



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



Tese de Doutorado

Desenvolvimento de nanocatalisadores contendo ouro na forma iônica, nanopartículas e clusters dispersos na superfície de óxidos inorgânicos

CEZAR AUGUSTO DIDÓ

Porto Alegre, abril de 2022.

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

CEZAR AUGUSTO DIDÓ

Desenvolvimento de nanocatalisadores contendo ouro na forma iônica, nanopartículas e clusters dispersos na superfície de óxidos inorgânicos

Tese apresentada como requisito parcial para a
obtenção do grau de Doutor em Química ao Programa
de Pós Graduação em Química da UFRGS.

Prof. Dr. Edilson Valmir Benvenutti

Porto Alegre, abril de 2022.

A presente tese foi realizada inteiramente pelo aluno Cezar Augusto Didó, exceto nas colaborações as quais estão citadas na sessão de agradecimentos, no período de março de 2018 a abril de 2022, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, sob orientação do Prof. Dr. Edilson Valmir Benvenuti. A tese foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Química pela seguinte banca examinadora:

Monique Deon

(Universidade Federal de Ciências da Saúde de Porto Alegre)

Marcelo Barbalho Pereira

(Universidade Federal do Rio Grande do Sul – Instituto de Física)

Klester dos Santos Souza

(Universidade Federal do Rio Grande do Sul – Programa de Pós Graduação em Química)

Legna Andreina Colina Vegas

(Universidade Federal do Rio Grande do Sul – Programa de Pós Graduação em Química)

*“Feliz pelo que ainda não veio e saudades do que nem foi,
esperando o melhor dos agoras, sem termos o antes e já queremos o depois”*

(Jorge Du Peixe, Dengue, Pupilo, Lucio Maia – Nação Zumbi)

*Dedico esse trabalho,
com todo meu amor e gratidão,
aos meus pais, Josué Cezar e Maria Ivone.*

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador **Edilson Valmir Benvenuto** por sempre me incentivar e me inspirar com suas histórias e ensinamentos, sempre muito engajado e empolgado nos projetos. Graças a motivação sua passei uns dos melhores dias como cientista, em campinas no CNNano, onde fui incentivado a submeter nosso projeto para utilizar microscópios incríveis, etapa essa que foi crucial para nosso trabalho, além do fato de ter conhecido um dos lugares mais magníficos da ciência brasileira. Obrigado por motivar o meu crescimento acadêmico e pessoal desde meu mestrado. Vou ser eternamente grato por esses seis anos de constante crescimento acadêmico, inclusive pelo apoio moral fornecido nos tempos difíceis de pandemia, sempre muito compreensivo, culto, gentil e educado. Será sempre inspiração e motivo de muito orgulho, obrigado por tudo.

Aos meus pais, **Josué Cezar Didó** e **Maria Ivone Pedretti**, com muito amor e gratidão agradeço imensamente a dedicação e o suporte que sempre me proporcionaram. Não seria possível realizar tal feito sem o apoio de vocês. Eu tenho muita admiração a vocês, me orgulho de coisas simples como de ter um pai que foi DJ e que trabalha com placas solares para aquecimento hidráulico e ter como mãe a melhor cabeleireira que Paraí já teve além do fato de hoje ser uma mulher independente, trabalhadora e ainda por cima formada após muitos anos sem estudo. Sou muito feliz em ter nascido numa família com tanto amor e incentivo aos estudos! Amo vocês meus pais!

Ao meu filho **Miguel Bettin Didó** que é força motriz para realização deste trabalho e etapa de minha vida. Tenho muito orgulho da criança inteligente e interessada que se tornou, inclusive já é um entusiasta pela ciência, sempre me fazendo perguntas incrivelmente pertinentes sobre o tema, sempre me perguntando como andavam os meus “catarrizadores”. Te amo Migue.

À minha irmã **Letícia Maria Didó** que além de irmã, agora adolescente, se tornou a melhor amiga que tenho quando faço minhas idas à Paraí para visitar a família. Sou extremamente agradecido e orgulhoso pela pessoa que tu se tornaste, corajosa, decidida e muito, muito avante pro teu tempo. Te amo mana.

Ao **Romeu dos Santos** que nunca mede esforços para me ajudar, sempre muito motivador e esperançoso. Grato pela força e dedicação que vem demonstrando através de mudanças para ser o melhor padrasto e companheiro possível. A ele eu tenho muito amor.

À **Mariana Gonzalez**, por todo apoio, confiança e suporte dado na reta final do doutorado, sou muito grato em ter te conhecido, a ela eu tenho muita admiração e carinho. Te amo.

Eu sempre falo com muito orgulho quando o assunto se trata de meus amigos, o quanto eu sou grato, admiro e me espelho neles. São muitos e a todos eles eu tenho muito amor, mas quero destacar nesses últimos 4 anos **Daniel Griza, Liana Schedler, Maikel Varal, Cassiano e Murilo Trevisan, Guilherme e Felipe Telles, Adimir Mores Jr., Luiz Alexandretti, Luiz Griza, Laura Barros, Nívia Ferreira, Antônio Buaczik, Cristian Zembriski, Helena Froener, Heloísa Zanetti e Gabriel Paludo.**

À professora **Eliana W. de Menezes**, pela colaboração nas discussões, pelas análises termogravimétricas e por todos os ensinamentos.

À professora **Tania Maria Haas Costa** por todo o carinho, dedicação e ajuda prestada nos meus trabalhos através de discussões e interpretações das análises. Foi valiosa para o meu desenvolvimento pessoal e profissional.

À professora **Leliz Arenas**, pelo entusiasmo e colaborações, sempre contribuindo com o desenvolvimento dos trabalhos do laboratório.

Aos colegas do Laboratório de Sólidos e Superfície, pelos momentos de descontração e alegria. Fico dividido com meus sentimentos, pois sinto que dentre estes 4 anos de doutorado, muito foi da convivência com vocês foi “tirado” devido à pandemia, porém foi muito bem compensada por muito pelo apoio e contato em vídeo chamadas e em conversas rotineiras. Quero enfatizar aqui minhas colegas **Danielle da Rosa, Natália Ricardi, Anike Virgili, Gabriela Lieberknecht, Juliana Penning, Karine Caetano e Guilherme Teixeira.**

À minha colega de iniciação científica **Francine Paludo** que trabalhou ao meu lado sempre com muita dedicação, cuidado e interesse. Sempre me surpreendia a cada ida no laboratório, trazendo questões extremamente pertinentes dos temas estudados no momento, estou muito feliz por ter tido a oportunidade de te acompanhar nessa tua

jornada acadêmica. Eu torço muito por ti e tenho certeza que conquistas enormes te aguardam.

Ao aluno **Felipe L. Coelho** e ao professor **Paulo H. Schneider** do Laboratório de Catálise Molecular da UFRGS pela parceria realizada nos trabalhos.

À Universidade Federal de Santa Catarina e o técnico **Eduardo Isoppo** pela disponibilidade e realização das imagens de microscopia eletrônica de transmissão.

Ao Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) situado no Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM), e a técnica **Gisele Dalmonico** pela paciência, dedicação na obtenção de imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução, de transmissão por varredura, transmissão em campo e no campo escuro de alto ângulo e pelas imagens maravilhosas obtida por mapeamento com EDS.

À professora **Ruth Hinrichs** e o professor **Marcos Antonio Vasconcellos** pela colaboração nas análises de difração de raios X e pelos recobrimentos das amostras para microscopia eletrônica de transmissão.

Ao Professor **Marcelo B. Pereira** pela colaboração e pelas análises espectroscópicas na região do UV-Vis.

Aos professores **Alexandre Viegas** e **Sabrina Nicolodi** pelas análises de magnetismo realizadas.

Quero agradecer de forma geral a todos mencionados por terem me ajudado, de inúmeras formas, a superar as dificuldades imposta pela pandemia global de COVID-19, não seria possível superar as perdas (emocionais, rotineiras e físicas) sem a ajuda de vocês. Foram anos difíceis para o desenvolvimento da pesquisa principalmente se tratando de pesquisa pública no Brasil, onde vimos durante esse período um decréscimo significativo no incentivo e muitos ataques referentes a credibilidade da mesma. Mantivemos vivos, com seriedade e qualidade, a pesquisa pública brasileira!

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul pela estrutura oferecida para o desenvolvimento deste trabalho e à Capes e ao CNPq pelas bolsas de doutorado.

LISTA DE TRABALHOS GERADOS A PARTIR DOS RESULTADOS DESCRITOS NA TESE

Artigos Publicados

C. A. Didó, Fe. L. Coelho, M. B. Closs, M. Deon, F. Horowitz, F. Bernardi, P. H. Schneider, E. V. Benvenuti. Strategy to isolate ionic gold sites on silica surface: increasing their efficiency as catalyst for the formation of 1,3-diynes. *Appl. Catal. A: Gen.*, **2020**, 594, 117444.

C. A. Didó, E. B. Mass, M. B. Pereira, R. Hinrichs, M. G. M. D'Oca, T. M. H. Costa, D. Russowsky, E. V. Benvenuti. Heterogeneous gold nanocatalyst applied in the synthesis of 2-aryl-2,3-dihydroquinazolin-4(1H)-ones. *Colloids Surf, A Physicochem Eng Asp.*, **2020**, 589, 124455.

Trabalhos publicados em eventos científicos internacionais

C. A. Didó, E. B. Mass, M. B. Pereira, R. Hinrichs, M. G. M. D'Oca, T. M. H. Costa, D. Russowsky, E. V. Benvenuti. Gold nanocatalyst dispersed on SBA-15 surface applied in the synthesis of core structure drug compounds. XIX Brazilian MRS Meeting, 2021.

E. B. Mass, C. A. Didó, E. P. Guedes, E. V. Benvenuti, D. Russowsky. Synthesis of 2-aryl-2,3-dihydroquinazolin-4(1H)-ones promoted by ordered mesoporous silica Au-SBA nanocomposite. International Symposium on Chemical Synthesis and Materials, 2018.

