



NATÁLIA FATTORI

**SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS SUPORTADAS EM SÍLICAS
MESOPOROSAS ORGANOFUNCIONALIZADAS**

**CAMPINAS
2015**



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA**

NATÁLIA FATTORI

**SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS SUPORTADAS EM SÍLICAS
MESOPOROSAS ORGANOFUNCIONALIZADAS**

ORIENTADOR: PROF. DR. YOSHITAKA GUSHIKEM

**TESE DE DOUTORADO APRESENTADA AO
INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP PARA
OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTORA EM CIÊNCIAS.**

**ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA TESE DEFENDIDA
POR NATALIA FATTORI, E ORIENTADA PELO PROF. DR. YOSHITAKA GUSHIKEM .**

Assinatura do Orientador

**CAMPINAS
2015**

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca do Instituto de Química
Simone Lucas Gonçalves de Oliveira - CRB 8/8144

F269s Fattori, Natália, 1985-
Síntese de nanopartículas metálicas suportadas em sílicas mesoporosas organofuncionalizadas / Natália Fattori. – Campinas, SP : [s.n.], 2014.

Orientador: Yoshitaka Gushikem.
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Sílica. 2. Nanopartículas. 3. Metais nobres. 4. Catálise. I. Gushikem, Yoshitaka. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Synthesis of metal nanoparticles supported in organofunctionalized mesoporous silica

Palavras-chave em inglês:

Silica

Nanoparticles

Noble metals

Catalysis

Área de concentração: Química Inorgânica

Titulação: Doutora em Ciências

Banca examinadora:

Yoshitaka Gushikem [Orientador]

Jacqueline Arguello da Silva

Wania da Conceição Moreira

Juliano Alves Bonacin

André Luiz Barboza Formiga

Data de defesa: 11-11-2014

Programa de Pós-Graduação: Química

Dedico este trabalho...

*Aos meus pais, **Margarete e Cláudio**, e aos meus
familiares e amigos, por todos os momentos que passamos
juntos.*

Agradecimentos

Ao *Professor Yoshitaka Gushikem*, pela orientação, carinho e amizade durante todos esses anos de convívio.

Aos amigos do grupo, *Miriam Paula, Lucas e Abdur*, e também a todos os colegas do laboratório.

Aos meus grandes amigos *Bruno, Júlio, Fernando, Rodrigo, Elisete e Mari*. Pessoas especiais que agradeço com muito carinho.

À minha querida e eterna amiga *Ana Lucia*, que estava constantemente presente, contribuindo com suas ideias, mas acima de tudo, com sua amizade, bom humor e paciência, e hoje deixa uma enorme saudade.

Aos *Professores, Técnicos e Funcionários* do Instituto de Química da Unicamp, e em especial, à *Alice* pelo auxílio e colaboração.

Aos meus pais, *Margarete e Cláudio*, aos meus irmãos, *Gabriela, Junior e Rebeca*, à *Simone*, ao *Valter*, e às minhas avós, *Teresa e Duília*, e a todos os familiares que de alguma forma contribuíram para a minha formação.

Agradeço por toda ajuda, carinho, paciência e dedicação, em todos os momentos da minha vida.

À *Natália*, pela paciência e ajuda durante muitos anos, pelo carinho e companhia, e os ótimos momentos que passamos juntas. À *Adélia* e à *Renata*, minha segunda família, sempre me apoiando e ajudando.

À *tia Andréa*, pelo incentivo e ajuda para que eu pudesse começar essa jornada, e por sempre estar pronta para me ajudar. Sempre uma pessoa muito especial.

Aos meus filhotes *Tico* e *Nina*, pela companhia, carinho e amor incondicional.

À **FAPESP**, pelo financiamento deste trabalho.

Curriculum Vitae

Formação Acadêmica

08/2011 – 11/2014

Doutorado em Química Inorgânica

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP

Campinas – SP/Brasil

Orientador: Prof. Dr. Yoshitaka Gushikem

03/2010 – 07/2011

Mestrado em Química Inorgânica

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP

Campinas – SP/Brasil

Orientador: Prof. Dr. Yoshitaka Gushikem

03/2004 – 12/2009

Bacharelado em Química

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP

Campinas – SP/Brasil

Artigos Publicados

1. Maroneze, C.M.; Rahim, A.; Fattori, N.; Da Costa, L. P.; Sigoli, F.A.; Mazali, I.O.; Custódio, R.; Gushikem, Y.; *Electrochimica Acta* , **2014**, *123*, 435.

2. Fattori, N.; Maroneze, C.M.; Da Costa, L.P.; Strauss, M.; Mazali, I.O.; Gushikem, Y.; *Colloids and Surfaces. A*, **2013**, 437, 120.
3. Fattori, N.; Maroneze C.M.; Da Costa, L.P.; Strauss, M.; Sigoli, F.A.; Mazali, I.O.; Gushikem, Y.; *Langmuir* **2012**, 28, 10281
4. Magosso, H.A.; Fattori, N.; Arenas, L.T.; Gushikem, Y.; *Cellulose*, **2012**, 19, 913.
5. dos Santos, M.P.; Rahim, A.; Fattori, N.; Kubota, L.T.; Gushikem, Y.; *Sens. and Actuators. B*, **2012**, 171-172, 712.
6. Fattori, N.; Maroneze, C.M.; Magosso, H.A.; Kholin, Y.V.; Gushikem, Y.; *J. Colloid Interf. Sci.*, **2012**, 384, 137.
7. Magosso, H. A.; Fattori, N.; Kholin Y. V.; Gushikem, Y.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2009**, 20, 744

Patentes

Autores: Natália Fattori, Yoshitaka Gushikem, Camila M. Maroneze, Fernando A. Sigoli, Ítalo O. Mazali, Luis P. da Costa e Mathias Strauss.

Título: “Processo de obtenção de nanopartículas metálicas em suportes funcionalizados e seus usos”.

PI018130011419

Autores: Hérica Aparecida Magosso, Natalia Fattori e Yoshitaka Gushikem

Título: “Polímero Adsorvente, Processo de Obtenção de Polímero Adsorvente e Uso de Polímero Adsorvente para Retirar Íons de Soluções Alcoólicas”

PI0703801-1A2

RESUMO

SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS SUPORTADAS EM SÍLICAS MESOPOROSAS ORGANOFUNCIONALIZADAS

O presente trabalho descreve um método de preparação de nanopartículas metálicas suportadas em sílicas mesoporosas organofuncionalizadas. Dois diferentes substratos foram explorados: uma sílica mesoporosa constituída de uma estrutura porosa altamente ordenada e uniforme, composta de poros ou canais cilíndricos dispostos paralelamente e empacotados em arranjo hexagonal (SBA-15), e uma sílica mesoporosa caracterizada por uma rede desordenada de poros, de tamanho e forma variados, distribuídos e interconectados aleatoriamente ao longo da estrutura porosa (SMD). As duas matrizes tiveram suas superfícies quimicamente modificadas com dois diferentes agentes funcionalizantes constituídos de cátions orgânicos (R^+Cl^-) com propriedades de troca-iônica, derivados das moléculas 1-metilimidazol (Imi) e 4,4'-bipiridina (Bipy). Em ambos os casos, as propriedades íon-trocadoras dos cátions orgânicos ancorados na superfície das sílicas permitem a retenção de ânions complexos de metais nobres ($[AuCl_4]^-$, $[PtCl_6]^{2-}$ e $[PdCl_4]^{2-}$) confinados na estrutura porosa. Estas espécies foram convertidas *in situ* nas nanopartículas metálicas de interesse pela redução dos íons metálicos com agentes redutores adequados. As matrizes modificadas com o grupo funcional **Imi** foram utilizadas como suportes para a preparação e estabilização de nanopartículas metálicas (Au, Pt, Pd e ligas metálicas Au-Pt, Au-Pd e Pt-Pd). Já as matrizes modificadas com o grupo funcional **Bipy** foram utilizadas como suportes para o preparo de nanopartículas de ouro.

ABSTRACT

SYNTHESIS OF METAL NANOPARTICLES SUPPORTED ON ORGANOFUNCTIONALIZED MESOPOROUS SILICA

The present work describes a new method for preparing metal nanoparticles supported on organofunctionalized mesoporous silica. Two different substrates were used: a mesoporous silica constituted by a highly ordered and uniform porous framework, with parallel cylindrical pore channels packed in a hexagonal array (SBA-15), and a mesoporous silica characterized by a disordered porous framework, with non-uniform size and shape, distributed and interconnected randomly throughout the porous structure (SMD). Both substrates were chemically modified with two different functional groups constituted of organic cations (R^+Cl^-) with ion-exchange properties, derivative from the molecules 1-methylimidazole (Imi) and 4,4'-bipyridine (Bipy). In both cases, the ion-exchange properties of the cationic groups attached to the silica surface allows the retention of anionic noble metal complex ($[AuCl_4]^-$, $[PtCl_6]^{2-}$ e $[PdCl_4]^{2-}$), confined within the porous structure. These species were converted *in situ* into metal nanoparticles by means of reduction of the metal ions with proper reducing agents. The substrates modified with the functional group **Imi** were used as supports for the preparation and stabilization of noble metal nanoparticles (Au, Pt, Pd and metal alloys Au-Pt, Au-Pd and Pd-Pt). The substrates modified with the functional group **Bipy** were used as supported for the preparation of gold nanoparticles.

SUMÁRIO

Lista de Tabelas	xxi
Lista de Figuras	xxiii
1. Introdução	1
1.1. Sólidos Inorgânicos	1
1.2. Sílicas Mesoporosas	2
1.3. Modificação química da superfície da sílica	4
1.4. Nanopartículas metálicas.....	6
1.5. Nanopartículas metálicas suportadas em sílica organofuncionalizadas	9
1.6. Aplicação de nanopartículas metálicas suportadas como catalisadores em reações de oxidação de álcoois	13
2. Objetivos	15
3. Procedimento Experimental	17

3.1. Reagentes Utilizados	17
3.2. Síntese da SBA-15	18
3.3. Síntese da Sílica Mesoporosa Desordenada (SMD)	18
3.4. Síntese dos Grupos Funcionalizantes	19
3.4.1. Síntese do cloreto de (trimetoxisililpropil)-1-metil- imidazolium (Imi)	19
3.4.2. Síntese do diodeto de N'-N-bis-(trimetoxisililpropil)-4,4'- bipiridínio (Bipy).....	19
3.5. Funcionalização da superfície das sílicas	20
3.6. Preparo das nanopartículas metálicas	21
3.6.1. Preparo das nanopartículas metálicas suportadas nos materiais SBA-15/Imi e SMD/Imi	21
3.6.2. Preparo de nanopartículas de ouro suportadas nos materiais SBA-15/Bipy e SMD/Bipy	22
3.7. Caracterização	24
3.7.1. Ressonância Magnética Nuclear	24
3.7.2. Análise Elementar	24
3.7.3. Imagens de MEV e MET	24
3.7.4. Área Superficial Específica	25
3.7.5. Espectroscopia eletrônica na região UV-Vis	25

3.7.6. Difração de Raios-X	25
3.8. Isoterma de Adsorção – estudo do processo de troca iônica	25
3.9. Aplicação dos materiais como catalisadores em reações de oxidação de álcool benzílico	27
4. Resultados e Discussão	29
4.1. Síntese das sílicas mesoporosa SBA-15 e SMD	29
4.2. Síntese dos grupos funcionalizantes	32
4.2.1. Síntese do cloreto de (trimetoxisililpropil)-1-metil- imidazolium (Imi)	32
4.2.2. Síntese do diiodeto de N'-N-bis-(trimetoxisililpropil)-4-4'- bipiridínio (Bipy)	33
4.3. Funcionalização da superfície das sílicas	36
4.4. Preparo das nanopartículas metálicas suportadas nos materiais SBA-15/Imi e SMD/Imi	42
4.4.1. Isotermas de adsorção – estudo do equilíbrio de troca iônica	42
4.4.2. Preparo das nanopartículas metálicas	47

4.4.3. Aplicação dos materiais como catalisadores em reações de oxidação de álcool benzílico	60
4.5. Preparo das nanopartículas de ouro suportadas nos matérias SBA-15/Bipy e SMD/Bipy	64
5. Conclusão	73
6. Referências Bibliográficas	75

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Moléculas orgânicas utilizadas para a modificação química da superfície da sílica, e suas respectivas aplicações	5
Tabela 2. Reagentes utilizados	17
Tabela 3. Valores calculados e valores experimentais das porcentagens em massa de C, H e N da molécula Bipy	33
Tabela 4. Atribuições dos sinais de RMN de ^{13}C da Bipy	33
Tabela 5. Análise elementar e grau de funcionalização das sílicas funcionalizadas	36
Tabela 6. Deslocamento Químico (RMN de ^{29}Si e ^{13}C) da SBA-15, SBA-15/Imi e SBA-15/Bipy e SMD, SMD/Imi e SMD/ Bipy (*R = H ou CH_3) ..	40
Tabela 7. Valores de capacidade efetiva de adsorção, t_Q , constantes de equilíbrio heterogêneo, β , obtidos pelo modelo de Langmuir	44
Tabela 8. Valores de capacidade efetiva de adsorção, t_Q , e grau de saturação da superfícies dos materiais	45
Tabela 9. Porcentagem em massa dos metais suportados nas matrizes mesoporosas funcionalizadas	48

Tabela 10. Distância interplanar (d) e parâmetro de rede (a) para as amostras contendo as nanopartículas metálicas 54

Tabela 11. Rendimento das reações de oxidação de álcool benzílico e seletividade para a formação do produto benzaldeído 60

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação da estrutura porosa com (a) arranjo hexagonal, (b) arranjo cúbico e (c) arranjo lamelar	3
Figura 2. Agentes funcionalizantes preparados a partir das moléculas (a) 1-metil-imidazol e (b) 4,4'-bipiridina, $R = (\text{OCH}_3)_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3$	12
Figura 3. Representação da estrutura do cloreto de (trimetoxisililpropil)-1-metil-imidazolium (Imi)	19
Figura 4. Representação da estrutura do diiodeto de N'-N-bis-(trimetoxisililpropil)-4,4'-bipiridínio (Bipy)	20
Figura 5. Mecanismo de formação da estrutura mesoporosa da SBA-15...	29
Figura 6. Imagens de microscopia eletrônica de varredura da (a e b) SBA-15 e (c e d) SMD	30
Figura 7. Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 da SBA-15 e SMD	31
Figura 8. Reação entre CPTMS e 1-metil-imidazol e formação do produto Imi.....	32
Figura 9. Reação entre IPTMS e 4,4'-bipiridina e formação do produto dissustituído Bipy	32

Figura 10. Espectros de (a) RMN de ^{13}C e (b) RMN de ^{29}Si da Bipy	34
Figura 11. Espectro de RMN de ^{29}Si da SBA-15 e SMD antes e após a funcionalização	38
Figura 12. Espectro de RMN de ^{13}C da (a) SBA-15/Imi e SMD/Imi e (b) SBA-15/Bipy e SMD/Bipy	39
Figura 13. Isotermas de adsorção dos complexos metálicos (a) $[\text{AuCl}_4]^-$, (b) $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ e (c) $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ experimental (pontos) e ajustada pelo modelo de Langmuir (linhas) para o material SBA-15/Imi.....	42
Figura 14. Isotermas de adsorção dos complexos metálicos (a) $[\text{AuCl}_4]^-$, (b) $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ e (c) $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ experimental (pontos) e ajustada pelo modelo de Langmuir (linhas) para o material SMD/Imi	43
Figura 15. Esquema ilustrativo do processo de formação das nanopartículas mono e bimetálicas	47
Figura 16. Espectros de absorção na região do UV-Visível para as matrizes contendo nanopartículas de ouro suportadas (SBA-15/Imi-Au e SMD/Imi-Au)	49
Figura 17. Medidas de difração de raios-X da (a) SBA-15/Imi-Au, SBA-15/Imi-Pd e SBA-15/Imi-Pt, (b) SBA-15/Imi-AuPd, (c) SBA-15/Imi-AuPt e (d) SBA-15/Imi-PdPt	51

Figura 18. Medidas de difração de raios-X da (a) SMD/Imi-Au, SMD/Imi-Pd e SMD/Imi-Pt, (b) SMD/Imi-AuPd, (c) SMD/Imi-AuPt e (d) SMD/Imi-PdPt	52
Figura 19. Esquema ilustrativo das nanopartículas bimetálicas com (a) formação de ligas metálicas e (b) separação de fases	53
Figura 20. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) da (a) SBA-15/Imi-Au, (b) SBA-15/Imi-Pd, (c) SBA-15/Imi-Pt	56
Figura 21. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) da (a) SBA-15/Imi-AuPd, (b) SBA-15/Imi-AuPt e (c) SBA-15/Imi-PdPt	57
Figura 22. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) da (a) SMD/Imi-Au, (b) SMD/Imi-Pd e (c) SMD/Imi-AuPd	58
Figura 23. Rendimento da reação de oxidação de álcool benzílico em função do tempo de reação na presença dos catalisadores contendo as nanopartículas de Pd e AuPd suportadas	61
Figura 24. Ilustração esquemática representando a incorporação dos precursores AuCl_4^- e formação das nanopartículas de ouro dentro da estrutura porosa da matriz funcionalizada com os grupo Bipy	64
Figura 25. Espectro de reflectância difusa do material SBA-15/Bipy.....	65

Figura 26. Espectro de reflectância difusa dos materiais (a) SBA-15/Bipy-Au(A) e (b) SBA-15/Bipy-Au(B) 67

Figura 27. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão da (a) SBA-15/Bipy-Au(A), (b-d) SBA-15/Bipy-Au(B) 68

Figura 28. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão da (a) SMD/Bipy-Au(A), (b) SMD/Bipy-Au(B) 69

1. Introdução

1.1. Sólidos inorgânicos

A utilização de sólidos inorgânicos nas mais distintas áreas da ciência pode ser facilmente associada com o alto nível de desenvolvimento científico e tecnológico observado atualmente. Os avanços significativos na habilidade de fabricação e manipulação de matrizes inorgânicas com as mais diversas características químicas e físicas resultaram na obtenção de materiais com propriedades significativamente diferenciadas, que além de impulsionar as tradicionais aplicações de sólidos inorgânicos como adsorventes ou catalisadores, expandiu a utilização dos mesmos em áreas que se estendem desde a microeletrônica à medicina.

Exemplos de materiais inorgânicos amplamente estudados e utilizados são as sílicas-gel, aluminas [1], zeólitas [2], vidros [3], argilas [4], silicatos [5] e uma grande variedade de óxidos inorgânicos [6]. Dentre os materiais acima citados, especial destaque é dado às sílicas obtidas pelo processo sol-gel [7]. Além das vantagens desse processo, como homogeneidade dos materiais obtidos, maior pureza e baixas temperaturas de síntese, as sílicas-gel podem ser facilmente funcionalizadas, com consequente modificação das propriedades químicas da superfície, ampliando ainda mais suas possibilidades de aplicação. Materiais a base de sílicas modificadas são amplamente utilizados como catalisadores [8-10], membranas de separação [11-13], suportes para a imobilização de enzimas e outras moléculas biológicas [14-16], suportes para o preparo de nanopartículas metálicas [17-19], biosensores [20-22], na construção de eletrodos modificados [23], em

dispositivos ópticos e fotoquímicos [24-27], na liberação controlada de fármacos [28-29], em processos de adsorção de corantes de solução aquosa [30-31] e em processos de pré-concentração e separação de íons metálicos em solução [31-34].

Segundo as definições da IUPAC, materiais porosos podem ser divididos em três categorias: microporosos (poros $< 2\text{nm}$), mesoporosos ($2\text{-}50\text{ nm}$) e macroporosos (poros $> 50\text{ nm}$) [35]. No presente trabalho, especial enfoque foi dedicado às sílicas mesoporosas, cujas principais características estão detalhadas a seguir.

1.2. Sílicas Mesoporosas

Sílicas mesoporosas constituem uma família de materiais extensivamente aplicada em processos de adsorção e catálise, cuja importância e ampla utilização estão relacionadas principalmente aos altos valores de área superficial específica e volume de poros apresentados pela sílica, que simultaneamente possibilitam a incorporação e acessibilidade de um grande número de grupos funcionais na superfície bem como asseguram uma rápida difusão das espécies de interesse até os sítios ativos dispersos na estrutura porosa [13]. Além disso, estas matrizes apresentam propriedades importantes como alta resistência mecânica, hidrotérmica e tendência a não intumescer quando imersos em solventes aquosos e não aquosos, tornando-as atrativas e muito utilizadas como fases estacionárias em colunas cromatográficas, em processos de separação e em processos catalíticos.

Outro fator que torna a sílica um suporte extremamente atrativo e útil diz respeito a sua versatilidade [13, 36-37], diretamente atribuída às inúmeras possibilidades de manipulação de sua estrutura porosa e da variedade de

modificações químicas possíveis de serem realizadas em sua superfície, o que origina materiais com as mais diversas funcionalidades e propriedades.

Sílicas mesoporosas podem apresentar estrutura porosa não ordenada, assim como estrutura ordenada de poros, e estas foram preparadas pela primeira vez na década de 90, por pesquisadores do grupo Mobil [38-40]. Sua preparação geralmente se dá pela hidrólise e condensação de um precursor de alcoxissilano, normalmente tetraetilortossilicato (TEOS), na presença de um agente direcionador da estrutura (surfactante). Os agentes direcionadores da estrutura são normalmente chamados de *templates supramoleculares*, e funcionam como um molde para a formação de mesoporos. Primeiramente, as moléculas do direcionador se auto-organizam em solução aquosa formando micelas, que se empacotam espontaneamente. O precursor inorgânico é então adicionado e interage com as micelas previamente formadas, resultando em micelas de compostos híbridos orgânico-inorgânico. Numa terceira etapa há a condensação dos precursores de silício, e a estrutura inorgânica cresce ao redor do arranjo formado. Por fim, o direcionador é removido e a estrutura mesoporosa ordenada é obtida [41].

Alguns exemplos de sílicas mesoporosas ordenadas são a MCM-41 e SBA-15, que apresentam arranjo poroso hexagonal, a MCM-48 e SBA-16, com arranjo cúbico e a MCM-50, com arranjo lamelar (Figura 1).

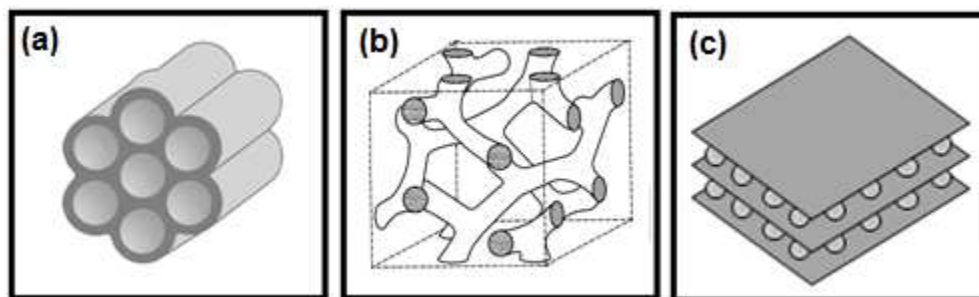


Figura 1. Representação da estrutura porosa com (a) arranjo hexagonal, (b) arranjo cúbico e (c) arranjo lamelar.

A SBA-15, sílica mesoporosa constituída de uma rede porosa altamente ordenada e uniforme, composta de poros ou canais cilíndricos dispostos paralelamente e empacotados em arranjo hexagonal (Figura 1a), tem atraído muita atenção de pesquisadores, uma vez que, além de apresentar distribuição uniforme de diâmetro de poros e altos valores de área superficial específica, sua síntese é relativamente simples e reproduzível [42-43].

