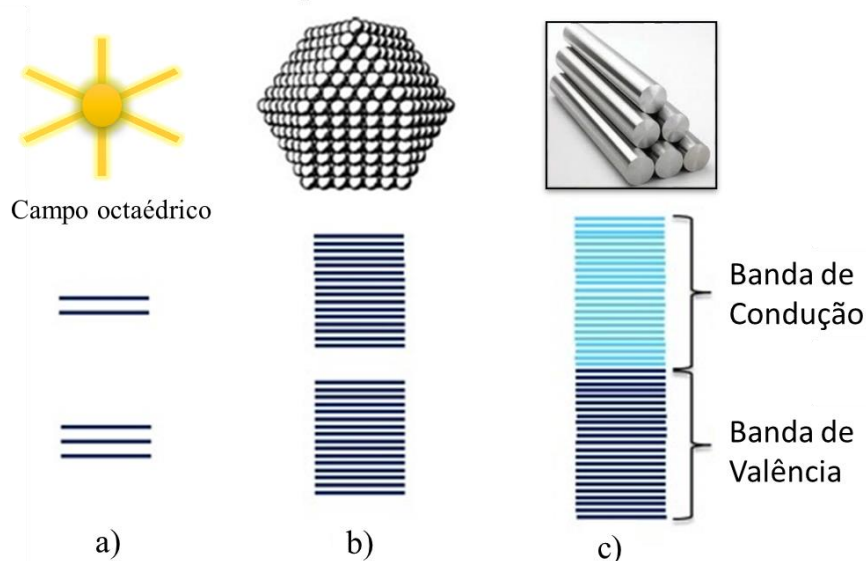


Figura 14. Representação dos estados eletrônicos: a) um átomo metálico, com ligantes em um campo de geometria octaédrica; b) Estrutura de bandas de nanopartícula com deslocalização limitada; c) Banda de sólido metálico com ligações extensivamente deslocalizadas. (Adaptado da referência 66)

Quando as NP de metais nobres interagem com um feixe de luz com comprimento maior que as NP ocorre um efeito chamado ressonância de plasmon de superfície. Isto porque os elétrons nas NP metálica são deslocados em resposta da aplicação do campo elétrico da luz incidente (Figura 15). Portanto, parte da energia luz incidida nas NP é absorvida pela ressonância de plasmon de superfície.⁶⁷

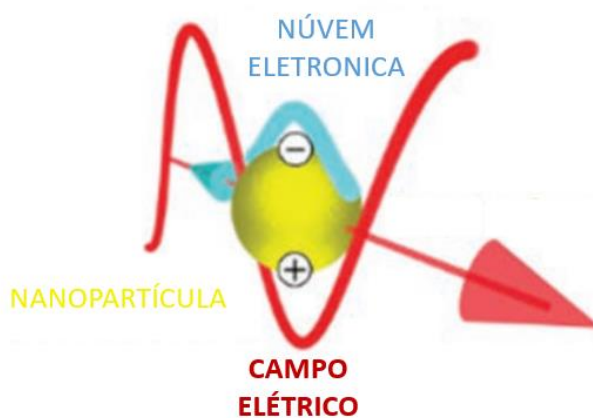


Figura 15. Representação da oscilação da nuvem eletrônica frente à interação com o componente do campo elétrico da luz incidente (adaptado da referência 67).

Nanopartículas metálicas de ouro (AuNP) com geometria esférica apresentam um máximo de absorção próximo à 520 nanômetros,⁶⁸ correspondente à cor verde no espectro visível. NPs metálicas de prata esféricas apresentam uma absorção de comprimento de onda próximo de 410 nm,⁶⁹ o qual corresponde no espectro visível à cor violeta. Portanto, como a cor observada é a cor complementar no círculo cromático da cor absorvida, as dispersões de AuNP apresentam coloração vermelha enquanto as NPs de prata são amarelas. A luz absorvida depende do tamanho, forma e composição das NP metálica, alguns exemplos de absorção de comprimento de onda de NP metálicas, bem como o círculo cromático estão representados na Figura 16.⁷⁰

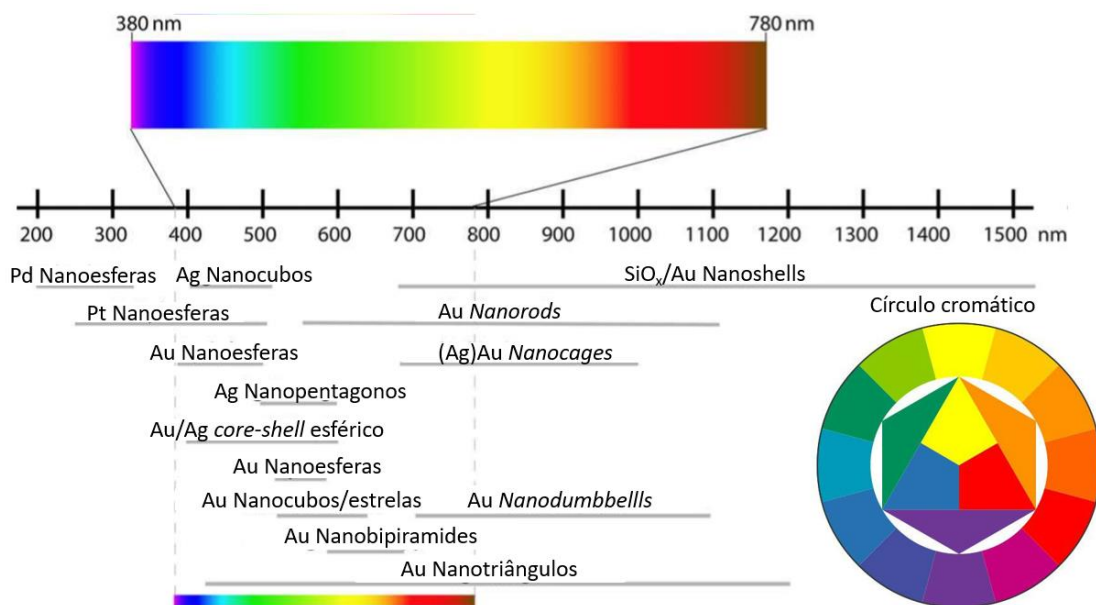


Figura 16. Visão geral sobre a faixa espectral de ressonância de plasmon de superfície para várias NP de metais nobres (Adaptado de referência 70).

As propriedades catalíticas das NP de metais nobres são devidas à razão da proporção (átomos na superfície/átomos internos) ser bastante elevada, isso pode ser exemplificado à partir dos números mágicos. Números mágicos são uma progressão numérica resultante do empacotamento de átomos, ou seja, nucleação e crescimento, em torno de um átomo central de acordo com certas regras descritas e governadas por princípios eletrônicos e/ou estéreos. Ela é dada pela equação: $y = 10n^2 + 2$, onde y é o número total de átomos e n é a quantidade de camadas de átomos circundados no átomo

central ($n > 0$). Então uma nanopartícula com geometria hexagonal que tem 147 átomos (M_{147}), terá em sua superfície um total de 92 átomos o que corresponde à 45% dos átomos, já uma nanopartícula com somente 13 átomos (M_{13}) terá 12 átomos na superfície o que corresponde à 92% de átomos de sua estrutura, portanto quanto menor o número mágico, maior a razão de átomos na superfície/átomos internos e maior será a capacidade catalítica da nanopartícula, pois estes átomos externos possuem uma densidade eletrônica não estabilizada e apresentarão alta tendência de reatividade.^{71,72}

3.4.1 Síntese de nanopartículas metálicas

Há vários métodos de síntese de NP metálicas, que podem ser divididos em dois grupos principais: *top-down* (de cima para baixo) e *bottom-up* (de baixo para cima) (Figura 17). No processo *top-down* as NP são obtidas a partir do *bulk* metálico, os exemplos de processo de sínteses *top-down* sempre envolvem métodos físicos, que incluem moagem, processos litográficos como FIB (*Focused Ion Beam*), Ablação a laser (*laser ablation*), a partir de aros elétricos (*Arc discharge*) entre outros.^{73,74} No processo de síntese *bottom-up* as estratégias de sínteses envolvem componentes moleculares de partidas com reações de nucleação e crescimento das NP. O processo *bottom-up* é o mais comum, sendo que um exemplo clássico é o método Turkevich⁷⁵, onde uma solução de ácido cloroáurico ($HAuCl_4$) é usada como fonte de ouro, que na presença de agentes redutores e estabilizantes, gera AuNP.^{73,74}

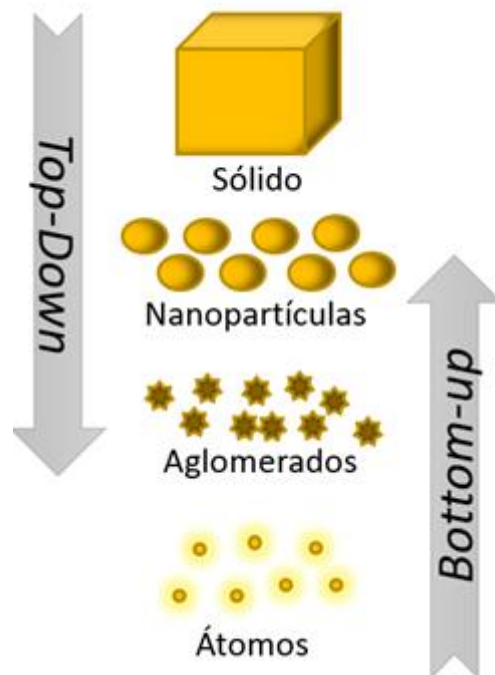


Figura 17. Esquema dos processos *top-down* e *bottom-up* na síntese de NP.

3.4.2 Estabilização de nanopartículas metálicas

NP metálicas devem ser estabilizadas para evitar a continuação do crescimento, pois seu reduzido tamanho leva a um aumento da energia livre (ΔG) do sistema. A fim da minimização do ΔG , as nanopartículas metálicas tendem a sofrer um processo de coalescência, diminuindo assim a quantidade de átomos expostos na superfícies e aumentando a estabilidade da partícula formada, como mostrado na Figura 18, onde é ilustrado os mínimos de energias das NP que apresentam números mágicos M_{55} , M_{147} e M_{309} (os quais fazem o máximo de ligações metálicas possíveis em seu empacotamento) e a tendência da coalescência a fim da diminuição da energia do sistema, até atingir a forma *bulk* a qual apresenta a menor possibilidade de átomos superficiais e portanto a menor energia.⁷¹

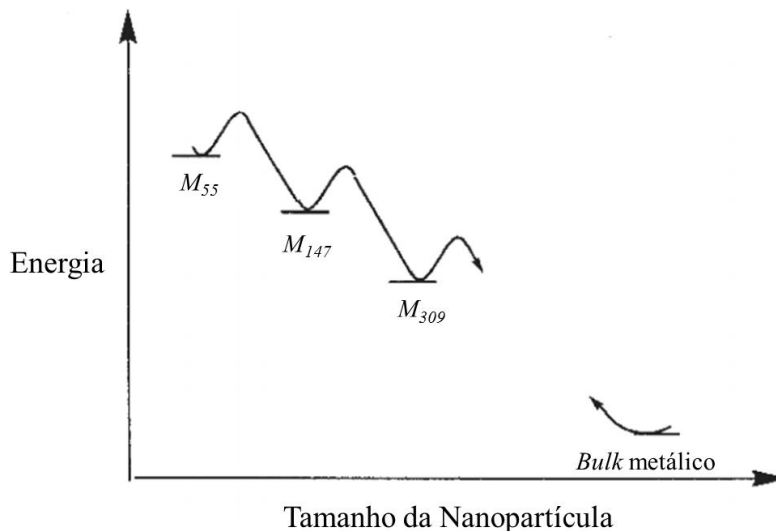


Figura 18. Esquema do contínuo decréscimo de energia conforme a coalescência das NP no sentido da maior estabilidade do *bulk* metálico, sendo mostrada a energia mínima para os empacotamentos com números mágicos M_{55} , M_{147} e M_{309} (Adaptado da referência 71).

Para evitar essa coalescência podem ser utilizados agentes estabilizantes, sendo que a estabilização pode ser realizadas das seguintes maneiras:¹⁹

a) estabilização eletrostática, a partir de adsorção de cargas elétricas na superfície eletrofílica das NP metálicas, criando assim uma dupla camada elétrica a qual impede a coalescência a partir de repulsões Coulombianas entre as cargas presentes nas partículas (Figura 19);¹⁹

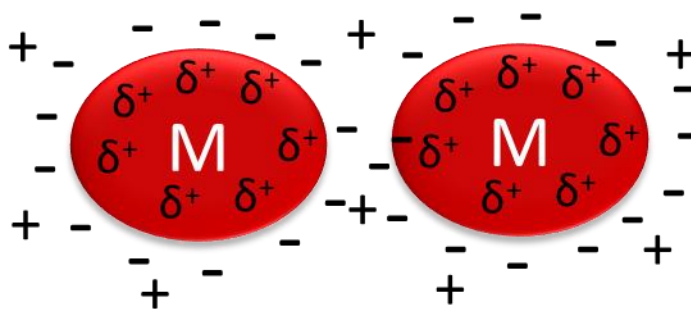


Figura 19. Representação esquemática da estabilização eletrostática das NP (Adaptado da referência 19).

b) estabilização estérica, ela é alcançada revestindo as NP com espécies orgânicas que previnem o contato entre as partículas (Figura 20);¹⁹

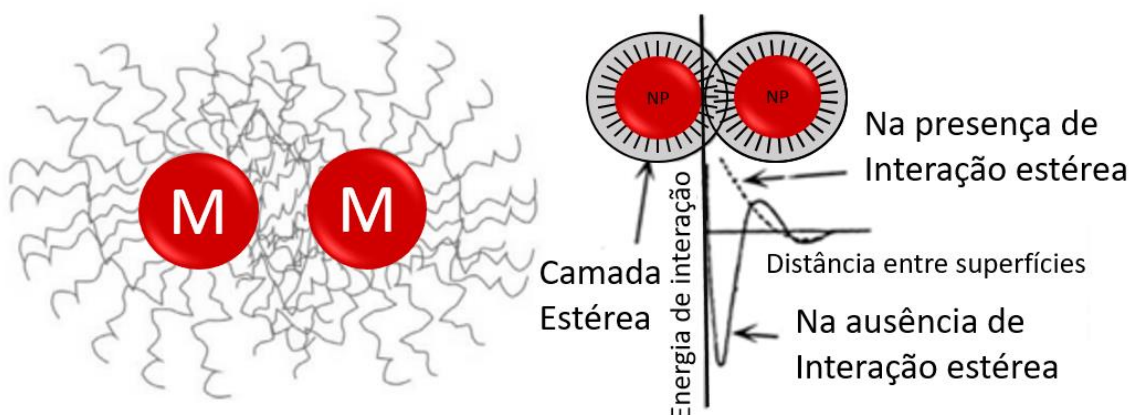


Figura 20. Esquema do mecanismo de estabilização estérea realizada por cadeias orgânicas (Adaptado da referências 19 e 72).

c) Utilizando grupos eletrodoadores (P, N, S), como fosfinas, tióis, aminas entre outros, tem sido muito usados como ligantes em NP metálicas tanto para ancoramento quanto para estabilização de NP;¹⁹

d) estabilização eletroestérea, adquirida utilizando surfactantes iônicos, líquidos iônicos, onde a carga iônica negativa destes materiais interagem fortemente com a superfície eletrofílica das NP e a cadeia orgânica longa protege e reveste as NP por impedimento estéreo (Figura 21);¹⁹

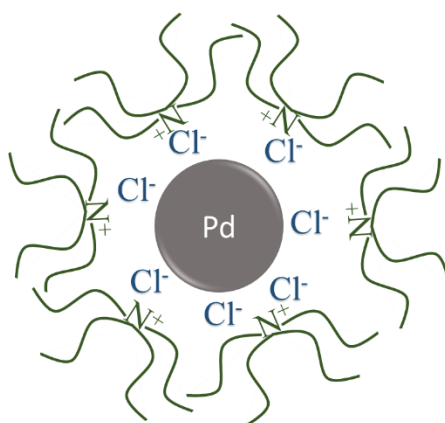


Figura 21. Representação da estabilização eletroestérea de uma NP de Paládio com tetraoctilamônio (adaptado de referência ¹⁹).

e) estabilização por solvente, pode-se utilizar solventes como Tetraidrofurano (THF) ou THF/metanol para a estabilização de NP. ¹⁹

Além destes processos de estabilização de NP usuais, materiais meso e microporosos de sílicas são utilizados como controladores do crescimento de NP (Figura 22) este processo é chamado de encapsulação de NP,²⁰ ou método de inclusão. Esse método baseia-se no confinamento das NP nos poros dos materiais, impedindo assim a coalescência das mesmas, além de servir como um suporte sólido.⁷⁶⁻⁸⁰

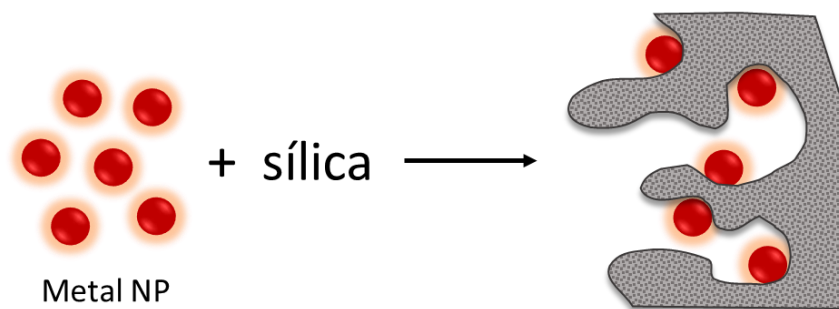


Figura 22. Esquema do método de encapsulação em matriz sólida.