Trabalhos apresentados como pôster em eventos científicos internacionais

C. A. Didó, T. M. H. Costa, E. V. Benvenuti. Periodic mesoporous silica containing 4,4-bipyridinium group to act as anchor and stabilizer of palladium nanoparticles for

heterogeneous catalysis. 7th ISGS Online Summer School on Hybrid Materials: From Basics to Cutting Edge Applications. 2020.

Trabalhos publicados em eventos científicos regional

C. A. Didó, C. D. G. Caneppele, A. C. Schneid, M. B. Pereira, T. M. H. Costa, E. V. Benvenuti. Caracterização e desempenho de nanopartículas de ouro dispersas no interior de poros de s8a-15 organofuncionalizadas com diferentes grupos. V Mostra do Centro de Nanociência e Nanotecnologia CNANO/UFRGS. 2019.

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	1
2.	OBJETIVOS	4
2.1.	OBJETIVO GERAL	4
2.2.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	4
3.	REVISÃO DA LITERATURA	5
3.1.	MÉTODO SOL-GEL DE SÍNTESE DE MATERIAIS INORGÂNICOS.....	5
3.2.	SILSESQUIOXANO IÔNICO CONTENDO GRUPO CLORETO 1,4 DIAZONIABICICLO[2,2,2]OCTANO	7
3.3.	ORGANOFUNCIONALIZAÇÃO DE MATRIZES INORGÂNICAS PELO MÉTODO <i>GRAFTING</i>	9
3.4.	MAGNETITAS E ESFERAS OCAS DE SÍLICA MAGNÉTICAS	10
3.5.	NANOTUBOS DE TITANIA	14
3.6.	ESPECIES CATALÍTICAS DE OURO – NANOPARTÍCULAS, <i>CLUSTERS</i> E ÍONS COMPLEXOS	18
4.	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	25
4.1.	METODOLOGIAS COMPARTILHADAS.....	25
4.1.1.	Síntese do silsesquioxano contendo grupo iônico cloreto de 1,4 diazoniabicyclo[2,2,2]octano	25
4.2.	PREPARAÇÃO DOS MATERIAIS - CAPÍTULO I - SÍNTESE DE NANOCATALISADORES MAGNETO-RESPONSIVOS CONTENDO AuNP	25
4.2.1.	Síntese de magnetitas	25
4.2.2.	Recobrimento das partículas de magnetita com sílica (<i>Shell</i> de sílica)	26
4.2.3.	Desativação da superfície da sílica a partir da organofuncionalização no material MG@SiO ₂ -a.....	26
4.2.4.	Síntese dos nanocontêiners ocios no material MG@CH ₃	26
4.2.5.	Organofuncionalização do interior dos nanocontêiners de sílica magnéticos com SSQ.....	27
4.2.6.	Síntese de AuNP no interior dos nanocontêiners de sílica magnéticos	27
4.2.7.	Síntese das esferas de sílica magnéticas contendo SSQ a partir da Organofuncionalização do material MG@SiO ₂ -b com SSQ	27
4.2.8.	Síntese de nanopartículas de ouro nas esferas de sílica magnéticas contendo SSQ (ESM/SSQ)	28
4.3.	PREPARAÇÃO DOS MATERIAIS - CAPÍTULO II - ESTRATÉGIA PARA ISOLAR SÍTIOS DE OURO IÔNICO NA SUPERFÍCIE DE SILICA E SUA UTILIZAÇÃO COMO CATALISADOR NA FORMAÇÃO DE 1,3-DIINOS.....	28

4.3.1.	Síntese de xerogel	28
4.3.2.	Organofuncionalização da superfície do Xerogel-a com SSQ	28
4.3.3.	Impregnação de íons de ouro no material XSSQ-a	29
4.4.	PREPARAÇÃO DOS MATERIAIS - CAPÍTULO III - SÍNTESE DE NANOTUBOS DE TITÂNIA COM ALTA ÁREA SUPERFICIAL PARA ATUAR COMO SUPORTE DE ESPÉCIES DE OURO	29
4.4.1.	Síntese de nanotubos de titanato	29
4.4.2.	Organofuncionalização dos nanotubos de titanato	29
4.4.3.	Síntese dos nanotubos de titânia, na forma anatásio com manutenção das propriedades texturais	30
4.4.4.	Organofuncionalização do material NTTiO ₂ com SSQ.....	30
4.4.5.	Impregnação de íons de ouro no material NTTiO ₂ /SSQ	30
4.4.6.	Redução dos nanotubos de titânia, na fase anatásio, contendo ouro impregnado para formação de interação do tipo <i>SMSI</i>	31
4.4.7.	Síntese de nanopartículas de ouro no material NTTiO ₂ /Au ³⁺ 0,07 via redução química.....	31
4.5.	ENSAIOS CATALÍTICOS	32
4.5.1.	Capítulo I - Ensaio catalítico de redução de <i>p</i> -nitrofenol com materiais NCSM/AuNP e ESM/AuNP	32
4.5.2.	Capítulo II- Ensaio catalítico do material XSSQ Au	32
4.6.	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	33
4.6.1.	Difração de raios X (DRX)	33
4.6.2.	Titulação potenciométrica de cloreto	33
4.6.3.	Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂	33
4.6.4.	Análise termogravimétrica.....	34
4.6.5.	Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)	34
4.6.6.	Medidas de magnetismo	35
4.6.7.	Espectroscopia na região do UV-Vis	35
4.6.8.	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ²⁹ Si (RMN ²⁹ Si).....	35
4.6.9.	Análise de Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS).....	36
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	37
5.1.	CAPÍTULO I – SÍNTESE DE NANOCATALISADORES MAGNETO-RESPONSÍVOS CONTENDO AUNP	37
5.2.	CAPÍTULO II – ESTRATÉGIA PARA ISOLAR SÍTIOS DE OURO IÔNICO NA SUPERFÍCIE DE SILICA E SUA UTILIZAÇÃO COMO CATALISADOR NA FORMAÇÃO DE 1,3-DIINOS	68

5.3.	CAPÍTULO III – SÍNTESE DE NANOTUBOS DE TITÂNIA COM ALTA ÁREA SUPERFICIAL PARA ATUAR COMO SUPORTE DE ESPÉCIES DE OURO.....	79
6.	CONCLUSÃO	105
7.	ANEXOS	123

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação das reações de hidrólise e condensação do TEOS.	6
Figura 2. Acidez e basicidade dos grupos químicos envolvidos no processo sol-gel, utilizando-se alcóxidos de sílcio.	6
Figura 3. Representação do efeito do catalisador na gelificação de partículas de sílica (Adaptado de referência <i>Mater. Horiz.</i> , 2016, 3, 91).	7
Figura 4. Representação das classes de materiais híbridos. a) Classe I b) Classe II.	8
Figura 5. Organosilano contendo grupo cloreto 1,4 diazoniabicyclo[2,2,2]octano.	8
Figura 6. Representação do silsesquioxano contendo grupo cloreto 1,4 diazoniabicyclo[2,2,2]octano.	9
Figura 7. Representação esquemática de uma organofuncionalização de uma matriz de sílica pelo método <i>grafting</i> . (Adaptado da referência <i>Angew. Chem. Int. Ed.</i> 2006, 45, 3216 – 3251).	10
Figura 8. Representação da cela unitária da magnetita apresentando uma rede cristalina cúbica de face centrada do tipo espinélio inverso (Adaptado da referência <i>J. Nanosci. Nanotechnol.</i> 19, 4888–4902, 2019).	11
Figura 9. Curva de histerese obtida em medidas de magnetização vs campo magnético externo de materiais ferrimagnéticos (adaptado de referência <i>Magnetochemistry</i> 2020, 6, 68).	12
Figura 10. Tipos de revestimentos em materiais do tipo <i>core/shell</i>	14
Figura 11. Representação esquemática das estruturas cristalinas das fases da titânia: a) Anatásio; b) Rutilo e c) Brookita. (Adaptado de referência Scarpelli et al. (2018) <i>Titanium Dioxide - Material for a Sustainable Environment</i>).....	15
Figura 12. Mecanismo da fotoexcitação da TiO ₂ . (Adaptado de referência <i>Chinese Science Bulletin</i> , 56(16), 2011, 1639-1657).	16
Figura 13. Esquema do processo de encapsulação via SMSI. (Adaptado da referência <i>Journal of Physical Chemistry B</i> 2005, 109 (2)).	18
Figura 14. a) estátua de Tutancâmon e b) cálice de Licurgo.	19
Figura 15. Representação da estrutura eletrônica do ouro: na esquerda, um complexo em campo octaédrico e o desdobramento energético de seus orbitais; à direita a estrutura de	

bandas contínua de um metal (<i>bulk</i>) e no centro, estrutura de banda de nanopartículas de ouro.	20
Figura 16. Representação do efeito de ressonância de plasmon de superfície, mostrando o dipolo elétrico criado e a força restauradora criada pela interação da luz com as nanopartículas (Adaptado da referência <i>Quim. Nova</i> 1098, 39 (9).).....	21
Figura 17. Coloração de dispersões coloidais de nanopartículas de ouro com diferentes tamanhos (Adaptado da referência <i>Int. J. Adv. Sci. Eng. Inf. Technol.</i> 2018, 8 (4–2), 1633–1641)	22
Figura 18. Representação do método Turkevich de síntese de AuNP.	23
Figura 19. Métodos de estabilização de nanopartículas de ouro. (Adaptado da referência <i>Renew. Sust. Energ. Rev.</i> 1, 2017, pp 878–892).....	24
Figura 20. Ilustração esquemática da síntese de AuNP no interior de nanocontêineres de sílica magnéticos e no exterior das esferas de sílica magnéticas.	38
Figura 21. Difratogramas de raios X dos materiais da série nanocontêiner de sílica magnéticos contendo AuNP. Na barra inferior estão apresentados os padrões de difração para magnetita (JCPDS n° 19-0629).....	39
Figura 22. Difratograma de raios X do material ESM/AuNP. Na barra inferior estão apresentados os padrões de difração para magnetita (JCPDS n° 19-0629).....	41
Figura 23. Análise textural dos materiais: a) e c) isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ ; b) e d) curva de distribuição de tamanho de poros obtido pelo método BJH.	42
Figura 24. Termogramas dos materiais: a) MG@SiO ₂ , MG@CH ₃ , b) NCSM e NCSM/SSQ. Derivadas das curvas termogravimétricas (DTG) dos materiais: c) MG@CH ₃ , d) NCSM, e) NCSM/SSQ e f) ESM/SSQ.....	45
Figura 25. Imagens obtidas por TEM: a) MG-a; b) MG@SiO ₂ -a; c) e d) MG@SiO ₂ -b; e) e f) NCSM.	49
Figura 26. Curva de magnetização para os materiais MG-a, MG@SiO ₂ -a, NCSM/AuNP, MG-b e ESM/AuNP.....	50
Figura 27. a) - j) Imagens de TEM do material NCSM/AuNP, obtidas em diferentes ampliações.....	54
Figura 28. Distribuição de diâmetro das AuNP formadas no material NCSM/AuNP.	55
Figura 29. Imagens obtidas por STEM do material NCSM/AuNP. a) Imagem obtida no modo STEM-BF. b) Imagem obtida no modo STEM-HAADF.....	56