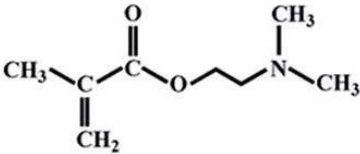
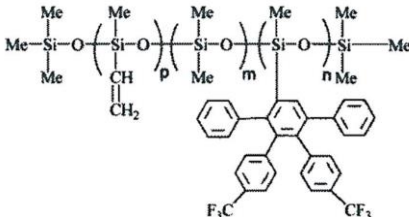


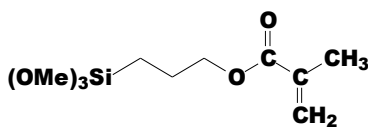
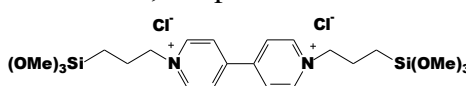
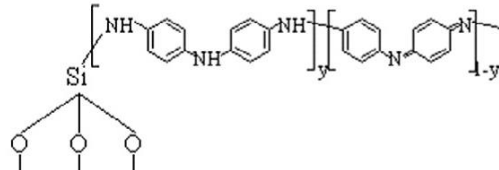
1.3. Modificação química da superfície da sílica

A superfície da sílica pode ser facilmente modificada através do ancoramento de moléculas orgânicas contendo grupos funcionais específicos. Dois diferentes processos de modificação de superfícies são conhecidos e apresentados na literatura. O primeiro método envolve a modificação pelas reações de co-condensação, onde a hidrólise e condensação do precursor inorgânico e de um organossilano ocorrem simultaneamente [37,44]. O segundo método é feito através de reações de pós-funcionalização (*post-grafting*), que envolvem a reação dos modificadores com os grupos silanóis da superfície da sílica previamente preparada [37].

Os materiais quimicamente modificados resultantes desses processos são altamente atrativos, pois combinam num único material as propriedades de uma rede tridimensional rígida de sílica altamente porosa com a reatividade/funcionalidade orgânica particular dos agentes funcionalizantes.

A Tabela 1 apresenta exemplos de moléculas orgânicas normalmente utilizadas para a modificação química da superfície da sílica, assim como exemplos de aplicações dos materiais modificados.

Tabela 1: Moléculas orgânicas utilizadas para a modificação química da superfície de sílicas, e suas respectivas aplicações.

Grupo funcionalizante	Aplicação	Ref.
2-(Dimetilamino)etil metacrilate 	Membrana anti-microbiana	[45]
	Fase estacionária para cromatografia gasosa	[46]
Fenil(trietoxissilano) $(\text{SiOt})_3\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_5$ 	Adsorção de poluentes orgânicos	[47]
	Adsorção de íons Cu(II), Cd (II), Ni (II), Zn (II)	[48]
3-(trimetoxissilil)-propil metacrilato 	Liberação controlada de moléculas biológicas	[29]
Dicloreto de N,N'-bis(trimetoxissililpropil)-4,4'-bipiridinium 	Catálise: evolução de H ₂	[49]
Aminopropil-trimetoxissilano $(\text{OMe})_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	Adsorção de CO	[50-51]
	Redução de Cr (VI)	[52]

1.4. Nanopartículas metálicas

Nanopartículas metálicas são materiais constituídos de algumas centenas de átomos metálicos, e têm recebido considerável interesse por parte dos pesquisadores do mundo todo devido às suas propriedades ópticas, elétricas e magnéticas, que geralmente diferem drasticamente das propriedades do material em escala macroscópica (bulk). Uma das primeiras tentativas de se preparar um material em escala nanométrica ocorreu em 1857, quando Faraday conseguiu preparar partículas de ouro pela redução de uma solução aquosa de tetracloro aurato ($\text{Na}[\text{AuCl}_4]$) [53]. O trabalho pioneiro de Faraday despertou o interesse de muitos outros pesquisadores, que ao longo dos anos se dedicaram ao preparo de materiais metálicos nanoparticulados.

Outros dois trabalhos inovadores que impulsionaram as pesquisas nessa área foram apresentados na década de 80, quando Haruta et al. e Hutchings demonstraram que nanopartículas de ouro em dimensões extremamente reduzidas suportadas em óxidos metálicos podem ser catalisadores muito ativos para a oxidação de CO [54-55] e hidrocloreção de etino a baixas temperaturas [56]. Essa descoberta estimulou uma extensiva pesquisa fazendo das nanopartículas de ouro o sistema catalítico mais bem estudado atualmente, mudando o conceito tradicional de que o ouro é inativo em processos catalíticos.

Para materiais em escala micrométrica (bulk), a porcentagem de átomos na superfície é muito pequena em relação ao número de átomos no interior do material. No entanto, as propriedades dos materiais se alteram drasticamente à medida que seu tamanho se aproxima do domínio nanométrico, uma vez que a porcentagem de átomos na superfície do material se torna significativa. Algumas propriedades interessantes, e muitas vezes

inesperadas, das nanopartículas são devido à alta razão área superficial/volume do material. Quando esta razão é alta, a energia superficial contribui significativamente para a energia total do sistema. O aumento da energia superficial se deve ao fato de que átomos na superfície apresentam menor número de coordenação do que os átomos no interior do sólido. Do ponto de vista termodinâmico, a energia livre total do sistema é a soma da energia livre do volume da partícula e da superfície (eq. 1) [57]. Para nanopartículas, $G_{\text{superfície}}$ se torna o componente com principal contribuição para a energia livre total do sistema.

$$G_{\text{nanopartícula}} = G_{\text{superfície}} + G_{\text{volume}} \quad (\text{Eq. 1})$$

Para uma nanopartícula esférica de 1 nm, estima-se que aproximadamente 90% dos átomos estejam na superfície da partícula, e isso afeta fortemente suas propriedades físico-químicas, que geralmente são determinadas por sua razão área superficial/volume [58]. A diminuição do tamanho leva ao aumento da concentração de átomos com menor número de coordenação (bordas e cantos), que são considerados menos estáveis [59]. A concentração desses átomos com menor número de coordenação (sítios ativos) é, portanto, governada pelo grau de irregularidade da superfície e é um ponto crucial que influencia fortemente a adsorção de moléculas na superfície da partícula e suas propriedades [58].

Atualmente, o grande interesse em nanopartículas metálicas se deve a inúmeras possibilidades de aplicação, como por exemplo, o desenvolvimento de células combustíveis e sensores analíticos [60-61], e principalmente como catalisadores em uma variedade de reações como a oxidação de CO [62-64],

hidrogenação seletiva [65-67], epoxidação de alcenos [68], oxidação de álcoois [69-70] e síntese direta de H_2O_2 [71-72].

As propriedades ópticas, elétricas, químicas e magnéticas das NPs se mostram extremamente dependentes de parâmetros como o tamanho, forma, composição e dispersão das partículas [54,73]. Deste modo, o controle efetivo de tais parâmetros é fundamental para determinar e expandir as possíveis aplicações e melhorar o desempenho desses materiais em áreas como a catálise, em sensores e processos industriais diversos [74-76].

Os avanços nas técnicas de microscopia para a caracterização de nanomateriais foi um fator importante que permitiu o estudo e o entendimento detalhado desses sistemas, possibilitando estabelecer uma relação entre essas propriedades e estrutura dos materiais, inclusive sobre as propriedades catalíticas. A importância de se estabelecer esse tipo de relação é que as pesquisas ficam direcionadas para o *design* de materiais funcionais cada vez melhores. Por exemplo, em 1997 Haruta mostrou pela primeira vez que a alta atividade catalítica de nanopartículas de ouro aumenta com a diminuição do tamanho da partícula [77]. Uma vez que essa dependência tamanho-atividade catalítica foi estabelecida, muitos métodos foram desenvolvidos para o preparo de nanopartículas pequenas, estáveis e altamente dispersas.

Além do desenvolvimento de nanopartículas monometálicas, uma nova gama de materiais vem sendo estudada, que envolve a mistura de dois ou mais metais em um único material [78].

As propriedades das nanopartículas bimetálicas são significativamente diferentes de seus análogos monometálicos devido ao chamado “efeito sinérgico” entre os dois metais. A formação de ligações bimetálicas (“*ligand effects*”) e a modificação do comprimento das ligações metal-metal (“*strain*”)

effets”) levam a mudanças na estrutura eletrônica do sistema, podendo alterar a energia de adsorção metal-adsorbato [79].

As principais aplicações catalíticas de nanopartículas bimetálicas são a hidrogenação de aldeídos insaturados, oxidação de álcoois, síntese direta de peróxido de hidrogênio e oxidação de monóxido de carbono [80]. Mobilio et al. prepararam nanopartículas de Au-Pd suportadas em γ -Al₂O₃ e TiO₂ e mostraram que a atividade catalítica das nanopartículas bimetálicas é maior do que a atividade de seus análogos monometálicos [81].

1.5 Nanopartículas metálicas suportadas em sílicas organofuncionalizadas

Um grande desafio no preparo de NPs se refere à estabilização das mesmas e controle das propriedades previamente mencionadas. Recentemente, muitos esforços têm sido dedicados no desenvolvimento de metodologias de preparo e estabilização de NPs [82], com especial destaque para a síntese de NPs suportadas em diversos materiais porosos [83,61], como carbono mesoporoso, polímeros, óxidos metálicos e diferentes tipos de sílicas, que serão objeto de estudo do presente trabalho.

Devido à baixa afinidade entre a sílica e as NPs metálicas [84-85], mesmo quando as partículas estão confinadas dentro dos mesoporos, elas são capazes de migrar para a superfície externa em condições de temperatura mais elevadas (durante o preparo ou aplicação do material) levando a aglomerações indesejadas dessas partículas. As NPs presentes na superfície externa do material estão susceptíveis a processos de agregação devido à alta energia livre de superfície de partículas nanométricas. Frente a isso, a funcionalização

da superfície da sílica é uma estratégia interessante para minimizar este problema, pois a interação entre o grupo funcional ancorado na superfície do suporte e as espécies metálicas favorece uma melhor dispersão e estabilização destas dentro da estrutura porosa. Outra grande vantagem no uso de suportes mesoporosos para o preparo e estabilização de nanopartículas metálicas é que a rede porosa não fica obstruída após a funcionalização da superfície e incorporação das nanopartículas, permitindo que estas estejam acessíveis em processos que dependam da difusão de espécies de interesse até a superfície das partículas, como em aplicações catalíticas. Atualmente, inúmeros métodos eficientes de síntese de nanopartículas suportadas podem ser encontrados na literatura [86-87]. O método de preparação, a natureza do grupo funcional e do precursor metálico, o agente redutor e o suporte têm uma grande influência nas propriedades e no desempenho do material nas mais diversas aplicações.

Os grupos funcionais mais comumente utilizados para estabilização de NPs metálicas são grupos orgânicos de natureza nucleofílica, contendo funções tiol, amina e ácidos carboxílicos. O presente trabalho propõe o preparo de nanopartículas metálicas suportadas em sílicas funcionalizadas com grupos orgânicos de natureza não nucleofílica. Foram explorados grupos funcionais contendo átomos de nitrogênio positivamente carregados, que apresentam propriedades íon-trocadoras.

Foram preparados dois agentes funcionalizantes obtidos a partir das moléculas 1-metil-imidazol e 4,4'-bipiridina, na forma dissubstituída (Figura 2), que foram utilizados para a modificação química da superfície de sílicas mesoporosas. As propriedades íon-trocadoras dos cátions orgânicos ancorados na superfície das sílicas permitem a adsorção e retenção de ânions complexos de metais nobres ($[\text{AuCl}_4]^-$, $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ e $[\text{PdCl}_4]^{2-}$) confinados na estrutura porosa. Estas espécies foram convertidas *in situ* nas nanopartículas metálicas

de interesse pela redução dos íons metálicos com agentes redutores adequados.

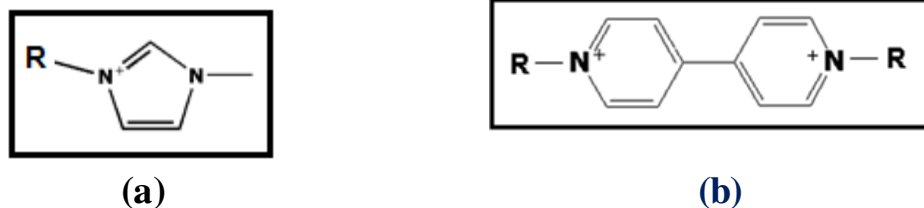


Figura 2. Agentes funcionalizantes preparados a partir das moléculas (a) 1-metil-imidazol e (b) 4,4'-bipiridina, $R = (\text{OCH}_3)_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3$.

O grupo funcional cloreto de (trimetoxisililpropil)-1-metil-imidazolium (Figura 2(a)) é um líquido iônico e foi obtido a partir da molécula de 1-metil-imidazol. Líquidos iônicos são compostos constituídos por um cátion orgânico e um contra-íon (ânion) orgânico ou inorgânico, e apresentam propriedades interessantes como estabilidade térmica, baixo ponto de fusão, baixa volatilidade, estabilidade eletroquímica e alta condutividade iônica [88]. Quando o substrato sólido é modificado com o líquido iônico, a molécula ligada à superfície do material (imidazolium) não está mais no estado líquido. No entanto, independente do “estado físico” do grupo funcional ancorado à superfície, muito autores se referem a estes materiais funcionalizados como “*materiais à base de líquidos iônicos*” [89].

A modificação química da estrutura porosa da sílica com líquidos iônicos ou espécies catiônicas similares tem sido explorada em aplicações analíticas [90], em processos de purificação [91], em processos de adsorção [92], em células solares [93], sensores eletroquímicos [94], e também para o preparo e estabilização de nano materiais [95].

O grupo funcional diiodeto de N'-N-bis-(trimetoxisililpropil)-4,4'-bipiridínio é um sal quaternário (Figura 2(b)), obtido a partir da molécula de

4,4'-bipiridina. Sais quaternários de 4,4'-bipiridina são também conhecidos como *viologen* [96-97]. Esses compostos têm propriedades químicas interessantes, e são amplamente usados como grupos ânion-trocadores [98], termosensores [99] e sensores colorimétricos [100]. Produtos baseados em compostos *viologen* também são usados como herbicidas, tendo como exemplo o metil-viologen (MV^{2+}), normalmente conhecido como paraquat.

Estes compostos apresentam três possíveis estados de oxidação: i) composto bi reduzido, cujas características e estrutura são pouco conhecidas; ii) cátion radical, que geralmente apresenta coloração azul intensa, e são bons agentes redutores; iii) dicátion, que é a forma mais estável do composto, com uma carga positiva em cada um dos dois átomos de nitrogênio presentes no anel, que são estabilizadas pelo sistema π de elétrons [97].

As propriedades desses compostos dependem fortemente do contra-íon. Compostos *viologen* apresentam coloração intensa quando há processos de transferência de carga (TC) entre o contra-íon e os anéis da 4,4'-bipiridina. Contra-íons como o iodeto apresentam transferência de carga com o anel, resultando em materiais de coloração intensa que absorvem fortemente na região do UV-Vis. Nesses casos, os anéis de piridina tendem a ser co-planares e centro-simétricos [97].

No presente trabalho, o grupo funcional derivado da molécula 4,4'-bipiridina foi escolhido por apresentar, além de propriedades ânion trocadoras, também propriedades redox, permitindo o preparo de nanopartículas metálicas suportadas nas matrizes funcionalizadas por dois diferentes métodos de redução: a redução química e a redução fotoquímica dos complexos $[AuCl_4]^-$. A redução fotoinduzida dos íons Au^{3+} está acoplada a reação redox das unidades de viologen. [101].

1.6. Aplicação de nanopartículas metálicas como catalisadores na reação de oxidação de álcoois.

Nanopartículas metálicas suportadas são amplamente utilizadas como catalisadores heterogêneos, e estudos mostram que são muito eficientes para a reação de oxidação de álcoois em condições relativamente brandas [102].

A oxidação de álcoois primários é um processo muito utilizado na indústria química, pois leva a formação de aldeídos, um intermediário importante para as indústrias farmacêuticas e agroquímicas [103-104]. Normalmente, esse tipo de reação ocorre pelo uso de doadores de oxigênio em quantidades estequiométricas, como dicromatos ou permanganatos. No entanto, esses reagentes apresentam sérias restrições nas aplicações industriais em função da formação de subprodutos indesejáveis e de difícil eliminação, além do impacto ambiental desses metais que são considerados tóxicos.

Desta forma, reações de oxidação usando oxigênio molecular na presença de um catalisador tem se tornado uma alternativa interessante [105-107].

No presente trabalho, as nanopartículas metálicas suportadas sobre os materiais funcionalizados com o grupo funcional **Imi** foram utilizadas como catalisadores para a reação de oxidação do álcool benzílico para formação do benzaldeído.

O benzaldeído é o principal componente do óleo de amêndoas amargas, e geralmente utilizado como um aromatizante em alimentos, mas também na indústria de cosméticos, corantes e fármacos [108].

2. Objetivos

Dentro do contexto exposto anteriormente, o presente trabalho teve como objetivo principal a síntese de novos materiais baseados em nanopartículas metálicas suportadas em sílicas mesoporosas organofuncionalizadas. Dois diferentes substratos foram estudados: uma sílica mesoporosa constituída de uma estrutura porosa altamente ordenada e uniforme, composta de poros ou canais cilíndricos dispostos paralelamente e empacotados em arranjo hexagonal (SBA-15), e uma sílica mesoporosa caracterizada por uma rede desordenada de poros, de tamanho e forma variados, distribuídos e interconectados aleatoriamente ao longo da estrutura porosa (SMD). As duas matrizes foram quimicamente modificadas com dois agentes funcionalizantes constituídos de cátions orgânicos (R^+Cl^-) com propriedades de troca-iônica, derivados das moléculas 1-metilimidazol (Imi) e 4,4'-bipiridina (Bipy). Em ambos os casos, as propriedades íon-trocadoras dos cátions orgânicos ancorados na superfície das sílicas permitem a retenção de ânions complexos de metais nobres ($AuCl_4^-$, $PtCl_6^{2-}$ e $PdCl_4^{2-}$) confinados na estrutura porosa. Estas espécies foram convertidas *in situ* nas nanopartículas metálicas de interesse pela redução dos íons metálicos com agentes redutores adequados.

As matrizes modificadas com o grupo funcional **Imi** foram utilizadas como suportes para a preparação e estabilização de nanopartículas metálicas (Au, Pt, Pd e ligas metálicas Au-Pt, Au-Pd e Pt-Pd). As propriedades ânion-trocadoras dos materiais funcionalizados foram avaliadas através de isothermas de adsorção, e o desempenho catalítico dos materiais preparados foi avaliado para a reação de oxidação de álcool benzílico. Já as matrizes modificadas com o grupo funcional **Bipy** foram utilizadas como suportes para o preparo de

nanopartículas de ouro, e a redução das espécies AuCl_4^- com consequente formação das nanopartículas de ouro (AuNPs) foi realizada por dois métodos diferentes, por redução química e redução fotoquímica. Os efeitos da estrutura porosa das matrizes na estabilização, forma e tamanho das nanopartículas sintetizadas foram devidamente estudados.

3. Procedimento experimental

3.1. Reagentes utilizados

Os reagentes utilizados neste trabalho são apresentados na tabela 2:

Tabela 2. Reagentes utilizados.

Reagente	Fórmula	Procedência	Pureza
Tetraetilortossilicato (TEOS)	$\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$	Acros	> 98%
Pluronic [®] P123	$\text{M}_{\text{av}}=5800, \text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$	Aldrich	-
Ácido clorídrico	HCl	Chemco	> 37%
Ácido fluorídrico	HF	Vetec	48%
Álcool etílico	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	Synth	> 98%
1-metil-imidazol	$\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2$	Aldrich	> 98%
Cloropropiltrimetoxissilano	$\text{C}_6\text{H}_{15}\text{ClO}_3\text{Si}$	Aldrich	> 95%
4,4'-bipiridina	$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$	Aldrich	98%
Iodopropiltrimetoxissilano	$\text{C}_6\text{H}_{15}\text{IO}_3\text{Si}$	Aldrich	> 95%
Acetonitrila	CH_3CN	Tedia	99,97%
Tolueno	C_7H_8	Synth	99,5%
Ácido tetracloroáurico (III)	HAuCl_4	Aldrich	> 99,9 %
Ácido hexacloroplatínico (IV)	H_2PtCl_6	Aldrich	> 99,9 %
Tetracloropaladato(II) de potássio	K_2PdCl_4	Aldrich	> 99,9 %
Borohidreto de sódio	NaBH_4	Synth	> 98 %
Álcool benzílico	$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$	Aldrich	> 99,8 %
Bifenil	$\text{C}_{12}\text{H}_{10}$	Aldrich	> 99%

3.2. Síntese da SBA-15

Para a síntese da SBA-15, tetraetilortossilicato (TEOS) foi usado como fonte de silício e Pluronic[®] P123 ($M_{av} = 5800$, $EO_{20}PO_{70}EO_{20}$) foi usado como direcionador da estrutura mesoporosa ordenada. Cerca de 4,0 g do surfactante Pluronic[®] P123 foram dissolvidos em 30,0 g de água e 120,0 g de uma solução aquosa de HCl (2 mol L^{-1}). A solução foi aquecida até 40°C , e em seguida, adicionou-se 8,5 g de TEOS. O sistema foi mantido sob agitação vigorosa por 5 min e na sequência por 20 h (40°C) em condição estática. O material foi submetido a um tratamento hidrotérmico a 100°C por 24h. O produto obtido foi calcinado sob fluxo de ar a 550°C durante 6 h (com rampa de aquecimento de 2°C min^{-1}) [42,43].

3.3. Síntese da Sílica Mesoporosa Desordenada (SMD)

A sílica mesoporosa de estrutura desordenada (SMD) foi sintetizada pelo processo sol-gel, conforme descrito a seguir: em uma solução contendo 76,0 mL de TEOS (0,33 mol), 76,0 mL de etanol e 25,0 mL de água foram adicionados 0,91 mL de HF 48%. O sistema foi mantido sob agitação por 30 min. A agitação foi então suspensa e o gel formado foi mantido por 10 dias em temperatura ambiente. O sólido obtido foi triturado, lavado com etanol em extrator Soxhlet e seco sob vácuo a 60°C [7].

3.4. Síntese dos grupos funcionalizantes

3.4.1. Síntese do cloreto de (trimetoxisililpropil)-1-metilimidazolium (Imi)

O grupo funcional cloreto de (trimetoxisililpropil)-1-metilimidazolium (Imi) (Figura 3) foi obtido a partir do seguinte procedimento [86]: em um balão de fundo redondo foram adicionados 6,00 mL de tolueno, 4,93 mL (0,026 mol) de 3-(cloropropil)-trimetoxisilano e 2,42 mL (0,030 mol) de 1-metil-imidazol. O sistema reacional foi aquecido à 90 °C por 24 h. Após o tempo de reação, houve a formação de duas fases imiscíveis, uma vez que o produto formado é insolúvel em tolueno. Desta maneira, o produto foi recolhido e dissolvido em etanol para posterior funcionalização das sílicas.

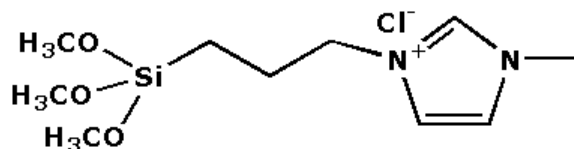


Figura 3. Representação da estrutura do cloreto de (trimetoxisililpropil)-1-metil-imidazolium (Imi)

3.4.2. Síntese do diiodeto de N'-N-bis-(trimetoxisililpropil)-4,4'-bipiridínio (Bipy)

O grupo funcional diiodeto de N'-N-bis-(trimetoxisililpropil)-4,4'-bipiridínio (Bipy) (Figura 4) foi obtido a partir do seguinte procedimento [92]: em 60,0 mL de acetonitrila foram adicionados 0,030 mol de 4,4'-bipiridina e

0,060 mol de iodopropiltrimetoxissilano (IPTMS). O sistema permaneceu sob agitação durante 48 h, à temperatura ambiente. Em seguida, o sistema reacional foi aquecido a 85°C, durante 24 h. O sólido obtido (cor laranja) foi lavado com tolueno e seco sob vácuo.