Este trabalho apresenta o estudo da viabilidade de uso de silsesquioxano iônico como agente ancorador de íons Au (III) em superfície de xerogel mesoporoso de sílica, bem como o uso de silsesquioxano iônico como agente estabilizante e ancorador de NP de ouro nos poros de sílica do tipo SBA-15. Para tanto, as sílicas foram organofuncionalizadas pelo método *grafting*, e no caso da síntese de NP, foi feito um estudo comparativo do silsesquioxano com o grupo tiol. Os materiais foram caracterizados usando-se várias técnicas e avaliados quanto a possibilidade de seu uso como catalisadores heterogêneos.

PARTE EXPERIMENTAL

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Síntese do silsesquioxano que contém o grupo iônico 1,4-diazoniabicyclo[2,2,2]octano

A síntese do silsesquioxano iônico contendo grupo Db foi feita de acordo como já reportado na literatura.⁴⁷ Foram dissolvidos 2,24 g (0,02 mol) de 1,4-diazoniabicyclo[2,2,2]octano (DABCO) em 27 mL N,N-dimetilformamida, e adicionado 7,35 mL (0,04 mol) de 3-cloropropiltrimetoxissilano (CPTMS). A mistura permaneceu sob agitação magnética por 72 h sob atmosfera de argônio, na temperatura de 75 °C. O precipitado formado foi lavado com N,N-dimetilformamida e metanol, e posteriormente seco por 2 h à 70 °C. Na sequência, 5,8 g do precipitado foi dissolvido em 39 mL de formamida, sob constante agitação. Foi adicionado 1,16 mL de água e 0,1 mL de HF, sob agitação, na temperatura de 70 °C. Posteriormente, o sistema permaneceu em repouso na temperatura de 40 °C. O sólido resultante é o silsesquioxano cloreto de 1,4-bis-(3-propilsilil)diazoniabicyclo[2,2,2]octano, nomeado SiDbCl₂, representado na Figura 23. Análise potenciométrica de cloreto feita usando-se pHmetro Digimed DM 20, e AgNO₃ como titulante revelou que o silsesquioxano contém 1,9 mmol de grupos orgânicos catiônicos divalentes por grama de SiDbCl₂.

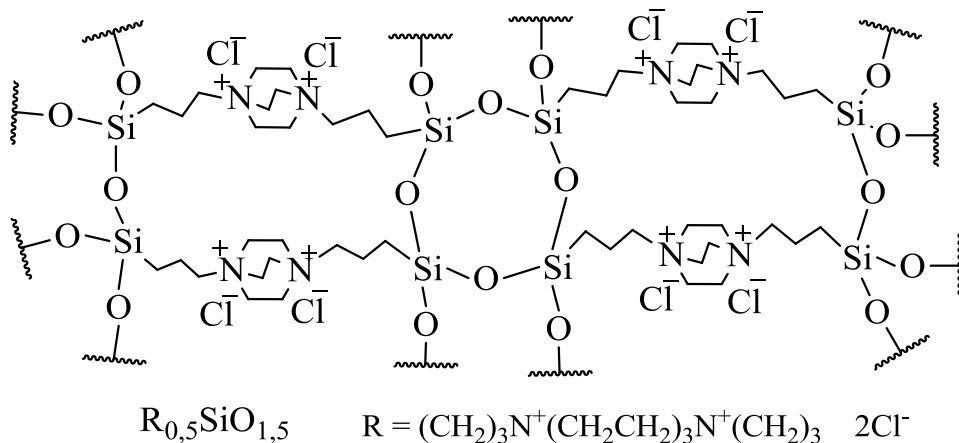


Figura 23. Representação do silsesquioxano iônico SiDbCl₂.

4.2 Síntese de sílica do tipo SBA-15

A síntese da sílica do tipo SBA-15 foi feita de acordo com a literatura.³ Para isso dissolveu-se 4,0 g de Pluronic 123 em 150 mL de ácido clorídrico (HCl) 1,6 mol L⁻¹, após adicionou-se lentamente 9,2 mL (0,04 mol) de ortossilicato de tetraetila (TEOS) sob agitação magnética, à temperatura de 40 °C por 24 h. Após a mistura foi transferida para uma autoclave com copo de teflon e foi submetido a tratamento hidrotérmico em estufa à 100 °C por 24 h. O sólido obtido foi lavado e filtrado com 2 L de água destilada e após seco à 60 °C por 2 h. Por fim, o material foi levado à mufla para calcinação à 550 °C por 6 h, para extração do surfactante. O sólido obtido foi nomeado como SBA-15.

4.3 Reação de *Grafting* do SBA-15 com mecaptopropiltrimetóxisilano

Primeiramente procedeu-se a ativação de 5,42 g da sílica do tipo SBA-15 através do aquecimento sob vácuo em banho de óleo na temperatura de 120 °C com agitação manual periódica por aproximadamente 2 dias. O sólido foi imerso em aproximadamente 150 mL de tolueno e foi colocado sob atmosfera de nitrogênio e agitação mecânica e mantido sob um banho de óleo de 80 °C. Após foi adicionado 1,04 mL (5,4 mmol) ou seja, 1 mmol de mercaptopropiltrimetoxisilano (MPTMS) por grama de SBA-15. O material foi centrifugado e lavado com tolueno (3x) e éter etílico (3x), seco sob vácuo na temperatura ambiente por 1 h. Após foi submetido à temperatura de 100 °C por 30 min, para fortalecer a estrutura. Finalmente, adicionou-se água, etanol e éter etílico e secou-se em vácuo, na temperatura ambiente. O material obtido foi denominado SBA-SH.

4.4 Reação de *Grafting* do SBA-15 com silsesquioxano iônico SiDbCl₂

Ativou-se 5,34 g de sílica do tipo SBA-15 à vácuo em na temperatura de 100 °C por 3 h. Adicionou-se 75 mL de uma solução contendo 2,2 g de SiDbCl₂ (contendo 4,18 mmol de grupos Db) sob agitação durante 24 h à temperatura ambiente. Posteriormente o sólido foi centrifugado, retirou-se o sobrenadante e secou-se por 1 h sob vácuo na temperatura ambiente e mais 1 h na temperatura de 100 °C. Por fim lavou-se várias vezes com água destilada, etanol e secou-se sob vácuo por 2 h à 80 °C. O sólido obtido foi denominado SBA-Db, sendo Db o grupo catiônico 1,4-diazoniabicyclo[2,2,2]octano.

4.5 Síntese *in-situ* das nanopartículas de ouro nos poros de SBA-SH e SBA-Db.

A síntese das AuNP foi feita adicionando-se 5 mL de uma solução recém-preparada de NaBH₄ considerando estequiometria NaBH₄/Au (18/1). Todas as amostras das três séries foram filtradas e lavadas com água destilada e nomeadas conforme esquema da Figura 24.

Três séries de materiais SBA-AuNP foram preparadas, cujo fluxograma das sínteses está representado no esquema da Figura 24. Partiu-se de uma solução de HAuCl₄ preparada dissolvendo-se ouro em pó em ácido nítrico (HNO₃) e HCl v/v 1:3. Na adição, por umidade incipiente, foram usadas soluções com diferentes concentrações de HAuCl₄, a fim de obter materiais contendo 0,10, 0,25 e 0,50 mmol de Au por grama de material, a partir de 0,5g de cada material organofuncionalizado. As amostras foram secas a temperatura ambiente, sob vácuo, por 2 h. Foram obtidas duas séries de amostras, com material SBA-SH e SBA-Db como suporte. Uma terceira série foi obtida a partir da série SBA-SH já contendo ouro. Essas amostras foram mantidas em contato com 7,5 mL de uma solução contendo 0,074 g de SiDbCl₂ (0,14 mmol de grupos Db).

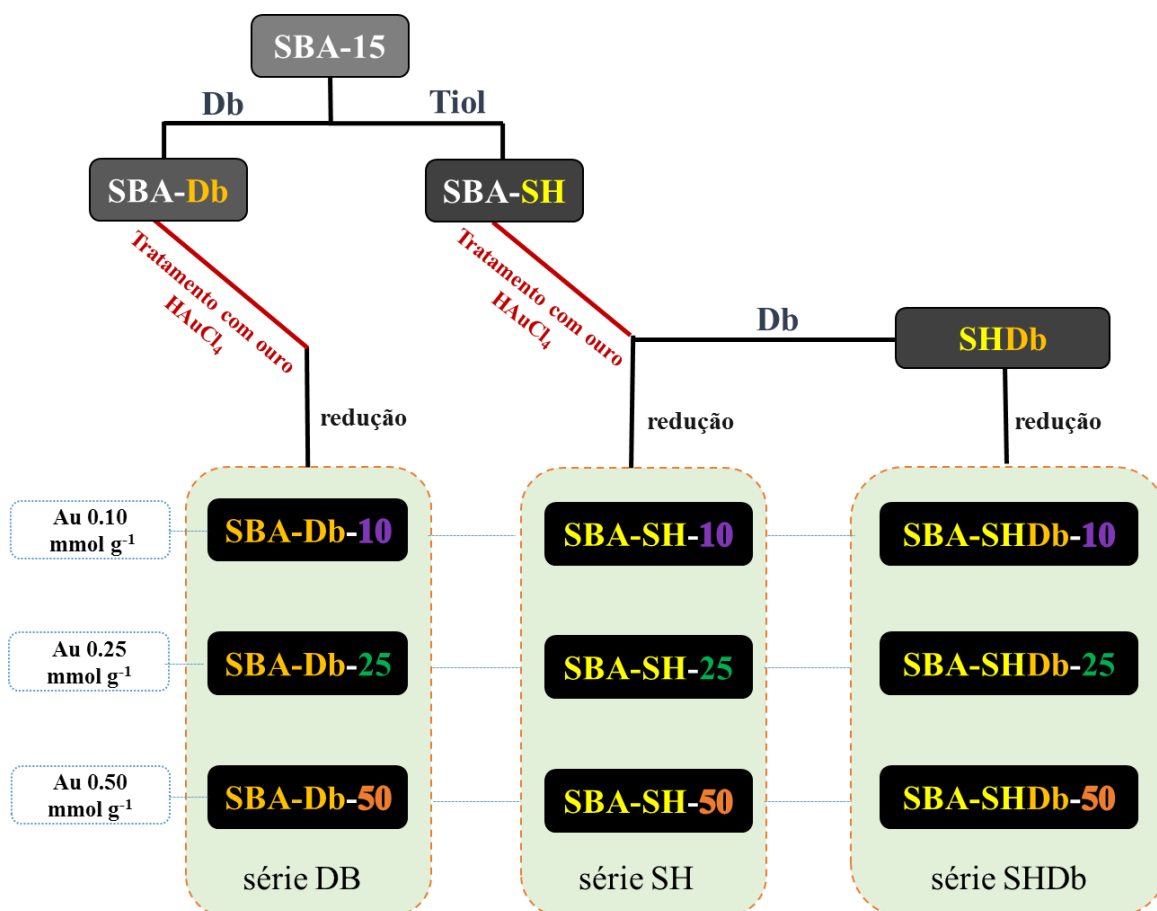


Figura 24. Fluxograma da síntese das três séries de amostras de SBA contendo nanopartículas de ouro.

4.6 Síntese de Xerogel de sílica mesoporoso

A síntese do xerogel de sílica foi feita adicionando-se 5 mL (0,022 mol) do precursor inorgânico TEOS, 5 mL de etanol juntamente com 2 mL de água e 2 gotas de HF, sob agitação magnética. A solução permaneceu em condição ambiente por duas semanas para gelificação. Após, o sólido obtido foi triturado e lavado várias vezes com água destilada e etanol, e finalmente seco sob vácuo à temperatura ambiente. O material resultante foi chamado de Xerogel.

4.7 Reação de *Grafting* do Xerogel com silsesquioxano iônico SiDbCl₂

O xerogel foi ativado por dois dias sob vácuo sob aquecimento (140 °C) e eventual agitação manual. Após, adicionou-se 2,40 g do Xerogel seco juntamente com 30 mL de uma solução aquosa contendo 0,96 g de SiDbCl₂ (contendo 1,8 mmol de grupos Db). A mistura foi mantida sob agitação por 24 h à temperatura ambiente. O sólido foi separado do sobrenadante, seco por 1 h à temperatura ambiente, e submetido à temperatura de 80 °C sob vácuo. Posteriormente foi lavado várias vezes com água destilada e etanol. Por fim, o sólido foi seco por 2 h à 80 °C sob vácuo. O material resultante foi nomeado XDb.

4.8 Imobilização do Au (III) na superfície do XDb

Sobre 2,41 g de XDb foram adicionados 20 mL de solução de HAuCl₄ 4.10⁻³ mol L⁻¹. A mistura permaneceu sob agitação mecânica por 2 h, na temperatura ambiente. O sobrenadante foi removido e o sólido seco na temperatura ambiente sob vácuo. Por fim, o sólido foi lavado várias vezes com água destilada e seco à temperatura ambiente sob vácuo. O material resultante foi nomeado XDbAuCl₄.

4.9 Caracterização

4.9.1 Difração de raios X (DRX)

Os materiais triturados foram submetidos à análise por difração de raios X, utilizando um difratômetro Siemens modelo D500. A fonte de raios X utilizada foi de CuK α ($\lambda=0.15418$ nm), empregando-se um gerador de tensão e corrente de 40 kV e 1,75 mA, respectivamente.

4.9.2 Espectroscopia na região do infravermelho

A análise de espectroscopia na região do infravermelho foi feita utilizando uma cela que permite a obtenção de espectros de amostras, previamente aquecidas sob vácuo.⁸¹ Foram preparadas pastilhas dos materiais que foram aquecidas a 170 °C, por 50 min, sob vácuo. Os espectros foram obtidos a temperatura ambiente, no equipamento Shimadzu FTIR, Prestige 21, com resolução de 4 cm⁻¹ e 100 varreduras cumulativas.

4.9.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As análises de microscopia eletrônica de transmissão foram realizadas em microscópio JEM 1200 EXII, operando em uma tensão entre 80 kV. As amostras foram dispersas em álcool isopropílico e submetidas a banho de ultrassom por 3 min. Após foram adicionadas duas gotas dessa dispersão sobre uma *grid* de cobre revestida com carbono, seguido de secagem à temperatura ambiente. As distribuições do tamanho das NP foram determinadas utilizando o programa Quantikov.⁸²

4.9.4 Análise Termogravimétrica

As análises termogravimétricas dos materiais foram realizadas sob fluxo de nitrogênio utilizando um equipamento Shimadzu Instrument modelo TGA-50, com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, partindo da temperatura ambiente até 700 °C.

4.9.5 Análise Elementar de C, H, N e Cl

A análise elementar para quantificação dos grupos orgânicos imobilizados foi realizada no equipamento CHN Perkim Elmer M CHNS/O Analyzer, modelo 2400. A determinação de Cl foi feita por análise potenciométrica. Para isso, pesou-se 50 mg dos materiais, adicionou-se em 20 mL de HNO₃ 0,1 mol L⁻¹ e deixou-se sob agitação durante 30 minutos. A titulação potencimétrica foi realizada com solução de AgNO₃ 0,01 mol L⁻¹.

4.9.6 Espectroscopia na região do UV-Visível

4.9.6.1 Análise em solução

Os espectros em solução foram obtidos utilizando Espectrofotômetro VARIAN modelo CARY 50 Conc, na janela espectral de 200 a 800 nm. Utilizou-se água destilada como referência.

4.9.6.2 Análise do material na forma de pó

Utilizou-se um espectrofotômetro Agilent CARY 5000 para obtenção dos espectros na região do UV-Visível, por refletância difusa (R). Foi analisada a janela espectral entre 200 nm a 800 nm. Considerando que os grãos apresentam diâmetro muito maior que o comprimento de onda incidente, é possível assumir que o coeficiente de espalhamento de luz (s) é constante em todo o espectro. Assim, utilizou-se a função de Kubelka-Munk⁸³, a qual permite que as bandas observadas sejam atribuídas majoritariamente à absorção de luz do sistema a partir do seu coeficiente de extinção (k), conforme Equação 3.

$$k/s = (1 - R)^2/2R \quad \text{Equação (3)}$$

4.9.7 Isotermas de Adsorção e Dessorção de N₂

A obtenção das isotermas de adsorção e dessorção de N₂ das amostras foi conduzida na temperatura do nitrogênio líquido, utilizando um equipamento Tristar Krypton II 3020 Micromeritics. As amostras foram previamente degasadas a 120 °C sob vácuo por 12 h. A área superficial específica dos materiais foi obtida utilizando o método BET (Brunauer, Emmett e Teller) que se baseia na determinação de nitrogênio adsorvido a diversas pressões na temperatura do nitrogênio líquido.⁸⁴ As curvas de distribuição de diâmetro de poros dos materiais foram determinadas utilizando o método BJH (Barret, Joyner e Halenda), e para a curva de distribuição de microporos, utilizou-se o método DFT.⁸⁵

4.10 Redução catalítica de *p*-nitrofenol

Os testes catalíticos foram realizados dispersando 6 mg do catalisador em 10 mL de solução de *p*-nitrofenol 0.003 mol L⁻¹. O sistema foi deixado sob agitação por cerca de 2 min a fim do substrato adsorver no catalisador. Após, foi adicionado 100 mL de solução de NaBH₄ 0.03 mol L⁻¹ e mantido sob agitação magnética. Foram coletadas alíquotas de 1 mL da solução, que foi diluída para 3 mL. A redução catalítica foi acompanhada por espectroscopia UV-Vis, usando-se uma cubeta de quartzo. Usou-se o equipamento VARIAN modelo CARY 50 Conc, na janela de 250 a 600 nm.

Para os cálculos da constante velocidade de reação aparente, foi feita uma curva de calibração a partir dos espectros. Foram utilizados volumes de 15, 20, 25, 30, 35, 40 e 50 uL de solução de *p*-nitrofenol 0,003 mol L⁻¹ adicionados em NaBH₄ 0,03 mol L⁻¹, tendo o volume final completado para 3 mL.