Figura 30. Imagem no modo STEM com mapeamento EDS. a) Imagem obtida no modo STEM. b) Imagem STEM com o mapeamento dos átomos Si, Au e Fe sobrepostos. c), d) e e) Mapas de EDS obtidos para os átomos Au, Fe e Si, respectivamente.	57
Figura 31. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão do material ESM/AuNP, obtidas em diferentes magnificações.....	58
Figura 32. Distribuição de diâmetro das AuNP formadas no material ESM/AuNP. ...	59
Figura 33. Imagens obtidas por STEM do material ESM/AuNP. a), c), e) e g) Imagem obtida por STEM-BF. b), d), f) e h) Imagem obtida por STEM-HAADF.	61
Figura 34. Imagem no modo STEM com mapeamento EDS. a) Imagem STEM. b) Imagem STEM com o mapeamento dos átomos Si, Au e Fe sobrepostos. c), d) e e) Mapa de EDS obtido para os átomos Au, Fe e Si, respectivamente.	62
Figura 35. Imagem no modo STEM com mapeamento EDS. a) Imagem STEM. b) Imagem STEM com o mapeamento dos átomos Si, Au e Fe sobrepostos. c), d) e e) Mapa de EDS obtido para os átomos Au, Fe e Si, respectivamente.	63
Figura 36. Imagem obtida por HRTEM do material ESM/AuNP.....	64
Figura 37. Esquema de reação da redução de <i>p</i> -nitrofenol para <i>p</i> -aminofenol e monitoramento por espectroscopia na região do UV-Vis da conversão catalítica dessa reação para os materiais contendo AuNP. Nas inserções das figuras, o gráfico de $\ln(C_t/C_0)$ em função do tempo.....	66
Figura 38. Resultados de reciclo. a) NCSM/AuNP e b) ESM/AuNP.	67
Figura 39. Imagens dos ensaios catalíticos: a) e b) Material ESM/AuNP separado com o auxílio de um ímã após o ensaio catalítico. c) Material NCSM/AuNP separado com um ímã durante o processo de lavagem entre um ciclo e outro.	67
Figura 40. Representação da organofuncionalização com SSQ na superfície da sílica (XSSQ-a) e da troca iônica com AuCl_4^- (XSSQAu).	68
Figura 41. Espectros de RMN ^{29}Si dos materiais XSSQ-a e do silsesquioxano iônico SSQ.....	69
Figura 42. Termograma dos materiais Xerogel-a e XSSQ-a.....	70
Figura 43. Espectros UV-Vis para os materiais XSSQ-a e XSSQAu, obtidos por refletância difusa, juntamente com o espectro da solução HAuCl_4^- . Na Figura inserida, o espectro na região do plasmon de ressonância de AuNP. Ao lado, fotografias das amostras XSSQ-a, XSSQAu e a representação do círculo cromático.....	71
Figura 44. Espectros XPS na região 2 p do Cl do material SSQAu e SSQ.....	72

Figura 45. Análise textural dos materiais Xerogel-a, XSSQ-a e XSSQAu: a) isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ ; b) distribuição de tamanho de mesoporos obtida pelo método BJH; na Figura inserida temos a distribuição de tamanho de microporos obtida pelo método DFT.	73
Figura 46. Testes de reciclabilidade do material XSSQAu para reação de acoplamento do fenilacetileno em condições otimizadas.	78
Figura 47. Ilustração esquemática da síntese do suporte de nanotubos de TiO ₂ , na fase anatásio contendo SSQ para síntese de AuNP.	80
Figura 48. Termogramas dos materiais NTtitanato e NTtitanato/SSQ normalizados em 100 °C e na inserção da Figura o termograma original.	81
Figura 49. Termograma dos materiais NTTiO ₂ e NTTiO ₂ /SSQ.	81
Figura 50. Difrátogramas de raios X dos materiais NTtitanato e NTTiO ₂	82
Figura 51. Análise textural dos materiais NTtitanato, NTtitanato/SSQ, NTTiO ₂ , NTTiO ₂ /SSQ e NTTiO ₂ -s/SSQ: a) isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ ; b) distribuição de tamanho de poros (método BJH).	83
Figura 52. Representação esquemática das sínteses dos materiais 0,017H ₂ 450, 0,07H ₂ 450 e NTTiO ₂ /AuNP.	85
Figura 53. Espectros UV-Vis dos materiais NTTiO ₂ /Au ³⁺ 0,07, NTTiO ₂ /Au ³⁺ 0,017 e NTTiO ₂ /AuNP, na inserção da Figura está mostrado o espectro ampliado na região de 350 à 500 nm, fotografias dos materiais e a representação do círculo cromático.	86
Figura 54. Fotografia dos materiais: a) 0,017H ₂ 450 e b) 0,07H ₂ 450.	87
Figura 55. Análise textural dos materiais NTtitanato, NTtitanato/SSQ, NTTiO ₂ , NTTiO ₂ /SSQ e NTTiO ₂ -s/SSQ: a) isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ ; b) distribuição de tamanho de poros (método BJH).	87
Figura 56. Imagens de TEM do material NTTiO ₂ /AuNP.	89
Figura 57. Distribuição de diâmetro das AuNP presentes no material NTTiO ₂ /AuNP.	90
Figura 58. Imagens obtidas por STEM do material NTTiO ₂ /AuNP. a) Modo STEM-BF. b) Modo STEM-HAADF.	90
Figura 59. Imagens obtidas por HRTEM do material ESM/AuNP.	91
Figura 60. a) – 1) Imagens de TEM do material 0,07H ₂ 450.	94
Figura 61. Distribuição de diâmetro das AuNP presentes no material 0,07H ₂ 450.	95
Figura 62. Imagens obtidas por STEM do material 0,07H ₂ 450. a) e c) Imagem obtida por STEM-BF. b) e d) Imagem obtida por STEM-HAADF.	96

Figura 63. Imagem obtida por HRTEM do material 0,07H ₂ 450.....	97
Figura 64. a) – n) Imagens de TEM do material 0,017H ₂ 450. f), k) l) foram obtidas no modo HRTEM.....	100
Figura 65. Distribuição de diâmetro das AuNP no material 0,017H ₂ 450.	100
Figura 66. Imagem de TEM do material 0,017H ₂ 450.	101
Figura 67. Imagens obtidas por STEM do material 0,017H ₂ 450. a) e c) Imagem obtida no modo STEM-BF. b) e d) Imagem obtida no modo STEM-HAADF.	102
Figura 68. Imagens obtidas no modo STEM com mapeamento EDS. a) Imagem STEM. b) Imagem STEM com o mapeamento dos átomos Au e Ti sobrepostos. c) e d) Mapa de EDS obtido para os elementos Au, e Ti, respectivamente.....	103
Figura 69. Representação da estratégia de síntese de catalisadores de ouro, aplicada neste trabalho.....	104

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Análise textural.....	43
Tabela 2. Dados de perda de massa na faixa de temperatura de 150 - 350 °C e a concentração de grupos dimetil e SSQ nos materiais.	46
Tabela 3. Parâmetros de magnetização de saturação (M_S), campo coercitivo (H_C) e remanência (M_R).....	50
Tabela 4. Distâncias interplanares dos planos cristalinos do ouro e da magnetita, calculadas a partir do difratograma da Figura 22.....	65
Tabela 5. Análise textural.....	73
Tabela 6. Otimização das condições de reação.	75
Tabela 7. Substratos utilizados para o homoacoplamento de alcinos terminais, seus diino correspondentes e o rendimento da reação.....	76
Tabela 8. Parâmetros texturais.	83
Tabela 9. Parâmetros texturais.	88
Tabela 10. Distâncias interplanares do óxido de titânia na fase anatásio.....	92

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

A_{BET} = Área superficial específica

AuNP = Nanopartículas de ouro

BET = Brunauer, Emmett e Teller

BJH = Barret, Joyner e Halenda

CMM = Centro de Microscopia e Microanálise

CNPEM = Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais

$D_{(hkl)}$ = Diâmetro médio das partículas no plano h,k,l

DFT = *Density Functional Theory*

DRX = Difração de raios X

d_x = Densidade de grupos ou átomos ($x = \text{CH}_3$ ou Au)

EDS = Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (*Energy Dispersive Spectroscopy*)

H_c = Campo Coercitivo

HRTEM = Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (*High Resolution Transmission Electron Microscopy*)

k = Coeficiente de extinção

k = Fator da forma

LCME = Laboratório Central de Microscopia Eletrônica

LNLS = Laboratório Nacional de Luz Síncrotron

LNNano = Laboratório Nacional de Nanotecnologia

l_x = Distâncias de grupos ou átomos (x = CH₃ ou Au)