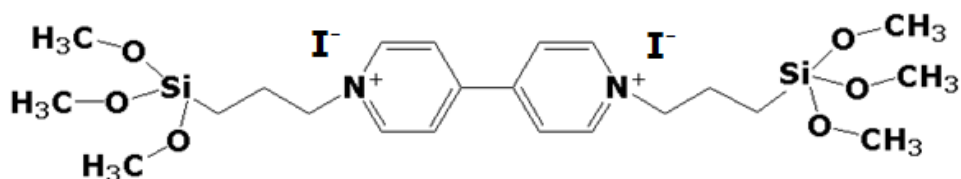


Figura 4. Representação da estrutura do diiodeto de N'-N-bis-(trimetoxisililpropil)-4,4'-bipiridínio (Bipy).

3.5. Funcionalização da superfície das sílicas

A ativação da superfície da SBA-15 (que passou por um tratamento térmico reduzindo consideravelmente a quantidade de grupos Si-OH ativos na superfície) foi feita pela imersão da sílica em meio ácido (solução aquosa de HCl 0,1 mol L⁻¹), causando desta forma a re-hidratação da superfície. Em seguida, a SBA-15 foi lavada com água bidestilada, e seca a 150°C.

A modificação química da superfície das sílicas SBA-15 e SMD com os grupos funcionais Imi e Bipy foi feita de acordo com os seguintes procedimentos:

- Aproximadamente 3,0 g de sílica foram imersas em uma solução contendo 1,50 mL do grupo funcional Imi e 150 mL de etanol. A mistura foi mantida sob refluxo por 24 h. Em seguida, os produtos obtidos (SBA-15/Imi e SMD/Imi) foram recolhidos em um filtro, lavados com etanol em um sistema Soxhlet e secos em linha de vácuo a 60°C [86].

- A modificação química da superfície das sílicas SBA-15 e SMD com o grupo funcional Bipy foi feita pela suspensão de 3,0 g de sílica em 300 mL de uma solução aquosa do funcionalizante Bipy na concentração de $2,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ (previamente dissolvido). A mistura permaneceu sob agitação durante 24 h, à temperatura ambiente. Os sólidos obtidos (SBA-15/Bipy e SMD/Bipy) foram filtrados e lavados com água bidestilada, e em seguida secos em linha de vácuo a 60°C [92].

3.6. Preparo das nanopartículas metálicas

3.6.1. Preparo das nanopartículas metálicas suportadas nos materiais SBA-15/Imi e SMD/Imi

A metodologia de preparação das nanopartículas metálicas suportadas foi realizada em duas etapas. A primeira etapa consiste na adsorção dos ânions complexos dos metais de interesse ($[\text{AuCl}_4]^-$, $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ e $[\text{PdCl}_4]^{2-}$) nas superfícies funcionalizadas, seja individualmente, seja na forma de misturas. A retenção dos ânions na estrutura porosa ocorre através de um processo de troca iônica [86].

As nanopartículas metálicas foram preparadas de acordo com o seguinte procedimento: em um erlenmeyer foram adicionados 100 mg da sílica modificada e, em seguida, 100 mL da solução aquosa do precursor metálico (HAuCl_4 , H_2PtCl_6 ou K_2PdCl_4), com concentração $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$. A solução foi agitada por 5 horas a temperatura ambiente, e em seguida, o sólido foi recolhido por filtração, lavado com água deionizada e seco. Para o preparo das nanopartículas bimetálicas (AuPd, AuPt e PdPt), a sílica foi adicionada a uma

solução aquosa contendo uma mistura dos precursores metálicos, com a concentração total de íons metálicos mantida em $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$.

Na segunda etapa, os sólidos contendo os ânions ($[\text{AuCl}_4]^-$, $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ e $[\text{PdCl}_4]^{2-}$) retidos na estrutura porosa foram submetidos ao processo de redução utilizando NaBH_4 como agente redutor. Para isso, os sólidos foram imersos em 50 mL de uma solução aquosa de NaBH_4 ($1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) para a redução das espécies Au^{3+} , Pd^{2+} e Pt^{4+} , e consequente formação das nanopartículas de Au, Pd e Pt suportadas nas matrizes porosas. Após a redução, os materiais foram lavados exaustivamente com água deionizada e secos a 80°C . As amostras contendo partículas monometálicas serão designadas por SBA-15/Imi-Au, SMD/Imi-Au, SBA-15/Imi-Pt, SMD/Imi-Pt, SBA-15/Imi-Pd e SMD/Imi-Pd. As amostras contendo partículas bimetalicas serão designadas por SBA-15/Imi-AuPd, SMD/Imi-AuPd, SBA-15/Imi-AuPt, SMD/Imi-AuPt, SBA-15/Imi-PtPd e SMD/Imi-PtPd.

3.6.2. Preparo das nanopartículas de ouro suportadas nos materiais SBA-15/Bipy e SMD/Bipy

O preparo das nanopartículas metálicas suportadas nas matrizes SBA-15/Bipy e SMD/Bipy também foi realizado em duas etapas: troca iônica seguida da redução dos íons metálicos retidos na estrutura. Devido às propriedades foto redutoras da matriz funcionalizada dois diferentes métodos para a redução dos íons metálicos foram estudados: redução química e redução fotoquímica [109]. O procedimento será detalhado a seguir.

A primeira etapa consiste na adsorção dos ânions complexos de ouro ($[\text{AuCl}_4]^-$) nas superfícies funcionalizadas. Primeiramente, 100 mg das

matrizes SBA-15/Bipy e SMD/Bipy foram imersas em uma solução aquosa do precursor metálico (HAuCl_4), com concentração $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$. A mistura foi agitada por 5 h a temperatura ambiente, e em seguida, o sólido contendo os ânions $[\text{AuCl}_4]^-$ adsorvidos foi filtrado, lavado com água destilada e seco em linha de vácuo a temperatura ambiente por 2 h.

Na segunda etapa, os sólidos foram submetidos a dois diferentes processos de redução, redução química, utilizando-se NaBH_4 como agente redutor e redução fotoquímica:

(A) no primeiro processo, 100 mg do sólido foi imerso em 50 mL de solução aquosa de NaBH_4 com concentração 1 mmol L^{-1} e a solução foi agitada por aproximadamente 15 minutos. O sólido resultante foi filtrado e lavado com água destilada e seco sob vácuo. Os materiais obtidos serão designados por SBA-15/Bipy-Au(A) e SMD/Bipy-Au(A).

(B) para o processo de redução fotoquímica, 100 mg do sólido foi imerso em 100 mL de água bidestilada e a mistura foi irradiada com luz ultravioleta (lâmpada de luz negra de 25 W de potência), com comprimento de onda $\lambda = 365 \text{ nm}$ durante 1 h. O sólido resultante foi filtrado, lavado com água destilada e seco sob vácuo. Os materiais obtidos serão designados por SBA-15/Bipy-Au(B) e SMD/Bipy-Au(B).

3.7. Caracterização

3.7.1. Ressonância Magnética Nuclear

Espectros de Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C e ^{29}Si foram obtidos em um Espectrômetro Bruker AC400/P utilizando a técnica de CP-MAS. Para obtenção dos espectros de ^{13}C foram aplicadas sequência de pulsos, com tempo de contato de 4ms, intervalo de pulso 1s e tempo de aquisição de 41ms. Para a obtenção dos espectros de ^{29}Si , foram aplicadas sequência de pulsos, com tempo de contato de 3ms, intervalo de pulso 2s e tempo de aquisição de 41ms.

3.7.2. Análise Elementar

A determinação das quantidades de carbono, hidrogênio e de nitrogênio nos materiais sintetizados foi realizada em um analisador elementar Perkin-Elmer, modelo 2400 CHN. A partir das porcentagens de C e N presentes nas matrizes funcionalizadas foi possível determinar o grau de funcionalização de cada material.

3.7.3. Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Transmissão (TEM)

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas em um Microscópio Eletrônico de Varredura JEOL JSM 6360LV, operando a 20kV. As amostras foram fixadas em fita de carbono, e

metalizadas em um instrumento Bal-Tec MD20. As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) foram obtidas em um Microscópio Eletrônico de Transmissão Zeiss Libra 120, operando a 80 kV.

3.7.4. Área Superficial Específica

Isotermas de adsorção-dessorção de N₂ foram obtidas a -196°C em um instrumento Quantachrome Autosorb 1. As amostras foram previamente secas sob vácuo, a 80°C por 6 h. O método Brunauer-Emmett-Teller (BET) foi empregado para calcular as áreas superficiais específicas dos materiais (S_{BET}).

3.7.5. Espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis

Espectros de reflectância difusa na região do UV-Vis foram obtidos em um Espectrômetro Cary-5 2300, na região de 200-800 nm.

3.7.6. Difratometria de raios X

Medidas de difratometria de raios-X foram obtidas em um equipamento Panalytical X'Pert PRO X-rays, operando a 45 kV e 20 mA, usando radiação Cu K α ($\lambda = 0,15406$ nm).

3.8. Isotermas de Adsorção – estudo do processo de troca iônica

Conforme descrito anteriormente, a metodologia de preparo das nanopartículas metálicas suportadas envolve uma etapa de adsorção dos

ânions complexos dos metais de interesse ($[\text{AuCl}_4]^-$, $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ e $[\text{PdCl}_4]^{2-}$) nas superfícies funcionalizadas, onde os ânions são retidos na estrutura porosa através de um processo de troca iônica.

Para obter dados sobre o processo de troca iônica na superfície dos materiais SBA-15/Imi e SMD/Imi, isotermas de adsorção para cada íon metálico foram obtidas: 25 mg dos materiais SBA-15/Imi e SMD/Imi foram colocadas em frascos contendo 25,0 mL de solução aquosa dos precursores metálicos em diferentes concentrações. Os frascos foram mantidos sob agitação por 5 h, a temperatura ambiente. Após esse período o sólido foi separado da solução por centrifugação, e a quantidade de íons metálicos restante em solução foi determinada pela técnica de ICP (*Inductively Coupled Plasma*-Optical Emission Spectroscopy -ICP-OES), em um equipamento Perkin Elmer 3000 DV.

A quantidade de íons metálicos adsorvidos (N_f) pode ser calculada a partir da equação abaixo:

$$N_f = \frac{N_i - [M^{n+}] \cdot V}{m}, (\text{eq. 2})$$

onde N_i é a quantidade inicial de íons metálicos em solução (mol), $[M^{n+}]$ é a concentração de equilíbrio de íons metálicos (mol L^{-1}), V é o volume de solução (L) e m é a massa de material adsorvente (g). A partir destes dados, a isoterma de adsorção é traçada plotando-se os valores de N_f em função de $[M^{n+}]$.

3.9. Aplicação dos materiais como catalisadores em reações de oxidação de álcool benzílico

Uma determinada massa dos materiais SBA-15/Imi e SMD/Imi contendo nanopartículas metálicas suportadas foi adicionada em um balão de fundo redondo contendo 5 mL de uma solução de álcool benzílico em tolueno ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$). O sistema reacional foi fechado com uma tampa de borracha, e a mistura foi mantida a 90°C , em atmosfera de oxigênio molecular. A agitação foi mantida a 500 rpm. O progresso da reação e a composição da mistura reacional foram determinados pela análise por cromatografia gasosa (CG) de alíquotas retiradas do sistema reacional com uma seringa. O padrão interno utilizado para as análises de CG foi o bifenil.

4. Resultados e discussão

4.1. Síntese das sílicas mesoporosas SBA-15 e SMD

A sílica mesoporosa com estrutura porosa desordenada (SMD) foi obtida a partir do processo sol-gel, utilizando-se TEOS como precursor inorgânico, etanol como solvente e ácido fluorídrico como catalisador para formação da estrutura mesoporosa [7]. A sílica mesoporosa com estrutura ordenada de poros, SBA-15, foi preparada com base em um procedimento previamente descrito na literatura [42,43], utilizando-se TEOS como fonte de silício e o copolímero bloco Pluronic[®] P123 ($M_{av} = 5800$, $PEO_{20}PPO_{70}PEO_{20}$) como agente direcionador da estrutura.

A Figura 5 ilustra o mecanismo de formação da SBA-15. Primeiramente, as moléculas do polímero direcionador da estrutura se auto-organizam em solução aquosa formando micelas cilíndricas, que se empacotam espontaneamente em um arranjo hexagonal. Em seguida, o precursor inorgânico (TEOS) é adicionado e interage com as micelas previamente formadas, resultando em micelas cilíndricas de compostos híbridos orgânico-inorgânico. Numa terceira etapa há a condensação dos precursores do siloxano, e a estrutura inorgânica se forma ao redor do arranjo hexagonal. Por fim, o agente direcionador da estrutura é removido através da calcinação do material e a estrutura mesoporosa ordenada da SBA-15 é obtida [41].

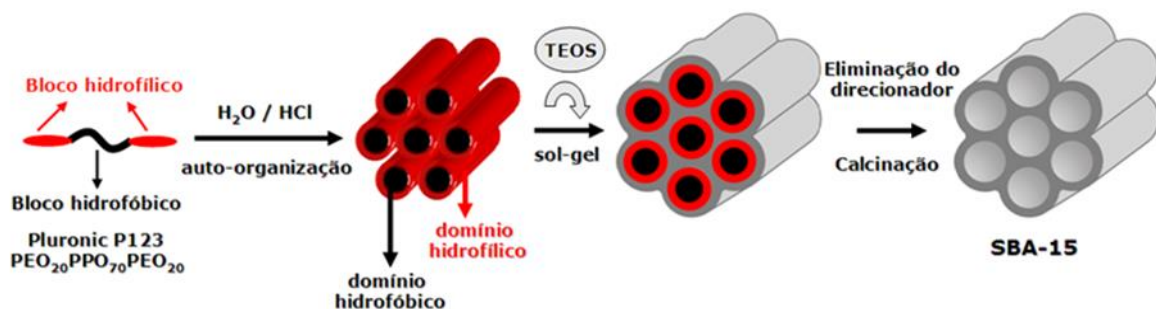


Figura 5. Mecanismo de formação da estrutura mesoporosa da SBA-15.

A Figura 6 apresenta imagens das sílicas mesoporosas SBA-15 e SMD obtidas por microscopia eletrônica de varredura. Nas Figuras 6 (a) e (b) é possível notar que a sílica SBA-15 é constituída por partículas micrométricas de forma regular (aproximadamente $1\ \mu\text{m} \times 0,5\ \mu\text{m}$). Nas Figuras 6 (c) e (d) é possível ver que, ao contrário do observado para a SBA-15, a sílica SMD é caracterizada por agregados irregulares de partículas, sem morfologia definida e com uma ampla distribuição de tamanho de partícula.

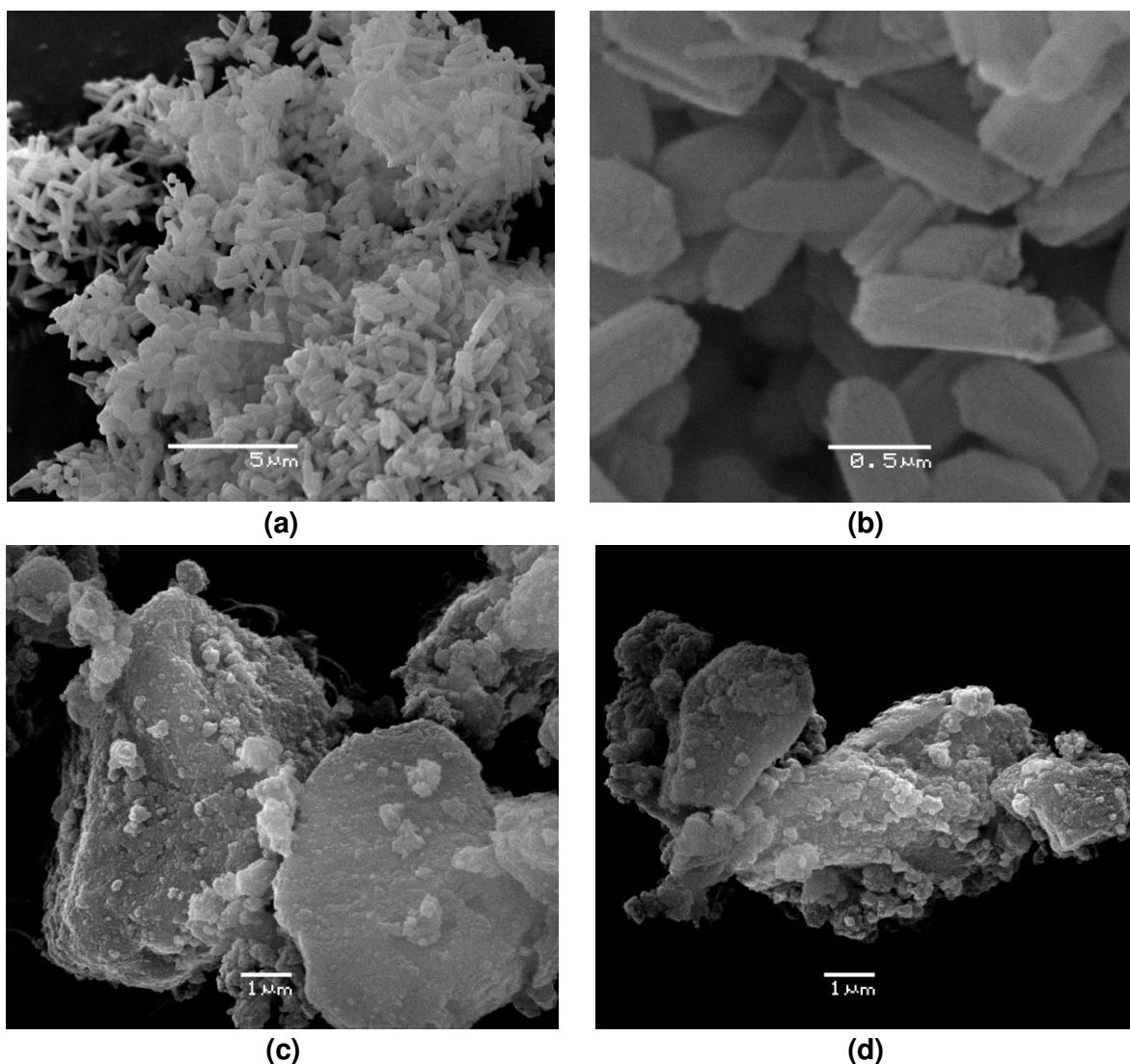


Figura 6. Imagens de microscopia eletrônica de varredura da (a e b) SBA-15 e (c e d) SMD.

Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 foram obtidas para a caracterização da estrutura porosa da SBA-15 e da SMD (Figura 7). Ambas as matrizes apresentam isotermas do tipo IV, características de materiais mesoporosos [110-111]. No caso da SBA-15, observa-se uma histerese do tipo H1, associada a materiais porosos com poros cilíndricos bem definidos e uniformes, típicos de materiais ordenados como a SBA-15 [110-111]. No caso da sílica SMD, a histerese apresenta perfil intermediário entre os tipos H1 e

H₂, observado para muitos óxidos inorgânicos com uma rede interconectada de poros de diferentes tamanhos e formas. Os valores de área superficial específica (S_{BET}) das sílicas foram calculados pelo método Brunauer-Emmett-Teller (BET): S_{BET} (SBA-15) = 722 m² g⁻¹ e S_{BET} (SMD) = 602 m² g⁻¹.

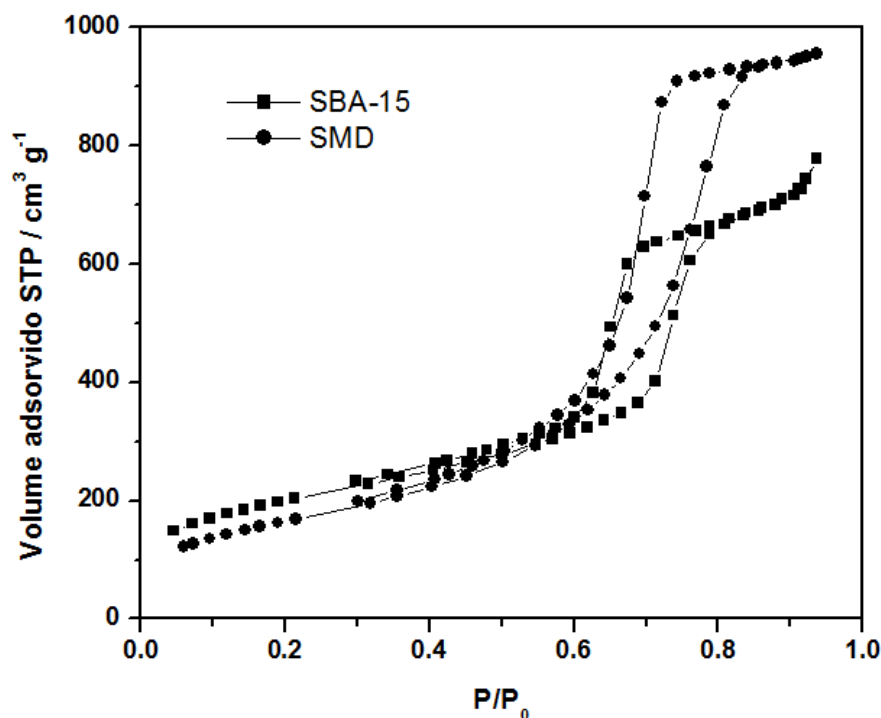


Figura 7. Isothermas de adsorção-dessorção de N₂ da SBA-15 e SMD.

4.2. Síntese dos grupos funcionalizantes

4.2.1. Síntese do cloreto de (trimetoxisililpropil)-1-metilimidazolium (Imi)

O agente funcionalizante cloreto de (trimetoxisililpropil)-1-metilimidazolium (Imi) foi obtido a partir da reação da molécula 1-metilimidazol

com o 3-cloropropil-trimetoxissilano (CPTMS), na razão molar 1:1 (Figura 8) [86].

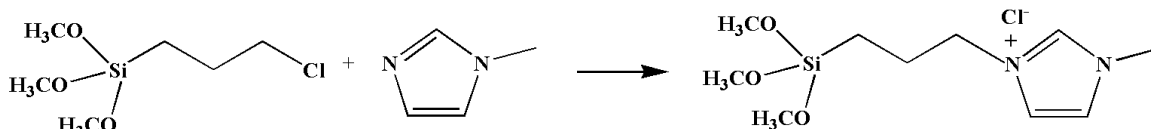


Figura 8. Reação entre CPTMS e 1-metil-imidazol e formação do produto Imi.

4.2.2. Síntese do diiodeto de N'-N-bis-(trimetoxissililpropil)-4,4'-bipiridínio (Bipy)

O agente funcionalizante diiodeto de N'-N-bis-(trimetoxissililpropil)-4,4'-bipiridínio (Bipy) foi preparado a partir da reação da molécula 4,4'-bipiridina com o 3-iodopropil-trimetoxissilano (IPTMS), na razão molar 1:2 (Figura 9) [92]. O rendimento obtido para esta reação foi de 76%.

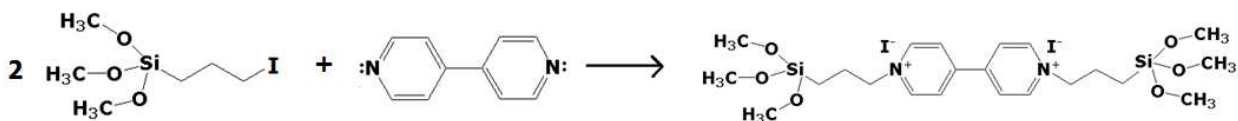


Figura 9. Reação entre IPTMS e 4,4'-bipiridina e formação do produto dissustituído Bipy.

A Tabela 3 apresenta dados obtidos experimentalmente das porcentagens em massa de C, H e N (análise elementar) para a molécula Bipy [112], assim como as porcentagens calculadas a partir de sua estrutura molecular. Observou-se boa concordância entre os valores experimentais e os

calculados, evidenciando que a forma dissubstituída derivada da molécula 4,4'-bipiridina foi de fato obtida.