4.11 Ensaio catalítico do XDbAuCl₄

A atividade catalítica do material XDbAuCl₄ foi avaliada frente à reação de acoplamento de alcinos terminais para formação de 1,3-diinos. Para isso, uma mistura contendo fenilacetileno (29 μL, 0.25 mmol), 1,10-fenantrolina (18 mg, 0.1 mmol), diacetato iodobenzeno (120 mg, 0.25 mmol) e diclorometano (3 mL) foram adicionados em um frasco Schlenk contendo XDbAuCl₄ como catalisador (18 mg, 0.5 mol% de Au³⁺). A reação foi mantida sob agitação e temperatura de 70 °C por 24 h. O bruto reacional foi purificado por cromatografia em coluna estacionária de sílica, usando-se hexano como eluente. As reações foram realizadas no Laboratório de Catálise Molecular do Instituto de Química da UFRGS.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Sílicas com estrutura ordenada de poros contendo nanopartículas de ouro

Nessa primeira parte do trabalho é apresentado um estudo comparativo entre o uso do grupo tiol e o silsesquioxano iônico como estabilizadores e como agentes de aderência de AuNP dispersas no interior dos poros de sílica do tipo SBA-15. Essa matriz foi escolhida por apresentar mesoporos com distribuição unimodal de diâmetro, o que facilita a sua caracterização. Suas propriedades térmicas, texturais e estruturais foram estudadas bem como a potencialidade de ser aplicado como catalisador heterogêneo.

5.1.1 SBA-15 organofuncionalizada com SH e SiDbCl₂

Inicialmente, foi sintetizada uma sílica com estrutura ordenada de poros do tipo SBA-15 que foi organofuncionalizada com os grupos mercaptopropil e com o silsesquioxano iônico. Foram utilizados como precursores o organosilano mercaptopropiltrimetóxisilano que contém o grupo tiol e o silsesquioxano iônico SiDbCl₂, que contém o grupo cloreto 1,4-diazoniabicyclo[2,2,2]octano. As reações de *grafting* estão representadas na Figura 25 e 26. Os materiais obtidos foram designados SBA-SH e SBA-Db, respectivamente.

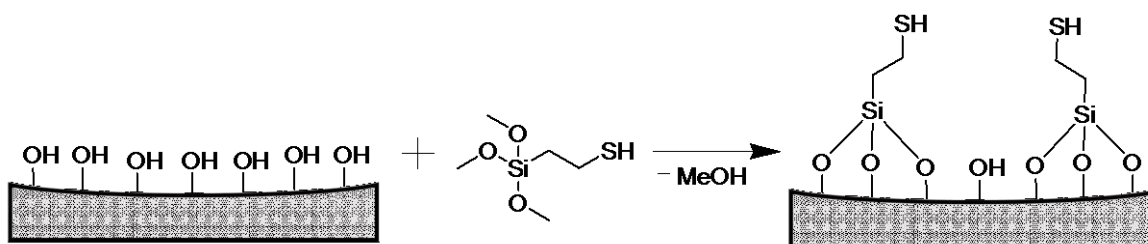


Figura 25. Esquema representativo da incorporação do grupo SH à superfície da sílica SBA-15 por método de *grafting*.

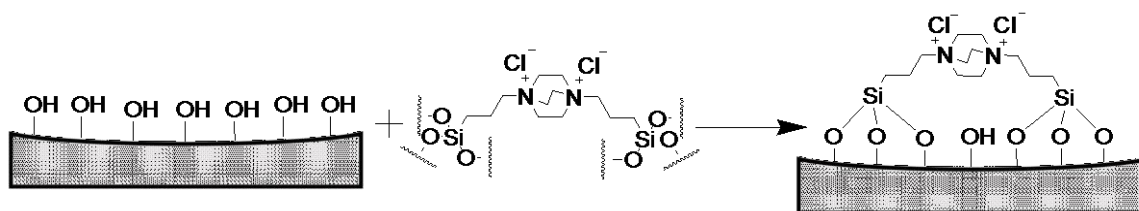


Figura 26. Esquema representativo da incorporação do grupo Db à superfície da sílica SBA-15 por método de *grafting*.

Os resultados da análise elementar das sílicas SBA-15 organofuncionalizadas são apresentados na Tabela 1. Pode-se observar que a quantidade de grupos orgânicos presentes nos materiais foi semelhante.

Tabela 1. Análise elementar e análise termogravimétrica

Amostra	CHN (mmol g ⁻¹)		TGA (mmol g ⁻¹)	
	[SH]	[Db]	[SH]	[Db]
SBA-SH	0,49 ^a	-	0,49	-
SBA-Db	-	0,50 ^a	-	0,42

^a estimada a partir do teor de carbono obtido pela análise CHN

As amostras SBA, SBA-SH e SBA-Db foram submetidas a análise termogravimétrica, sendo que os termogramas estão apresentados na Figura 27. As curvas mostraram uma perda inicial de massa até 150 °C de 0,86, 0,58 e 1,52% para as amostras SBA-15, SBA-SH e SBA-Db, respectivamente. Essa perda de massa foi atribuída à dessorção da água fisicamente adsorvida. É possível também observar que nas sílicas organofuncionalizadas há uma segunda perda de massa que inicia em 250 °C para o material SBA-Db e acima de 300 °C para o SBA-SH. Esta perda de massa corresponde à decomposição e dessorção dos grupos orgânicos. Portanto, é possível inferir que o grupo mercaptopropil (SH) é termicamente mais estável que o grupo iônico (Db). Considerando a faixa de temperatura entre 150 e 650 °C foram estimadas as perdas de massa devido aos

grupos orgânicos como sendo 3,70% e 11,21%, para SBA-SH e SBA-Db, respectivamente, subtraindo a perda de massa da amostra SBA-15 nessa mesma faixa (3,12%), que é devida a desidroxilação da superfície da sílica.⁸⁶ A partir dos percentuais de perda de massa e considerando as massas molares dos grupos SH (mercaptopropil) e Db (cloreto de 1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octano), as quais são 75 e 266 g mol⁻¹, respectivamente, foi possível estimar a quantidade de grupos orgânicos presentes na superfície dos materiais, cujos valores estão apresentados na Tabela 1. Pode-se observar que os valores estimados por TGA, são semelhantes aos obtidos pela análise CHN.

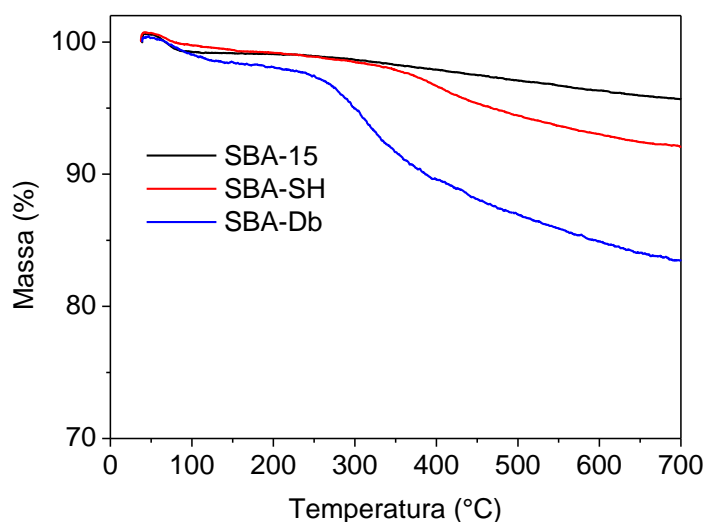


Figura 27. Termogramas das amostras SBA-15, SBA-SH e SBA-Db.

Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ dos materiais SBA-15, SBA-SH e SBA-Db são mostradas na Figura 28a, e as áreas específicas e volumes de poros apresentados na Tabela 2. Pode-se observar que todas as curvas mostram inflexões típicas de materiais mesoporosos, com elevado grau de uniformidade de diâmetro. É possível ver também que a organofuncionalização produz uma diminuição na área específica e no volume de poros e esse efeito foi mais pronunciado no material SBA-Db.

Tabela 2. Análise textural

Amostra	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) ^a	V_p ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) ^b	M_{BJH} (nm) ^c
SBA-15	684	0,898	6,2
SBA-SH	648	0,827	6,0
SBA-Db	376	0,592	5,6

^a = Área superficial específica/ $\pm 7 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$; ^b = Volume de poro./ $\pm 0,005 \text{ cm}^3 \text{g}^{-1}$; ^c = Máximo da curva de distribuição.

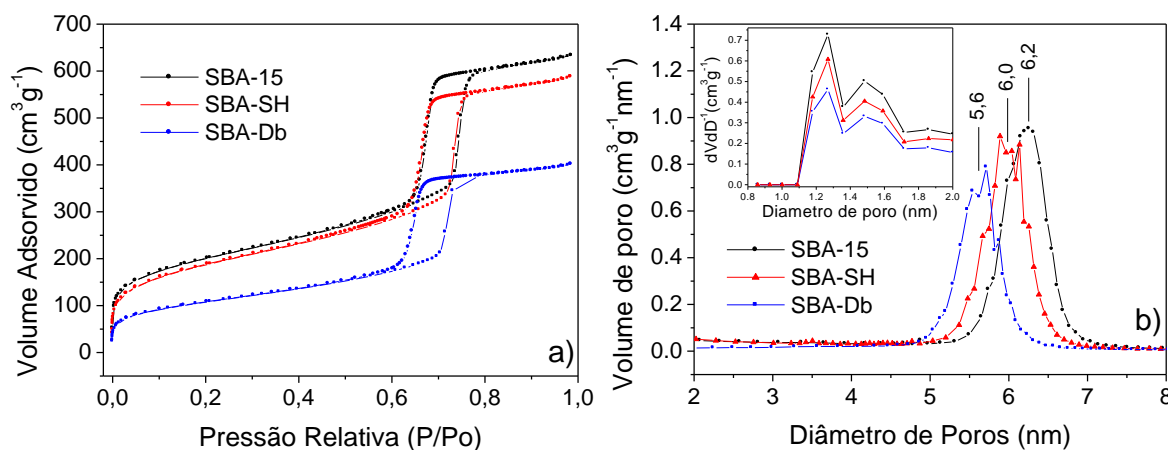


Figura 28. Análise textural dos materiais SBA-15, SBA-SH e SBA-Db, a) Isothermas de adsorção-dessorção de N_2 ; b) curva de distribuição de diâmetro de poro. Na inserção da Figura 28b, a distribuição de microporos obtidos pelo método DFT.

A distribuição de diâmetro de poros, obtida pelo método BJH está apresentada na Figura 28b. Observa-se claramente um deslocamento para diâmetros menores após a organofuncionalização na superfície (Figura 28b, Tabela 1) e o efeito é mais acentuado para o material SBA-Db. Enquanto o grupo SH produziu uma diminuição de 0,2 nm no diâmetro dos mesoporos, o silsesquioxano iônico produziu uma diminuição de 0,6 nm. Estes resultados foram interpretados considerando que o grupo SH (mercaptopropil) é menor que o grupo Db (silsesquioxano contendo grupo 1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octane) o qual é um material polimérico. A análise TGA mostra também maior massa de orgânico no SBA-Db do que no material SBA-SH. Adicionalmente, o grupo SH por ser menor, pode também difundir através dos microporos, enquanto que o silsesquioxano contendo o grupo

Db, que é um material polimérico, adere preferencialmente na superfície dos mesoporos. A distribuição de diâmetro dos microporos é mostrada na inserção da Figura 28b, onde é possível observar uma fração menor de microporos no material SBA-Db. Considerando que os microporos do SBA-15 estão nas paredes dos mesoporos,⁸⁷ a organofuncionalização mais eficiente com o SiDbCl_2 deve ter produzido o fechamento parcial dos microporos.

Os materiais SBA-15, SBA-SH e SBA-Db foram submetidos a análise por difração de raios X e os difratogramas são mostrados na Figura 29.

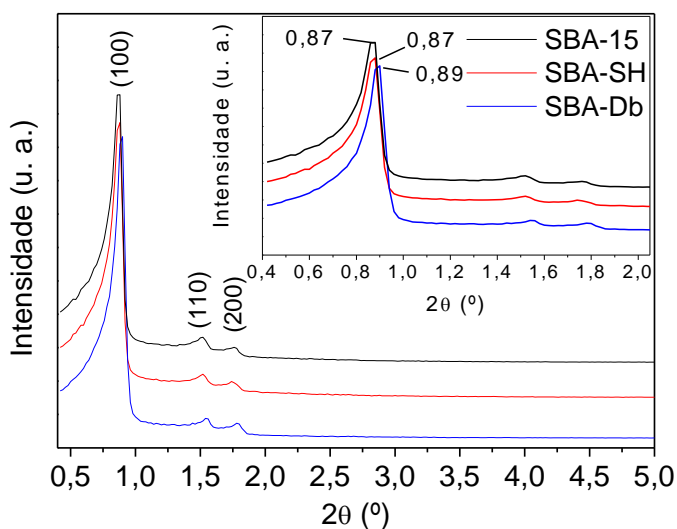


Figura 29. Difratograma do SBA-15, SBA-SH e SBA-Db.

Pode-se observar nos difratogramas, a presença de três picos em $2\theta = 0,85^\circ$, $1,54^\circ$ e $1,77^\circ$, estes picos são característicos da sílica com estrutura ordenada de poros e correspondem aos planos 100, 110, e 200 do arranjo hexagonal com simetria $P6mm$, representado na Figura 30.⁸⁷

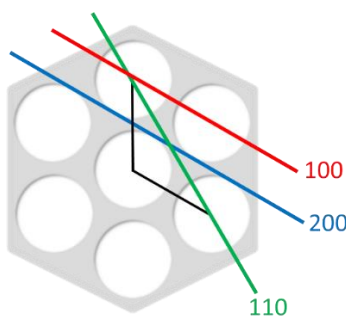


Figura 30. Representação do arranjo hexagonal, mostrando os planos 100, 200 e 110

Os difratogramas mostram que a organofuncionalização mantém a estrutura ordenada de poros, onde podem ser claramente observados os planos 100, 110 e 200. A respeito da posição do pico 100, é importante ressaltar que sua posição nas amostras SBA-15 e SBA-SH é $2\theta = 0,87$, enquanto que para o material SBA-Db o pico 100 sofreu um leve deslocamento para $2\theta = 0,89$. Esta diferença foi atribuída à grande quantidade de grupos orgânicos incorporados no SBA-Db, como observado pela análise elementar CHN, TGA e análise textural. A maior quantidade de massa na parede dos poros produz um aumento na densidade eletrônica, devido ao aumento da espessura da parede que leva à diminuição no diâmetro de poros. Este comportamento está em concordância com análise textural.

A partir desta interpretação, é possível aplicar a equação de Bragg nos picos dos difratogramas e calcular as distâncias interplanares dos planos 100, 110 e 200 e, partir do diâmetro de poros obtido *via* análise textural (Tabela 2), estimar a espessura da parede dos poros. A Lei de Bragg para calcular a distância interplanar d é descrita pela equação 4, sendo $\lambda \text{ CuK}\alpha = 0,1542 \text{ nm}$ e θ é ângulo de medida:

$$\lambda = 2 d_{hkl} \text{sen}\theta \quad (\text{Equação 4})$$

Os resultados das distâncias interplanares estimadas para os planos (100), (110) e (200) bem como, a espessura da parede dos poros (EP) estão apresentados na Tabela 3. Sendo que a EP calculado a partir da equação 5, o termo $(2d_{100}/\sqrt{3})$ correspondente à distância entre o centro de dois cilindros de poros adjacentes,⁸⁹ e d_{100} à distância interplanar do plano (100):

$$EP = \frac{2d_{100}}{\sqrt{3}} - M_{BJH} \quad (\text{Equação 5})$$

Estes resultados estão em concordância com o que foi discutido até o momento. O material SBA-Db apresenta maior incorporação de massa, que resulta em menor diâmetro de poro e maior espessura da parede do poro. É importante ressaltar que o conjunto desses resultados é uma evidência inequívoca de que a inserção dos grupos orgânicos ocorre de forma altamente dispersa e homogênea na superfície dos poros do SBA-15.

Tabela 3. Distâncias interplanares, diâmetro de poro e espessura da parede dos materiais SBA-15, SBA-SH e SBA-Db.

Amostras	d_{100} (nm)	d_{110} (nm)	d_{200} (nm)	M_{BJH} (nm)	EP (nm)
SBA-15	10,15	5,83	5,01	6,2	5,52
SBA-SH	10,07	5,82	5,04	6,0	5,63
SBA-Db	9,89	5,71	4,94	5,6	5,92

5.1.2 Síntese de AuNP nas sílicas organofuncionalizadas

A partir das sílicas organofuncionalizadas fez-se um estudo da concentração de ouro fornecida em cada material SBA-SH e SBA-Db. Foram sintetizadas 3 séries principais: 1^a) contendo grupos tióis no SBA-15 como ancoradores e estabilizadores das AuNP (Série SH); 2^a) contendo grupos tióis no SBA-15 como ancoradores e em presença do SiDbCl₄ como estabilizador das AuNP (Série SHDb), a fim de avaliar se o SiDbCl₂ ajuda no controle de crescimento das NP e; 3^a) contendo apenas grupos Db na superfície do SBA-15 atuando como ancoradores e estabilizadores das AuNP (Série Db). Em cada série adicionou-se quantidades variadas de 0,10; 0,25 e 0,50 mmol de ouro por grama de material. As amostras também foram submetidas à análise elementar de carbono e nitrogênio. As quantidades estimadas de grupos SH e Db estão apresentadas na Tabela 4.