M_R = Remanência

M_S = Magnetização de saturação

N_A = Número de Avogrado

R = Refletância difusa

RMN = Ressonância Magnética Nuclear

s = Coeficiente de espalhamento e luz

SEM = Microscopia Eletrônica de Varredura (*Scanning Transmission Microscopy*)

STEM = Microscopia Eletônica de Varredura por Transmissão (*Scanning Transmission Electron Microscopy*)

STEM-HAADF = Microscopia Eletônica de Varredura por Transmissão no Campo Escuro de Alto Ângulo (*High-Angle Annular Dark-Field Imaging Scanning Transmission Electron Microscopy*)

TEM = Microscopia Eletrônica de Transmissão (*Transmission Electron Microscopy*)

TGA = Análise Termogravimétrica

TMS = Tetrametilsilano

V_P = Volume de poros

β = Largura da meia altura do pico de difração

θ = Ângulo de difração

λ = Comprimento de onda

RESUMO

No presente trabalho, foram desenvolvidos materiais nanoestruturados com diferentes composições, morfologias e texturas para atuarem como suportes de espécies catalíticas de ouro, utilizando-se sílica, magnetita e titânia, como matrizes. Em um primeiro estudo foram desenvolvidas duas séries de materiais a base de sílica e magnetita de maneira a criar dois ambientes distintos para deposição de nanopartículas de ouro. Em uma das séries foram criados nanocontainers para proporcionar ambiente confinado. Para deposição de nanopartículas foi desenvolvida uma estratégia de síntese *in-situ*, no interior dos nanocontainers. A diferença nos ambientes confinado e não confinados resultou em diferentes tamanhos de nanopartículas de ouro. O desempenho catalítico desses materiais foi avaliado frente à redução de *p*-nitrofenol e ambos materiais tiveram o mesmo desempenho catalítico, porém o reciclo do material contendo ouro confinado se mostrou mais efetivo. Em um segundo estudo foi desenvolvido um xerogel de sílica que foi organofuncionalizado com um silsesquioxano iônico. Esse xerogel modificado foi utilizado para ancorar complexo AuCl_4^- de forma altamente dispersa, via processo de troca iônica. Esse material foi utilizado como catalisador em reações de homoacoplamento de alcinos terminais, utilizando-se somente 0,22 mol% de catalisador ouro. Por fim, em um terceiro estudo, nanotubos de titânia com alta área superficial, na fase anatásio, foram sintetizados. Os nanotubos de titânia foram utilizados como suporte para deposição de espécies de ouro. Foi desenvolvida uma nova estratégia que envolveu o uso de pequenas quantidades de ouro e sua redução em alta temperatura, sob hidrogênio, para obter nanopartículas pequenas e até mesmo *clusters* com tamanho de 8,9 e 8,7 Å de ouro na superfície dos nanotubos de anatásio. Todos os materiais foram caracterizados usando-se variadas técnicas, como termogravimetria, isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio, espectroscopia UV-Vis, difração de raios X, microscopia eletrônica de transmissão, microscopia eletrônica de transmissão por varredura no modo campo claro e campo escuro anular, entre outros.

Palavras-chave: Nanocatalisadores, magnetita, nanotubos de óxido de titânia, nanopartículas de ouro, *clusters* de ouro.

ABSTRACT

In the present work, nanostructured materials based on silica, magnetite and titania, with different composition, morphology and texture were developed to be applied as support for gold species with catalytic activities. In a first study, two series of materials based on silica and magnetite, with distinct environments, were developed to be decorated with gold nanoparticles. In one of these series, nanocontainers were created to provide confined environment. A strategy was developed for *in situ* gold nanoparticles synthesis, inside of the nanocontainers. The difference in confined and unconfined environments resulted in different sizes of gold nanoparticles. The catalytic performance was evaluated on the reduction of p-nitrophenol and both materials presented the same catalytic performance, however the recycling of the material containing confined gold was more effective. Secondly, a xerogel of silica was organofunctionalized with ionic silsesquioxane to be used as support to immobilize AuCl_4^- by ion-exchange process, in a highly dispersed way. This material was applied as catalyst in the coupling reactions of 1,3-diynes, using only 0.22 mol% of gold catalyst. Finally, nanotubes of titania in the anatase phase, with high surface area, were synthesized. The nanotubes were used as support for gold species. A new strategy was developed to obtain small gold nanoparticles and even gold clusters, with size of 8.9 and 8.7 Å, on titania surface. The strategy involves the use of very small quantity of gold and its reduction at high temperature, under H_2 atmosphere. The materials were characterized by several techniques, such as thermogravimetric analysis, nitrogen adsorption-desorption isotherms, UV-Vis spectroscopy, X-ray diffraction, transmission electron microscopy, scanning transmission electron microscopy in bright-field and annular dark-field imaging, among others.

Keywords: Nanocatalyst, magnetite, titania nanotubes, gold nanoparticles, gold clusters.

1. INTRODUÇÃO

O avanço da ciência dos materiais no campo da nanociência trouxe significantes avanços com benefícios que impactam positivamente na qualidade de vida da sociedade, trazendo contribuições para soluções de problemas relacionados à saúde, energia, meio ambiente, entre outros. Uma das áreas de atuação mais antigas da nanociência é na catálise, onde atualmente os estudos de catalisadores estão voltados ao desenvolvimento de metodologias mais verdes, com elevado rendimento e possibilidade de reciclo.¹ Nesse sentido, o desenvolvimento de suportes inorgânicos para incorporar espécies catalíticas altamente dispersas e facilitar a separação e reciclo do catalisador tem se mostrado promissor. Dentre os suportes mais utilizados para ancorar espécies catalíticas, estão a sílica, a titânia e a magnetita.

A sílica apresenta características interessantes para o desenvolvimento de nanocatalisadores por apresentar estabilidade química e mecânica a sílica apresenta características interessantes para o desenvolvimento de nanocatalisadores, além de poder ser obtida com estrutura porosa utilizando-se o método sol-gel de síntese. Esse método de síntese se baseia na utilização de precursores moleculares de sílica como tetraetilortosilicato, que sofrem hidrólise e policondensação, levando à formação de partículas coloidais ou oligômeros (etapa sol). A evolução do processo leva à interconexão dos oligômeros e coloides, dando origem a uma rede tridimensional (etapa gel).² Por fim, o solvente é removido por evaporação e o material resultante é um xerogel de sílica amorfo, cujas características texturais podem ser arquitetadas variando-se parâmetros de síntese como os de catalisadores, pH do meio, temperatura, solvente, entre outros.

Matrizes inorgânicas contendo magnetita também são alternativas interessantes para suportar espécies catalíticas devido às suas excelentes propriedades magnéticas, facilitando ainda mais o processo de separação do catalisador do meio reacional.^{3,4} A magnetita, ou ferrita de ferro, é um óxido de ferro que apresenta um arranjo estrutural cristalino tipo espinélio inverso, formado por íons de ferro de valências 2+ e 3+ com fórmula química $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{O}_4$.⁵

Ainda no campo da ciência dos materiais magnéticos, foram desenvolvidas metodologias para criar ambientes confinados, chamado *hollows spheres*. Dentre os materiais aplicados na síntese de esferas ocas, podemos destacar sílica, carbono e metais como o paládio.⁶

Uma das aplicações destes sistemas confinados é no desenvolvimento de nanoreatores, onde a espécie catalítica se encontra inserida neste ambiente único, evitando assim processos de lixiviação e aglomeração da espécie catalítica. Além disso, nanoreatores ociosos podem servir como peneiras moleculares para realizar reações seletivas.⁷ Recentemente, o Laboratório de Sólidos e Superfícies (LSS) desenvolveu nanocontêineres magnéticos de sílica. A arquitetura desses materiais consiste em esferas de sílica completamente vazias em seu interior interconectadas com magnetitas revestidas com um *shell* de sílica. As esferas de sílica ocas apresentam uma difusão de espécies para o interior que possibilita a inserção de compostos nesse ambiente confinado. Este ambiente foi capaz de proporcionar propriedades únicas ao composto hospedeiro, alterando propriedades como fotoluminescência.⁸

Alguns óxidos metálicos como TiO_2 , quando usados como suportes de catalisadores metálicos chamam a atenção devido à possibilidade de formação de espécies não estequiométricas quando submetidos em condições extremas de redução, podendo apresentar forte interação metal-suporte (*SMSI, strong metal-support interaction*). O termo foi originalmente introduzido em 1978 para descrever as mudanças drásticas nas propriedades de quimissorção de metais nobres do grupo 8 suportados em TiO_2 .⁹ A forte interação metal-suporte tem sido interpretada considerando a redução parcial do suporte, que no caso da titânia, forma espécies TiO_{2-x} produzindo duas implicações: (1) efeitos morfológicos, onde o suporte titânia encapsula as partículas metálicas dispersas, formando uma espécie de liga metálica e (2) efeitos eletrônicos de transferência de carga entre o suporte e o metal disperso.¹⁰ Recentemente o LSS relatou um procedimento para obter nanotubos de TiO_2 anatásio com alta área de superfície ($350 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$).¹¹

Espécies metálicas, tais como nanopartículas, *clusters* e íons complexados suportados em óxidos metálicos são muito utilizados como catalisadores heterogêneos e esse tema teve um crescente avanço nas últimas décadas, graças aos progressos metodológicos e tecnológicos.¹²⁻¹⁴ Foram desenvolvidos catalisadores utilizando íons complexos de ouro, que foram aplicados em inúmeras reações orgânicas.^{15,16} O sucesso da atividade catalítica de íons complexos de ouro está no seu alto potencial de redox $\text{Au}^{\text{I}}/\text{Au}^{\text{III}}$ (1,41 eV).¹⁵ No que se refere a atividade das nanopartículas de ouro e *clusters* metálicos, podemos explicar seu sucesso catalítico devido aos efeitos provenientes do tamanho reduzido desses domínios que, além de aumentar significativamente a área específica, provocam mudanças na estrutura de bandas quando comparado a seu respectivo *bulk*.¹⁷