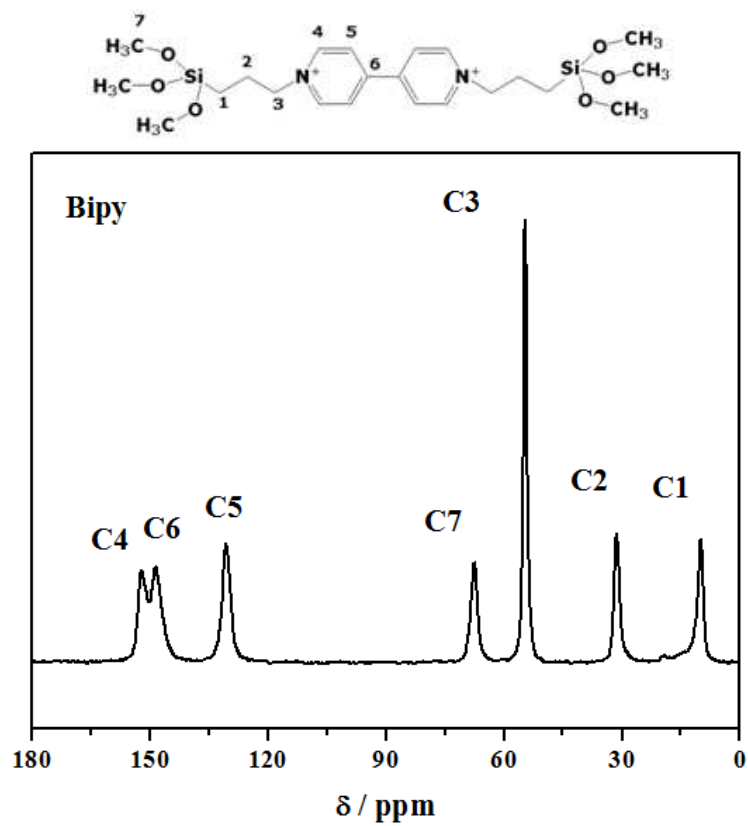
Tabela 3. Valores calculados e valores experimentais das porcentagens em massa de C, H e N da molécula Bipy.

Bipy (C₂₂H₃₈N₂Si₂O₆I₂)		
	Valores calculados (% massa)	Valores experimentais (% massa)
C	35,9	35,1
H	5,2	3,9
N	3,8	3,9

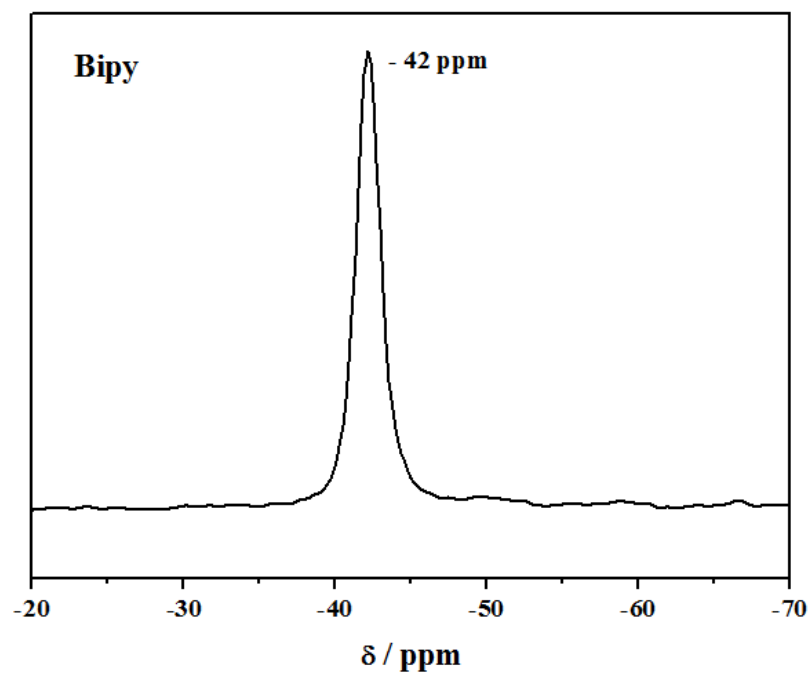
O espectro de RMN de ¹³C (Figura 10 (a)) confirma a obtenção do produto desejado (Bipy). Os respectivos deslocamentos químicos e suas atribuições podem ser vistos na Tabela 4 [112]. O espectro de RMN de ²⁹Si da molécula Bipy (Fig. 10 (b)) apresenta apenas um sinal em -42 ppm, indicando a presença do átomo de silício em um único tipo de ambiente químico. Essa informação confirma que os grupos metoxi (Si-OCH₃) mantiveram-se preservados na molécula, sem a ocorrência de condensação entre eles.

Tabela 4. Atribuições dos sinais de RMN de ¹³C da Bipy

δ / ppm	Atribuições	δ / ppm	Atribuições
10,2	C1	130	C5
31,6	C2	149	C6
54,9	C3	67,8	C7
152	C4		



(a)



(b)

Figura 10. Espectros de (a) RMN de ^{13}C e (b) RMN de ^{29}Si da Bipy.

4.3. Funcionalização da superfície das sílicas

As sílicas mesoporosas SBA-15 e SMD foram funcionalizadas com os dois grupos funcionalizantes previamente preparados (Bipy e Imi). A funcionalização ocorre pela condensação entre os grupos metóxisilano dos agentes funcionalizantes e os grupos silanóis da superfície da sílica, resultando em materiais modificados que serão designados por SBA-15/Imi, SMD/Imi, SBA-15/Bipy e SMD/Bipy.

Conforme descrito no procedimento experimental, IPTMS foi usado para a síntese do grupo funcional Bipy devido a sua maior reatividade frente a 4,4'-bipiridina quando comparado ao CPTMS, resultando em cátions orgânicos que apresentam o iodeto como contra-íon (Figura 4). Como as sílicas modificadas com esse grupo funcional serão aplicadas na adsorção de cloretos metálicos, a troca dos íons I^- por íons Cl^- é necessária uma vez que a presença de iodeto leva à precipitação de iodeto metálico [109]. Para isso, as sílicas modificadas com o grupo funcional Bipy (SBA-15/Bipy e SMD/Bipy) foram imersas em solução aquosa de HCl com concentração $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Após a troca iônica, os materiais foram lavados com solução levemente básica (NH_4OH aquoso, $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) e em seguida com água bidestilada.

A Tabela 5 apresenta dados de análise elementar obtidos para os materiais funcionalizados, assim como o grau de funcionalização dos materiais, determinados pela porcentagem em massa de nitrogênio na amostra.

Tabela 5. Análise elementar e grau de funcionalização das sílicas funcionalizadas

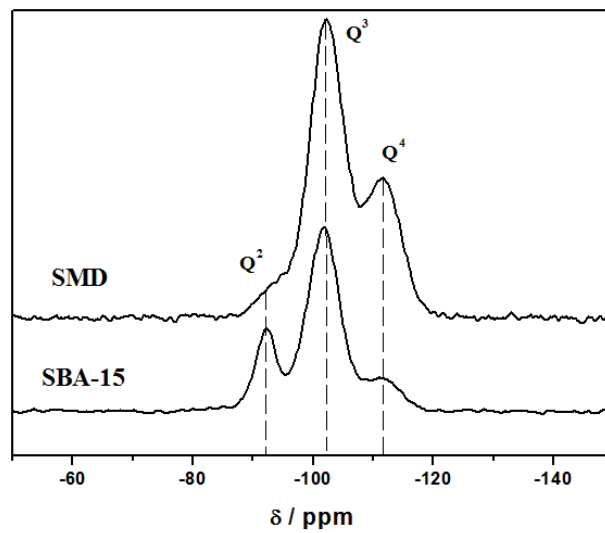
	C (% massa)	H (% massa)	N (% massa)	Grau de funcionalização
SBA-15/Imi	10,61 ($\pm 0,06$)	0,96 ($\pm 0,16$)	3,24 ($\pm 0,05$)	1,16 mmol g ⁻¹ ($\pm 0,02$)
SMD/Imi	5,98 ($\pm 0,06$)	0,10 ($\pm 0,12$)	1,67 ($\pm 0,04$)	0,60 mmol g ⁻¹ ($\pm 0,01$)
SBA-15/Bipy	5,30 ($\pm 0,09$)	0,96 ($\pm 0,16$)	0,92 ($\pm 0,07$)	0,32 mmol g ⁻¹ ($\pm 0,02$)
SMD/Bipy	11,63 ($\pm 0,06$)	1,41 ($\pm 0,09$)	1,70 ($\pm 0,03$)	0,60 mmol g ⁻¹ ($\pm 0,01$)

Nos espectros de RMN de ²⁹Si dos materiais funcionalizados (Figura 11 (a), (b) e (c)) observam-se a presença de 3 picos em torno de -90, -100 e -110 ppm, característicos da estrutura inorgânica da sílica, designados como Q² = Si(OSi)₂(OH)₂, Q³ = Si(OSi)₃ OH e Q⁴ = Si(OSi)₄, respectivamente [113]. Após a funcionalização da superfície da SBA-15 e SMD com os grupos funcionais Imi e Bipy, há o surgimento de dois novos sinais em torno de -56 e -65 ppm, atribuídos a espécies do tipo T² (C-Si(OR)(OSi)₂) e T³ (C-Si(OSi)₃), característicos de átomos de silício ligados ao carbono do grupo funcionalizante. Estes dois sinais sugerem que os grupos orgânicos estão ligados covalentemente à superfície da sílica [114-115].

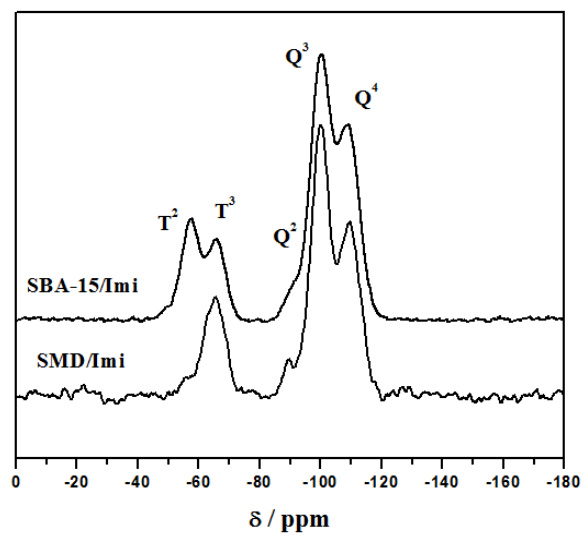
A Figura 12 mostra os espectros de RMN de ¹³C para as quatro matrizes funcionalizadas, com os valores de deslocamentos químicos e respectivas atribuições apresentados na Tabela 6 [86,92,112]. É possível observar na Figura 12 (b) que os materiais funcionalizados SBA-15/Bipy e SMD/Bipy não apresentam sinal de deslocamento químico referente ao carbono de grupo metóxi (-OCH₃). Isso é observado uma vez que a reação de funcionalização das sílicas com o grupo Bipy é feita em água e, portanto, os grupos metóxi são hidrolisados. A funcionalização das sílicas com o grupo

funcional Imi é feita em etanol, e não há hidrólise dos grupos metóxi neste caso. Nos espectros de RMN de ^{13}C da Figura 12 (a) é possível observar o sinal marcado como C1, atribuído ao carbono presente nos grupos metóxi não hidrolisados da molécula. O sinal marcado C* está relacionado com solvente residual na amostra.

(a)



(b)



(c)

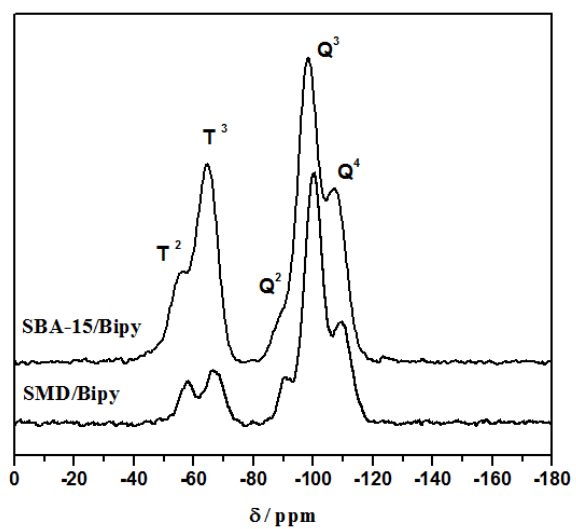
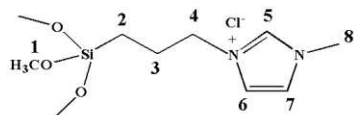
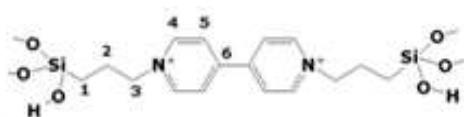
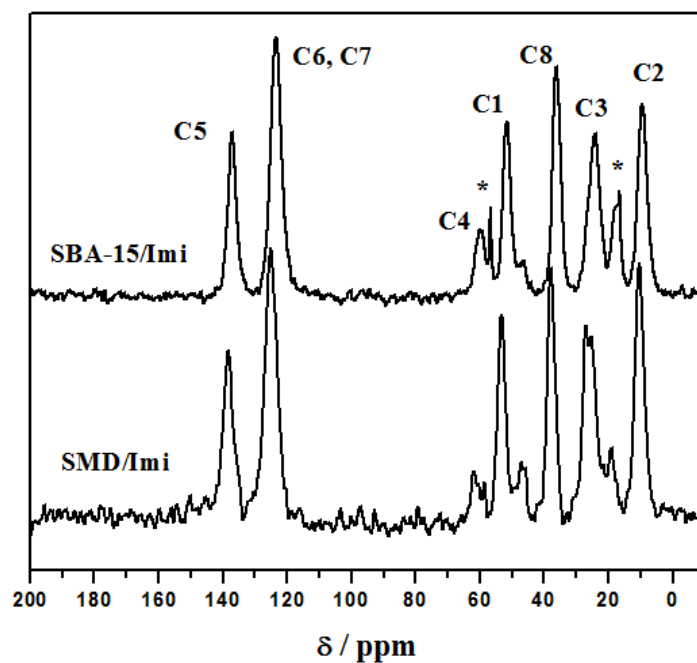


Figura 11. Espectro de RMN de ^{29}Si da SBA-15 e SMD antes e após a funcionalização.



(a)



(b)

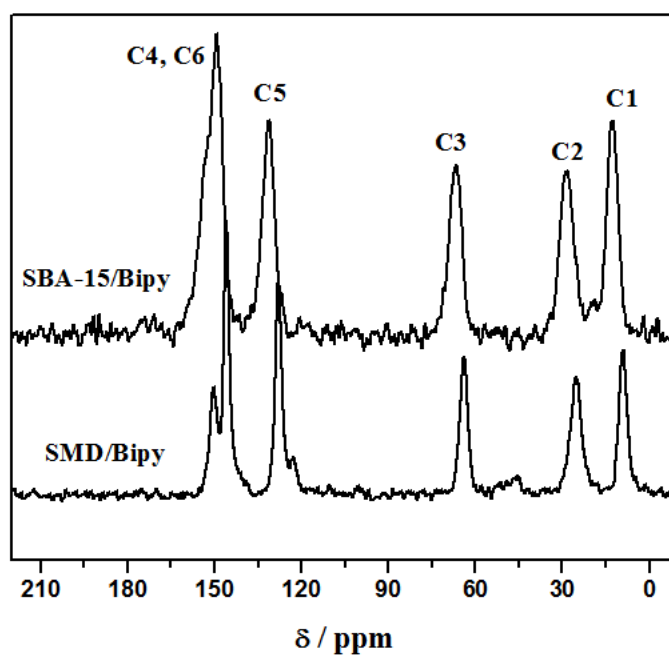


Figura 12. Espectro de RMN de ^{13}C da (a) SBA-15/Imi e SMD/Imi e (b) SBA-15/Bipy e SMD/Bipy.

Tabela 6. Deslocamento Químico (RMN de ^{29}Si e ^{13}C) da SBA-15, SBA-15/Imi e SBA-15/Bipy e SMD, SMD/Imi e SMD/ Bipy (*R = H ou CH_3).

Matriz	^{29}Si (ppm)	Atribuição	^{13}C (ppm)	Atribuição
SBA-15	-92,1	$\text{Q}^2 \text{Si}(\text{OSi})_2(\text{OH})_2$	--	--
	-101,9	$\text{Q}^3 \text{Si}(\text{OSi})_3\text{OH}$	--	--
	-111,6	$\text{Q}^4 \text{Si}(\text{OSi})_4$	--	--
SBA-15/Imi	-57,5	$\text{T}^2 \text{CSi}(\text{OR})(\text{OSi})_2^*$	51,5	C1
	-65,8	$\text{T}^3 \text{CSi}(\text{OSi})_3$	9,4	C2
	-90,4	$\text{Q}^2 \text{Si}(\text{OSi})_2(\text{OH})_2$	24,2	C3
	-100,1	$\text{Q}^3 \text{Si}(\text{OSi})_3\text{OH}$	59,8	C4
	-108,8	$\text{Q}^4 \text{Si}(\text{OSi})_4$	137,3	C5
			123,4	C6, C7
			36,3	C8
SBA-15/Bipy	-55,9	$\text{T}^2 \text{CSi}(\text{OR})(\text{OSi})_2^*$	12,7	C1
	-64,5	$\text{T}^3 \text{CSi}(\text{OSi})_3$	28,8	C2
	-88,7	$\text{Q}^2 \text{Si}(\text{OSi})_2(\text{OH})_2$	66,5	C3
	-98,4	$\text{Q}^3 \text{Si}(\text{OSi})_3\text{OH}$	150,0	C4, C6
	-107,1	$\text{Q}^4 \text{Si}(\text{OSi})_4$	131,1	C5
SMD	-92,6	$\text{Q}^2 \text{Si}(\text{OSi})_2(\text{OH})_2$	--	--
	-102,0	$\text{Q}^3 \text{Si}(\text{OSi})_3\text{OH}$	--	--
	-111,4	$\text{Q}^4 \text{Si}(\text{OSi})_4$	--	--
SMD/Imi	-55,5	$\text{T}^2 \text{CSi}(\text{OR})(\text{OSi})_2^*$	53,2	C1
	-65,6	$\text{T}^3 \text{CSi}(\text{OSi})_3$	10,7	C2
	-89,4	$\text{Q}^2 \text{Si}(\text{OSi})_2(\text{OH})_2$	27,5	C3
	-100,2	$\text{Q}^3 \text{Si}(\text{OSi})_3\text{OH}$	62,4	C4
	-109,6	$\text{Q}^4 \text{Si}(\text{OSi})_4$	138,6	C5
			125,1	C6, C7
			38,4	C8
SMD/Bipy	-57,7	$\text{T}^2 \text{CSi}(\text{OR})(\text{OSi})_2^*$	9,0	C1
	-66,7	$\text{T}^3 \text{CSi}(\text{OSi})_3$	25,6	C2
	-90,5	$\text{Q}^2 \text{Si}(\text{OSi})_2(\text{OH})_2$	63,8	C3
	-100,2	$\text{Q}^3 \text{Si}(\text{OSi})_3\text{OH}$	150,4	C4
	-109,3	$\text{Q}^4 \text{Si}(\text{OSi})_4$	127,9	C5
			146,3	C6

4.4. Preparo das nanopartículas metálicas suportadas nos materiais SBA-15/Imi e SMD/Imi

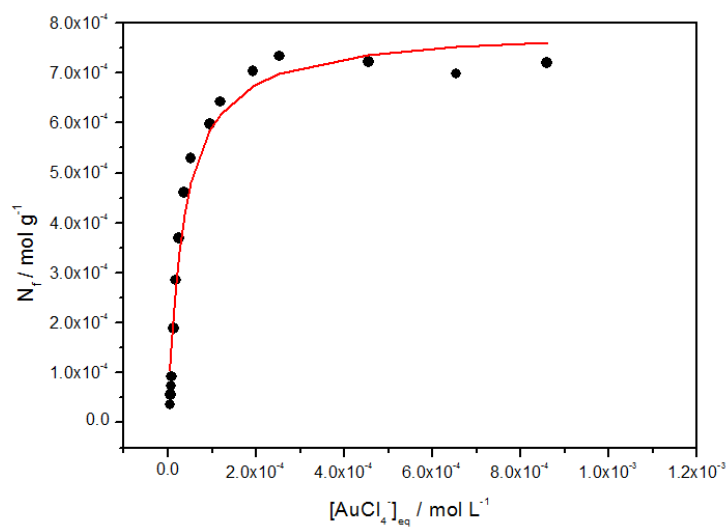
4.4.1. Isotermas de adsorção – estudo do equilíbrio de troca iônica

A metodologia de preparação das nanopartículas metálicas suportadas propostas nesse trabalho envolve uma etapa de adsorção dos ânions complexos dos metais de interesse ($[\text{AuCl}_4]^-$, $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ e $[\text{PdCl}_4]^{2-}$) nas superfícies funcionalizadas. Os ânions complexos são adsorvidos na estrutura porosa através do processo de troca iônica e retidos na superfície através de interações eletrostáticas entre o ânion metálico e o cátion orgânico (grupo funcional).

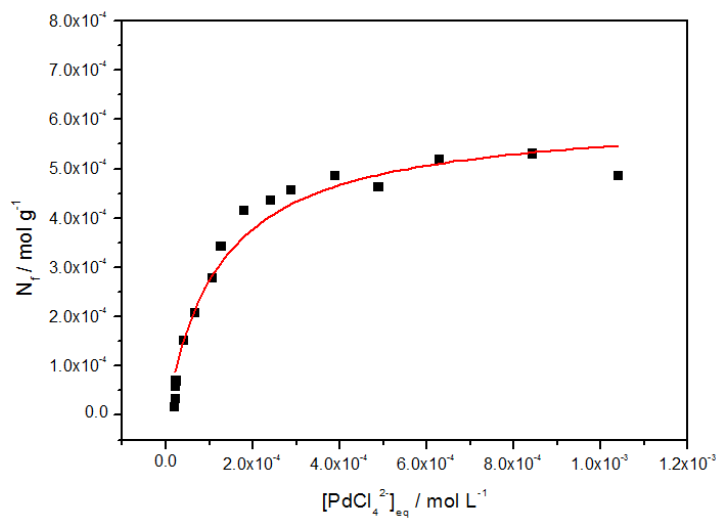
Para obter dados sobre o processo de troca iônica, isotermas de adsorção para cada um dos íons metálicos de interesse foram obtidas para os materiais SBA-15/Imi e SMD/Imi.

As Figuras 13 e 14 mostram as isotermas de adsorção de íons $[\text{AuCl}_4]^-$, $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ e $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ obtidas para os materiais SBA-15/Imi e SMD/Imi, respectivamente.