A fim de avaliar se ocorre interação entre o grupo tiol e as AuNP foram obtidos espectros na região do infravermelho, e os resultados para a série SH estão representados na Figura 31. É possível observar a existência de uma banda em 2580 cm⁻¹ na amostra SBA-SH que é devida ao estiramento S-H.⁹⁰ Essa banda desaparece após a síntese das AuNP. Esse resultado é um indicativo de que os grupos tióis estão coordenados às AuNP. As bandas na região próxima de 2900 cm⁻¹ são atribuídas a vibração de grupos CH₂ e CH₃ do mercaptopropil.⁹⁰ Em 1980 e 1967 cm⁻¹ estão localizadas as bandas relativas ao *overtone*s da sílica, e em 1630 cm⁻¹ nota-se a banda referente ao deformação angular de moléculas de água adsorvida na superfície da sílica.⁹⁰

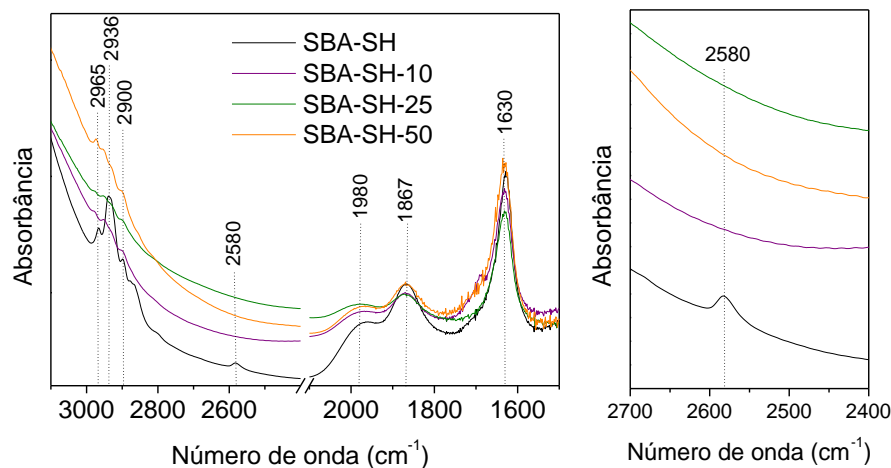


Figura 31. Espectros na região do infravermelho das amostras da série SHDb.

A Figura 32 mostra as isotermas de adsorção-dessorção de N_2 e as curvas de distribuição de diâmetro de poros das três séries, destacando a influência da quantidade de ouro fornecida. Para as amostras da série SBA-SH (Figura 32a), é possível observar uma pequena mudança no perfil da isoterma em baixos valores de pressão relativa (P/P_0) depois da incorporação das AuNP, o que indica um decréscimo na microporosidade. Esta modificação causa um deslocamento da curva para valores de menor adsorção de nitrogênio, mas sem modificar a posição e o perfil da histerese em altas P/P_0 . Portanto, o diâmetro e volume dos mesoporos foram mantidos praticamente inalteráveis com a variação da quantidade de ouro fornecido, como mostrado no inserto da Figura 32a e Tabela 4. O mesmo comportamento é mostrado nos materiais da série SBA-SHDb, o qual nenhuma mudança foi observada variando a concentração de ouro fornecida (Figura 32b). Contudo, para os materiais da série SBA-Db, a concentração de ouro fornecida influencia na distribuição de diâmetro dos poros. É possível ver na distribuição de diâmetro, um pequeno deslocamento para valores de diâmetro de poros maiores com o aumento da quantidade de ouro fornecida (Figura 32c). Este comportamento foi interpretado levando em consideração que o silsesquioxano iônico deve migrar da superfície dos poros para a superfície das AuNP.

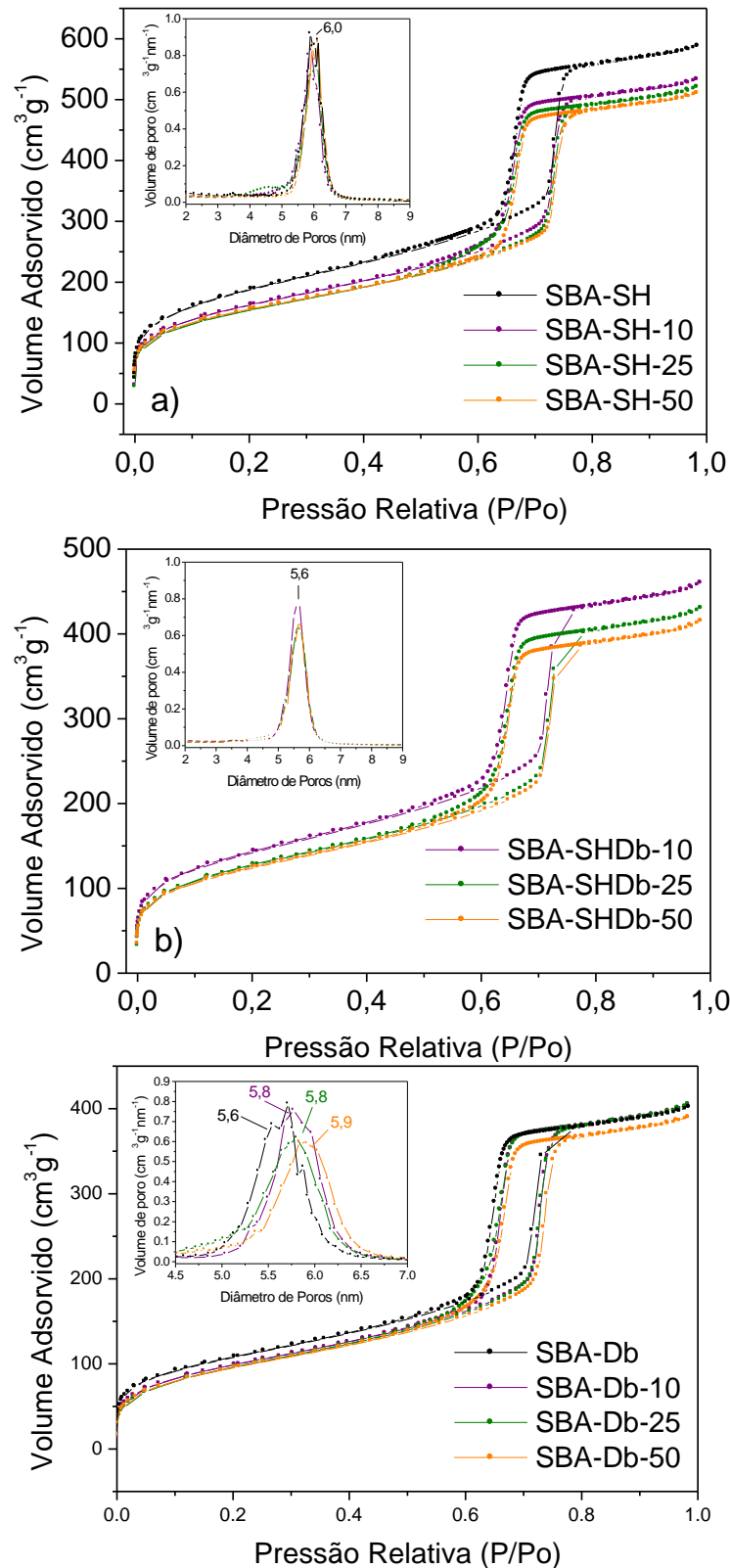


Figura 32. Isothermas de adsorção-dessorção de N_2 . a) série SBA-SH; b) série SBA-SHDb e c) série SBA-Db. Na inserção das figuras, as curvas de distribuição de diâmetro de poros obtidas pelo método BJH.

Tabela 4. Análise textural das três séries de amostras.

Amostra	[SH] (mmol g ⁻¹)	[Db] (mmol g ⁻¹)	S _{BET} (m ² g ⁻¹) ^a	V _p (cm ³ g ⁻¹) ^b	M _{BJH} (nm) ^c
SBA-15	-	-	684	0,898	6,2
SBA-SH	0,49	-	648	0,827	6,0
SBA-Db	-	0,50	376	0,592	5,6
SBA-SH-10	0,45	-	572	0,752	6,0
SBA-SH-25	0,38	-	543	0,742	6,0
SBA-SH-50	0,46	-	544	0,717	6,0
SBA-SHDb-10	0,38 ^d	0,26 ^d	499	0,668	5,6
SBA-SHDb-25	0,38 ^d	0,27 ^d	447	0,615	5,6
SBA-SHDb-50	0,40 ^d	0,25 ^d	436	0,592	5,6
SBA-Db-10	-	0,50	354	0,596	5,6
SBA-Db-25	-	0,49	348	0,595	5,8
SBA-Db-50	-	0,46	344	0,571	5,9

^a = Área específica ($\pm 7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$); ^b = Volume de poros ($\pm 0.005 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$); ^c = Máximo da curva de distribuição; ^d = Para a série SBA-SHDb, a análise elementar de N foi usada para calcular a quantidade de grupo iônico Db, enquanto que a quantidade de grupo SH foi calculada considerando a diferença do carbono total menos o valor devido ao Db.

A quantidade de grupos orgânicos da série SHDb também foi avaliada por TGA, as curvas termogravimétricas desta série e das sílicas organofuncionalizadas estão representadas na Figura 33. Considerando-se o mesmo intervalo de 150 a 650°C as amostras SBA-SHDb-10 e SBA-SHDb-25 mostraram uma perda de massa de 10,00% enquanto o material SBA-SHDb-50 apresentou uma perda de massa de 8,57%. Todas as amostras dessa série mostraram valores menores que aqueles encontrados na amostra SBA-Db (11,21%) e estão em concordância com os resultados obtidos pela análise elementar apresentados na Tabela 4, onde foi observado que na série SHDb, a quantidade de Db incorporado foi menor que a na série Db. Essa tendência se deve ao fato de que na série SHDb o SiDbCl₂ foi adicionado à superfície já modificada com grupos SH. É importante destacar que a contribuição da perda de massa dos grupos Db é maior que SH, porque Db possui uma massa molar muito maior. Além disso, a adição de ouro aumenta a massa inerte do sistema, reduzindo a porcentagem de perda de massa. Este efeito é claramente observado para amostra SBA-SHDb-50, que contém a maior quantidade de ouro.

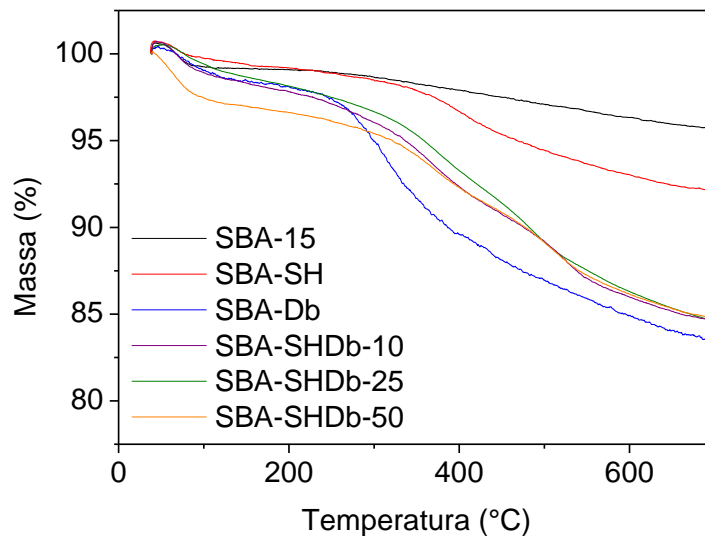


Figura 33. Curvas termogravimétricas das amostras SBA-15, SBA-SH, SBA-Db e série SHDb

A difração de raios X foi utilizada para avaliar a ordenação hexagonal dos poros dos materiais após a inserção das AuNP. Os difratogramas nos ângulos entre 0.4 - 5° estão representados na Figura 34. Pode-se inferir que as AuNP nas sílicas não colapsou a estrutura do SBA-15, todas amostras apresentam picos característicos dos planos hexagonais do SBA-15. E como discutido anteriormente, a inserção das NP deslocou ainda mais o pico correspondente ao plano 100, porque os átomos de ouro proporcionam maior densidade eletrônica na parede dos poros. Esse resultado é uma evidência que as AuNP estão dispersas na superfície dos poros dos materiais.

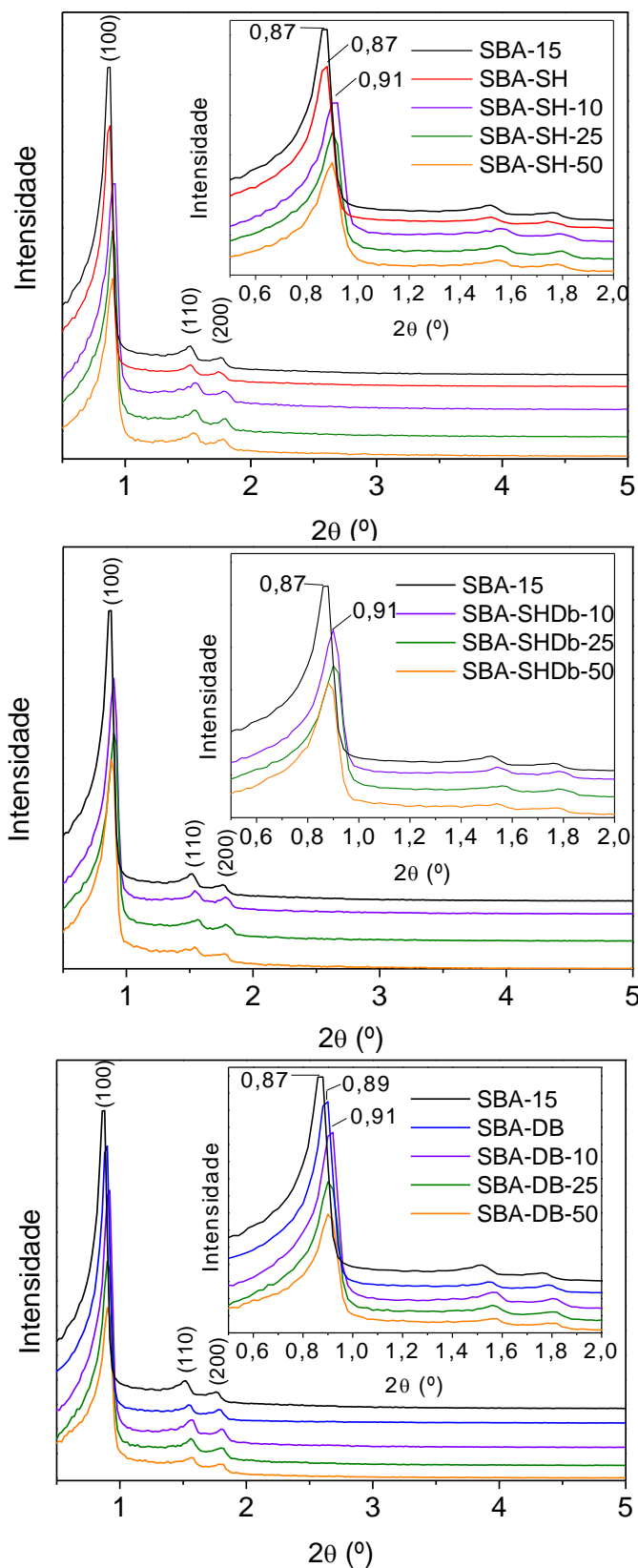


Figura 34. DRX nos ângulos entre 0,4 - 5° para as séries SH, SHDb e Db.

Também foram obtidos difratogramas de raios X na faixa de ângulos de 2θ entre 10 e 80° , que são apresentados na Figura 35. Pode-se observar um pico largo em aproximadamente $2\theta = 20^\circ$ para todas as amostras, que é característico de sílica amorfa. Para as amostras contendo ouro são observados picos em $2\theta = 38, 44, 64$ e 77 que foram atribuídos aos planos cristalinos (111), (200), (220) e (311), respectivamente, de ouro metálico.⁹¹ Confirmando a presença das AuNP nos materiais. A partir desses picos foi possível estimar o tamanho do cristalito usando-se a equação de Scherrer (Equação 6):⁹²

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (\text{Equação 6})$$

Onde D é o diâmetro médio das partículas, K constante que depende da forma das partículas (esfera = 0,94), λ é o comprimento da onda da radiação eletromagnética ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 0,1542$ nm), θ é ângulo da difração e β (2θ) é a largura a meia da altura do pico de difração. O valores obtidos, considerando o plano (111) em $2\theta = 38,1^\circ$ são mostrados na Tabela 5.

Tabela 5. Cálculo do tamanho do cristalito, usando a Equação de Scherrer (plano (111)).

Série	$D_{111/\pm 1}$ nm	Série	$D_{111/\pm 1}$ nm	Série	$D_{111/\pm 1}$ nm
SBA-SH-10	22	SBA-SHDb-10	22	SBA-Db-10	15
SBA-SH-25	9	SBA-SHDb-25	11	SBA-Db-25	7
SBA-SH-50	20	SBA-SHDb-50	12	SBA-Db-50	11

Como pode ser observado na Tabela 5, os menores cristalitos foram observados na série Db. Enquanto que na série SHDb observou-se uma homogeneidade de tamanho das NP nas amostras SBA-SHDb-25 e SBA-SHDb-50. Finalmente, para a série SH, parece não haver nenhuma tendência ou controle de tamanho. Esses resultados sugerem que o uso de silsesquioxano iônico propicia um maior controle no tamanho das AuNP.