Existem dois meios de sintetizar nanopartículas e *clusters* de ouro, os quais são métodos *bottom up* (de baixo para cima) e o *top-down* (de cima para baixo).^{18,19} No processo *top-down* utilizam-se métodos físicos para formação das nanopartículas e *clusters*, tais como processo de lixiviação de *bulks* metálicos. No processo *bottom-up*, precursores moleculares, como íons complexos do metal, são reduzidos em presença de um agente redutor gerando pontos de nucleação de átomos de valência zero.^{18,19} As nanopartículas e *clusters* de ouro necessitam de agentes estabilizadores para se manterem estáveis, evitando o processo de coalescência que pode levar à formação de um *bulk* metálico. A estabilização pode ser: i) eletrostática, que consiste na repulsão produzida por uma dupla camada iônica gerada por espécies iônicas solvatadas presentes no meio; ii) estérea e eletroestérea, utilizando-se surfactantes ou espécies poliméricas solúveis, que tenham afinidade com a nanopartículas de ouro.¹⁹

O LSS da UFRGS desenvolveu um silsesquioxano iônico que atua como estabilizador e agente de adesão de nanopartículas de ouro. Esse silsesquioxano, que é um compostos organosilano oligomérico do tipo ponte, com fórmula mínima $R_{0,5}SiO_{1,5}$ (considerando reticulação total), onde o grupo R é o grupo catiônico 1,4 diazoniabicyclo[2.2.2]octano, contendo dois cloretos como contra íons.² Por ser iônico, esse silsesquioxano é solúvel em água e apresenta a capacidade de troca iônica.²⁰ Além dessas propriedades, também atuam como estabilizadores e controladores de tamanho de nanopartículas metálicas, através do mecanismo de estabilização eletroestérea, com estabilidade térmica até 200 °C.²¹ Adicionalmente, os silsesquioxanos apresentam grupos silanóis que permitem sua fixação, através de ligação covalente, na superfície de matrizes inorgânicas a partir de reações de *grafting*.²² Sílica nanoestruturada organofuncionalizada com o silsesquioxano acima mencionado, já foi utilizada para síntese *in situ* de nanopartículas de ouro, tendo sido aplicada com sucesso como catalisador em reações orgânicas.²³

Nessa perspectiva, este trabalho descreve o desenvolvimento de materiais inorgânicos como xerogéis de sílica, nanocontêineres ócos magnéticos e nanotubos de TiO_2 para atuarem como suporte de íons complexos, *clusters* e nanopartículas de ouro. Em todos os materiais desenvolvidos nesse trabalho, o silsesquioxano iônico desempenhou um papel importante, como sítio de adsorção de íon complexos ou como estabilizador de nanopartículas de ouro. Todos os materiais apresentaram potencial para serem aplicados como catalisadores heterogêneos em reações orgânicas.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Desenvolver materiais contendo espécies de ouro altamente disperso e estável em superfícies de matrizes inorgânicas nanoestruturadas formando sistemas com potencialidade para serem aplicados como catalisadores heterogêneos de alto desempenho.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Desenvolver matrizes a base de sílica e magnetita para uso como suporte de nanopartículas metálicas.
- Desenvolver nanocontainers magnéticos contendo nanopartículas metálicas.
- Desenvolver nanoestruturas de TiO_2 na fase anatásio com elevada área superficial.
- Utilizar o efeito SMSI (Strong Metal Support Interaction) para promover a síntese de espécies de ouro com dimensões reduzidas como clusters metálicos ou menor.
- Caracterizar todos os materiais, quimicamente, estruturalmente, morfologicamente e texturalmente.
- Avaliar o desempenho dos materiais como catalisadores heterogêneos em reações orgânicas.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1. MÉTODO SOL-GEL DE SÍNTESE DE MATERIAIS INORGÂNICOS

O método sol-gel é baseado em reações de hidrólise e condensação de precursores moleculares como alcóxidos de metais e semimetais para síntese de materiais sólidos. Sílicas porosas com diferentes configurações de textura, morfologia e estrutura podem ser arquitetadas a partir do uso de soluções contendo alcóxidos de silício (fórmula genérica, $\text{Si}(\text{OR})_4$) como fonte precursora de sílica, álcool como solvente, água para a hidrólise do precursor e um catalisador.²⁴ O processo sol-gel (solução-gelificação) pode ser resumido nas seguintes etapas:²⁵ 1) formação da etapa ‘sol’, onde a hidrólise e a condensação parcial dos alcóxidos precursores levam à formação de oligômeros e partículas com dimensões coloidais; 2) etapa ‘gel’, consiste na etapa onde ocorre a interconexão das partículas coloidais com formação de uma rede tridimensional rígida; 3) ocorre o processo de sinérese, onde o solvente é expulso do gel, resultando em um monolito sólido.²⁶

As principais reações que constituem o método sol-gel são a hidrólise (1) e condensação (3) e (4) que estão apresentadas representadas na Figura 1. Estas reações ocorrem simultaneamente durante o processo.²⁷ A partir da hidrólise (1) de um alcóxido de silício, como o tetraetilortosilicato (TEOS) grupos silanóis reativos são formados. Estes grupos, por sua vez, policondensam, formando ligações siloxano (Si-O-Si) com liberação de álcool (2) ou água (3), formando assim uma rede tridimensional de sílica.²

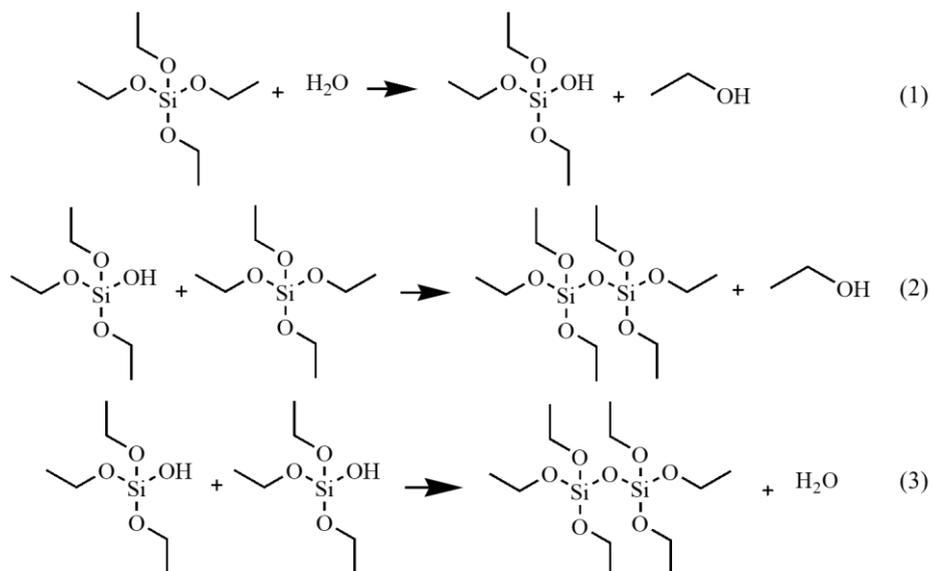


Figura 1. Representação das reações de hidrólise e condensação do TEOS.

A cinética das reações de hidrólise e condensação para alcóxidos de silício é bastante lenta, podendo demorar horas ou mesmo dias. Portanto, comumente são utilizados catalisadores para acelerar essas reações. Os catalisadores principais são de dois tipos: o ácido e o básico, sendo o mecanismo envolvido baseado na acidez e basicidade dos grupos químicos presentes no meio, conforme representado abaixo (Figura 2)

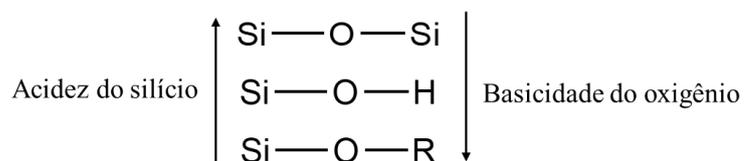


Figura 2. Acidez e basicidade dos grupos químicos envolvidos no processo sol-gel, utilizando-se alcóxidos de sílcio.

Na catálise ácida, ocorre o ataque de um ácido de Brønsted, ao oxigênio do alcóxido, preferencialmente o mais básico (Si-O-R), que é mais abundante nas extremidades das espécies oligoméricas presentes, promovendo a formação de cadeias poliméricas mais longas e menos ramificadas. Após o processo de gelificação e evaporação do solvente, os géis resultantes são chamados de géis poliméricos e são bastante compactos, como consequência seus poros resultam com baixo volume e pequeno diâmetro, geralmente menor que 2 nm, chamados de microporos. Por outro lado, a catálise básica é interpretada como um ataque nucleofílico ao

silício mais ácido (Si-O-Si), o qual também é o mais reticulado. Neste caso, as partículas tendem a crescer de forma esférica. O gel resultante do empacotamento das partículas primárias é chamado de gel coloidal que, após o processo de evaporação do solvente, resultará em uma matriz mais porosa, com poros geralmente na faixa de 2 até 50 nm de diâmetro, chamados mesoporos. A diferença entre as reações catalisadas em meio ácido e básico para a morfologia das partículas resultantes estão conceitualmente representadas na Figura 3.²⁵

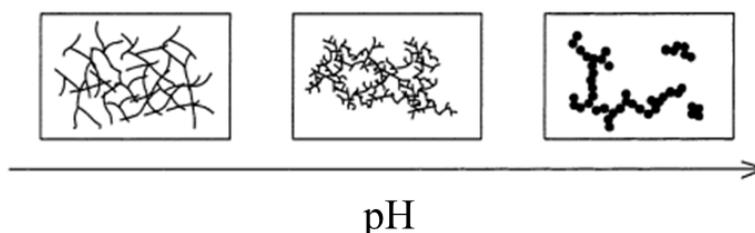


Figura 3. Representação do efeito do catalisador na gelificação de partículas de sílica (Adaptado de referência *Mater. Horiz.*, 2016, 3, 91).