(a)



(b)



(c)

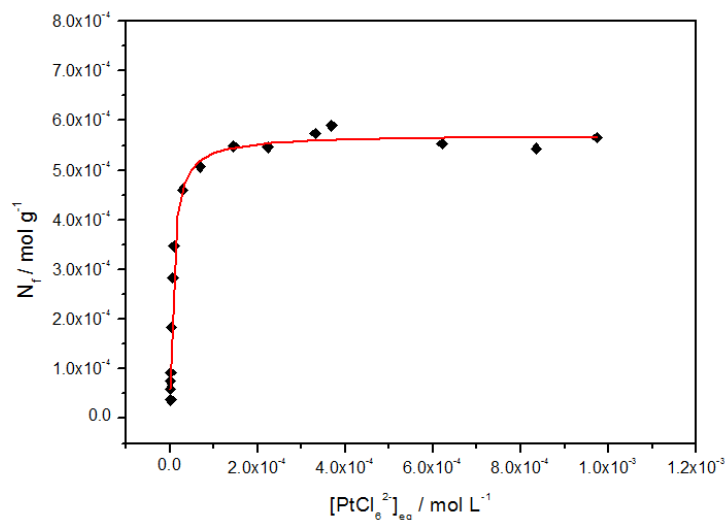
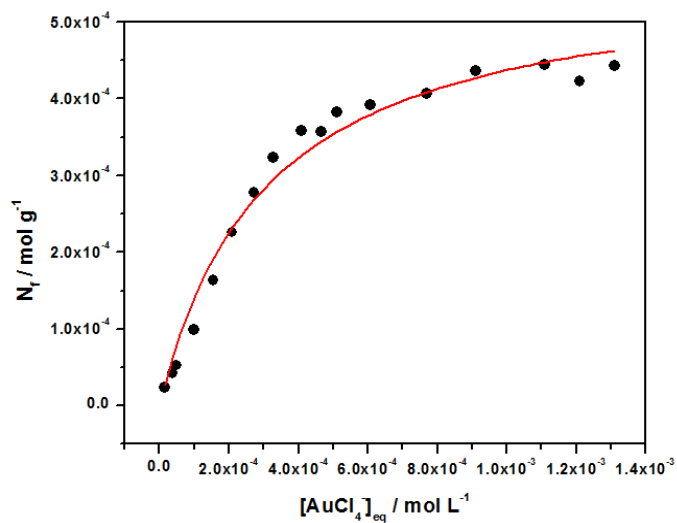
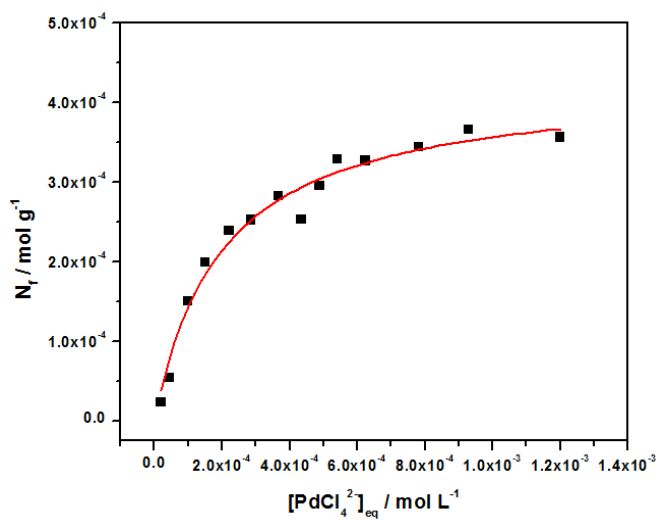


Figura 13. Isotermas de adsorção dos complexos metálicos (a) $[\text{AuCl}_4]^-$, (b) $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ e (c) $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ experimental (pontos) e ajustada pelo modelo de Langmuir (linhas) para o material SBA-15/Imi.

(a)



(b)



(c)

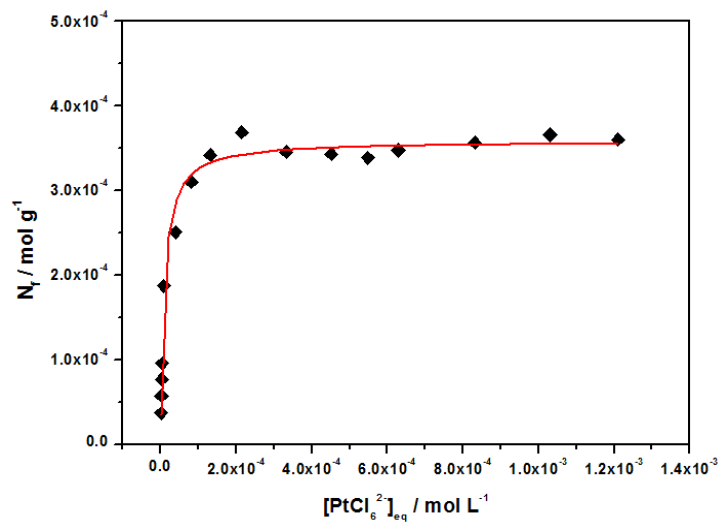


Figura 14. Isotermas de adsorção dos complexos metálicos (a) $[\text{AuCl}_4]^-$, (b) $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ e (c) $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ experimental (pontos) e ajustada pelo modelo de Langmuir (linhas) para o material SMD/Imi.

O processo de adsorção na superfície de sólidos porosos envolve a conformação do grupo funcional na superfície, a difusão dos íon/moléculas solvatados pela estrutura porosa e a repulsão eletrostática entre as espécies em espaços confinados [34]. A capacidade de troca-iônica efetiva (t_Q) pode ser significativamente diferente dos valores de capacidade de adsorção esperados (determinados pelo grau de funcionalização) [116-119], uma vez que t_Q depende da estequiometria das interações entre os cloretos metálicos e os sítios de adsorção presentes na superfície, da acessibilidade desses sítios, da natureza química do solvente, e principalmente da afinidade entre as espécies aniônicas e os grupos funcionais (dada pela constante de equilíbrio, β).

As isotermas apresentadas nas Figuras 13 e 14 foram ajustadas pelo modelo de Langmuir e os parâmetros obtidos pelo ajuste são apresentados na Tabela 7. Os valores do coeficiente de correlação linear (R^2) obtidos mostram que o modelo de Langmuir pode ser usado para descrever apropriadamente o equilíbrio de adsorção dos complexos aniônicos estudados sobre os materiais adsorventes SBA-15/Imi e SMD/Imi.

Tabela 7. Valores de capacidade efetiva de adsorção, t_Q , constantes de equilíbrio heterogêneo, β , obtidos pelo modelo de Langmuir.

		Grau de funcionalização	t_Q mmol g⁻¹	log β	R^2 *
SBA- 15/Imi	[AuCl ₄] ⁻	1,16 mmol g ⁻¹ ($\pm 0,02$)	0,79 ($\pm 0,03$)	4,47 ($\pm 0,29$)	0,998
	[PdCl ₄] ²⁻		0,61 ($\pm 0,03$)	3,91 ($\pm 0,38$)	0,996
	[PtCl ₆] ²⁻		0,57 ($\pm 0,007$)	5,16 ($\pm 0,13$)	0,998
SMD/Imi	[AuCl ₄] ⁻	0,60 mmol g ⁻¹ ($\pm 0,01$)	0,57 ($\pm 0,03$)	3,51 ($\pm 0,29$)	0,996
	[PdCl ₄] ²⁻		0,43 ($\pm 0,02$)	3,70 ($\pm 0,31$)	0,996
	[PtCl ₆] ²⁻		0,36 ($\pm 0,005$)	5,00 ($\pm 0,21$)	0,997

* R^2 = coeficiente de correlação linear do ajuste de Langmuir

Tabela 8. Valores de capacidade efetiva de adsorção, t_Q , e grau de saturação da superfícies dos materiais.

		Grau de funcionalização	t_Q mmol g⁻¹	Saturação*
SBA- 15/Imi	[AuCl ₄] ⁻	1,16 mmol g ⁻¹ (±0,02)	0,79 (± 0,03)	68,1 % (± 1,4)
	[PdCl ₄] ²⁻		0,61 (± 0,03)	52,6 % (± 1,7)
	[PtCl ₆] ²⁻		0,57 (± 0,007)	49,1 % (± 0,03)
SMD/Imi	[AuCl ₄] ⁻	0,60 mmol g ⁻¹ (±0,01)	0,57 (± 0,03)	95,0 % (± 3,4)
	[PdCl ₄] ²⁻		0,43 (± 0,02)	71,7 % (± 2,1)
	[PtCl ₆] ²⁻		0,36 (± 0,005)	60,0 % (± 0,17)

* 100 x t_Q / grau de funcionalização

Os valores de t_Q representam a saturação dos grupos funcionais catiônicos (no caso, grupos 1-metil-imidazolium) na superfície. A saturação mostra qual a porcentagem de grupos funcionais que está sendo de fato utilizada no processo de adsorção dos complexos metálicos (Tabela 8). Isso significa que, no caso da SBA-15/Imi, a adsorção de íons [AuCl₄]⁻ ocupa 68,1 % dos sítios ativos de adsorção, enquanto que os íons [PdCl₄]²⁻ e [PtCl₆]²⁻ ocupam, respectivamente, 52,6 % e 49,1 % dos sítios. Para a SMD/Imi, a adsorção de íons [AuCl₄]⁻, [PdCl₄]²⁻ e [PtCl₆]²⁻ ocupam, respectivamente, 95,0%, 71,7 % e 60,0 % dos sítios ativos. Conforme discutido anteriormente, a capacidade de troca-iônica efetiva (t_Q) pode ser significativamente diferente dos valores de capacidade de adsorção esperados. Esse comportamento é de fato esperado uma vez que os contra-íons do grupo funcional Imi (Cl⁻) são substituídos por complexos aniônicos mais volumosos ([AuCl₄]⁻, [PdCl₄]²⁻ e [PtCl₆]²⁻) e também pelo fato de que alguns sítios de adsorção podem estar indisponíveis às espécies presentes em solução devido a impedimento estérico.

Além disso, repulsão eletrostática entre ânions na interface sólido|solução podem ter um papel importante, diminuindo a capacidade de adsorção quando espécies carregadas estão envolvidas no processo de adsorção [120,121].

A Tabela 7 apresenta também os valores das constantes de equilíbrio heterogêneo ($\log \beta$). Os altos valores das constantes obtidas para os materiais estudados mostram que o processo de troca iônica é altamente favorecido e expressam a habilidade dos materiais SBA-15/Imi e SMD/Imi em reter os complexos aniônicos ($[\text{AuCl}_4]^-$, $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ e $[\text{PtCl}_6]^{2-}$) na superfície dos materiais funcionalizados. Esse fato é muito importante, pois garante que os precursores metálicos fiquem fortemente retidos na estrutura porosa do suporte durante o processo de formação das partículas metálicas.

4.4.2. Preparo das nanopartículas metálicas

A metodologia de preparação das nanopartículas metálicas suportadas foi realizada em duas etapas. A primeira etapa consiste na adsorção dos ânions complexos dos metais de interesse ($[\text{AuCl}_4]^-$, $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ e $[\text{PdCl}_4]^{2-}$) nas superfícies funcionalizadas, seja individualmente (para formação das nanopartículas monometálicas), seja na forma de misturas (para formação das partículas bimetálicas). Na segunda etapa, os ânions complexos foram convertidos em nanopartículas metálicas dentro da estrutura porosa do substrato pela redução com solução aquosa de NaBH_4 . A Figura 15 ilustra o processo de formação das nanopartículas.

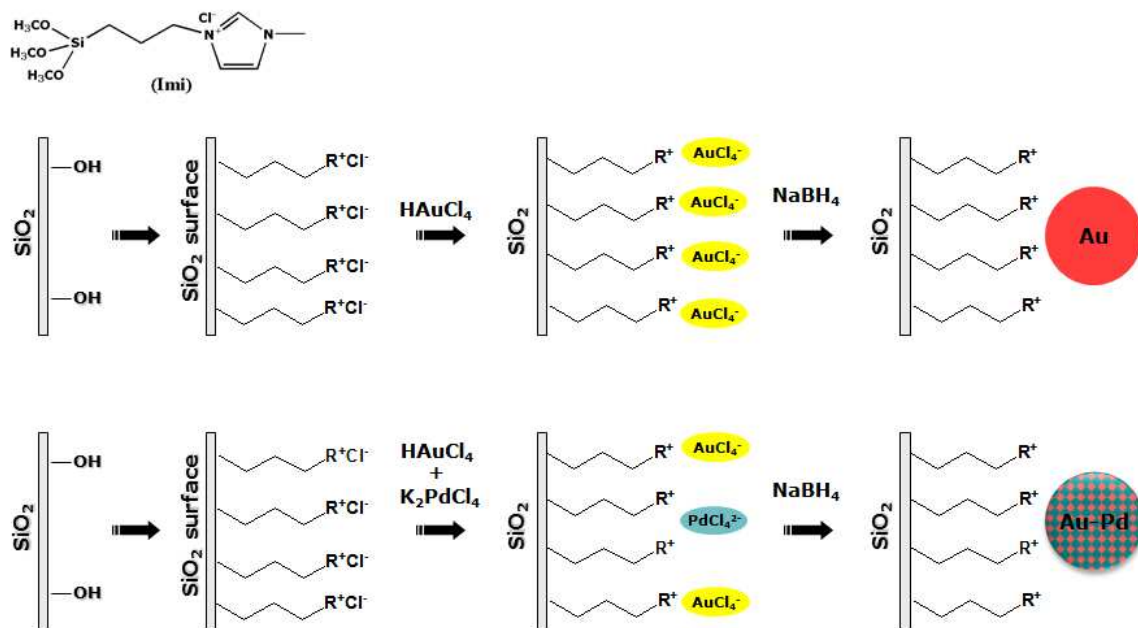


Figura 15. Esquema ilustrativo do processo de formação das nanopartículas mono e bimetálicas.

A Tabela 9 apresenta os diferentes materiais preparados, assim como a porcentagem em massa de metal contido em cada material.

Tabela 9. Porcentagem em massa dos metais suportados nas matrizes mesoporosas funcionalizadas.

Material	Porcentagem em massa de Au	Porcentagem em massa de Pd	Porcentagem em massa de Pt	Porcentagem total de metal	Porcentagem em mol de M	
SBA-15/Imi-Au	14,2 %	-	-	14,2 %	100% Au	
SBA-15/Imi-Pd	-	4,9 %	-	4,9 %	100% Pd	
SBA-15/Imi-Pt	-	-	11,5 %	11,5 %	100% Pt	
SBA-15/Imi-AuPd	6,8 %	2,0 %	-	8,8 %	65%Au	35%Pd
SBA-15/Imi-AuPt	4,9 %	-	6,6 %	11,5 %	42%Au	58%Pt
SBA-15/Imi-PdPt	-	2,7 %	4,1 %	6,8 %	55%Pd	45%Pt
SMD/Imi-Au	8,7 %	-	-	8,7 %	100% Au	
SMD/Imi-Pd	-	3,2 %	-	3,2 %	100% Pd	
SMD/Imi-Pt	-	-	6,8 %	6,8 %	100% Pt	
SMD/Imi-AuPd	3,4 %	1,3 %	-	4,6 %	59%Au	41%Pd
SMD/Imi-AuPt	3,3 %	-	3,4 %	6,7 %	49%Au	51%Pt
SMD/Imi-PdPt	-	1,7 %	2,4 %	4,2 %	56%Pd	44%Pt

As nanopartículas de ouro (AuNPs) apresentam bandas de ressonância plasmon de superfície na região do UV-Vis e, portanto, espectros de absorção foram obtidos para as amostras sólidas contendo as Au NPs (Figura 16) e fornecem importantes informações sobre a presença, geometria e dimensão das nanopartículas metálicas suportadas.

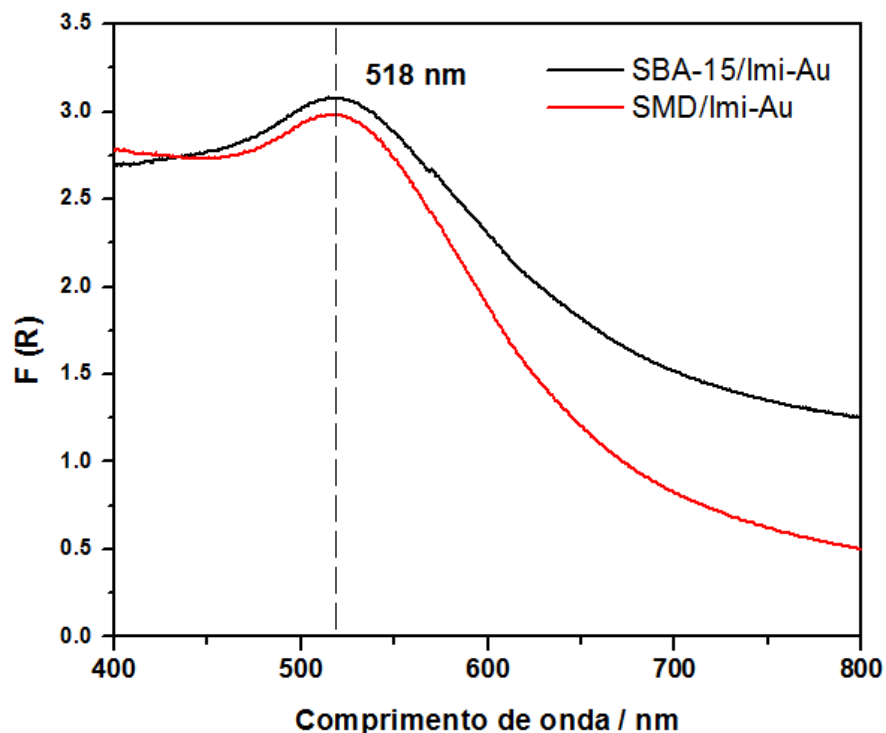


Figura 16. Espectros de absorção na região do UV-Visível para as matrizes contendo nanopartículas de ouro suportadas (SBA-15/Imi-Au e SMD/Imi-Au).

Os espectros de absorção dos materiais apresentam uma banda de absorção característica em torno de 518 nm (banda de ressonância plasmon de superfície), que é atribuída à formação das nanopartículas de ouro isotrópicas (partículas esféricas) [122-125]. A ausência de bandas na região de 600 – 800 nm sugere que as AuNPs estão suficientemente estabilizadas pela estrutura do suporte, e que a formação das partículas ocorreu sem agregação ou coalescência das mesmas no interior da estrutura das sílicas funcionalizadas.

As Figuras 17 e 18 apresentam medidas de difratometria de raios-X para os materiais contendo as nanopartículas metálicas (mono e bimetálicas). Nas Figuras 17 (a) e 18 (a), os padrões de raios-X mostram os sinais de difração das amostras contendo as nanopartículas monometálicas,

correspondentes aos planos cristalográficos (111) e (200), característicos da estrutura cúbica de face centrada (fcc) do Au (JCPDS 04-0784), Pd (JCPDS 46-1043) e Pt (JCPDS 04-0802). Os difratogramas das partículas bimetálicas também apresentam esses sinais característicos dessa estrutura, evidenciando que as estruturas bimetálicas formadas também são cúbicas de face centrada. O alargamento das bandas de difração indica que as NPs estão em escala nanométrica (pequenos tamanhos de cristalito).

É possível observar que os picos de difração das nanopartículas de Pd (amostras SBA-15/Imi-Pd e SMD/Imi-Pd) são mais alargados e não são intensos como os picos das nanopartículas de Au e Pt. Esse comportamento foi previamente reportado na literatura [126] e é atribuído ao fato de que nanopartículas de Pd com diâmetro muito pequeno (aproximadamente 2,0 nm) podem ser pouco cristalinas ou até mesmo amorfas. Já as nanopartículas de Au têm picos de difração mais estreitos, sugerindo maior grau de cristalinidade.

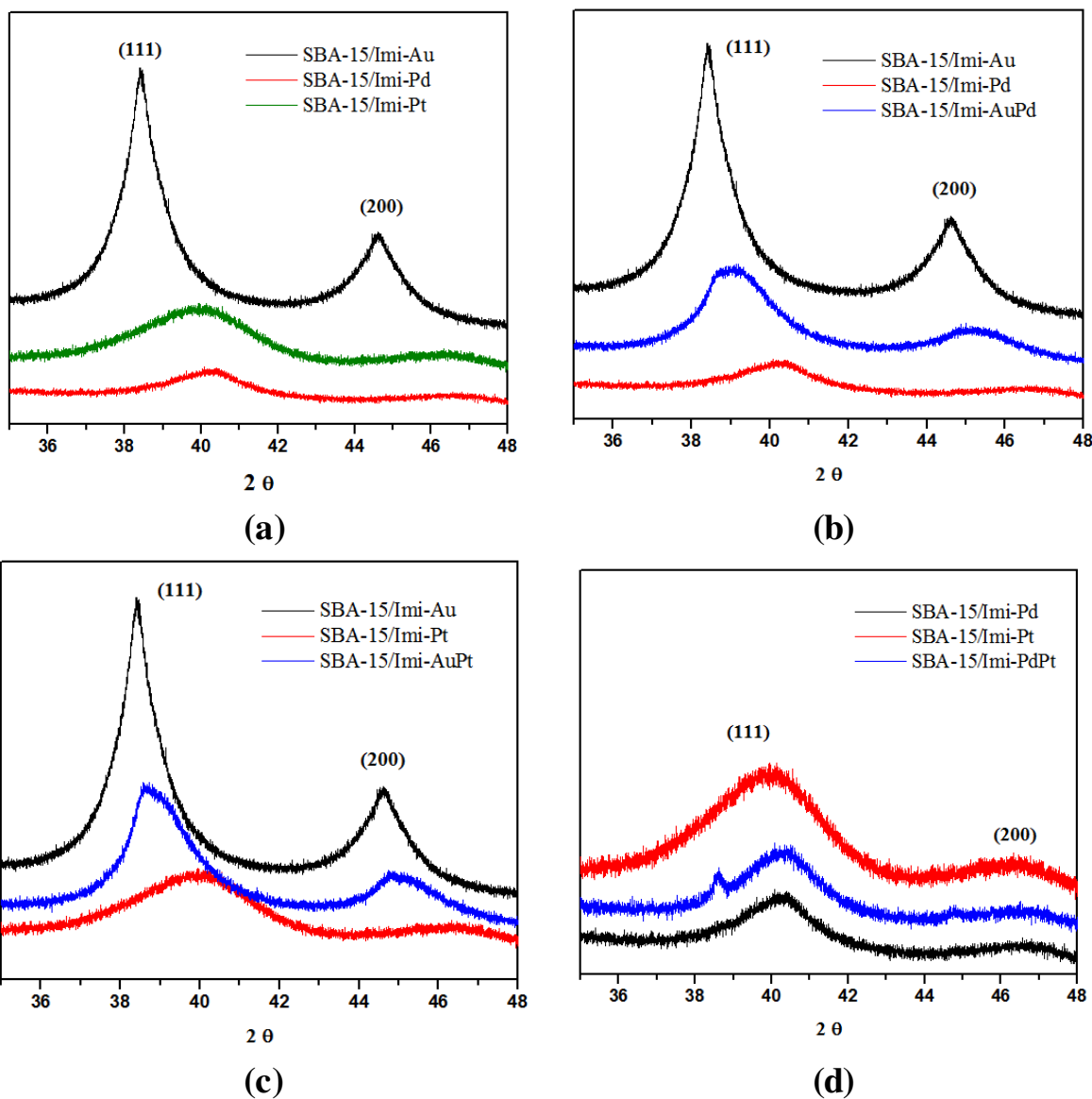


Figura 17. Medidas de difração de raios-X da (a) SBA-15/Imi-Au, SBA-15/Imi-Pd e SBA-15/Imi-Pt, (b) SBA-15/Imi-AuPd, (c) SBA-15/Imi-AuPt e (d) SBA-15/Imi-PdPt.