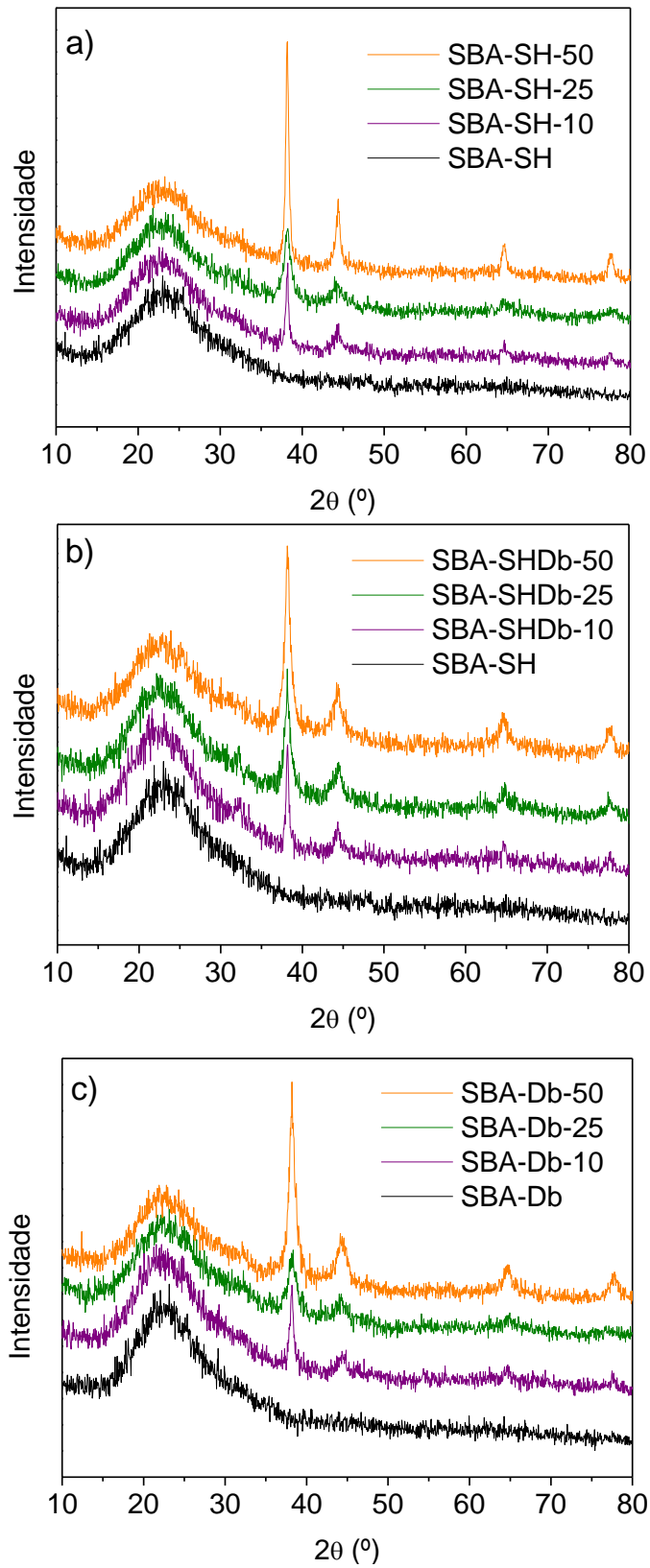


Figura 35. Difratoigramas de raios X na faixa de ângulos entre 10 e 80° para as séries SH, SHDb e Db.

Na Figura 36 são mostrados os espectros na região do UV-Vis obtidos pelo valor de absorção k/s calculado a partir de refletância difusa, juntamente com as fotografias das amostras das séries SH, SHDb e Db. É possível observar que todas as amostras apresentam banda de absorção atribuída à ressonância do plasmon de superfície das AuNP.⁹³ Um pico único é explicado pela alta simetria das NP esféricas, quando tem-se partículas assimétricas produzem múltiplas bandas e deslocamentos para comprimentos de onda maiores.⁹⁴ Esta banda aparece em 515 nm para a série Db (Figura 36c), enquanto que para as séries SH e SHDb, ela aparece em comprimentos de onda maiores, em torno de 520 nm (Figura 36a e b), indicando que a série Db apresenta NP menores e mais homogêneas, em concordância com a análise de raios X discutida acima. É importante destacar que a amostra SBA-SH-25, mostrou um perfil distinto de todas as demais amostras, com banda larga ao longo do espectro visível em direção ao vermelho. Esse espectro sugere a presença de NP assimétricas típicas de nanobastões.⁹⁵ Essa tendência de menor tamanho de partícula e maior homogeneidade foi também observada nas fotografias.

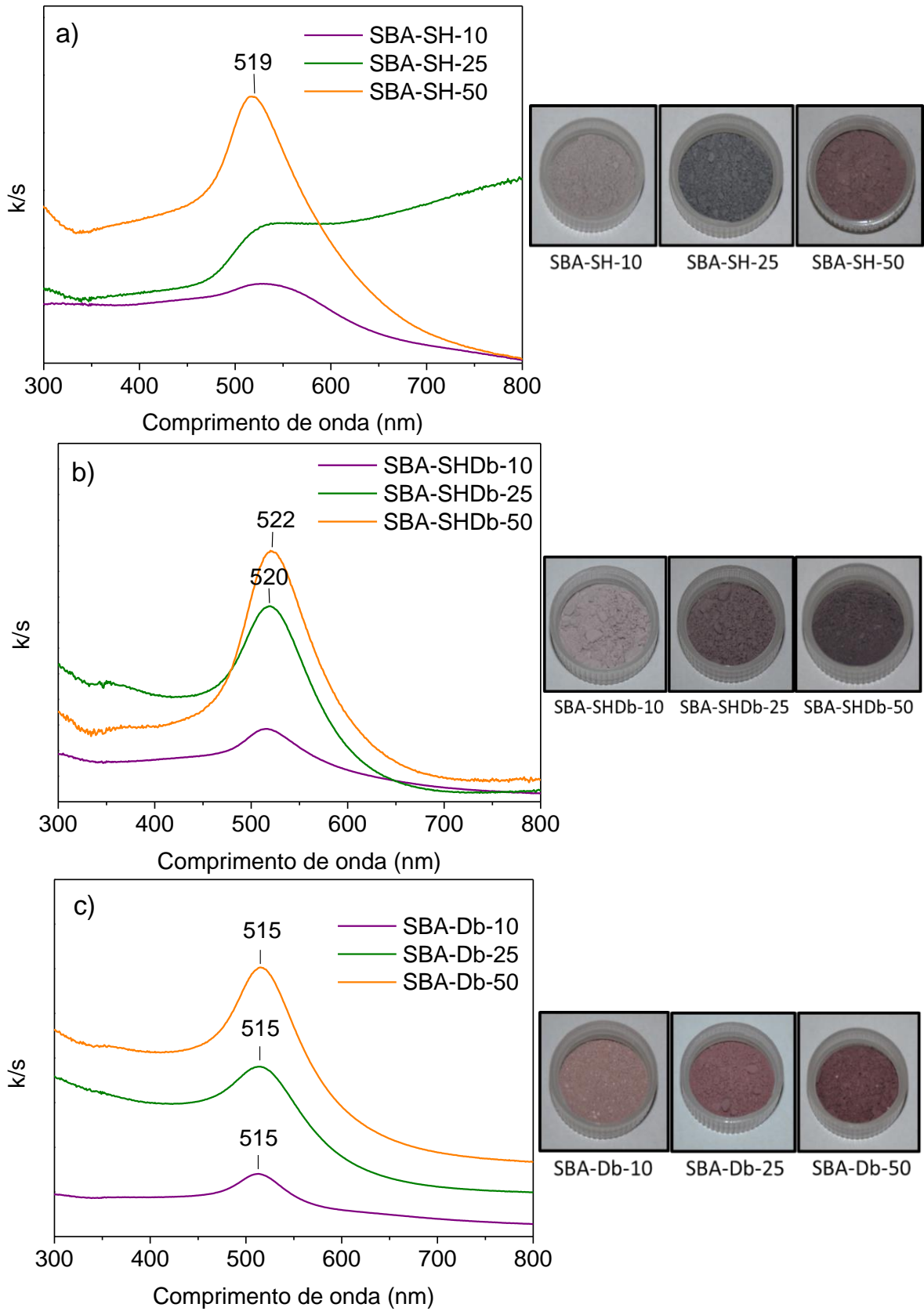


Figura 36. Espectros de absorção na região do UV-Vis das amostras contendo AuNP.

Foram obtidas imagens por microscopia eletrônica de transmissão (MET) das amostras contendo AuNP, para todas as séries. As imagens estão apresentadas na Figura 37 e os histogramas contendo as distribuições de tamanho das AuNP são mostrados na Figura 38.

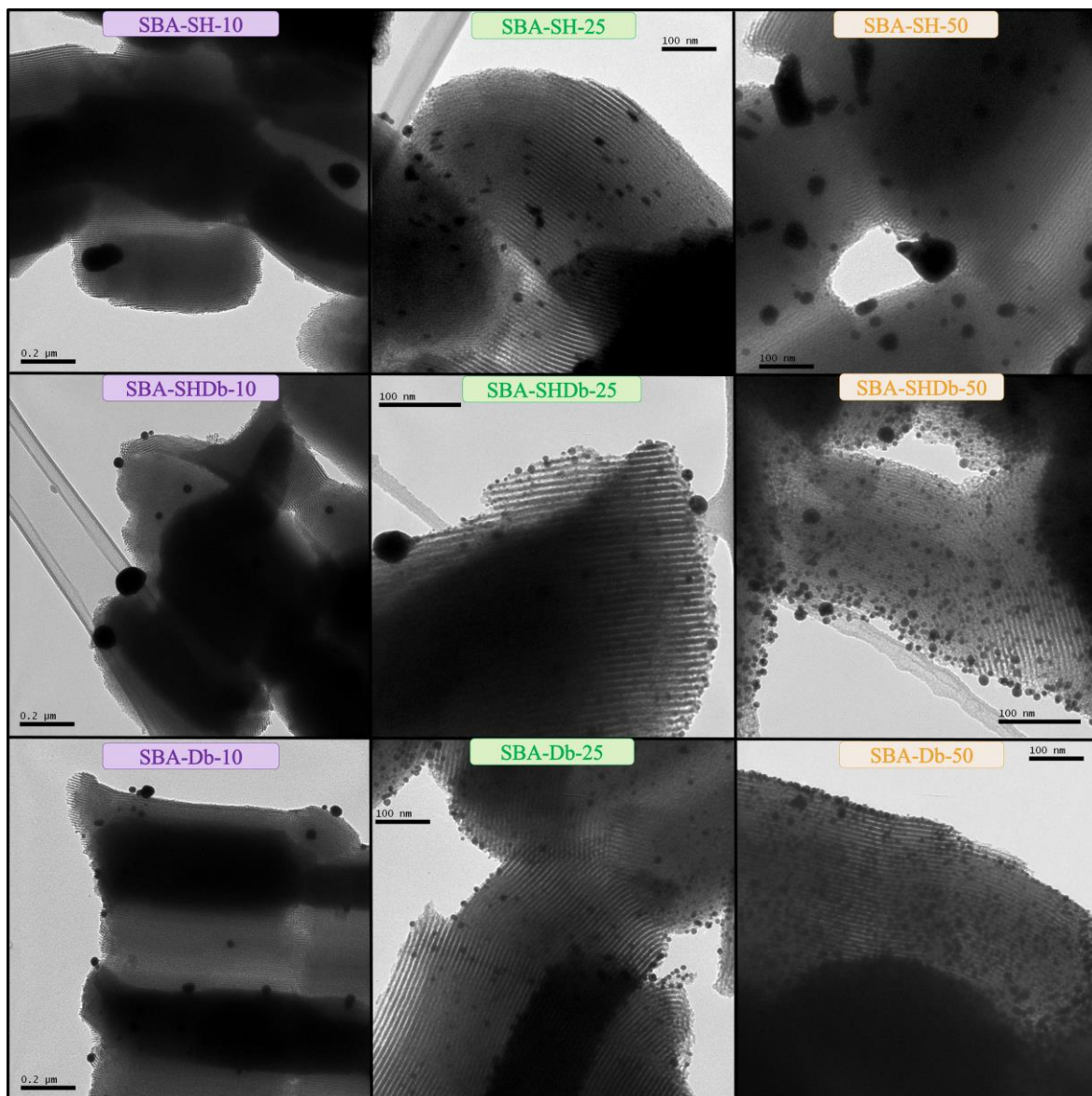


Figura 37. Imagens obtidas por MET das amostras contendo AuNP, para todas as séries. Amostras contendo 10 mmol g⁻¹ magnificação 100 k vezes, amostras SBA-SHDb-25 e SBA-SHDb-50 magnificação 300 k vezes, restantes das amostras magnificação 200 k vezes.

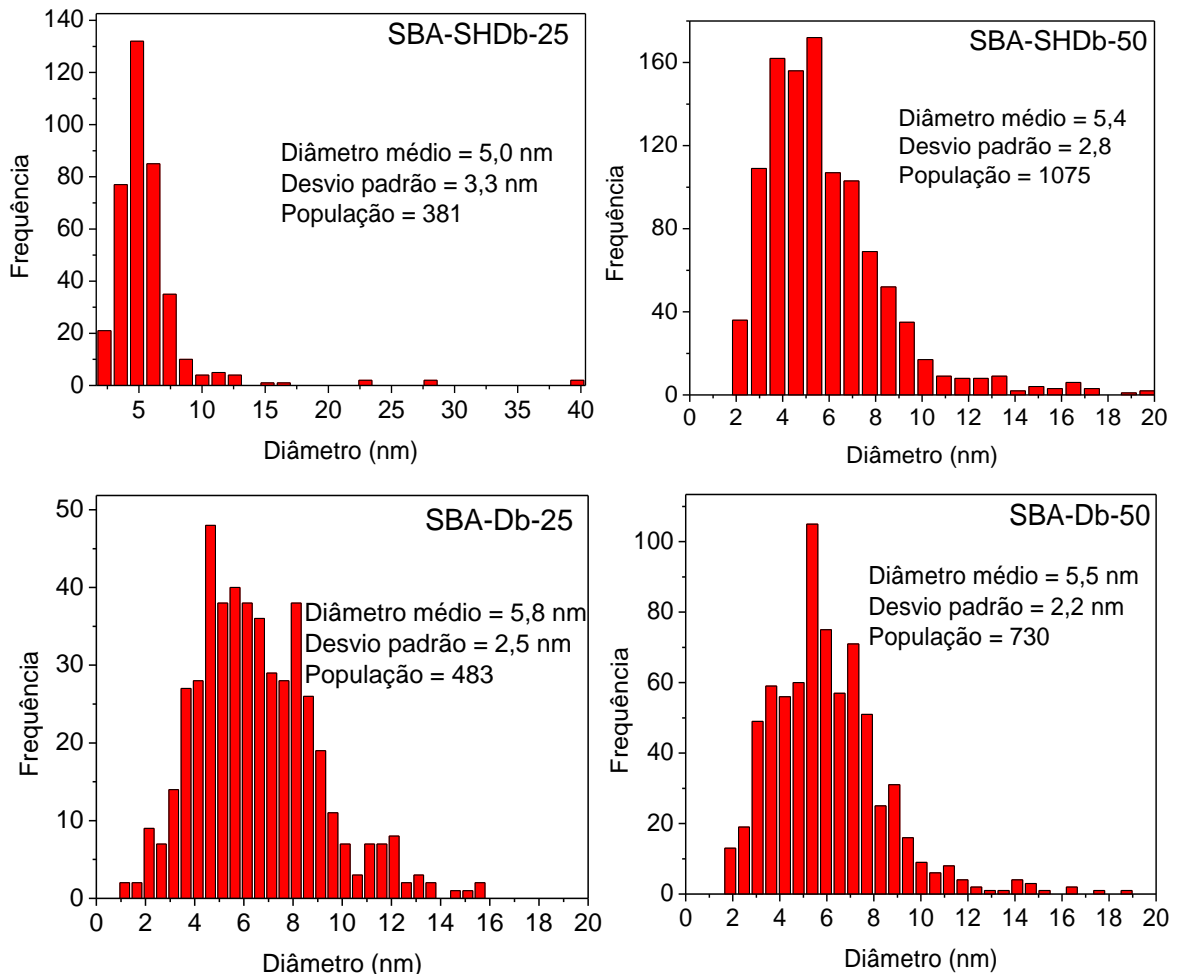


Figura 38. Histogramas de distribuições de diâmetro das AuNP nas amostras SBA-Db-25, SBA-Db-50, SBA-SHDb-25 e SBA-SHDb-50

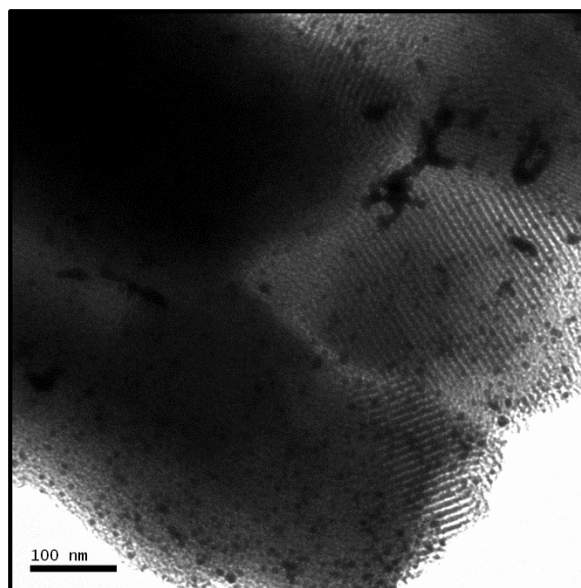


Figura 39. Imagem obtida por MET da amostra SBA-SH-25 contendo nanobastões de ouro, magnificação 200 k vezes.

As imagens obtidas por MET confirmam a presença de AuNP esféricas em todas as amostras, em concordância com os espectros UV-Vis obtidos por refletância difusa. Para as amostras com baixas concentrações de ouro ($0,10 \text{ mmol g}^{-1}$) as AuNP apresentaram um diâmetro maior, principalmente nas amostras onde utiliza-se a nucleação do ouro com o grupo mercapto, ou seja, séries SH e SHDb. Para a série SH, é possível observar uma distribuição heterogênea com AuNP com diâmetros muito grandes e com geometrias diversas. Especificamente na amostra SBA-SH-25, também foram observados nanobastões de ouro, que estão mais claramente vistos na imagem da Figura 39. Em concordância com os resultados obtidos por espectroscopia no UV-Vis. Para a série Db é possível ver uma tendência na diminuição do diâmetro das AuNP formadas com o aumento da quantidade de ouro fornecida. Esta série também mostrou a maior homogeneidade na distribuição, com menor desvio padrão. Finalmente, para a série SHDb, embora pequenas AuNP podem ser vistas, é possível encontrar uma mais ampla distribuição de tamanho de AuNP.

Desse modo, a utilização do grupo Db, além de mostrar somente NP esféricas, proporcionou um maior controle no crescimento, inibindo a coalescência das mesmas. Estas características não foram obtidas utilizando-se somente grupos tióis ou utilizando-se ambos, SH e Db. Portanto, é possível claramente inferir que o grupo Db atua melhor como um ancorador e estabilizador de AuNP. Esse comportamento está ilustrado na Figura 40.