A terminologia do tamanho dos poros é comumente utilizada segundo recomendação da IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), que define poros menores de 2 nm como microporos, poros com diâmetros entre 2 e 50 nm como mesoporos e poros maiores que 50 nm como macroporos.²⁸

Devido à versatilidade do método sol-gel, que permite sintetizar materiais com variadas características, materiais a base de sílica obtidos pelo método sol-gel de síntese tem sido utilizados como catalisadores heterogêneos em diversas reações orgânicas²⁹, em sistemas antibacterianos³⁰, como carreadores de fármacos³¹, na regeneração óssea guiada³², como biosensores³³, como sensores eletroquímicos³⁴, entre outras aplicações.

3.2. SILSESQUIOXANO IÔNICO CONTENDO GRUPO CLORETO 1,4 DIAZONIABICICLO[2,2,2]OCTANO

Silsesquioxanos pertencem a uma série de materiais denominados: híbridos orgânico-inorgânicos a base de sílica. Materiais híbridos a base de sílica são compostos de sílica, tais como xerogéis, que apresentam em sua estrutura uma parcela de grupos orgânicos incorporados. Podem ser de duas classes: a primeira, denominada Classe I, em que o grupo

orgânico se encontra adsorvido na estrutura da sílica, por interações do tipo Van der Waals ou ligações de hidrogênio. Para obter esse tipo de material é utilizado um composto orgânico não polimerizável à ser inserido durante a síntese. Na Classe II, o grupo orgânico está covalentemente ligado à sílica. Esses híbridos são obtidos a partir de precursores polimerizáveis, como os organosilanos, que podem ser do tipo $(RO)_3\text{-Si-R}'$, $(RO)_2\text{-Si-R}'$ ou $RO\text{-Si-R}'_3$, onde usualmente R é um grupo metil ou etil (é nesse grupo que irá acontecer as reações de hidrólise e condensação) e o grupo R' é um grupo orgânico alifático ou aromático que pode conter grupos funcionais de diferentes interesses. Na Figura 4 estão representadas as duas classes de materiais híbridos.²⁶

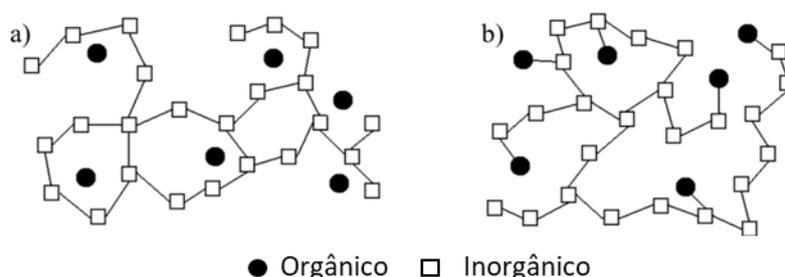


Figura 4. Representação das classes de materiais híbridos. a) Classe I b) Classe II.

Os híbridos de Classe II podem ainda ser divididos em dois grupos, os híbridos que apresentam o grupo orgânico pendente, e os híbridos contendo o grupo orgânico em ponte na estrutura. No caso do silsesquioxano iônico contendo grupo cloreto 1,4 diazoniabicyclo[2,2,2]octano utiliza-se como precursor de síntese o organosilano representado na Figura 5. Pode-se observar que o grupo orgânico está ligado “em ponte”. Este organosilano, bem como o silsesquioxano que deriva dele foram desenvolvidos pelo Laboratório de Sólidos e Superfícies da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).³⁵

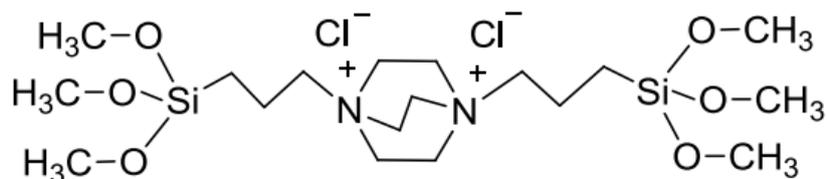


Figura 5. Organosilano contendo grupo cloreto 1,4 diazoniabicyclo[2,2,2]octano.

O organosilano contendo grupo cloreto 1,4 diazoniabicyclo[2,2,2]octano quando submetido a um processo de gelificação (hidrólise e condensação), gera um silsesquioxano iônico, representado na Figura 6. Considerando a sua total reticulação, os silsesquioxanos em ponte tem fórmula mínima $R_{0,5}SiO_{1,5}$ e como os demais silsesquioxanos, a proporção de oxigênio para silício é de 1,5, por isso a denominação sesqui, sil (Si) sesqui oxano (O).

Devido ao fato de apresentar cargas, o silsesquioxano iônico contendo grupo cloreto 1,4 diazoniabicyclo[2,2,2]octano apresenta apreciável solubilidade em água. Além disso, apresenta grupos silanóis que permitem a sua deposição de forma covalente na superfície de matrizes inorgânicas. Assim, esse silsesquioxano iônico apresenta inúmeras funcionalidades, tendo sido utilizado como adsorvente de íons metálicos,²⁹ como estabilizador de nanopartículas metálicas,³⁶ como agente estabilizador de estruturas de nanotubos de titânia na forma anatásio,¹¹ entre outras aplicações como catálise,³⁷ fotocatalise,¹¹ em células solares,²⁰ na eletroquímica,³⁸ sistemas antibacterianos,²¹ entre outros.

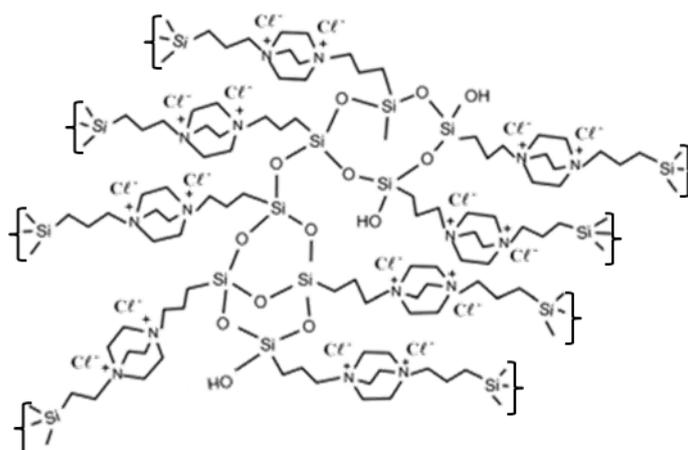


Figura 6. Representação do silsesquioxano contendo grupo cloreto 1,4 diazoniabicyclo[2,2,2]octano.

3.3. ORGANOFUNCIONALIZAÇÃO DE MATRIZES INORGÂNICAS PELO MÉTODO *GRAFTING*

Materiais a base de óxidos inorgânicos, como a sílica e a titânia, são muito utilizados como suporte para espécies cataliticamente ativas, tais como nanopartículas metálicas e compostos de coordenação. Para aderir estas espécies ativas à superfície dos suportes,

geralmente são utilizados agentes ancoradores que contêm grupos funcionais que fazem a ligação entre o suporte e a espécie catalítica. Um método de inserção covalente de grupos funcionais na superfície de matrizes inorgânicas, como sílica e titânia, é conhecido como método *grafting*.²² Este método é baseado na reação de organosilanos do tipo $(RO)_3\text{-Si-R}'$, $(RO)_2\text{-Si-R}'$ ou $\text{RO-Si-R}'_3$, onde R é normalmente um etil ou metil e o R' é um grupo orgânico de interesse, com os grupos silanóis (Si-OH) ou Ti-OH livres presentes em suas superfícies.³⁹ Na Figura 7 é mostrado um esquema de organofuncionalização pelo método *grafting* de uma superfície de sílica. Este método tem como vantagem a inserção covalente de grupos orgânicos funcionais na superfície de matrizes, mantendo as propriedades texturais e morfológicas da matriz quase inalteradas. Dependendo das características do grupo orgânico inserido, como seu tamanho, em alguns casos é possível observar diminuição de volume e de diâmetro de poros.²² Portanto, deve-se ter cautela na escolha dos grupos funcionais, pois grupos muito volumosos podem acarretar no fechamento parcial de poros, distribuição não homogênea do grupo orgânico e diminuição de área superficial.

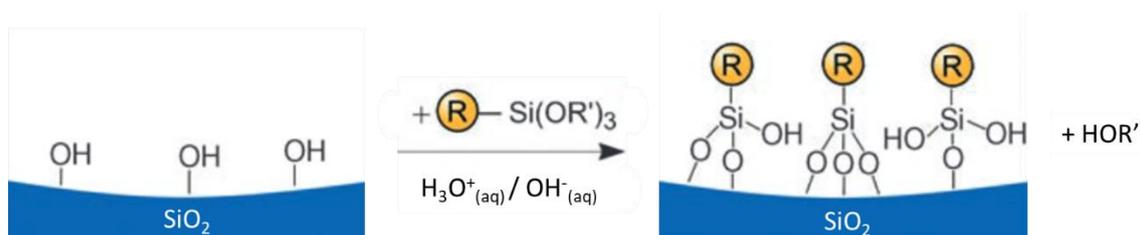


Figura 7. Representação esquemática de uma organofuncionalização de uma matriz de sílica pelo método *grafting*. (Adaptado da referência *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006, 45, 3216 – 3251)

3.4. MAGNETITAS E ESFERAS OCAS DE SÍLICA MAGNÉTICAS

Dentre as 16 espécies existentes de óxidos de ferro, destaca-se a magnetita, principalmente quando em escala nanométrica.⁴⁰ A sua utilização é vasta, abrangendo aplicações em procedimentos terapêuticos, em diagnóstico de doenças,^{41,42} em catálise,⁴³ no tratamento de água,⁴⁴ como sensores colorimétricos e eletroquímicos,^{45,46} entre outras tecnologias.