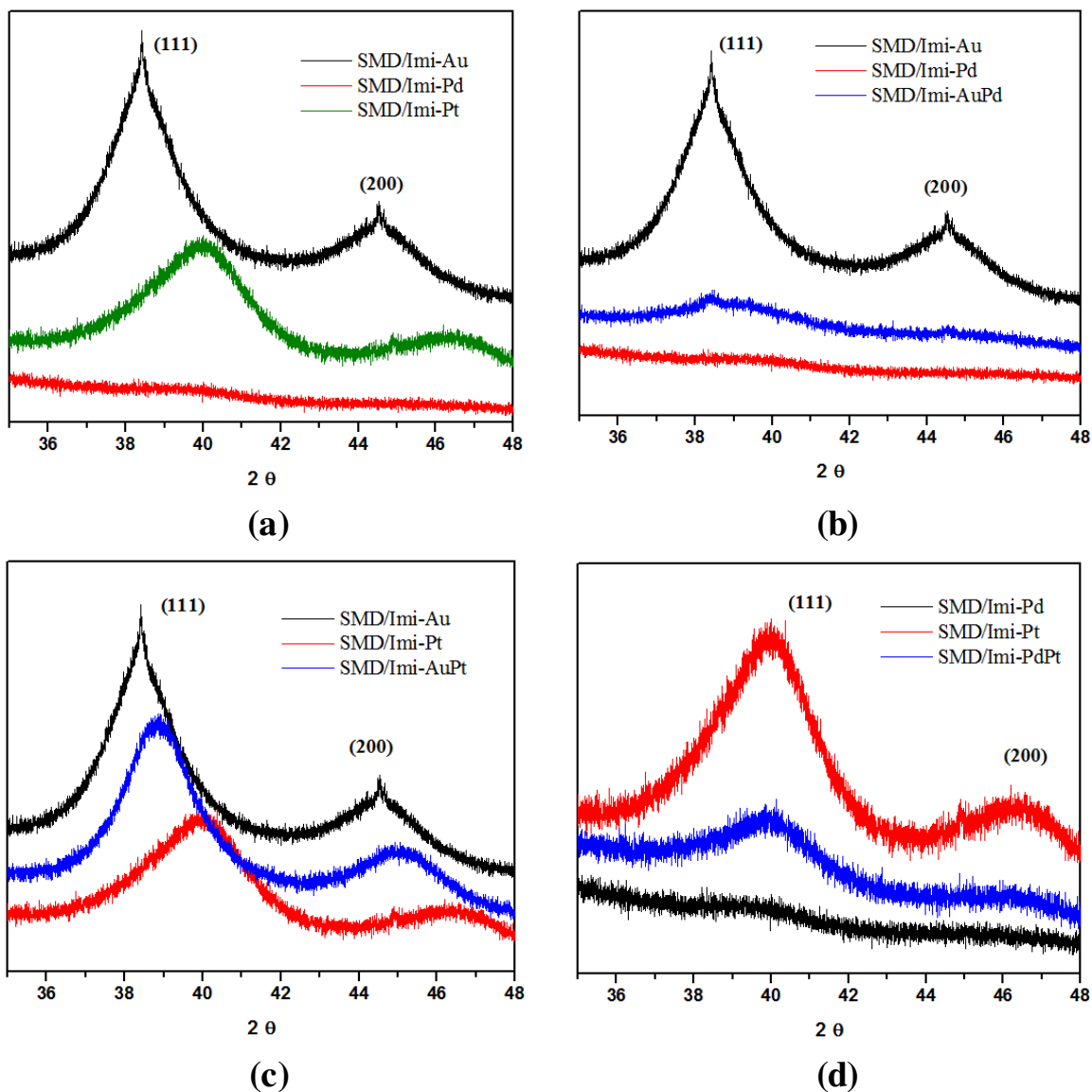


Figura 18. Medidas de difração de raios-X da (a) SMD/Imi-Au, SMD/Imi-Pd e SMD/Imi-Pt, (b) SMD/Imi-AuPd, (c) SMD/Imi-AuPt e (d) SMD/Imi-PdPt.

Analisando-se os padrões de difração das partículas bimetalicas (Figura 17 (b-d) e 18 (b-d)) é possível inferir se houve formação de uma solução sólida (liga metálica, com formação de ligação entre dois metais diferentes) ou se as nanopartículas bimetalicas formadas apresentam separação de fases (Figura 19).

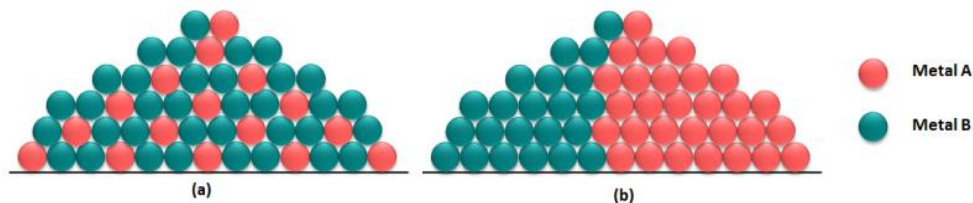


Figura 19. Esquema ilustrativo das nanopartículas bimetálicas com (a) formação de ligas metálicas e (b) separação de fases.

Desta maneira, é possível obter informações sobre a estrutura dos materiais pela comparação entre os padrões de difração das nanopartículas mono e bimetálicas. Os padrões de difração das amostras SBA-15/Imi-AuPd, SBA-15/Imi-AuPt, SMD/Imi-AuPt e SMD/Imi-PdPt claramente mostram que os picos de difração estão presentes em uma posição intermediária entre as posições dos seus respectivos metais puros. Isso é uma evidência de que cada nanopartícula bimetálica contém ambos os metais e envolvem 3 tipos de ligação entre metais: duas ligações “homo-metálicas” e uma ligação “hetero-metálica” (no caso da NP AuPd, temos ligações Au-Au, Pd-Pd e Au-Pd) [127]. As amostras SBA-15/Imi-PdPt e SMD/Imi-AuPd apresentam mais de um pico, o que mostra a presença de duas fases diferentes. Para a amostra SMD/Imi- Pd, não foi possível obter um padrão de difração para comparação com as nanopartículas bimetálicas devido à baixa intensidade e alargamento do sinal da partícula metálica de Pd neste material.

A Tabela 10 apresenta os parâmetros de rede a para as partículas suportadas nos diferentes materiais estudados. Para o cálculo dos parâmetros de rede, as posições dos picos de difração (111) foram cuidadosamente determinadas, e as equações abaixo foram utilizadas, considerando-se um sistema cúbico:

$$\text{Lei de Bragg:} \quad 2d \sin\theta = n\lambda \quad \text{eq. 3}$$

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad \text{eq. 4}$$

onde d é a distancia interplanar, θ é o ângulo de difração, λ é o comprimento de onda utilizado durante os experimentos, (hkl) são os índices de Miller e a é o parâmetro de rede (comprimento da aresta do cubo).

De acordo com os dados apresentados na Tabela 10, é possível confirmar que as amostras SBA-15/Imi-AuPd, SBA-15/Imi-AuPt, SMD/Imi-AuPt e SMD/Imi-PdPt apresentam parâmetros de rede a intermediários entre os valores dos seus respectivos metais puros. Por exemplo, a amostra SBA-15/AuPd mostram uma sutil transição entre os valores de parâmetro de rede a do Au e do Pd puros. Essa observação indica que as nanopartículas de AuPd carregam características de partículas bimetálicas onde houve a formação de uma liga metálica [128].

Tabela 10. Distância interplanar (d) e parâmetro de rede (a) para as amostras contendo as nanopartículas metálicas.

Amostra	D	a	Amostra	d	a
SBA-15/Imi-Au	2,341 Å	4,049 Å	SMD/Imi-Au	2,340 Å	4,049 Å
SBA-15/Imi-Pd	2,239 Å	3,873 Å	SMD/Imi-Pd	-	-
SBA-15/Imi-Pt	2,258 Å	3,906 Å	SMD/Imi-Pt	2,249 Å	3,891 Å
SBA-15/Imi-AuPd	2,304 Å	3,987 Å	SMD/Imi-AuPd	2,343 Å	4,054 Å
			(2 sinais)	2,286 Å	3,956 Å
SBA-15/Imi-AuPt	2,311 Å	3,999 Å	SMD/Imi-AuPt	2,317 Å	4,009 Å
SBA-15/Imi-PdPt	2,237 Å	3,869 Å	SMD/Imi-PdPt	2,256 Å	3,903 Å
(2 sinais)	2,331 Å	4,031 Å			

Imagens dos materiais SBA-15/Imi contendo as nanopartículas metálicas foram obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (TEM), e podem ser vistas nas Figuras 20 e 21. A Figuras 22 mostra as imagens obtidas para os materiais SMD/Imi contendo nanopartículas de Au, Pd e AuPd. É possível observar pelas imagens que as nanopartículas formadas estão bem distribuídas e dispersas pela estrutura mesoporosa da matriz. A estrutura mesoporosa da matriz modificada permite que a incorporação de grande quantidade de nanopartículas e garante que elas se mantenham altamente dispersas pela estrutura, sem que ocorram processos de aglomeração e/ou coalescência.

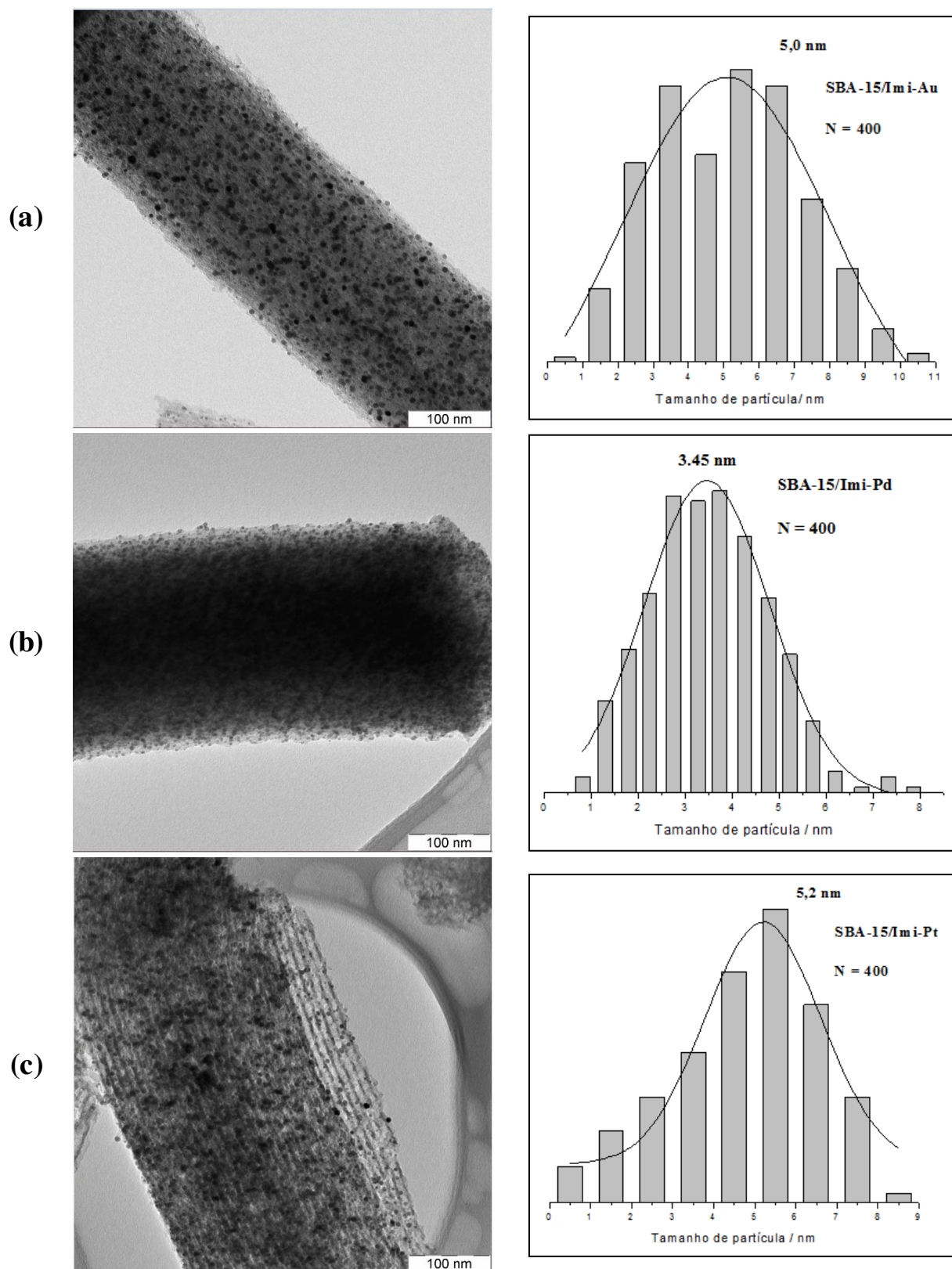
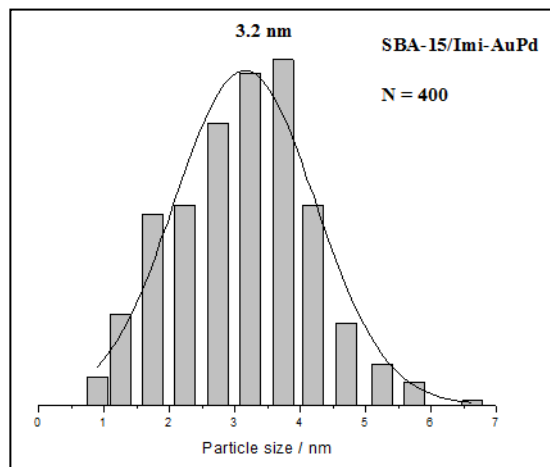
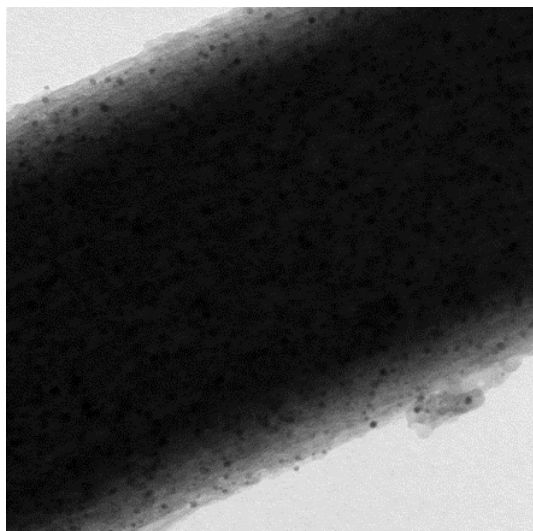
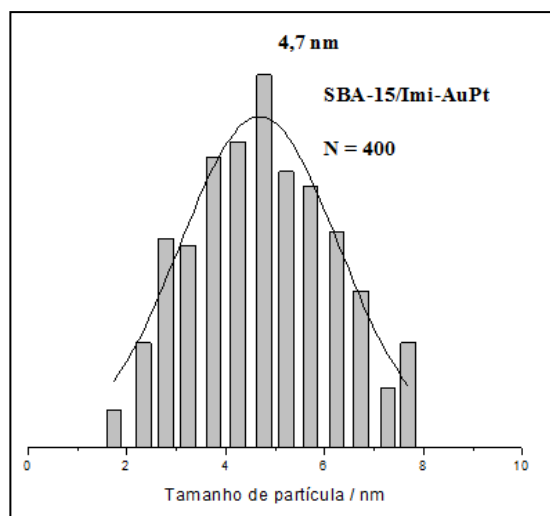
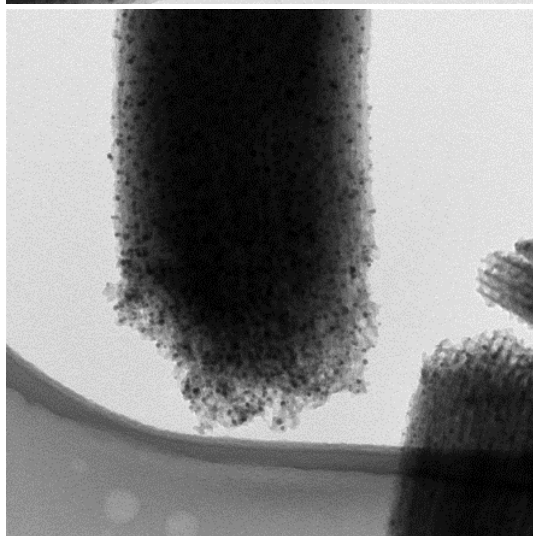


Figura 20. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) da (a) SBA-15/Imi-Au, (b) SBA-15/Imi-Pd, (c) SBA-15/Imi-Pt.

(a)



(b)



(c)

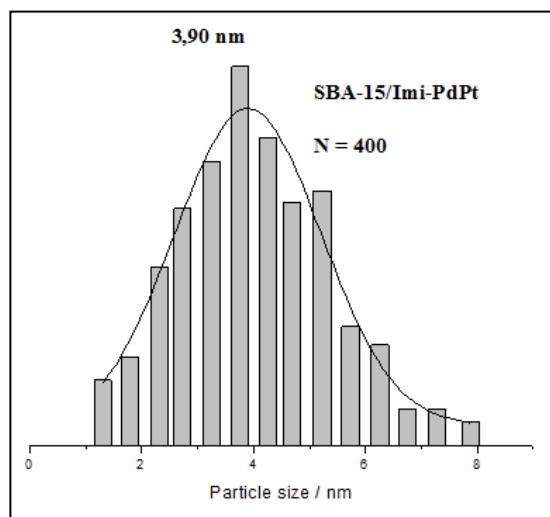
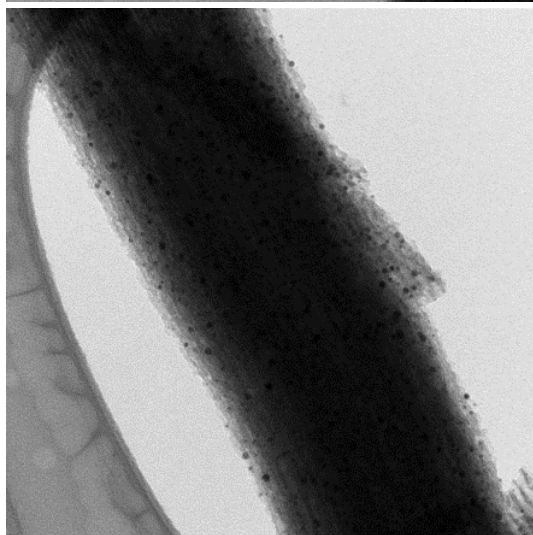
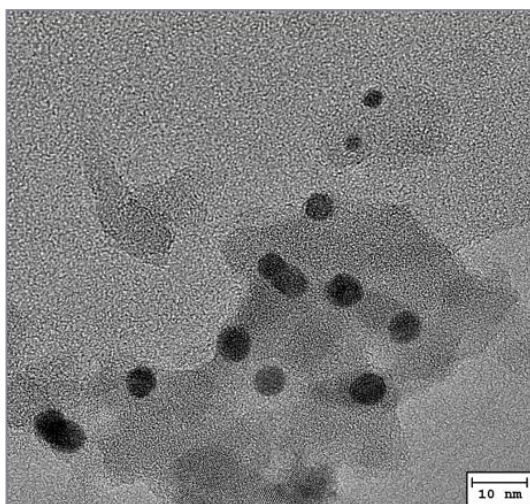


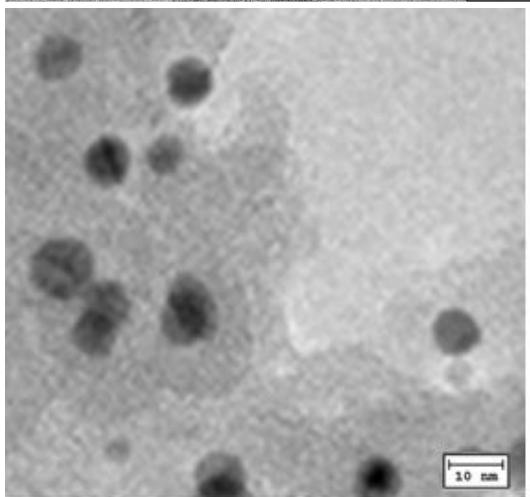
Figura 21. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) da (a) SBA-15/Imi-AuPd, (b) SBA-15/Imi-AuPt e (c) SBA-15/Imi-PdPt.

(a)



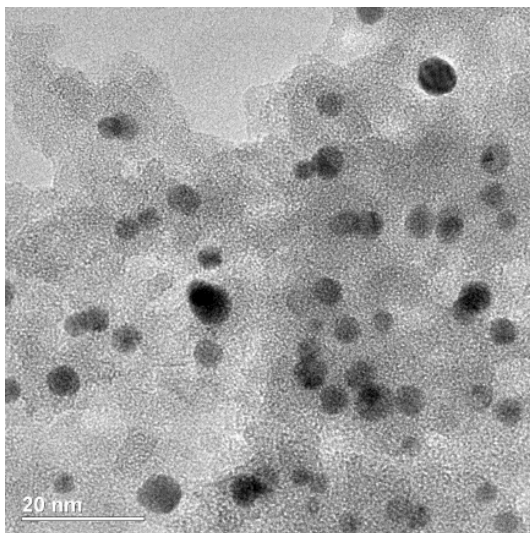
Diâmetro médio 6,3 nm

(b)



Diâmetro médio 7,6 nm

(c)



Diâmetro médio 5,1 nm

Figura 22. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) da (a) SMD/Imi-Au, (b) SMD/Imi-Pd e (c) SMD/Imi-AuPd

A distribuição de tamanho de partícula foi obtida a partir da medição do diâmetro de 400 partículas, e os gráficos podem ser visualizados nas Figuras 20 e 21. Para as nanopartículas metálicas preparadas sobre o suporte SBA-15/Imi obteve-se uma distribuição de tamanho relativamente estreita, com diâmetro médio de partícula variando entre 3,2 e 5,2 nm.

Para as nanopartículas preparadas sobre os materiais SMD/Imi, o número médio de partículas por imagem de microscopia eletrônica de transmissão não foi suficientemente grande para a construção das curvas de distribuição de tamanho. Desta forma, para esses materiais calculou-se o diâmetro médio das nanopartículas a partir da média aritmética das medições. Os materiais SMD/Imi-Au, SMD/Imi-Pd e SMD/Imi-AuPd apresentam diâmetro médio de partícula igual a 6,3 nm, 7,6 nm e 5,1 nm, respectivamente.

4.4.3. Aplicação dos materiais como catalisadores em reações de oxidação de álcool benzílico

Os materiais contendo as nanopartículas suportadas foram testados como catalisadores em reações de oxidação de álcool benzílico. A massa de catalisador utilizada em cada reação foi calculada de maneira a manter sempre a mesma porcentagem em mol de metal para os diferentes catalisadores. Para os testes realizados, utilizou-se 1% em mol de metal, em relação ao número de mols do reagente (álcool benzílico). O material testado foi adicionado em um balão de fundo redondo contendo 5 mL de uma solução de álcool benzílico em tolueno ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$), e bifenil foi utilizado como padrão interno. A mistura foi mantida a 90°C e em atmosfera de oxigênio molecular.

O progresso das reações e a composição da mistura reacional na presença dos catalisadores foram acompanhados pela análise por cromatografia gasosa (CG) de alíquotas retiradas do sistema reacional. As concentrações do reagente (álcool benzílico) e do produto da reação (benzaldeído) foram determinadas em função do tempo de reação. A Tabela 11 apresenta o rendimento da reação assim como a seletividade para o produto benzaldeído para todos os catalisadores preparados.

Tabela 11. Rendimento das reações de oxidação de álcool benzílico e seletividade para a formação do produto benzaldeído.

Amostra	Rendimento	Seletividade	Amostra	Rendimento	Seletividade
SBA-15/Imi-Au	0,4 %	-	SMD/Imi-Au	1,2 %	-
SBA-15/Imi-Pd	47,0 %	96,0 %	SMD/Imi-Pd	34,6 %	94,6 %
SBA-15/Imi-Pt	4,1 %	99,0 %	SMD/Imi-Pt	4,2 %	98,2 %
SBA-15/Imi-AuPd	60,8 %	98,2 %	SMD/Imi-AuPd	70,3 %	96,4 %
SBA-15/Imi-AuPt	6,0 %	98,1 %	SMD/Imi-AuPt	3,4 %	98,4 %
SBA-15/Imi-PdPt	6,0 %	98,1 %	SMD/Imi-PdPt	15,5 %	98,6 %

Conforme pode ser visto na Tabela 11, apenas os materiais contendo nanopartículas de Pd (SBA-15/Imi-Pd e SMD/Imi-Pd) e AuPd (SBA-15/Imi-AuPd e SMD/Imi-AuPd) apresentaram atividade catalítica frente a reação estudada. Os materiais que apresentaram maior atividade catalítica foram aqueles contendo as nanopartículas bimetálicas suportadas (AuPd). A Figura 23 apresenta o gráfico que mostra o rendimento da reação (% de formação do produto benzaldeído) em função do tempo de reação.