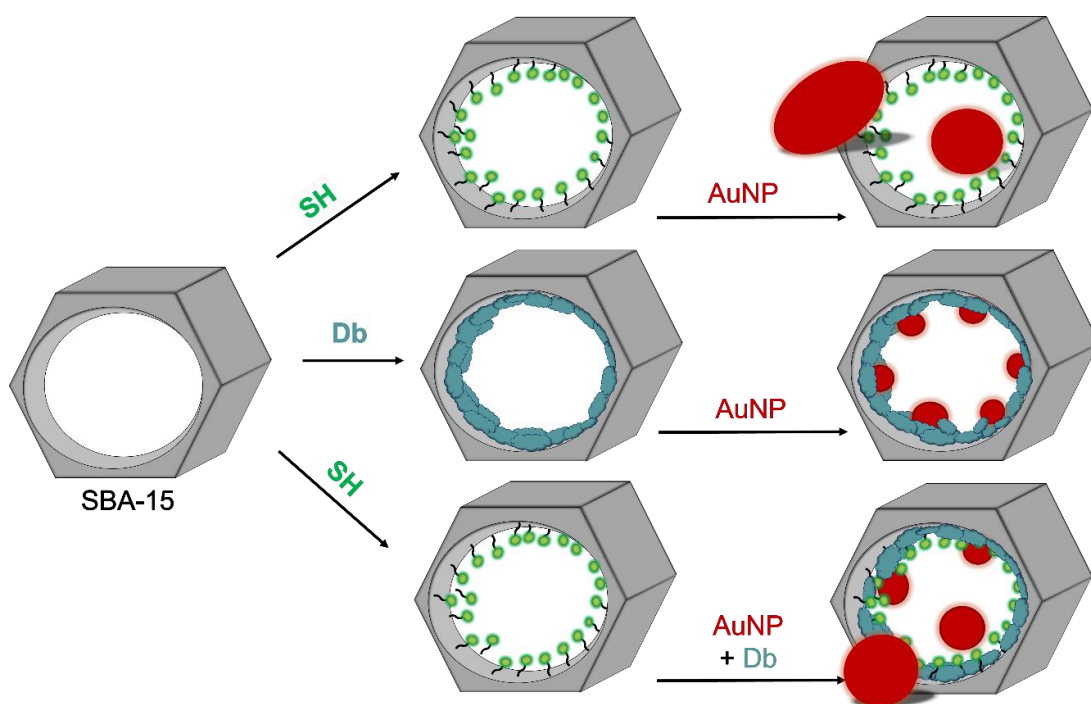


Figura 40. Ilustração da formação de AuNP nos poros das sílicas organofuncionalizadas.

5.1.3 AuNP como nanocatalisador heterogêneo na redução de *p*-nitrofenol

As propriedades catalíticas das amostras das três séries foram estudadas a partir da reação de redução de *p*-nitrofenol para *p*-aminofenol, usando borohidreto de sódio (NaBH_4) como agente redutor. Essa é uma reação modelo para avaliar as propriedades catalíticas de AuNP, e foi primeiramente reportada em 2001.⁹⁶ A evolução da reação foi monitorada por UV-Vis. Primeiramente foi construída uma curva de calibração (Figura 41), usando-se as volumes 15, 20, 25, 30, 35, 40 e 50 μL de uma solução $0,003 \text{ mol L}^{-1}$ de *p*-nitrofenol adicionados em uma solução de NaBH_4 $0,03 \text{ mol L}^{-1}$, tendo o volume final completado para 3 mL. Desta curva de calibração e obteve-se a seguinte equação da reta: $y = 0,01878 + 0,01757x$, com um coeficiente de correlação linear $R = 0,998$.

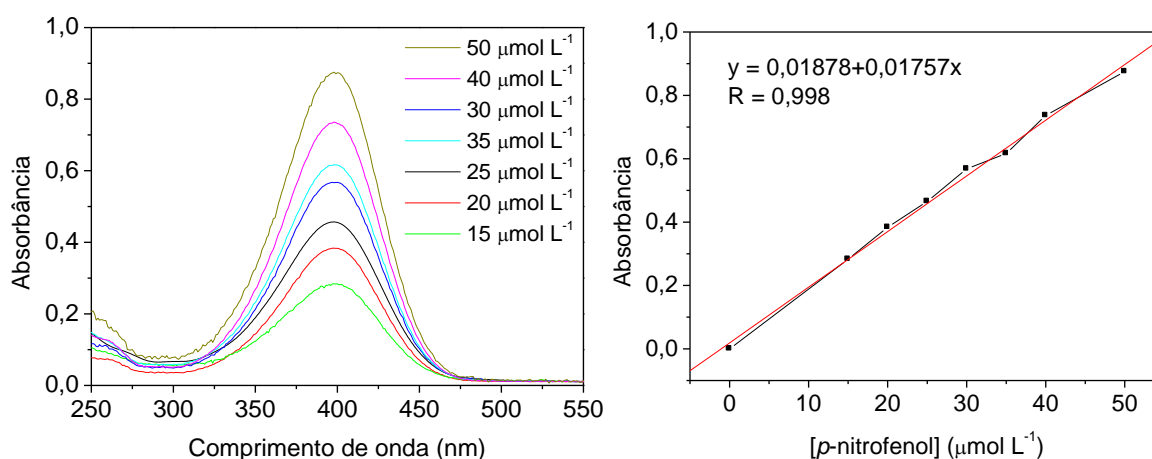


Figura 41. Espectros de UV-Vis obtidos para curva de calibração do *p*-nitrofenol.

A reação foi monitorada por UV-Vis, cujos espectros foram obtidos em diferentes tempos. Os espectros das reações estão representados na Figura 42, os quais são possíveis observar o andamento da reação em função do tempo. O pico característico em 400 nm, é atribuído ao *p*-nitrofenol, que decresce progressivamente com o tempo, enquanto um novo pico em 310 nm surge, o qual indica a formação do produto *p*-aminofenol. Os resultados dos ensaios catalíticos das amostras contendo AuNP estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6. Resultados da redução catalítica de *p*-nitrofenol das amostras contendo AuNP.

Entrada	Amostra	$n_{Au}/n_{p\text{-nitrofenol}}$ ^a	tempo (min) ^b	k_{app} (10^{-3} s^{-1})	k_{molar}
1	SBA-SH-10	0,02	> 120	-	-
2	SBA-SH-25	0,05	56	1,6	0,032
3	SBA-SH-50	0,10	36	2,3	0,023
4	SBA-Db-10	0,02	120	0,65	0,033
5	SBA-Db-25	0,05	10	9,7	0,194
6	SBA-Db-50	0,10	10	9,7	0,097
7	SBA-SHDb-10	0,02	> 120	-	-
8	SBA-SHDb-25	0,05	14	6,0	0,120
9	SBA-SHDb-50	0,10	26	3,0	0,030
10	SBA-Db-25	0,20	3	35	0,175
11	SBA-Db-25	0,20	3 (88%) ^c	-	-
12	SBA-Db-25	0,20	3 (60%) ^d	-	-

^a n = número de mols; ^b Tempo para alcançar 100 % de conversão, exceto entradas 11 e 12; ^c segundo ciclo; ^d terceiro ciclo.

Visando a obtenção de um processo catalítico que apresente uma pseudo-primeira ordem de reação, foi utilizada uma razão molar de $\text{NaBH}_4/p\text{-nitrofenol}$ maior que 100.⁹⁷ Graficou-se $\ln(C_t/C_0)$ sobre o tempo de reação a fim de calcular a constante de velocidade de reação aparente (k_{app}), onde C_t é a concentração de *p*-nitrofenol em cada tempo t , e C_0 é a concentração inicial de *p*-nitrofenol. As retas obtidas de cada reação estão mostradas nas inserções da Figura 42 juntamente com os espectros de andamento das reações. A inclinação da reta representa o k_{app} , e os valores obtidos das constantes são mostrados na Tabela 6. Como utilizou-se a mesma massa de catalisador a razão molar de $n_{Au}/n_{p\text{-nitrofenol}}$ aumenta conforme aumenta a concentração de ouro nas amostras (entradas 1- 9). Dessa forma, visando comparar a atividade catalítica das amostras, decidiu-se utilizar o valor molar da constante de velocidade de reação (k_{molar}), o qual é definido pela equação 7:

$$k_{molar} = \frac{K_{app}}{[n_{Au}/n_{p\text{-nitrofenol}}]} \quad \text{Equação 7}$$

Nas três séries, as amostras com menor conteúdo de ouro ($0,10 \text{ mmol g}^{-1}$), registraram os tempos mais longos de reação (Tabela 6, Entradas 1, 4 e 7). Igualmente, as três amostras da série SH mostraram longos tempos de reação. (Tabela 6, Entradas 1, 2 e 3). Essas amostras foram justamente as que mostraram os maiores tamanhos para as AuNP. Aumentando a quantidade de ouro, amostras contendo ($0,25 \text{ mmol g}^{-1}$), verificou-se claramente uma melhora no desempenho catalítico (Tabela 6, Entradas 2, 5 e 8), ressaltando-se que para a série Db, obteve-se o melhor valor de k_{app} (Tabela 6, Entradas 4 e 5). Entretanto, o aumento da quantidade de ouro para $0,50 \text{ mmol g}^{-1}$, na série Db, manteve o mesmo desempenho catalítico. Isto foi interpretado considerando que estas duas amostras apresentam perfis similares de distribuição de tamanho das NP, como observado por MET e UV-Vis. Em relação a série SHDb, é possível observar um decréscimo na atividade catalítica com o aumento na quantidade de ouro para $0,50 \text{ mmol g}^{-1}$, que foi interpretado considerando o aumento no tamanho das NP com o aumento da carga de ouro.

A amostra que mostrou os melhores resultados foi a SBA-Db-25, que é justamente a que apresenta NP pequenas e estreita distribuição. Apesar da amostra SBA-Db-25, apresentar o mesmo valor de k_{app} que a amostra SBA-Db-50, o k_{molar} , mostra-se superior, porque possui metade da quantidade de ouro da amostra SBA-Db-50 e a mesma performance catalítica. Na tabela 7 é mostrado um estudo comparativo dos valores de k_{app} e k_{molar} de outros catalisadores contendo AuNP com a amostra SBA-Db-25, e observa-se que o valor encontrado é compatível com aqueles encontrados na literatura. Portanto, experimentos adicionais foram realizados com a amostra SBA-Db-25, usando-se maior quantidade de catalisador. Aplicou-se uma razão molar de $n_{Au}/n_{p\text{-nitrofenol}} = 0,2$ e os resultados estão apresentados na Figura 43 (Tabela 6, Entrada 10). Como pode ser observado, nesse experimento adicional, o tempo para total conversão de *p*-nitrofenol foi de apenas 3 min, com melhora no valor do k_{app} , mas com valor de k_{molar} praticamente constante (Tabela 6, Entradas 5 e 10).

Considerando o desempenho da amostra SBA-Db-25, ela foi escolhida para ser teste de reciclo. Os percentuais de redução de *p*-nitrofenol no tempo de 3 min estão representados na Figura 43 (Tabela 6, Entradas 11 e 12).

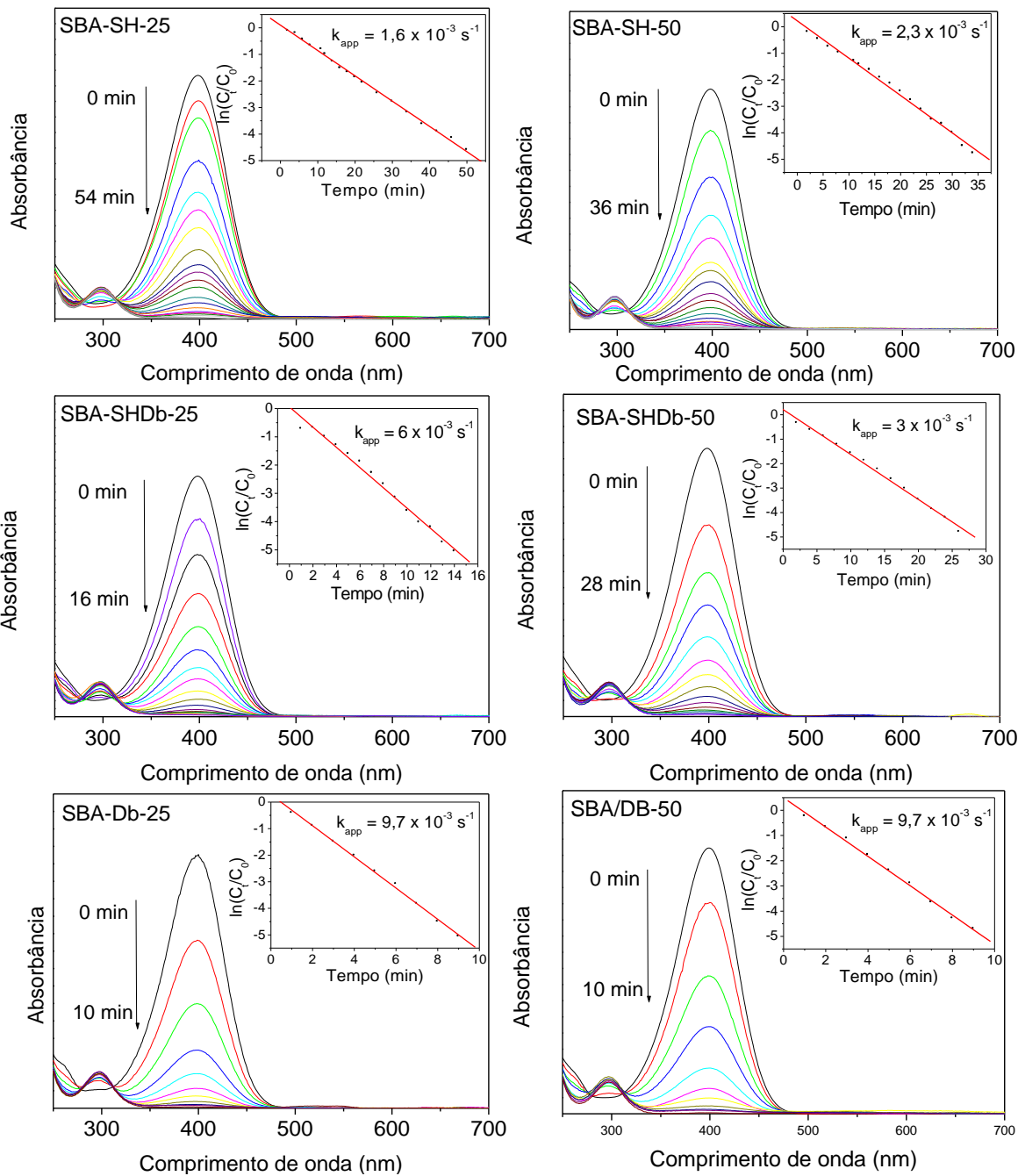


Figura 42. Monitoramento por espectroscopia na região do UV-Vis da conversão catalítica de *p*-nitrofenol para *p*-aminofenol das amostras contendo AuNP das três séries (exceto amostras contendo 0,10 mmol g⁻¹). Nas inserções das Figuras o gráfico de $\ln(C_t/C_0)$ em função do tempo.

Tabela 7. Comparação do desempenho catalítico com outros catalisadores contendo AuNP encontrados na literatura.

Amostra	k_{app} ($10^{-3} s^{-1}$)	$n_{Au} / n_{p\text{-nitrofenol}}$	K_{molar}	Referência
PS/AuNP	1.88	0.005	0,376	98
AuNP/SiO ₂	7.17	0.22	0,033	99
PS/RGO@AuNP	3.67	0.20	0,018	100
PS/PANI@Au/SiO ₂	2.00	0.18	0,011	101
SBA-Db-25	9,7	0,05	0,194	Neste trabalho

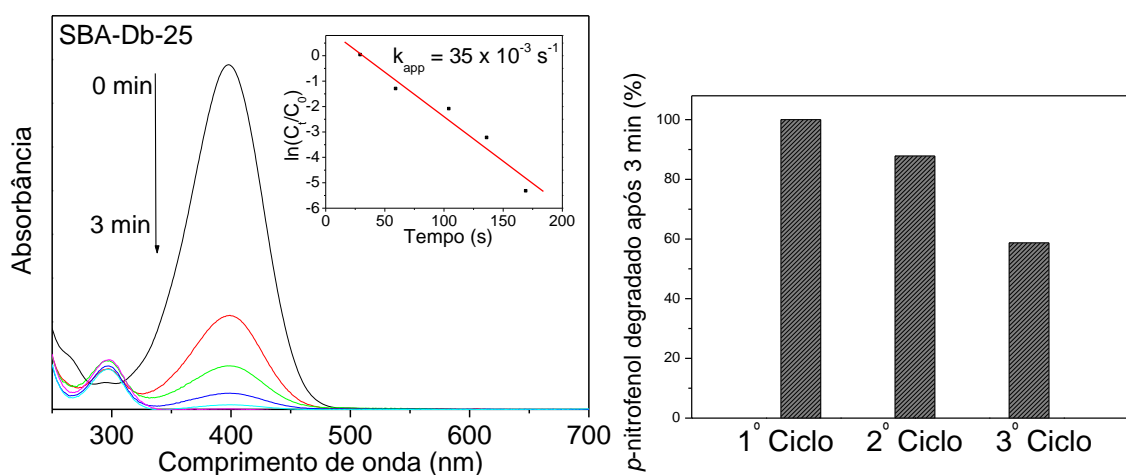


Figura 43. Resultados para a amostra SBA-Db-25 a) Monitoramento por UV-Vis da conversão catalítica usando-se $n_{Au}/n_{p\text{-nitrofenol}} = 0,20$; b) Percentuais de redução de *p*-nitrofenol após 3 min de reação.