A principal ideia de utilizar matrizes inorgânicas como suporte para espécies catalíticas, está na praticidade de separação e reutilização dos mesmos em reações orgânicas.^{47,48} Considerando isso, matrizes contendo magnetita se tornam ainda mais interessantes, por tornar mais fácil a separação e a reutilização através do magnetismo. Adicionalmente, nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4) apresentam biocompatibilidade e baixo custo.⁴⁹

A magnetita é o mineral magnético mais antigo conhecido e pertence a um grupo de óxidos de ferro, os quais incluem também a maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). A fase hematita é a mais estável dentre as três, porém é a que apresenta a menor suscetibilidade magnética. A estequiometria mais comum de magnetita apresenta a proporção 1:2 de $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}$, onde íons divalentes podem ser completamente ou parcialmente substituídos por outros íons metálicos como Zn, Mn ou Co. Assim, a magnetita pode se comportar como um semicondutor do tipo n ou como tipo p.⁴⁹

A configuração eletrônica do íon Fe^{2+} é $[\text{Ar}] 3d^6$, enquanto o íon Fe^{3+} é $[\text{Ar}] 3d^5$ e são estes orbitais do nível d os responsáveis pelas propriedades da magnetita. A magnetita possui uma estrutura cristalina cúbica de face centrada do tipo espinélio inverso denotada como $\text{Fe}^{3+}_{(\text{A})}(\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+})_{(\text{B})}\text{O}_4$, onde A representa os sítios tetraédricos e B os sítios octaédricos, dos interstícios do empacotamento dos ânions óxidos. A fórmula de sua cela unitária é $[(\text{Fe}^{3+})_{(8)}]_{(\text{A})}[(\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+})_{(8)}]_{(\text{B})}\text{O}_{32}$ e a cela unitária da magnetita está representada na Figura 8.^{5,49-51}

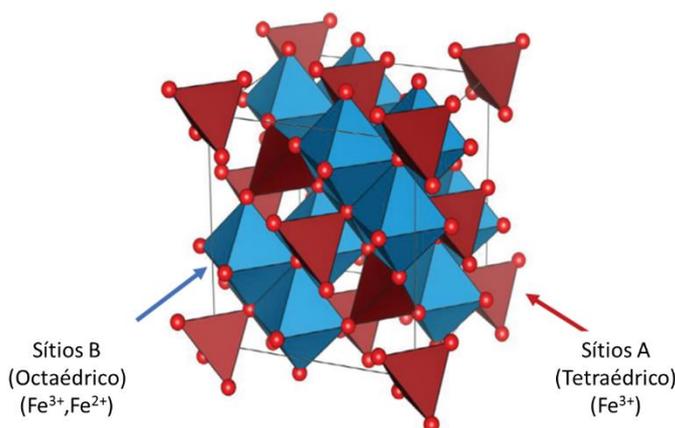


Figura 8. Representação da cela unitária da magnetita apresentando uma rede cristalina cúbica de face centrada do tipo espinélio inverso (Adaptado da referência *J. Nanosci. Nanotechnol.* 19, 4888–4902, 2019).

Em escala nanométrica, a magnetita (Fe_3O_4) apresenta propriedades magnéticas do tipo ferrimagnetismo, sendo diferente de sua forma *bulk*. Esta propriedade surge a partir do momento dos spins magnéticos Fe^{2+} e Fe^{3+} . No sítio octaédrico, os momentos dos spins dos íons Fe^{2+} e Fe^{3+} estão paralelos entre si. Enquanto que nos sítios tetraédricos, o momento do spin dos íons Fe^{3+} é antiparalelo. Nesse caso, ocorre o cancelamento de suas contribuições magnéticas à estrutura destes íons. Portanto, o momento magnético da magnetita é ocasionado pela contribuição dos íons ferrosos (Fe^{2+}) presentes nos sítios octaédricos da rede.^{5,49,51}

Os materiais ferrimagnéticos, como a magnetita, normalmente possuem remanência e coercividade em sua medida de magnetização vs campo magnético externo, como representado na Figura 9. Conforme é aplicado o campo externo ao material, seus spins começam a se orientar em direção ao campo e, no momento em que todos os spins estão orientados, ocorre a saturação. Em um material que apresente multidomínios magnéticos, ao inverter e reduzir o campo e magnético, a curva de magnetização não retorna pelo seu caminho original, como acontece para materiais superparamagnéticos, formando assim uma curva de histerese. Ao se atingir o campo externo nulo, ainda existem spins orientados ao campo inicial aplicado, sendo este efeito conhecido como remanência. Para reduzir a magnetização até zero é aplicado um campo magnético externo no sentido inverso e este efeito por sua vez é conhecido como coercividade.^{49,52}

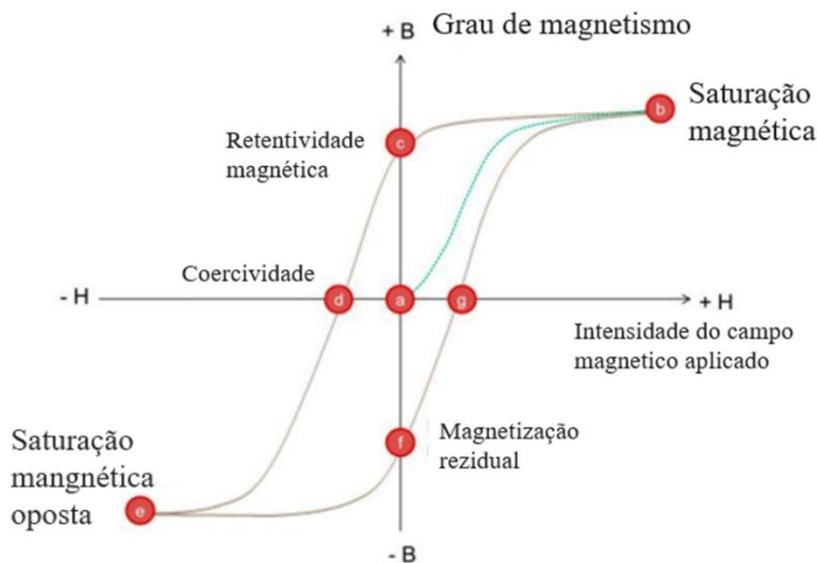


Figura 9. Curva de histerese obtida em medidas de magnetização vs campo magnético externo de materiais ferrimagnéticos (adaptado de referência *Magnetochemistry* 2020, 6, 68).

Quando as partículas de magnetita se apresentam com tamanho muito reduzido, ocorre o comportamento superparamagnético. O tamanho estimado para esse efeito na magnetita é 20 nm.⁵³

Recentemente, o Laboratório de Sólidos e Superfícies (LSS) da UFRGS desenvolveu um sistema magneto responsivo contendo nanopartículas de magnetitas interconectadas com nanocontêiners de sílica. As etapas do processo de síntese são resumidas nas seguintes etapas: primeiro é realizada a síntese de esferas de magnetitas, posteriormente é feito um recobrimento de sílica (*shell* de sílica) nestas esferas; por fim, este material é submetido a agitação em meio ácido clorídrico onde, por meio do atrito da barra magnética com o material ocorrem fissuras no revestimento, podendo assim permitir a penetração do ácido clorídrico e consequente dissolução e remoção do conteúdo interno de uma parcela das esferas. Este material inovador apresenta a potencialidade de servir como suporte para espécies catalíticas, por apresentar um ambiente confinado, além do fato de apresentar resposta ao campo magnético, com potencialidade de uso como suporte para catalisadores heterogêneos de fácil separação.⁸

O sucesso da utilização de sistemas ociosos se dá ao fato de a espécie catalítica estar inserida em um ambiente único, o qual previne processos de aglomeração de nanopartículas metálicas e processos de lixiviação da espécie catalítica. Recentemente, materiais nanoestruturados contendo este sistema núcleo/casca (*core/shell*) de compostos como nanopartículas metálicas revestidas e protegidas com *shell* de sílica ou carbono tornaram-se o foco de pesquisa em química devido às suas amplas aplicações em nanorreatores confinados, catalisadores e sistemas de liberação de fármacos.^{7,54}

O revestimento de uma espécie catalítica em um *shell* não somente aumenta as funcionalidades, estabilidade e dispersão do composto, mas também reduz o consumo da espécie catalítica, uma vez que este material pode ser facilmente reciclado. Tanto do ponto de vista tecnológico quanto econômico, as nanopartículas metálicas em sistemas contendo um *shell* representam um novo tipo de material com importância em energia, meio ambiente e sustentabilidade. Na Figura 10 são mostrados os tipos de revestimentos de materiais do tipo *core/shell*, estes materiais podem se apresentar como: um revestimento de um núcleo maciço resultando em uma única esfera (Figura 10a); uma agregação de pequenas partículas (Figura 10b); partículas de múltiplas camadas (Figura 10c) ou um revestimento o qual gera um ambiente ocioso, contendo o núcleo em seu interior (Figura 10d).⁵⁵

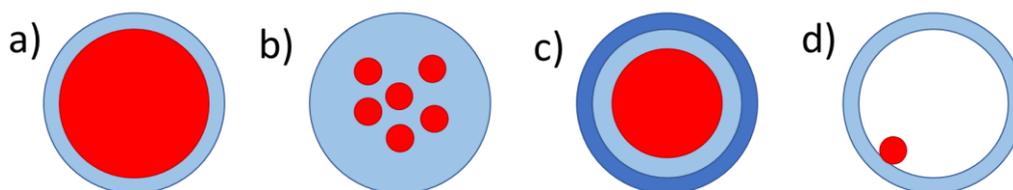


Figura 10. Tipos de revestimentos em materiais do tipo *core/shell*.

3.5. NANOTUBOS DE TITANIA

O óxido de titânio tem sido amplamente aplicado desde o início do século XX como aditivo em variados produtos, tais como: pigmentos, tintas, protetores solares para pele, pomadas, creme dental, entre outros. Desde a descoberta por Fijishima e Honda do fenômeno de separação fotocatalisada da água em eletrodo de TiO_2 , em 1972, inúmeros avanços científicos foram obtidos com o uso de TiO_2 .⁵⁶ A partir daí, surgiram novas aplicações para o TiO_2 em áreas como fotocatalise,¹¹ sistemas eletrônicos,⁵⁷ sensores,⁵⁸ produção de hidrogênio,⁵⁹ tratamento de esgoto,^{60,61,62} purificação do ar,⁶² inativação de bactérias⁶³ e células fotoelétricas, que tem se destacado recentemente, devido à necessidade crescente de fontes de energia limpa e sustentável,⁶⁴ entre outros.