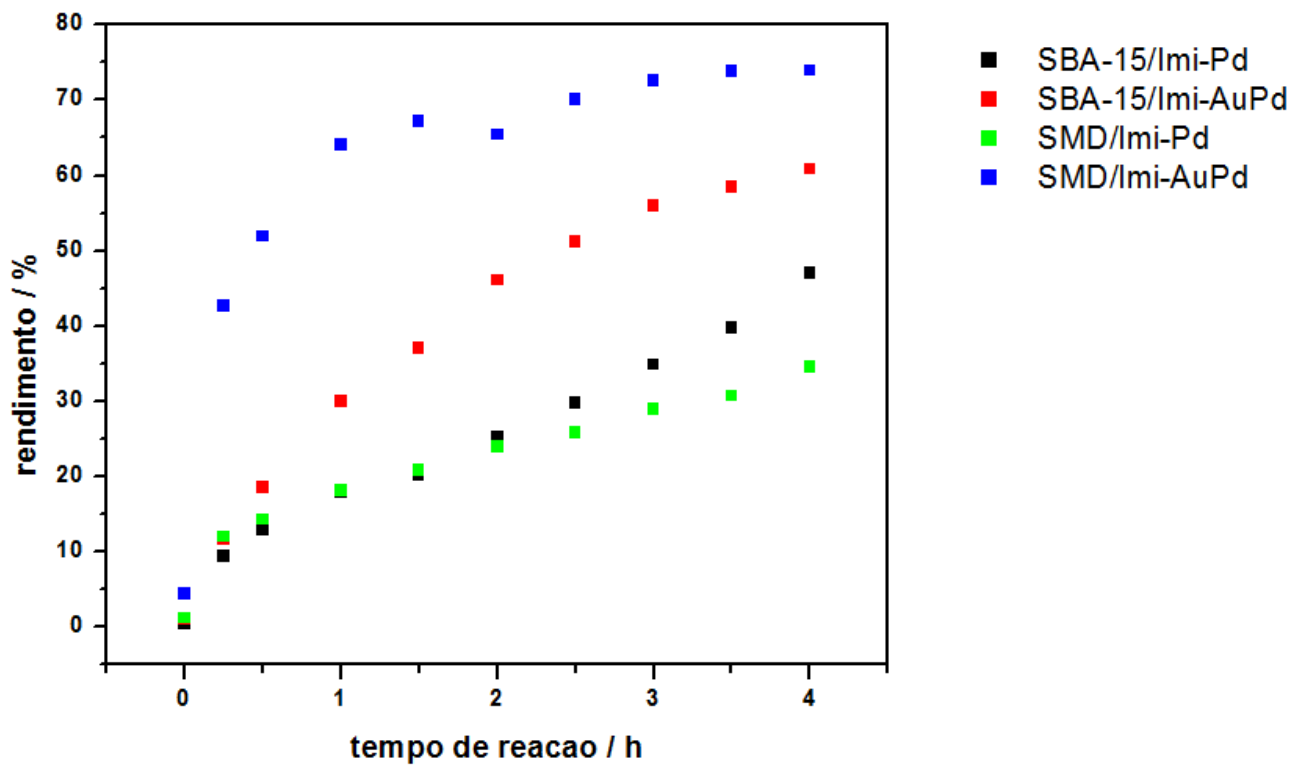


Figura 23. Rendimento da reação de oxidação de álcool benzílico em função do tempo de reação na presença dos catalisadores contendo as nanopartículas de Pd e AuPd suportadas.

Os resultados obtidos sugerem que o paládio tem papel fundamental na reação de oxidação de álcool benzílico, nas condições estudadas, uma vez que as nanopartículas de ouro não apresentaram atividade catalítica. No entanto, a presença de Au, de alguma maneira, aumenta a atividade catalítica do material, uma vez que os catalizadores contendo as AuPd NPs suportadas apresentaram maior atividade catalítica em comparação aos materiais contendo Pd NPs, mostrando o efeito sinérgico do ouro e do paládio [79,81]. A formação de ligações bimetalicas (“*ligand effects*”) e a modificação do comprimento das ligações metal-metal (“*strain effects*”) levam a mudanças na estrutura eletrônica do sistema, podendo alterar a energia de adsorção metal-adsorbato [79,81].

Com relação ao tamanho médio das partículas, os materiais que apresentaram atividade catalítica SBA-15/Imi-Pd e SBA-15/Imi-AuPd apresentam partículas com diâmetro médio de 3,4 nm e 3,2 nm respectivamente. Os materiais SMD/Imi-Pd e SMD/Imi-AuPd apresentam partículas com diâmetro médio de 7,6 nm e 5,1 nm respectivamente. Desta forma, o aumento da atividade catalítica dos materiais contendo nanopartículas bimetalicas em relação aos materiais contendo nanopartículas monometalicas não é atribuído a diferenças no tamanho de partícula.

Os resultados apresentados na Tabela 11 também mostram um pequeno aumento da seletividade da reação de oxidação do álcool benzílico para os catalisadores contendo nanopartículas bimetalicas AuPd. Esse aumento na seletividade da formação do produto benzaldeído, em relação ao produto da oxidação completa (ácido benzoico), também aponta para a importância do efeito sinérgico de partículas bimetalicas [129-130].

4.5. Preparo das nanopartículas de ouro suportadas nos materiais SBA-15/Bipy e SMD/Bipy

O grau de funcionalização dos materiais modificados com os grupos funcionais Bipy foi determinado por análise elementar (porcentagem de C e N): 0,32 mmol g⁻¹ para o material SBA-15/Bipy e 0,60 mmol g⁻¹ para SMD/Bipy (Tabela 5).

Um trabalho publicado recentemente pelo nosso grupo de pesquisa mostra que o grupo catiônico Bipy ligado à superfície de matrizes de sílica é muito eficiente na adsorção de complexos aniônicos metálicos, que atuam como contra íons das unidades Bipy [92]. Para o preparo das nanopartículas de ouro suportadas, as propriedades ânion trocadoras do grupo funcional Bipy foram exploradas, e o contra íon Cl⁻ foi trocado por íons [AuCl₄]⁻ durante a etapa de adsorção, conforme ilustrado na Figura 24 (a).

A redução das espécies [AuCl₄]⁻ com consequente formação das nanopartículas de ouro (AuNPs) foi realizada por dois métodos diferentes, por redução química e redução fotoquímica [109]. A redução química foi feita utilizando-se NaBH₄ como agente redutor (Figura 24 (a)), enquanto que a redução fotoquímica foi possível explorando-se as propriedades redox do grupo funcional Bipy ancorados na superfície quando submetidos a radiação ultravioleta (Figura 24 (b)).

O interesse em utilizar o grupo funcional contendo o cátion bipyridínio (conhecido como viologen) se deve às suas propriedades redox, ou seja, a conversão entre as formas bi catiônica e cátion radical da molécula [96, 131]. A redução fotoinduzida dos íons Au³⁺ está acoplada a reação redox das unidades de viologen [101]. Quando submetida à radiação ultravioleta, a

forma bi catiônica do grupo Bipy sofre redução formando um cátion radical pela aceitação de elétrons do contra-íon ou até mesmo do substrato de sílica (Figura 24 (b)) [50, 131]. Na presença do complexo aniônico de ouro ($[\text{AuCl}_4]^-$), a reação entre o cátion radical e os íons metálicos resultam da redução do Au^{3+} a Au^0 , e oxidação do cátion radical à sua forma bi catiônica.

Os cátions de 4,4'-bipiridinium tem se mostrado muito eficientes para esse propósito, como reportado por Cen et al. no preparo de nanopartículas de ouro em nanoesferas poliméricas funcionalizadas com viologen [101].

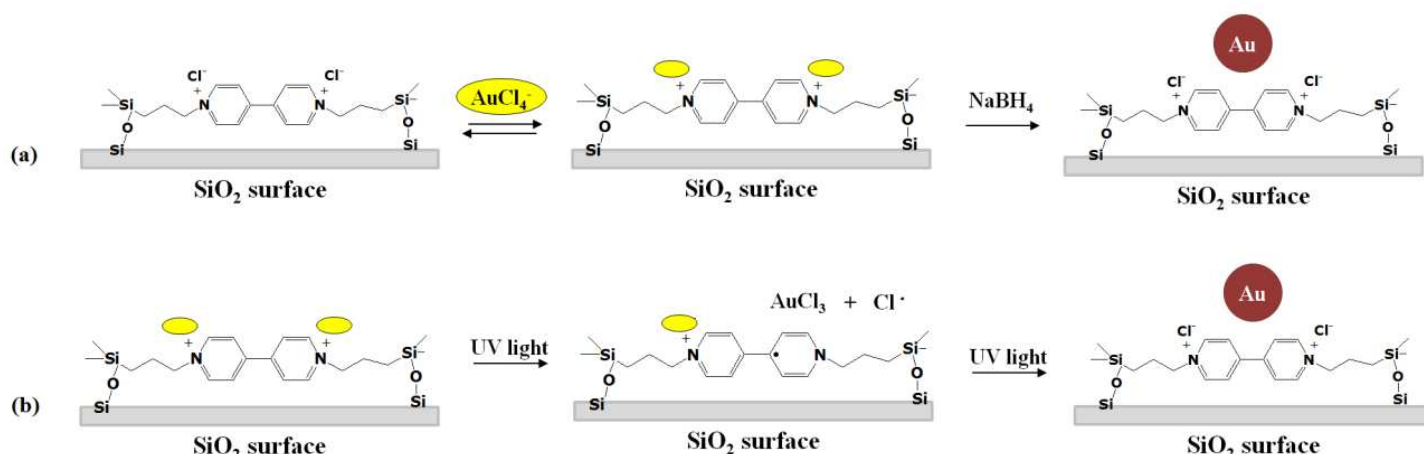


Figura 24. Ilustração esquemática representando a incorporação dos precursores AuCl_4^- e formação das nanopartículas de ouro dentro da estrutura porosa da matriz funcionalizada com os grupo Bipy (por legenda complexo amarelo)

O espectro de reflectância difusa na região do UV-Vis foi obtido para o material funcionalizado com a Bipy (Figura 25), e observa-se a presença de uma banda de absorção em torno de 370 nm, a qual é atribuída à transferência de carga entre os grupos bipiridínio e os íons cloreto (Cl^-) [97,132,133]. Para a redução foto induzida das espécies $[\text{AuCl}_4]^-$ e formação das nanopartículas de ouro utilizou-se luz ultravioleta com comprimento de onda $\lambda = 365$ nm,

compatível com a região do espectro onde ocorre a banda de absorção do material.

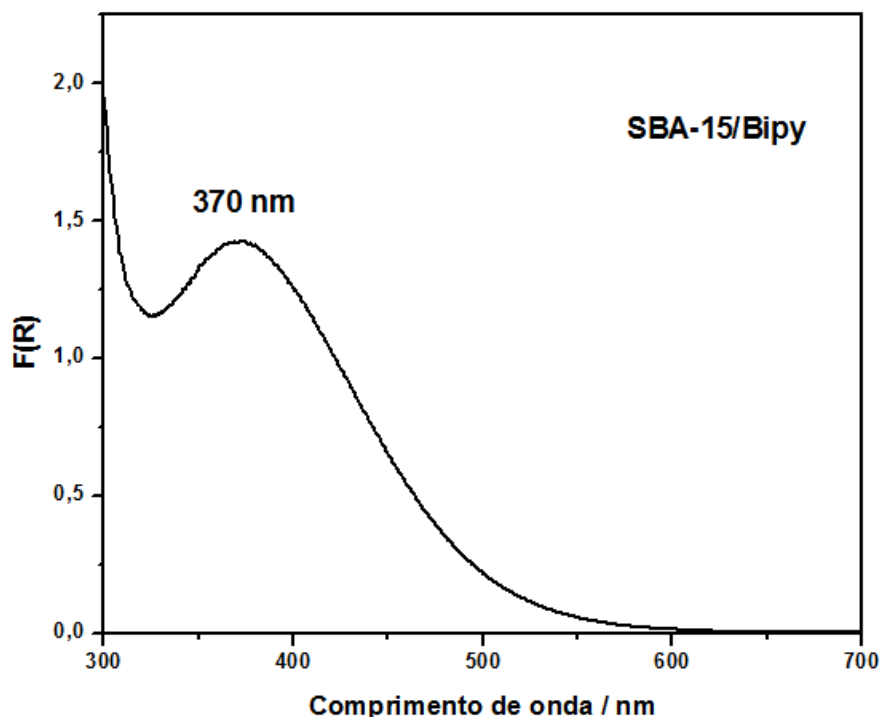


Figura 25. Espectro de reflectância difusa do material SBA-15/Bipy

Quando o material contendo os complexos aniônicos $[\text{AuCl}_4]^-$ adsorvidos foram dispersos em água deionizada e submetidos à radiação ultravioleta, foi observado uma mudança de coloração do material de amarelo para vermelho, e essa mudança na coloração é uma indicação de que as nanopartículas de ouro foram formadas.

O material contendo as nanopartículas de ouro suportadas preparados pelos procedimentos de redução química e fotoquímica foram caracterizados por espectroscopia por reflectância difusa na região do UV-Vis (DRS) e informações sobre tamanho e formato de partícula foram obtidas (Figura 26).

A cor dos materiais contendo as nanopartículas de ouro se deve às bandas de ressonância plasmon de superfície na região do visível e são

dependentes de parâmetros como tamanho e formato das partículas, assim como da constante dielétrica do meio. Nanopartículas isotrópicas, ou seja, nano esferas, apresentam bandas de ressonância plasmon de superfície na região visível do espectro eletromagnético em torno de 520-540 nm. No entanto, as propriedades óticas de nanopartículas anisotrópicas (partículas alongadas são geralmente conhecidas como nanorods) são consideravelmente diferentes. Os nanorods de ouro (Au nanorods) apresentam duas bandas de ressonância plasmon: uma banda em torno de 520 nm referente à oscilação transversal do elétron, e outra em comprimentos de onda maior referente à oscilação longitudinal do elétron [134]. O espectro da Figura 26 (a) apresenta a banda de absorção característica em 524 nm atribuído à formação de nanopartículas de ouro esféricas suportadas nos materiais SBA-15/Bipy-Au(A). A Figura 26 (b) apresenta uma banda similar em 525 nm, mas também uma banda de absorção larga em torno de 658 nm, atribuída à formação de Au nanorods (partículas anisotrópicas) no interior de canais cilíndricos e ordenados do material SBA-15/Bipy-Au(B).

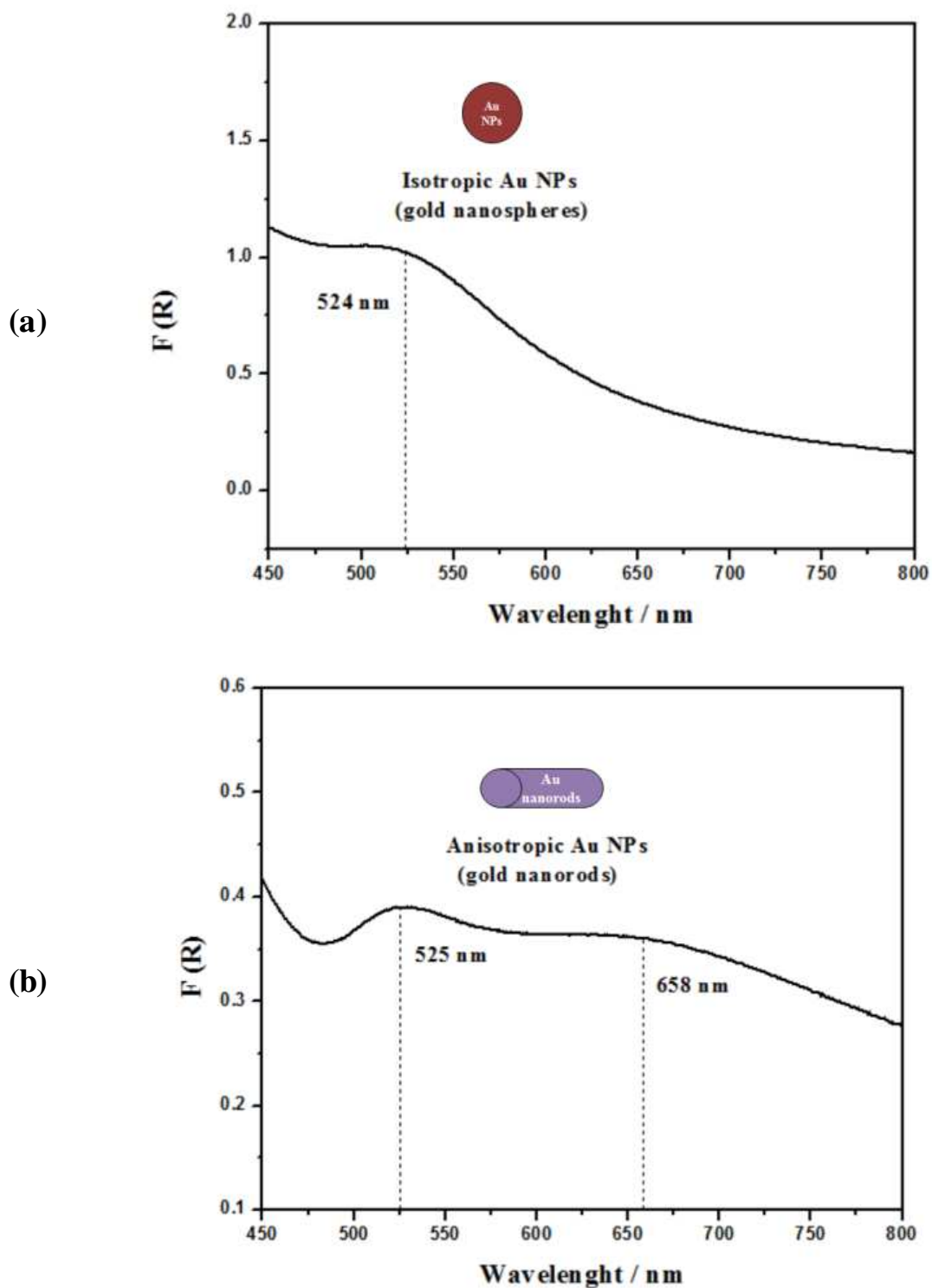


Figura 26. Espectro de reflectância difusa dos materiais (a) SBA-15/Bipy-Au(A) e (b) SBA-15/Bipy-Au(B).

Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram obtidas e confirmam as informações obtidas por meio dos espectros de reflectância difusa. As imagens (Figura 27 (b-d)) revelam que o processo de redução fotoquímica dos complexos $[\text{AuCl}_4]^-$ incorporados na matriz SBA-15/Bipy deram origem a Au nanorods, enquanto que o processo de redução com NaBH_4 deram origem a partículas esféricas (Figura 27 (a)).

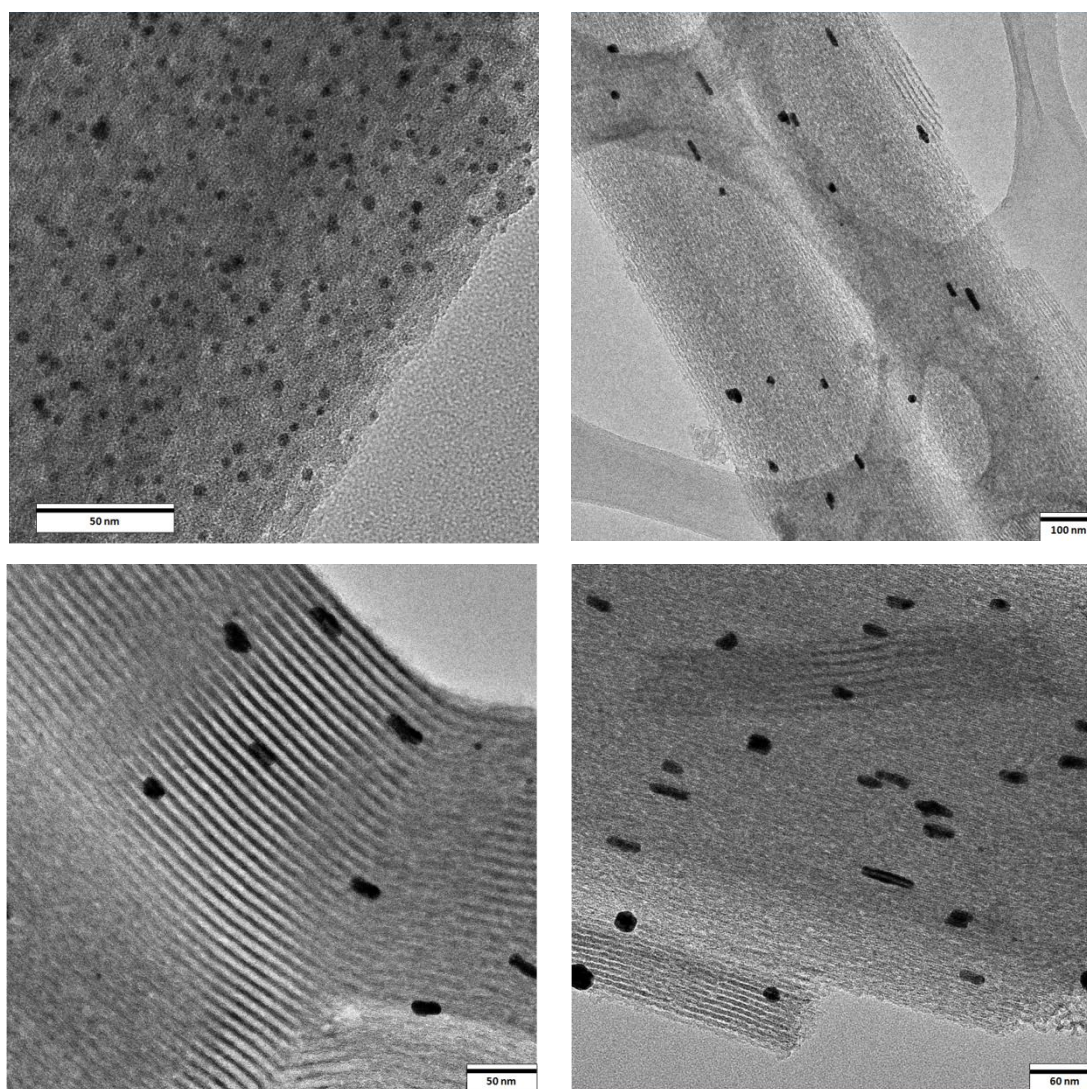


Figura 27. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão da (a) SBA-15/Bipy-Au(A), (b-d) SBA-15/Bipy-Au(B).

Para comparação, procedimento similar foi utilizado para preparar as nanopartículas de ouro suportadas sobre o material SMD/Bipy, cuja estrutura não apresenta poros ordenados. No caso das partículas preparadas nos substratos SMD/Bipy, as imagens mostram claramente que ambos os processos de redução (redução química e fotoquímica) deram origem a nanopartículas esféricas de ouro (Figura 28), enquanto que para o substrato SBA-15/Bipy, foram obtidas partículas com diferentes morfologias.

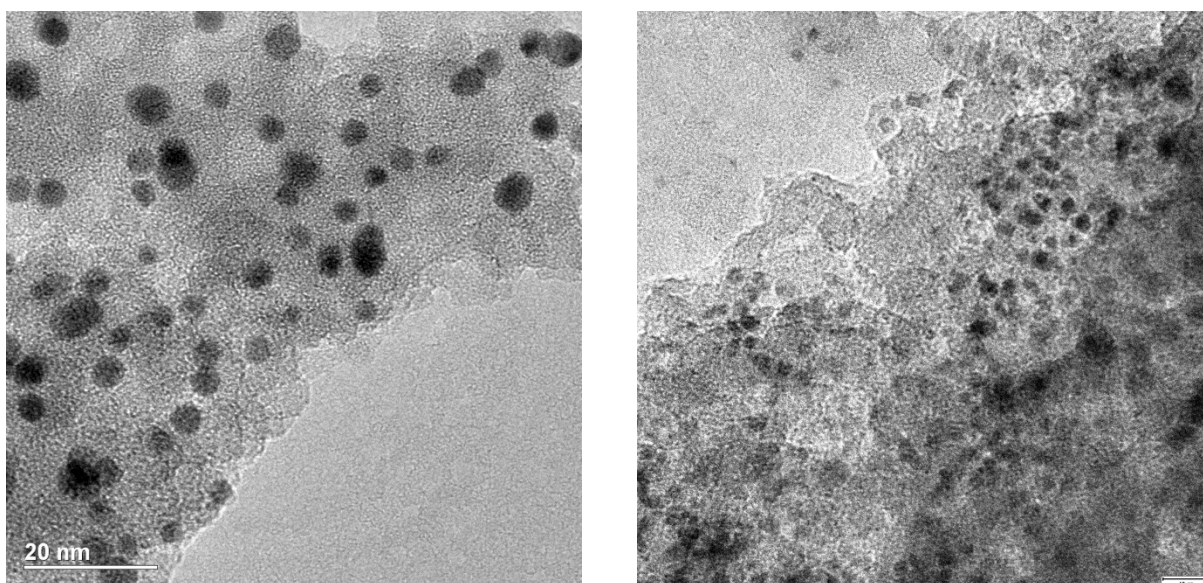


Figura 28. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão da (a) SMD/Bipy-Au(A), (b) SMD/Bipy-Au(B).