5.2 Imobilização de AuCl₄⁻ em Xerogel

Nesta segunda parte do trabalho foi feita uma síntese de uma sílica mesoporosa não organizada do tipo xerogel, utilizando como fonte de sílica TEOS em meio alcóolico e com HF como catalisador. O xerogel obtido foi submetido a uma reação de *grafting* com SiDbCl₂, sendo que o produto obtido, o xerogel organofuncionalizado com silsesquioxano iônico, foi designado XDb. A partir da análise potenciométrica de cloreto, foi determinada a quantidade de 0,27 mmol de grupos Db por grama de material XDb. O material XDb foi submetido a uma solução de ácido cloroáurico, visando a adsorção de íons cloroaurato por

troca-iônica, conforme representado na Figura 44. A quantidade de ouro na amostra foi estimada a partir da quantidade oferecida, 0,03 mmol de Au(III) por grama de material.

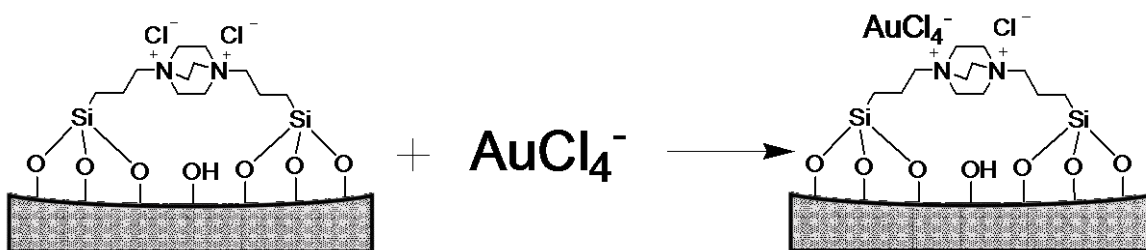


Figura 44. Representação da adsorção de AuCl_4^- no XDb.

As amostras de Xerogel e XDb foram submetidas a análise termogravimétrica, sendo as curvas apresentadas na Figura 45. Observa-se que na amostra XDb, há uma perda de massa que se inicia a partir de 250 °C. Essa perda foi atribuída à decomposição e dessorção do grupo iônico Db. A partir da diferença de massa na faixa entre 150 e 650 °C, foi possível estimar a quantidade de grupo orgânico iônico Db como sendo 0,25 mmol de grupo Db por grama de XDb. Esse resultado está perfeitamente em concordância com aqueles obtidos por titulação potenciométrica de cloretos.

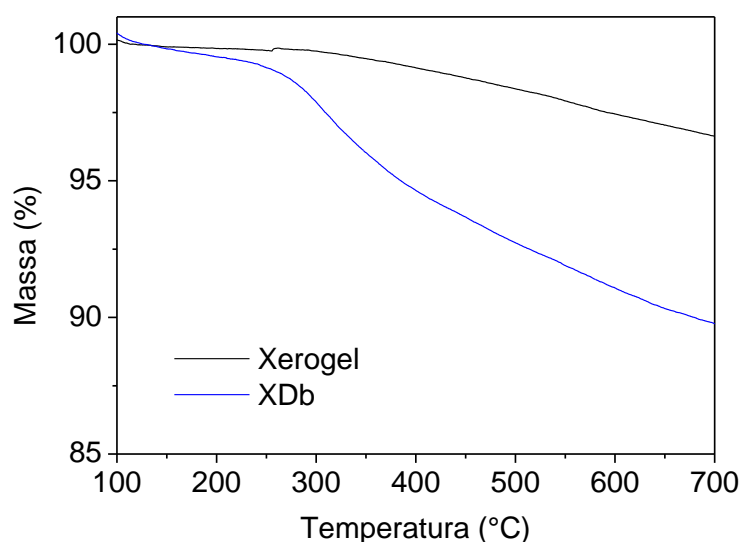


Figura 45. Curvas termogravimétricas.

Os materiais foram submetidos à análise textural e as isotermas de adsorção-desorção de N₂ estão apresentadas na Figura 46. As isotermas apresentadas são classificadas como tipo IV características de materiais mesoporosos com histereses do tipo H2 em P/Po entre 0.6-0.8.¹⁰² Esse tipo de histerese ocorre quando tem-se poros interconectados, que nesse caso, devem ter origem no empacotamento de partículas primárias esféricas que resultam da utilização do fluoreto como catalisador.¹ Pode-se observar nas isotermas, uma diminuição no volume de nitrogênio adsorvido, tanto na região de microporos como na região de mesoporos.

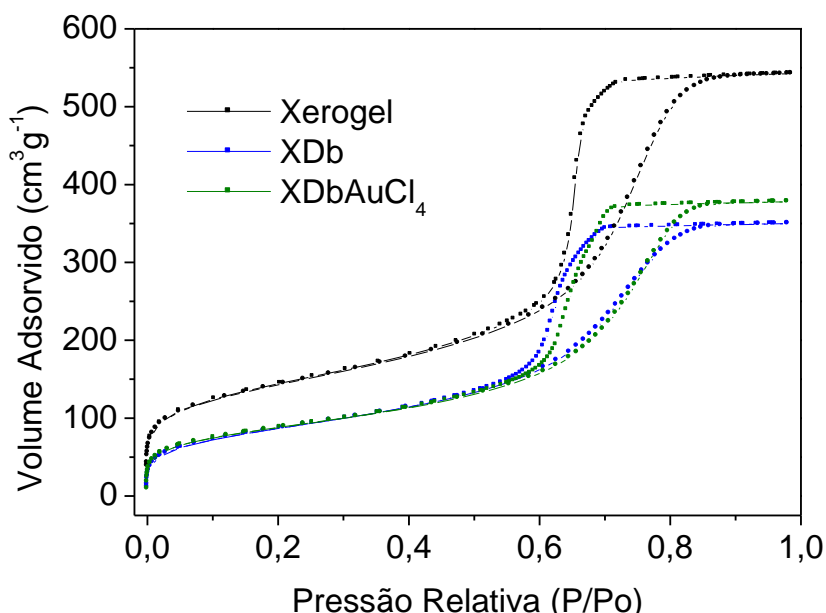


Figura 46. Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio.

A Figura 47 mostra a curva de distribuição de diâmetro de poros. Observa-se que o Xerogel apresenta uma distribuição de diâmetro de poros bastante estreita com máximo em torno de 5,7 nm de diâmetro. Para XDb, houve um deslocamento da curva para menores valores, acompanhado de um alargamento na distribuição. O máximo da curva de distribuição para o XDb ficou em aproximadamente 5,0 nm. A diferença de 0,7 nm entre o Xerogel e o XDb é compatível com um revestimento de silsesquioxano iônico na superfície dos poros de 0,35 nm. Após o processo de troca-iônica, que envolve a adsorção de ânions cloroauratos, observou-se um ligeiro aumento no diâmetro dos poros, sendo que o máximo da curva passou para 5,3. Esse resultado foi interpretado considerando o meio

fortemente ácido da solução de HAuCl_4 , usada como precursora de ouro, que deve produzir uma parcial conversão de grupos siloxanos para silanóis em xerogéis recém formados, que ainda não passaram por processos de calcinação.¹⁰³

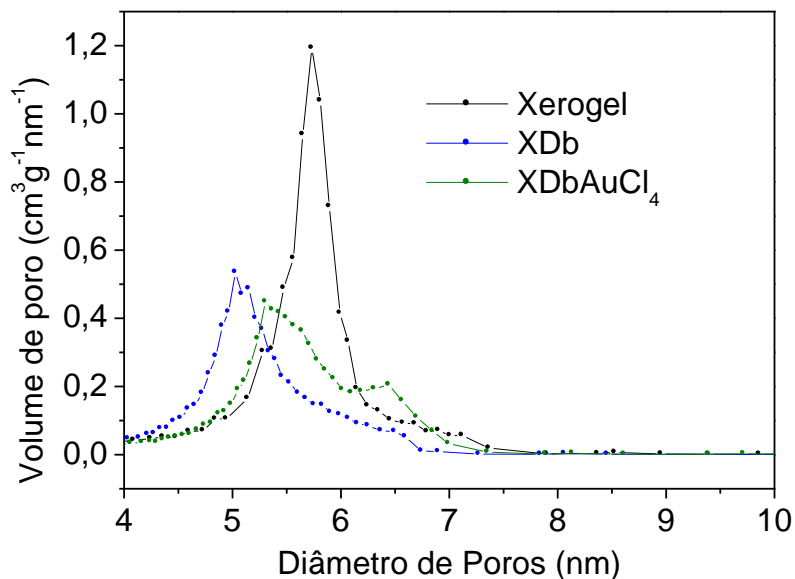


Figura 47. Distribuição de diâmetro de poros obtidas pelo método BJH.

Os resultados da análise textural estão apresentados na Tabela 8. Pode-se observar que após a reação de *grafting* ocorreu uma diminuição na área específica, bem como volume de poros. Este resultado é compatível com um revestimento de silsesquioxano iônico que além de ocupar espaço nos mesoporos (Figura 47) também produz um fechamento dos microporos, como sugerido pelas isotermas (Figura 46). Após a adsorção de ouro as características texturais se mantêm constantes.

Tabela 8. Resultados da análise textural.

Amostra	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) ^a	$V_{\text{p BJH}}$ ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) ^b	M_{BJH} (nm) ^c
Xerogel	495	0,805	5,7
XDb	313	0,523	5,0
XDbAuCl ₄	310	0,568	5,3

^a = Área superficial específica/ $\pm 5 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$; ^b = Volume de poro./ $\pm 0,005 \text{ cm}^3 \text{g}^{-1}$; ^c = Máximo da curva de distribuição de diâmetro de poros.

A análise por espectroscopia no UV-Vis foi utilizada nas amostras XDb e XDbAuCl₄ a fim de observar a presença do íon cloroaurato (AuCl₄⁻) adsorvido. A Figura 48 mostra os espectros UV-Vis das amostras XDb e XDbAuCl₄, obtidas por refletância difusa. Para avaliar a presença do íon cloroaurato utilizou-se como referência uma solução diluída de HAuCl₄ e o seu espectro obtido está apresentado juntamente na Figura 48. O ácido cloroáurico apresenta uma banda em 315 nm, atribuída à transferência de carga do ligante para o metal do tipo p-d.^{104,105,106} No sólido XDbAuCl₄ essa banda apareceu em aproximadamente 305 nm, comprovando a adsorção do ânion cloroaurato na superfície do XDb. Na inserção da Figura 48 observa-se uma pequena banda na amostra líquida de HAuCl₄ em torno de 400 nm. Essa banda é responsável pela cor amarela da solução e foi atribuída à transição de orbitais d-d do íon metálico, que apresenta coeficiente de extinção muito menor do que na transição do tipo transferência de carga do ligante para o metal p-d.¹⁰⁵ Embora essa banda não tenha sido detectada na amostra sólida XDbAuCl₄ (Inserção da Figura 48), é possível observar visualmente a coloração amarela, na fotografia da Figura 48.

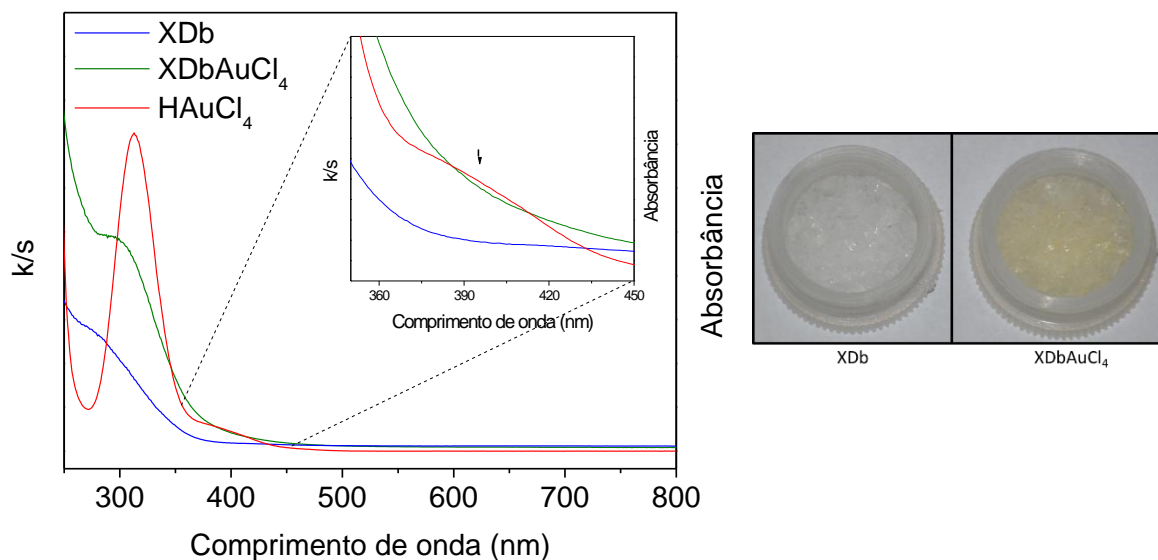


Figura 48. Espectros UV-Vis das amostras XDb e XDbAuCl₄ realizadas em sólido e da solução HAuCl₄ realizada em fase líquida.

5.2.1 Teste catalítico do XDbAuCl₄

Para avaliar a atividade catalítica do XDbAuCl₄, empregou-se a reação de acoplamento de alcinos terminais para formação de 1,3-diinos conforme ilustrado na Figura 49. Para o acoplamento e formação de uma nova ligação C-C em alcinos terminais, que resultem na formação do composto 1,4-difenilbuta-1,3-diino, utilizou-se fenilacetileno como reagente, diclorometano como solvente, diacetato iodobenzeno como oxidante e 1,10-fenantrolina como aditivo. A reação procedeu-se por 24 h à 70 °C, resultando em um sólido branco.

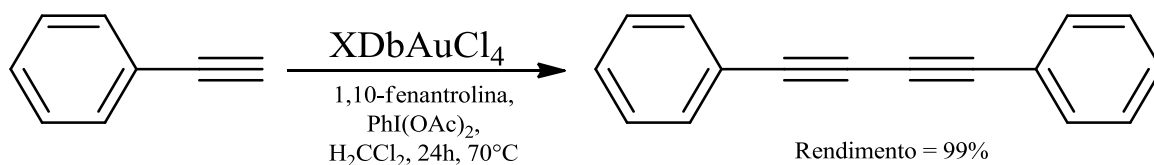


Figura 49. Esquema da reação catalítica de acoplamento de alcinos terminais para formação de 1,4-difenilbuta-1,3-diino, utilizando XDbAuCl₄ como catalisador.

O rendimento da reação foi calculado usando cromatografia de coluna, onde foi obtido o valor de 99%. O produto foi caracterizado usando a técnica de RMN em líquido de ¹H. Os resultados estão apresentados na Figura 50.

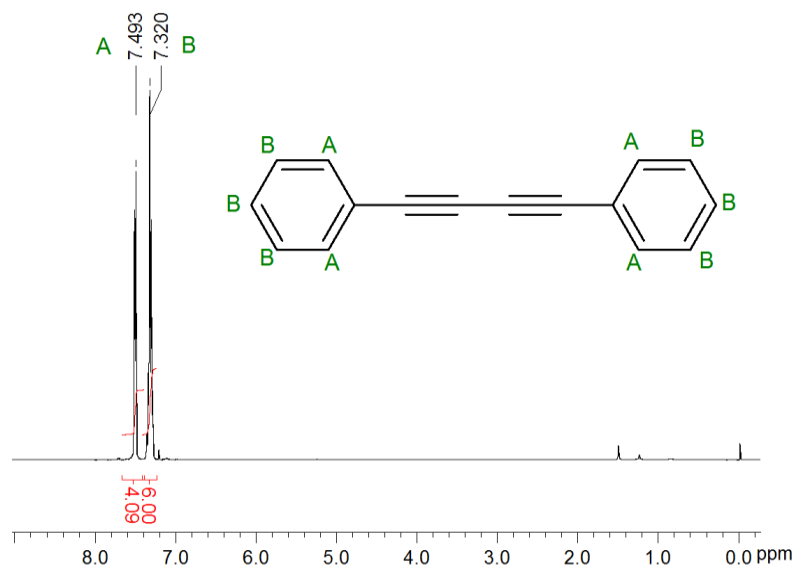


Figura 50. $^1\text{H-RMN}$ do produto da catálise.

No espectro de $^1\text{H-RMN}$ observa-se um multiplete localizado em 7,32 ppm que é atribuído aos hidrogênios da posição B, enquanto que o dubleto em 7,493 ppm corresponde aos 4 hidrogênios da posição A.

CONCLUSÃO

6. CONCLUSÃO

Neste trabalho, sílica mesoporosa do tipo SBA-15 foi organofuncionalizada com êxito com mercaptopropil (SH) e/ou silsesquioxano iônico contendo grupo Db. Sendo o grupo SH mais estável termicamente que o grupo Db.

A análise textural revelou que a organofuncionalização produz um aumento da espessura da parede dos poros, acompanhado de um decréscimo nos valores de diâmetro e volume dos poros. Estes efeitos são mais marcantes para a série Db, que inclusive produziu fechamento parcial de microporos.

Foi possível sintetizar AuNP no interior dos poros da SBA-15 organofuncionalizada. Para a série SH e SHDb, o grupo SH atuou como sítio nucleador produzindo AuNP de diâmetro maiores. Enquanto que para a série Db, foi observado uma distribuição de tamanho homogênea com menor tamanho de NP. Portanto, o silsesquioxano iônico mostrou-se mais eficiente que o grupo tiol como estabilizador e agente ancorador de AuNP. A série Db mostrou-se mais eficiente como catalisador na reação de redução de *p*-nitrofenol para *p*-aminofenol.