Podemos ver pelas imagens que tanto as nanopartículas esféricas quanto os Au nanorods estão bem distribuídos e dispersos na estrutura porosa das sílicas, como resultado da funcionalização homogênea da superfície das matrizes (SBA-15 e SMD) com o grupo funcional Bipy.

O processo de redução química que utiliza o NaBH_4 como agente redutor é um processo rápido, portanto, não há tempo suficiente para a difusão

das nanopartículas formadas e consequente formação de nanopartículas com razão de aspecto maior. Desta forma, a formação de pequenas nanoesferas é predominante. Por outro lado, o processo de redução fotoquímica é mais brando quando comparado com a redução com NaBH_4 , e quando a nucleação ocorre, há a difusão das partículas de ouro ao longo dos canais cilíndricos da matriz SBA-15 e a coalescência dessas partículas leva a formação dos nanorods de ouro, seguindo o formato da estrutura porosa da matriz. É conhecido que a radiação ultravioleta pode acelerar consideravelmente a coalescência de nanopartículas de ouro [135].

Apesar de a redução fotoquímica permitir a difusão das nanopartículas metálicas durante a etapa de crescimento das partículas, as análises por MET não mostrou a presença de nanopartículas na superfície externa da matriz de sílica (fora dos canais), sendo um indício de que as nanopartículas permanecem dentro dos canais como resultado da interação com os grupos funcionais Bipy.

5. Conclusão

As sílicas mesoporosas SMD e SBA-15 foram preparadas, funcionalizadas e caracterizadas com sucesso, e a funcionalização das sílicas foi obtida por um procedimento simples. Dados de análise elementar, espectros de ressonância magnética nuclear, isothermas de adsorção-dessorção de nitrogênio e imagens de microscopia eletrônica de varredura foram obtidos para caracterizar os materiais estudados.

As nanopartículas mono e bimetálicas suportadas sobre os materiais funcionalizados com os grupos funcionais Imi (SBA-15/Imi e SMD/Imi) foram preparadas por um processo de troca iônica e subsequente redução dos íons metálicos.

Para obter dados sobre esse processo de troca iônica, isothermas de adsorção foram obtidas para cada um dos íons metálicos, e parâmetros como capacidade efetiva de adsorção e constante de equilíbrio heterogêneo foram calculados. Os altos valores das constantes de equilíbrio para os materiais estudados mostram que o processo de troca iônica é altamente favorecido e expressam a habilidade dos materiais SBA-15/Imi e SMD/Imi em reter os complexos aniônicos ($[\text{AuCl}_4]^-$, $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ e $[\text{PtCl}_6]^{2-}$) na superfície dos materiais funcionalizados. Esse fato é muito importante, pois garante que os precursores metálicos fiquem fortemente retidos na estrutura porosa do suporte durante o processo de formação das partículas metálicas.

Imagens de microscopia eletrônica de transmissão dos materiais contendo as nanopartículas metálicas mostram que as partículas formadas estão bem distribuídas e dispersas pela estrutura mesoporosa da matriz. A estrutura mesoporosa da matriz modificada permite que a incorporação de grande quantidade de nanopartículas e garante que elas se mantenham

altamente dispersas pela estrutura, sem que ocorram processos de aglomeração e/ou coalescência.

Os materiais contendo as nanopartículas de Pd e AuPd suportadas apresentaram atividade catalítica frente a reação de oxidação de álcool benzílico. Os materiais que apresentaram maior atividade catalítica foram aqueles contendo as nanopartículas bimetálicas suportadas (AuPd), mostrando o efeito sinérgico do ouro e do paládio.

As sílicas funcionalizadas SBA-15/Bipy e SMD/Bipy foram utilizadas para o preparo de nanopartículas de ouro através de dois diferentes processos: redução química e redução fotoquímica dos precursores metálicos. A redução fotoquímica é possível devido às propriedades redox do grupo funcional Bipy ancorados na superfície da sílica quando submetido a radiação ultravioleta. Espectros de reflectância difusa e imagens de microscopia eletrônica de transmissão dos materiais mostram que para as nanopartículas suportadas sobre a matriz SBA-15/Bipy, o processo de redução fotoquímica dos complexos $[\text{AuCl}_4]^-$ levam a formação de Au nanorods, enquanto que o processo de redução com NaBH_4 dão origem a partículas esféricas. Tanto as nanopartículas esféricas quanto os Au nanorods estão bem distribuídos e dispersos na estrutura porosa das sílicas, como resultado da funcionalização homogênea da superfície das matrizes (SBA-15 e SMD) com o grupo funcional Bipy.

6. Referencias Bibliográficas

- [1] Ghaedi, M.; Niknam, K.; Shokrollahi, A.; Niknam, E.; Rajabi, H. R.; Soylak, M. *J. Hazard. Mater.* **2008**, *155*, 121
- [2] Chutia, P.; Kato, S.; Kojima, T.; Satokawa, S. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *162*, 204
- [3] Mena, B.; Herrero, M.; Rives, V.; Lavrenko, M.; Eggers, D. K. *Biomater.* **2008**, *29*, 2710
- [4] Carvalho, W. A.; Vignado, C.; Fontana, J. *J. Hazard. Mater.* **2008**, *154*, 1240
- [5] Chang, C. C.; Hou, S. S. *Eur. Polym. J.* **2008**, *44*, 1337
- [6] Canevari, T. C.; Arguello, J.; Francisco, M. S. P.; Gushikem, Y. *J. Electroanal. Chem.* **2007**, *609*, 61
- [7] Brinker, C. J.; Scherer, G. W. “*Sol–Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol –Gel Processing*”, Academic Press, San Diego, **1990**.
- [8] El Berrichi, F. Z.; Pham-Huu, C.; Cherif, L.; Louis, B.; Ledoux, M. *J. Catal. Commun.* **2011**, *12*, 790
- [9] Li, H.; Wang, R.; Hong, Q.; Chen, L.; Zhong, Z.; Kolytyn, Y.; Calderon-Moreno, J.; Gedanken, A. *Langmuir* **2004**, *20*, 8352
- [10] Guo, Y.; Hu, C.; Jiang, C.; Yang, Y.; Jiang, S.; Li, X.; Wang, E. *J. Catal.* **2003**, *217*, 141
- [11] Yamaguchi, A.; Teramae, N. *Anal. Sci.* **2008**, *24*, 25
- [12] Brady, R.; Woonton, B.; Gee M. L.; O’Connor, A. *J. Innovative Food Sci. Emerging Technol.* **2008**, *9*, 243
- [13] Walcarius, A.; Collinson, M. M. *Annu. Rev. Anal. Chem.* **2009**, *2*, 121
- [14] Lei, C.; Shin, Y.; Liu, J.; Ackerman, E. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11242
- [15] Salis, A.; Meloni, D.; Ligas, S.; Casula, M. F.; Monduzzi, M.; Solinas, V.; Dumitriu, E. *Langmuir* **2005**, *21*, 5511
- [16] Carlsson, N.; Gustafsson, H.; Thörn, C.; Olsson, L.; Holmberg, K.; Åkerman, B. *Adv. Colloid Interf Sci* **2014**, *205*, 339
- [17] Yang, C.; Liu, P.; Ho, Y.; Chiu, C.; Chao, K. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 275
- [18] Oliveira, R. L.; Zanchet, D.; Kiyohara, P. K.; Rossi, L. M. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 4626

- [19] Wua, P.; Bai, P.; Lei, Z.; Loh, K. P.; Zhao X. S. *Microporous Mesoporous Mater.* **2011**, *141*, 222
- [20] Ispas, C.; Sokolov I.; Andreescu, S. *Anal. Bioanal. Chem.* **2009**, *393*, 543
- [21] Trewyn, B. G.; Giri, S.; Slowing, I. I.; Lin, V. S. –Y. *Chem. Commun.* **2007**, 3236
- [22] Slowing, I. I.; Trewyn, B. G.; Giri, S.; Lin, V. S. –Y. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 1225
- [23] Zhang, X.; Duan, S.; Xu, X.; Xu, S.; Zhou, C. *Electrochim. Acta* **2011**, *56*, 1981
- [24] Ogawa, M. *J. Photochem. Photobiol.* **2002**, *3*, 129
- [25] Yamashita, H.; Mori, K. *Chem. Lett.* **2007**, *36*, 348
- [26] Scott, B. J.; Wirnsberger, G.; Stucky, G. D. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3140
- [27] Qian, X.; Fuku, K.; Kuwahara, Y.; Kamegawa, T.; Mori, K.; Yamashita, H. *ChemSusChem* **2014**, *7*, 1528
- [28] Wang, S. *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, *117*, 1
- [29] Nieto, A.; Colilla, M.; Balas, F.; Vallet-Regi, M. *Langmuir* **2010**, *26*, 5038
- [30] Huang, C. H.; Chang, K. P.; Ou, H. D.; Chiang, Y. C.; Wang, C. F. *Microporous Mesoporous Mater.* **2011**, *141*, 102
- [31] Dong, Y.; Lu, B.; Zang, S.; Zhao, J.; Wang, X.; Cai, Q. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2011**, *86*, 616
- [32] Feng, X.; Fryxell, G. E.; Wang, L. Q.; Kim, A. Y.; Liu, J.; Kemner, K. M. *Science* **1997**, *276*, 923
- [33] Nooney, R. I.; Kalyanaraman, M.; Kennedy, G.; Maginn, E. J. *Langmuir* **2001**, *17*, 528
- [34] Yoshitake, H. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 4537
- [35] IUPAC Manual of Symbols and Terminology, *Pure Appl. Chem.* **1972**, *31*, 578
- [36] Wan, Y.; Zhao, D. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2821
- [37] Hoffmann, F.; Cornelius, M.; Morell, J.; Fröba, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3216
- [38] Kresge, C. T.; Leonovicz, M. E.; Roth, W. J.; Vartuli, J. C.; Beck, J. S. *Nature* **1992**, *359*, 710

- [39] Beck, J. S.; Vartuli, J. C.; Roth, W. J.; Leonovicz, M. E.; Kresge, C. T.; Schmitt, K. D.; Chu, C. T. W.; Olson, D. H.; Sheppard, E. W.; McCullen, S. B.; Higgins, J. B.; Schlenker, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10834
- [40] Inagaki, S.; Fukushima, Y.; Kuroda, K. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 680
- [41] Zhao, D.; Chengzhong, Y.; Haifeng, Y.; “*Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*”, **2004**, 7, 263
- [42] Zhao, D.; Huo, Q.; Feng, J.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 6024
- [43] Zhao, D.; Feng, J.; Huo, Q.; Melosh, N.; Fredrickson, G. H.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. *Science*, **1998**, 279, 548
- [44] Burleigh, M. C.; Markowitz, M. A.; Spector, M. S.; Gaber, B. P. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 9935
- [45] Zhu, L. J.; Zhu, L. P.; Zhao, Y. F.; Zhu, B. K.; Xu, Y. Y. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 15566
- [46] Zhao, P.; Liu, L.; Yu, M.; Niu, N.; Wu, B.; Wang, G. *Anal. Methods* **2014**, *6*, 6278
- [47] Peng, J.; Yao, Y.; Zhang, X.; Li, C.; Yang, Q. *Chem. Commun.* **2014**, 50, 10830
- [48] Li, M.; Li, M. Y.; Feng, C.; Zeng, Q. X. *Appl. Surface Sci* **2014**, *314*, 1063
- [49] Ohashi, M.; Aoki, M.; Yamanaka, K.; Nakajima, K.; Ohsuna, T.; Tani, T.; Inagaki, S. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 13041
- [50] Bali, S.; Leisen, J.; Foo, G. S.; Sievers, C.; Jones, C. W. *ChemSusChem*, DOI: 10.1002/cssc.201402373
- [51] Linneen, N. N.; Pfeffer, R.; Lin, Y.S. *Chem. Eng. J.* **2014**, *254*, 190
- [52] Tang, L.; Fang, Y.; Pang, Y.; Zeng, G.; Wang, J.; Zhou, Y.; Deng, Y.; Yang, G.; Cai, Y.; Chen, J. *Chem. Eng. J.* **2014**, *254*, 302
- [53] Farady, M. *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, **1857**, *147*, 145
- [54] Haruta, M.; Kobayashi, T.; Sano, H.; Yamada, N. *Chem. Lett.* **1987**, *16*, 405
- [55] Haruta, M.; Yamada, N.; Kobayashi, T.; Iijima, S. *J. Catal.* **1989**, *115*, 301
- [56] Hutchings, G. J. *J. Catal.* **1985**, *96*, 292
- [57] Grassian, V. H. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 18303

- [58] Maillard, F.; Pronkin, S.; Savinova, E. R. *Handbook of fuel cells, Fundamentals, Technology and Application*, 2010, John Wiley and Sons
- [59] Strebel, C.; Murphy, S.; Nielsen, R. M.; Nielsen, J. H.; Chorkendorff, I. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 8005
- [60] Guo, S.; Wang, E. *Nano Today* **2011**, *6*, 240
- [61] White, R. J.; Luque, R.; Budarin, V. L.; Clark, J. H.; Macquarrie, D. J. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 481
- [62] Bandyopadhyay, M.; Korsak, O.; van den Berg, M. W. E.; Gruenert, W.; Birkner, A.; Li, W.; Schüth, F.; Gies, H. *Microporous Mesoporous Mater.* **2006**, *89*, 158
- [63] Yang, C.M.; Kalwei, M.; Schüth, F.; Chao, K. *Appl. Catal. A* **2003**, *254*, 289
- [64] Min, B. K.; Friend, C. M. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2709
- [65] Pérez, Y.; Fajardo, M.; Corma, A. *Catal. Commun.* **2011**, *12*, 1071
- [66] Li, B.; Li, X.; Wang, H.; Wu, P. *J. Mol. Catal. A* **2011**, *345*, 81
- [67] Zhang, F.; Chen, J.; Chen, P.; Sun, Z.; Xu, S. *AIChE* **2012**, *58*, 1853
- [68] Qi, C.; Huang, J.; Bao, S.; Su, H.; Akita, T.; Haruta, M. *J. Catal.* **2011**, *281*, 12
- [69] Yi, Q.; Niu, F.; Sun, L. *Fuel* **2011**, *90*, 2617
- [70] Miao, F.; Tao, B. *Electrochim. Acta* **2011**, *56*, 6709
- [71] Hutchings, G.J. *Chem. Commun.* **2008**, 1148
- [72] Hutchings, G.J. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 1222
- [73] Li, Y.; Liu, Q.; Shen, W.; *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 5811
- [74] Campelo, J. M.; Luna, D.; Luque, R.; Marinas, J. M.; Romero, A. A.; *ChemSusChem* **2009**, *2*, 18
- [75] Lin, Y. W.; Huang, C. C.; Chang, H. T.; *Analyst* **2011**, *136*, 863
- [76] Kämpken, B.; Heinrich, M.; Vavalekou, T.; Auner, N.; Terfort, A. *Appl. Surf. Sci* **2014**, *307*, 197
- [77] Haruta, M. *Catal. Today* **1997**, *36*, 153
- [78] Sankar, M.; Dimitratos, N.; Miedziak, P. J.; Wells, P. P.; Kiely, C. J.; Hutchings, G.J. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, DOI: 10.1039/c2cs35296f
- [79] Cuenya, B. R. *Thin Solid Films* **2010**, *518*, 3127
- [80] Alayoglu, S.; Nilekar, A. U.; Mavrikakis, M.; Eichhorn, B.; *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 333

- [81] Evangelisti, C.; Schiavi, E.; Aronica, L.A.; Caporusso, A.M.; Vitulli, G.; Bertinetti, L.; Martra, G.; Balerna, A.; Mobilio, S. *J. Catal.* **2012**, 286, 224
- [82] Guo, S.; Wang, E.; *Nano Today* **2011**, 6, 240
- [83] Na, K.; Zhang, Q.; Somorjai, G. A. *J. Clust. Sci.* **2014**, 25, 83
- [84] Yan, W.; Chen, B.; Mahurin, S. M.; Hagaman, E. W.; Dai, S.; Overbury, S. H.; *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 2793.
- [85] Pérez-Cabero, M.; El Haskouri, J.; Solsona, B.; Vázquez, I.; Dejoz, A.; García, T.; Rodríguez, J. A.; Beltrán, A.; Beltrán, D.; Amorós, P.; *J. Mater. Chem.* **2010**, 20, 6780.
- [86] Fattori, N.; Maroneze, C.M.; Costa, L.P.; Strauss, M.; Sigoli, F.A.; Mazali, I.O.; Gushikem, Y. *Langmuir* **2012**, 28, 10281
- [87] Gallo, A.; Tsoncheva, T.; Marelli, M.; Mihaylov, M.; Dimitrov, M.; Dal Santo, V.; Hadjiivanov, K. *Appl. Catal. B: Environmental* **2012**, 126, 161
- [88] Yu, B.; Liu, Z.; Maa, C.; Sun, J.; Liu, W.; Zhou, F.; *Tribology International* **2015**, 81, 38
- [89] Neouze, M.A.; Kronstein, M.; Tielens, F. *Chem. Commun.* **2014**, 50, 10929
- [90] Sun, P.; Armstrong, D.W. *Anal. Chim. Acta* **2010**, 661, 1
- [91] Wei, Y.; Li, Y.; Tian, A.; Fan, Y.; Wang, X. *J. Mater. Chem. B* **2013**, 1, 2066
- [92] Fattori, N.; Maroneze, C.M.; Magosso, H.A.; Kholin, Y.V.; Gushikem, Y. *J. Colloid Interf. Sci.* **2012**, 384, 137
- [93] Yang, Y.; Wang, J.; Zheng, J.; Li, S.; Zhang, S.; *J. Memb. Sci.* **2014**, 467, 48
- [94] Wei, D.; Ivaska, A. *Anal. Chim. Acta* **2008**, 607, 126
- [95] Yu, Y.; Sun, Q.; Liu, X.; Wu, H.; Zhou, T.; Shi, G. *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 11314
- [96] Clennan, E. L. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 477
- [97] Monk, P.M.S. *The Viologens, Physicochemical Properties, Synthesis and Applications of the Salts of 4,4'-Bipyridine*, Wiley, Chichester, UK, **1998**
- [98] Sata, T. *J. Membr. Sci.* **1996**, 118, 121
- [99] Kinuta, T.; Sato, T.; Tajima, N.; Kuroda, R.; Matsubara, Y. *J. Mol. Struct.* **2010**, 982, 45
- [100] Li, H.; Li, F.; Han, C.; Cui, Z.; Xie, G.; Zhang, A. *Sens. Actuators B*, **2010**, 145, 194

- [101] Cen, L.; Neoh, K. G.; Kang, E. -T.; *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 1656
- [102] Miedziak, P.; Sankar, M.; Dimitratos, N.; Lopez-Sanchez, J.A.; Carley, A.F.; Knight, D.W.; Taylor, S.H.; Kiely, C.J.; Hutchings, G. J. *Catal Today* **2011**, *164*, 315
- [103] Chen, Y.; Guo, Z.; Chen, T.; Yang, Y. *J. Catal.* **2010**, 275, 11
- [104] Zhan, G.; Huang, J.; Du, M.; Sun, D.; Abdul-Rauf, I.; Lin, W.; Hong, Y.; Li, Q. *Chem. Eng. J.* **2012**, *187*, 232
- [105] Meenakshisundaram, S.; Nowicka, E.; Miedziak, P.J.; Brett, G.L.; Jenkins, R.L.; Dimitratos, N.; Taylor, S.H.; Knight, D.W.; Bethelland, D.; Hutchings, G.J. *Faraday Discuss.* **2010**, *145*, 341
- [106] Dimitratos, N.; Lopez-Sanchez, J.A.; Morgan, D.; Carley, A.F.; Tiruvalam, R.; Kiely, C.J.; Bethell, D.; Hutchings, G.J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 5142
- [107] Wang, X.; Wu, G.; Guan, N.; Li, L. *Appl. Catal. B: Environ.* **2012**, *115–116*, 7
- [108] Sankar, M.; Nowicka, E.; Tiruvalam, R.; He, Q.; Taylor, S.H.; Kiely, C.J.; Bethell, D.; Knight, D.W.; Hutchings, G.J. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 6524
- [109] Fattori, N.; Maroneze C. M.; Costa, L. P.; Strauss, M.; Mazali, I. O.; Gushikem, Y. *Colloid Surf. A* **2013**, *437*, 120
- [110] Kruk, M.; Jaroniec, M. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3169
- [111] Sing, K.S.W.; Everett, D.H.; Haul, R.A.W.; Moscou, L.; Pierotti, R.A.; Rouquerol, J.; Siemieniewska, T. *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 603
- [112] Álvaro, M.; Ferreira, B.; Fornés, V.; García, H. *Chem. Commun.* **2001**, 2546
- [113] Vansant, E. F.; Van der Voort, P.; Vrancken, K. C. “*Characterization and Chemical Modification of the Silica Surface*”, Vol. 93, Elsevier, **1995**
- [114] Arenas, L. T.; Pinheiro, A. C.; Ferreira, J. D.; Livotto, P. R.; Pereira, V. P.; Gallas, M. R.; Gushikem, Y.; Costa, T. M. H.; Benvenutti, E. V. *J. Colloid Interface Sci.* **2008**, *318*, 96
- [115] Rios, X.; Moriones, P.; Echeverria, J. C.; Luquin, A.; Laguna, M.; Garrido, J.J. *Adsorption* **2011**, *17*, 583
- [116] Ganesan, V.; Walcarius, A. *Langmuir* **2004**, *20*, 3632
- [117] Walcarius, A.; Ganesan, V. *Langmuir* **2006**, *22*, 469
- [118] Magosso, H.A.; Fattori, N.; Kholin, Y.V.; Gushikem, Y. *J. Braz. Chem. Soc.* **2009**, *20*, 744

- [119] Magosso, H.A.; Panteleimonov, A.V.; Kholin, Y.V.; Gushikem, Y. *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, *303*, 18
- [120] Delacôte, C.; Gaslain, F.O.M.; Lebeau, B.; Walcarius, A. *Talanta* **2009**, *79*, 877
- [121] Walcarius, A.; Etienne, M.; Lebeau, B. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 2161
- [122] Daniel, M.-C.; Astruc, D. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 293
- [123] Link, S.; El-Sayed, M.A. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 8410
- [124] Kelly, K.L.; Coronado, E.; Zhao, L.L.; Schatz, G.C. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 668
- [125] Hutter, E.; Fendler, J.H. *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 1685
- [126] Bradley, J.S.; Hill, E.W.; Behal, S.; Klein, C.; Chaudret, B.; Duteil, A. *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 1234
- [127] Toshima, N.; Yonezawa, T. *N. J. Chem.* **1998**, *22*, 1179
- [128] Luo, J.; Maye, M.M.; Petkov, V.; Kariuki, N.N.; Wang, L.; Njoki, P.; Mott, D.; Lin, Y.; Zhong, C.-J. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 3086
- [129] Hutchings, G. *J. Chem. Commun.*, **2008**, 1148
- [130] Rodríguez-Reyes, J. C. F.; Friend, C. M.; Madix, R. J.; *Surface Sci.* **2012**, *606*, 1129
- [131] Mao, Y.; Breen, N. E.; Thomas, J. K.; *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 9909
- [132] Yoon, K. B. *Chem. Rev.*, **1993**, *93*, 321
- [133] Yoon, K. B.; Huh, T. J.; Kochi, J. K. *J. Phys. Chem.*, **1995**, *99*, 7042
- [134] Eustis, S.; El-Sayed, M. A. *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 209
- [135] Satoh, N.; Hasegawa, H.; Tsujii, K.; Kimura, K. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 2143