Também foi possível modificar a superfície de xerogel de sílica com silsesquioxano iônico contendo o grupo Db, para uso como adsorvente de Au(III) na forma de cloroaurato. Esse material foi utilizado em reações de acoplamento de alcinos terminais para formação de 1,3-diinos, mostrando-se extremamente promissor para ser aplicado como catalisador heterogêneo.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Caldas, E. M.; Novatzky, D.; Deon, M.; de Menezes, E. W.; Hertz, P. F.; Costa, T. M. H.; Arenas, L. T.; Benvenuti, E. V. *Microproporous Mesoporous Mater.* **2017**, *247*, 95-102.
2. Benvenuti, E. V.; Moro, C. C.; Costa, T. M. H.; Gallas, M.R. *Quim. Nova.* **2009**, *32*, 1926-1933.
3. D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky. *Science.* **1998**, *279*, 548-552.
4. José, N. M.; Prado, L. A. S. de A. *Quim. Nov.* **2005**, *28*, 281- 288.
5. Gay, D. S. F.; Fernandes, T. H. M.; Amavisca, C. V.; Cardoso, N. F.; Benvenuti, E. V.; Costa, T. M. H.; Lima, E. C. *Desalination* **2010**, *258*, 128–135.
6. Osorio, A. G.; Machado, G. B.; Pereira, M. N.; Benvenuti, E. V.; Pereira, L. G.; Bergmann, C. P.; Oliveira, A. H.; Costa, T. M. H. *Appl. Surf. Sci.* **2016**, *371*, 9-15.
7. Caldas, E. M.; de Menezes, E. W.; Pizzolato, T. M.; Dias, S. L. P.; Costa, T. M. H.; Arenas, L. T.; Benvenuti, E. V. *J Sol-Gel Sci. Technol.* **2014**, *72*, 282–289.
8. Deon, M.; Caldas, E. M.; Rosa, D. S.; de Menzes, E. W. Dias, S. L. P.; Pereira, M. B.; Costa, T. M. H.; Arenas, L. T.; Benvenuti, E. V. *J Solid State Electrochem.* **2015**, *19*, 2095-2105.
9. Nunes, M. R.; Gushikem, Y.; Landers, R.; Dupont, J.; Costa, T. M. H.; Benvenuti, E. V. *J Sol-Gel Sci Technol* **2012**, *63*, 258–265.
10. Schneid, A. C.; Pereira, M. B.; Horowitz, F.; Mauler, R. S.; Matte, C. R.; Klein, M. P.; Hertz, P. F.; Costa, T. M. H.; de Menezes, E. W.; Benvenuti, E. V. *J. Braz. Chem. Soc.* **2015**, *26*, 1004-1012.
11. Hoffmann, F.; Cornelius, M.; Morell, J.; Froba, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3216-3251.
12. Facet, B.; Teixeira-Neto, E.; Pastore, H. O.; Oliveira, C. L. P.; Teixeira-Neto, A. A. *Microporous Mesoporous Mater.* **2015**, *210*, 86–93.
13. Mori, K.; Masuda, S.; Tanaka, H.; Yoshizawa, K.; Chee, M.; Yamashita, H. *Chem. Commun.*, **2017**, *53*, 4677.
14. Zhang, X.; Guo, Q.; Cui, D. *Sensors* **2009**, *9*, 1033–1053.
15. Bai, L.; Yan, Z.; Jia, L.; Liu, Z.; Liu, Y. *Mater. Des.* **2017**, *135*, 9–15.

16. Slavin, Y. N.; Asnis, J.; Häfeli, U. O.; Bach, H. *J Nanobiotechnology* **2017**, *15*, 65.
17. Feng, Y.; Panwar, N.; Tng, D. J. H.; Tjinm, S. C.; Wang, K.; Yong, K.-T. *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *319*, 86–109.
18. Sangtani, A.; Nag, O. K.; Field, L. D.; Breger, J. C.; Delehanty, J. B. *Wiley Interdiscip Rev Nanomed Nanobiotechnol.* **2017**, e1466.
19. Attiaa, Y.; Samer, M. *Renew Sust Energ Rev.* **2017**, *79*, 878–892.
20. Zhu, J.; Wang, T.; Xu, X.; Xiao, P.; Li, J. *Appl. Catal., B* **2013**, *130–131*, 197–217.
21. Gutiérrez, L.-F.; Hamoudi, S.; Belkacemi, K. *Catalysts* **2011**, *1*, 97–154.
22. Wu, P.; Bai, P.; Lei, Z.; Loh, K. P.; Zhao, X. S. *Microporous Mesoporous Mater.* **2011**, *141*, 222–230.
23. Feiz, A.; Bazgir, A. *Catal. Commun.* **2016**, *73*, 88–92.
24. Peng, X.; Zhang, W.; Gai, L.; Jiang, H.; Tian, Y. *Russ. J. Phys. Chem. A* **2016**, *90*, 8, 1656–1664.
25. Pensa, E.; Cortés, E.; Corthey, G.; Carro, P.; Vericat, C.; Fonticelli, M. H.; Benítez, G.; Rubert, A. A.; Salvarezza, R. C. *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 1183–1192.
26. Barngrover, B. M.; Aikens, C. M. *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 5377–5384.
27. Goulet, P. J. G.; Lennox, R. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *13*, 9582–9584.
28. Ciriminna, R.; Fidalgo, A.; Pandarus, V.; Béland, F.; Ilharco, L. M.; Pagliaro, M. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 6592–6620.
29. Barczak, M.; McDonagh, C.; Wencel, D. *Microchim Acta.* **2016**, *183*, 2085–2109.
30. Nassar, J. E.; Messaddeq, Y.; Ribeiro, S. J. L. *Quím. Nova* **2002**, *25*, 27–31.
31. Costa, T. M. H.; Gallas, M. R.; Benvenuti, E. V.; da Jornada, J. A. H. *J. Non-Cryst. Solids* **1997**, *220*, 195–201.
32. Roy, J.; Das, S.; Maitra, S. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* **2015**, *12*, E71–E77.
33. Hench, L. L.; West, J. K. *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 33–72.
34. Tang, Y.; Tao, Z.; Bright, F. V. *J Sol-Gel Sci Technol.* **2007**, *42*, 127–133.
35. Zhu, T.; Row, K. H. *J. Sep. Sci.* **2012**, *35*, 1294–1302.
36. Walcarius, A.; Collinson, M. M. *Annu. Rev. Anal. Chem.* **2009**, *2*, 121–43.
37. Pilz, S.; Najafi, H.; Ryser, M.; Romano, V. *Fibers.* **2017**, *5*, 24.
38. El-Nahal, I. M.; El-Ashgar, N. M. *J. Org. Chem.* **2007**, *692*, 2861–2886.
39. Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J.; Vartuli, J. C.; Beck, J. S. *Nature.* **1992**, *22*, 710–712.

40. Chien, S. C.; Pérez-Sánchez, G.; Gomes, J. R. B.; M.; Cordeiro, Natalia D. S.; Jorge, M.; Auerbach, S. M.; Monson, P. A. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 4564–4575.
41. Díaz, I.; Pérez-Pariente, J.; Terasaki, O. *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 48–53.
42. Soler-Illia, G. J. A. A.; Azzaroni, O. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 1107–1150.
43. Costa, J. A. S.; de Jesus, R. A.; da Silva, C. M. P.; Romão, L. P. C. *Powder Technol.* **2017**, *308*, 434–441.
44. Sanchez, C.; Julián, B.; Belleville, P.; Popall, M. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 3559–3592.
45. Bürglová, K.; Nouredine, A.; Toquer, G.; X. Cattoën, Man, M. W. C. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 10371 – 10382.
46. Nunes, S. C.; Bürglová, K.; Hodačová, J.; Ferreira, R. A. S.; Carlos, L. D.; Almeida, P. Cattoën, X.; Man, M. W. C.; Bermudez, V. de Z. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 1218–1225.
47. Arenas, L. T.; Gay, D. S. F.; Moro, C. C.; Dias, S. L. P.; Azambuja, D. S.; Costa, T. M. H.; Benvenuti, E. V.; Gushikem, Y. *Microporous Mesoporous Mater* **2008**, *112*, 273–283.
48. Arenas, L. T.; Dias, S. L. P.; Moro, C. C.; Costa, T. M. H.; Benvenuti, E. V.; Lucho, A. M. S.; Gushikem, Y. *J Colloid Interface Sci.* **2006**, *297*, 244–250.
49. De Menezes, E. W.; Lima, E. C.; Royer, B.; de Souza, F. E.; dos Santos, B. D.; Gregório, J. R.; Costa, T. M. H.; Gushikem, Y.; Benvenuti, E. V. *J Colloid Interface Sci.* **2012**, *378*, 10–20.
50. Maroneze, C. M.; Magosso, H. A.; Panteleimonov, A. V.; Kholin, Y. V.; Gushikem, Y. *J Colloid Interface Sci.* **2011**, *356*, 248–256.
51. Pereira, M. B.; Michels, A. F.; Gay, D. S. F.; Benvenuti, E. V.; Costa, T. M. H.; Horowitz, F. *Opt Mater.* **2010**, *32*, 1170–1176.
52. Kumar, B. V. V. S. P.; Rao, K. V.; Soumya, T.; George, S.J.; Eswaramoorthy M. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10902–10905.
53. Jeenpadiphat, S.; Björk, E. M.; Odénb, M.; Tungasmitaa, D. N. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2015**, *410*, 253–259.
54. Sobhi, H. R.; Ghambarian, M.; Esrafil, A.; Behbahani, M. *Microchim Acta* **2017**, *184*, 2317–2323.
55. Tomina, V.V.; Stolyarchuk, N.V.; Melnyk, I.V.; Zub, Yu.L.; Kouznetsova, T.F.; Prozorovich, V.G.; Ivanets A.I. *Sep. Purif. Technol.* **2017**, *175*, 391–398.
56. Natarajan, S. K.; Selvaraj, S. *RSC Advances* **2014**, *4*, 14328–14334.

57. Rostamnia, S.; Doustkhah, E.; Zeynizadeh, B. *Microporous Mesoporous Mater.* **2016**, *222*, 87–93.
58. Samyn, P.; Barhoum, A.; Öhlund, T.; Dufresne, A. *J. Mater. Sci.* **2018**, *53*, 146–184.
59. Duncan, T. V. *J. Colloid Interface Sci* **2011**, *1*, 1–24.
60. Maurer-Jones, M. A.; Gunsolus, I. L.; Murphy, C. J.; Haynes, C. L. *Anal. Chem.* **2013**, *85*, 3036–3049.
61. Roco, M. C.; Mirkin, C. A.; Hersam, M. C. *Nanotechnology Research Directions for Societal Needs in 2020: Retrospective and Outlook*; World Technology Evaluation Center (WTEC) and the National Science Foundation (NSF), Ed.; Springer, **2010**; pp. 1–31.
62. Rastogi, A.; Zivcak, M.; Sytar, O.; Kalaji, H. M.; He, X.; Mbarki, S.; Brestic, M. *Front Chem.* **2017**, *5*, 78, 1 – 16.
63. Guay, J.-M.; Lesina, A. C.; Côté, G.; Charron, M.; Poitras, D.; Ramunno, L.; Berini, P.; Weck, A. *Nature Communications* **2017**, *8*, 16095, 1- 12.
64. Freestone, I.; Meeks, N.; Sax, M.; Higgitt, C. *Gold Bulletin* **2007**, *40*, 270-277.
65. Melo, M. A. Jr.; Santos, L. S. S.; Gonçalves, M. C.; Nogueira, A. F. *Quim. Nova* **2012**, *35*, 1872–1878.
66. Tan, Y.; Li, Y.; Zhu, D. *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, **2004**, *8*, 9-40.
67. Collins, J. T.; Kuppe, C.; Hooper, D. C.; Sibilica, C.; Centini, M.; Valev, V. K. *Adv. Opt. Mater.* **2017**, *5*, 1700182.
68. Thawarkar, S.; Thombare, B.; Khupse, N. D. *New J. Chem.* **2017**, *41*, 12989.
69. Shukla, A. K.; Irvani, S. *Environ. Chem. Lett.* **2017**, *15*, 223–231.
70. Csáki, A.; Thiele, M.; Jatschka, J.; Dathe, A.; Zopf, D.; Stranik, O.; Fritzsche, W. *Eng. Life Sci.* **2015**, *15*, 266–275.
71. Feldheim, D. L.; Foss, C. A. J. *Metal Nanoparticles: synthesis, characterization, and applications*; Headquarters: New York, **2002**.
72. Iii, J. D. A.; Finke, R. G. *J. Mol. Catal.* **1999**, *145*, 1–44.
73. Otanicar, T. P.; DeJarnette, D.; Hewakuruppu, Y.; Taylor, R. A. *Adv. in Optics and Photonics* **2016**, *8*, 3, 541-585.
74. Ju-Nam, Y.; Lead, J. R. *Sci. Total Environ.* **2008**, *400*, 396 – 414.
75. Turkevich, J.; Stevenson, P. C.; Hillie, J. *Discuss. Faraday Soc.* **1951**, *11*, 55-75.

76. Yang, Y.; Lin, Y.; Di, D. Zhang, X.; Wang, D.; Zhao, Q.; Wang S. *J Colloid Interface Sci.* **2017**, *508*, 323–331.
77. Miah, A. T.; Bharadwaj, S. K.; Saikia, P. *Powder Technol.* **2017**, *315*, 147–156.
78. Manukyan, K. V.; Yeghishyan, A. V.; Shuck, C. E.; Moskovskikh, D. O.; Rouvimov, S.; Wolf, E. E.; Mukasyan, A. S. *Microporous Mesoporous Mater.* **2018**, *257*, 175-184.
79. Xu, S.; Sheng, H.; Liao, S.; Hu, D.; Yu, D.; Ye, T. *Catal. Commun.* **2017**, *89*, 121–124.
80. Manukyan, K. V.; Yeghishyan, A. V.; Shuck, C. E.; Moskovskikh, D. O.; Rouvimov, S.; Wolf, E. E.; Mukasyan, A. S. *Microporous Mesoporous Mater.* **2018**, *257*, 175 – 184.
81. Foschiera, J. L.; Pizzolato, T. M.; Benvenuti, E. V. *J. Braz. Chem. Soc.* **2001**, *12*, 159-164.
82. Pinto, L. C. M. *Tese de Doutorado: “Quantikov - Um Analisador Microestrutural para o Ambiente Windows”*, Universidade de São Paulo, IPEN **1996**.
83. Wendlant, W. W. M.; Hecht, H. G. *Reflectance Spectroscopy - Chemical Analysis*; Interscience Publishers (John Wiley & Sons): New York, **1966**.
84. Gregg, S. J.; Sing, K. S. W. *Adsorption, Surface Area and Porosity*; Academic Press, Inc. London, **1982**.
85. Webb, P. A.; Orr, C.; Camp, R. W.; Oliver, J. P.; Yunes, Y. S. *Analytical methods in fine particle technology*. Micromeritics Instrument Corp. Norcross, GA, USA, **1997**.
86. Costa, T. M. H.; Gallas, M. R.; Benvenuti, E. V.; da Jornada, J. A. H. *J Non Cryst Solids* **1997**, *220*, 195–201.
87. Galarneau, A.; Cambon, H.; Renzo, F.D.; Ryoo, R.; Choi, M.; Fajula, F. *New J. Chem.* **2013**, *27*, 73-79.
88. Fontes, M. S. B.; Melo, D. M. A.; Costa, C. C.; Braga, R. M.; Melo, M. A. F; Alves, J. A. B. L. R. *Materials Research.* **2015**; *18(3)*, 608-613.
89. Dabadie, T.; Ayrat, A.; Guizard, C.; Cot, L.; Lacanb, P; *J. Mater. Chem.* **1996**, *6*, 1789 – 1794.
90. Colthup, N. B.; Daly, L. H.; Wiberley, S. E. *Introduction to infrared and raman spectroscopy*. New York, **1975**.
91. Lee, B.; Ma, Z.; Zhang, Z.; Park, C.; Dai, S. *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, *122*, 160–167.
92. Akbari, A.; Khammar, M.; Taherzadeh, D.; Rajabian, A.; Zak, A. K.; Darroudi, M. *J. Mol. Struct.* **2017**, *1149*, 771-776.

93. Panigrahi, S.; Basu, S.; Praharaj, S.; Pande, S.; Jana, S. Pal, A.; Ghosh, S.K.; Pal, T. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 4596-4605.
94. Xia, Y.; Xiong, Y.; Lim, B.; Skrabalak, S. E. *Angew Chem* **2009**, *48*, 60–103.
95. Eustis, S.; El-Sayed, M.A. *Chem. Rev.* **2006**, *35*, 209–217.
96. Pradhan, N.; Pal A.; Pal, T. *Langmuir* **2001**, *17*, 1800–1802.
97. Wu, Z.; Wang, L.; Hu, Y.; Li, Y. *Colloid Polym. Sci.* **2016**, *294*, 1165-1172.
98. Zhao, Y.; Wu, Z.; Wang, Y.; Yang, C.; Li, Y. *Colloids Surf. A* **2017**, *529*, 417–424.
99. Cao, Z.; Chen, H.; Shang, Y.; Zhang, Y.; Qi, D.; Ziener, U. *Colloids Surf. A* **2017**, *517*, 52–62.
100. Wu, Z.; Wang, L.; Hu, Y.; Li, Y. *Colloid Polym Sci.* **2016**, *294*, 1165-1172.
101. Han J., Wang L., Guo R. *J Mater Chem* **2012**, *22*, 5932–5935.
102. Sing, K. S. W.; Everett, D. H.; Haul, R. A. W.; Moscou, L.; Pierott, R. A.; Rouquerol, J.; Siemieniewska, T. *Pure & Appl. Chem.*, **1985**, *57*, 4, 603-619.
103. Iler, R. K. *The Chemistry of Silica, John Wiley & Sons*, New York, **1979**.
104. Streszewski, B.; Jaworski, W.; Szaciłowski, K.; Paclawski, K. *Int. J. Chem. Kinet.* **2014**, *46*, 6, 328 – 337.
105. Miessler, G. L.; Fischer, P. J.; Tarr, D. A. *Inorganic Chemistry*. Pearson Education, Inc., **2014**.
106. Gangopadhyay, A. K.; Chakravorty, A. *J. Chem. Phys.* **1961**, *35*, 2206 – 2209.