O titânio é um metal que pertence ao grupo 4, e como muitos outros metais deste grupo seu óxido pode formar variadas fases. O dióxido de titânio IV (titânia) pode ser encontrado como rutilo, anatásio e brookita, sendo que dentre elas, a fase rutilo é a mais estável e a fase anatásio a mais amplamente aplicada.⁶⁵

As representações das fases da titânia estão apresentadas na Figura 11. As fases anatásio e rutilo pertencem ao sistema cristalino tetragonal, enquanto a brookita pertence ao sistema cristalino ortorrômbico. Na fase rutilo, as unidades dos octaedros “ TiO_6 ” são levemente distorcidas, enquanto na forma anatásio essas unidades são altamente distorcidas. Na estrutura do rutilo, cada octaedro é cercado por dez octaedros vizinhos; já na fase anatásio, cada octaedro está cercado por oito outros octaedros vizinhos. As distâncias interatômicas também diferem nestas duas fases, o anatásio apresenta uma maior distância entre os átomos Ti-Ti, enquanto que as ligações Ti-O são mais curtas. Estas diferenças na rede cristalina produzem diferentes

densidades, bem como diferentes estruturas de bandas. Na Figura 11 estão representadas as três fases cristalinas da titânia.⁶⁶

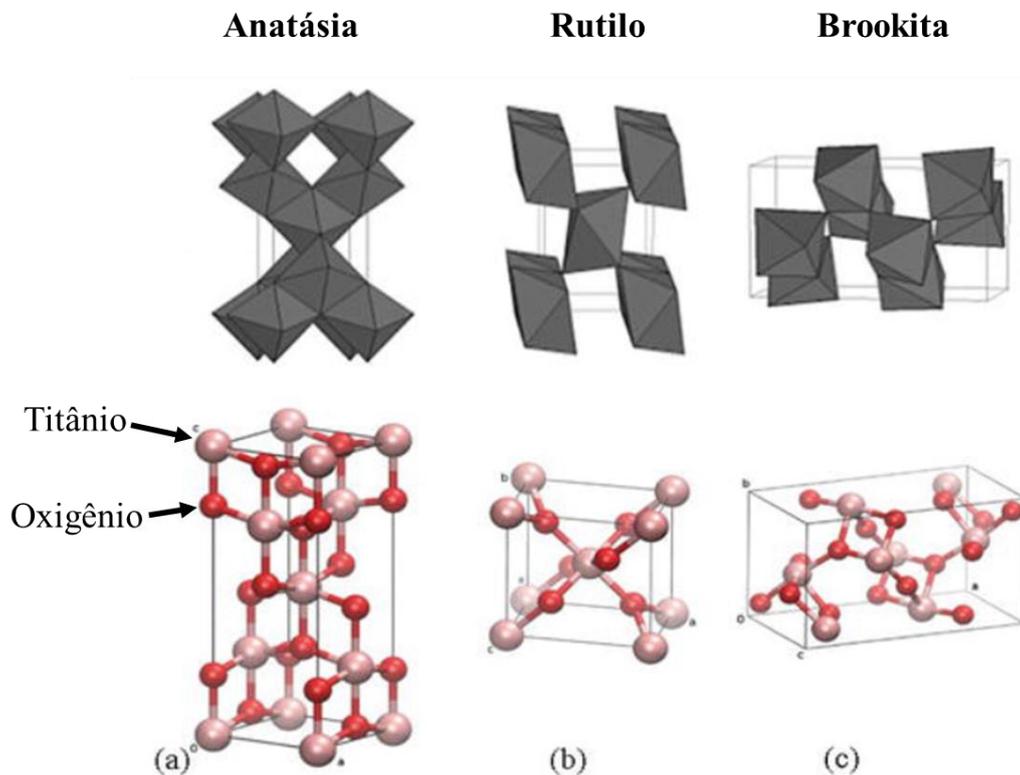


Figura 11. Representação esquemática das estruturas cristalinas das fases da titânia: a) Anatásio; b) Rutilo e c) Brookita. (Adaptado de referência Scarpelli et al. (2018) *Titanium Dioxide - Material for a Sustainable Environment*)

Pela teoria de bandas, o TiO_2 , em todas suas fases, é um semicondutor que apresenta um *bandgap* ligeiramente acima do visível com ordens em torno de 3,0 à 3,2 eV. Quando iluminado com luz UV, o TiO_2 torna-se um ótimo candidato para ser aplicado como fotocatalisador.⁶⁶

A oxirredução do TiO_2 pode ocorrer pela absorção de radiação UV com energia maior ou igual que o seu *bandgap*. A absorção de um fóton com energia compatível excita um elétron da banda de valência para a banda de condução (e_{BC^-}) gerando um buraco positivo na banda de valência (b_{BV+}), dessa forma a fotoexcitação produz um buraco de par de elétrons na estrutura de bandas (Figura 12).^{66,67}

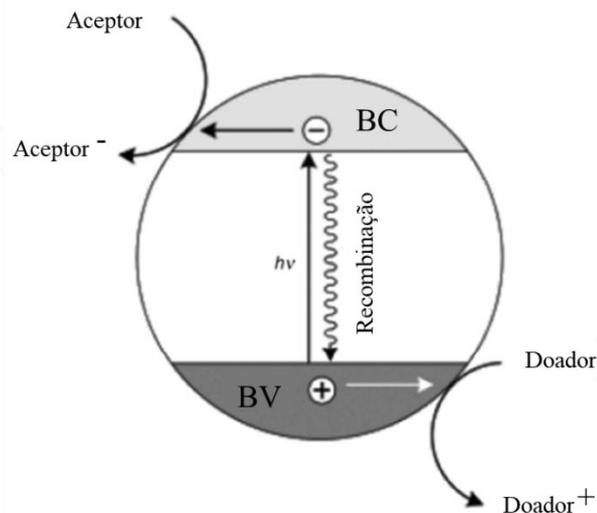


Figura 12. Mecanismo da fotoexcitação da TiO_2 . (Adaptado de referência *Chinese Science Bulletin*, 56(16), 2011, 1639-1657).

Inúmeros métodos foram reportados abordando técnicas de obtenção de materiais nanoestruturados de TiO_2 . Dentre eles, podemos destacar o método sol-gel,⁶⁸ os métodos que usam agentes direcionadores de estrutura como micelas,^{69,70} métodos hidrotérmicos,⁷¹ solvotérmicos,⁷² assistidos por ultrassom,⁷² deposição química ou física de vapor,^{73,74} nanofolhas⁷⁵ e nanotubos,¹¹ entre outros.⁵⁶ Um método interessante é o método hidrotérmico para síntese de nanotubos de TiO_2 a partir de nanofolhas de titanato.^{56,76-78} Neste método o óxido de titânia comercial é submetido a um meio altamente básico em uma autoclave a temperatura acima de 180 °C e sem adição de agentes direcionadores de estrutura. A partir deste tratamento ocorre o colapso da estrutura da titânia comercial e a formação de nanofolhas de titanato.⁷⁹ Em valores de pH elevados, folhas de titanato apresentam cargas negativas nos átomos de oxigênio que são estabilizados pelo cátion sódio como contra-íon. Para conversão das folhas em nanotubos é feito um tratamento ácido até atingir pH = 1. Nesse ambiente ácido, ocorre a troca dos íons sódio por H^+ levando à formação de uma estrutura tubular, ou seja, as nanofolhas de titanato se enrolam formando nanotubos de titanato.⁸⁰ Após, os nanotubos de titanato são submetidos à calcinação para conversão em anatásio. Entretanto, nesta etapa de calcinação pode ocorrer o colapso da nanoestrutura tubular, com consequente diminuição da sua área superficial.⁸¹ Uma estratégia para manter as propriedades texturais dos nanotubos, principalmente a área superficial, consiste em revestir os nanotubos com organossilanos, alcóxidos ou silsesquioxanos, os quais formam ligações Si-O-Si ou Si-O-Ti na superfície dos nanotubos de titânia. Esse revestimento reduz o contato anatásio/anatásio e dificulta o

crescimento do cristal durante a calcinação, e por sua vez, impede o colapso da nanoestrutura.^{11,82,83}

Adicionalmente, o TiO₂ tem sido utilizado como suporte para metais nobres dispersos em escala manométrica. Em 1978 foi reportado por Tauster e colaboradores, um fenômeno incomum de interação entre metais do grupo 10 suportados em TiO₂, os quais perderiam sua capacidade de adsorver moléculas pequenas (como CO e H₂) após serem submetidos a redução em altas temperaturas.^{9,10} Eles chamaram esse fenômeno de interação forte metal-suporte (SMSI, do inglês *strong metal support interaction*) e, posteriormente, inúmeras pesquisas foram dedicadas ao entendimento da natureza das interações e o comportamento dos materiais submetidos a este efeito.⁸⁴

No final da década de 1980 foram postuladas as principais características do efeito SMSI, as quais envolvem: (1) supressão de adsorção de pequenas moléculas no metal; (2) transporte de massa das partículas metálicas, as quais são encapsuladas pelo suporte reduzido; (3) transferência de elétrons do suporte para o metal, formando uma espécie de liga metálica; (4) a reversão destes fenômenos acima citados após o tratamento de re-oxidação. Esse efeito induzido por redução de alta temperatura é chamado de SMSI clássico, e estas quatro características são critérios para identificar sua ocorrência.^{84,85}

A explicação do encapsulamento da interface metal/TiO₂ envolve a formação de uma camada de titânia reduzida TiO_x ($x < 2$) sobre a superfície do metal e quando a matriz de titânia é reduzida em altas temperaturas, são criados defeitos na superfície do suporte que são interpretados não só como alterações, mas também como efeitos morfológicos de migração da partícula metálica para o interior da matriz de titânia.⁸⁶ O esquema do processo de encapsulação via SMSI está apresentado na Figura 13.

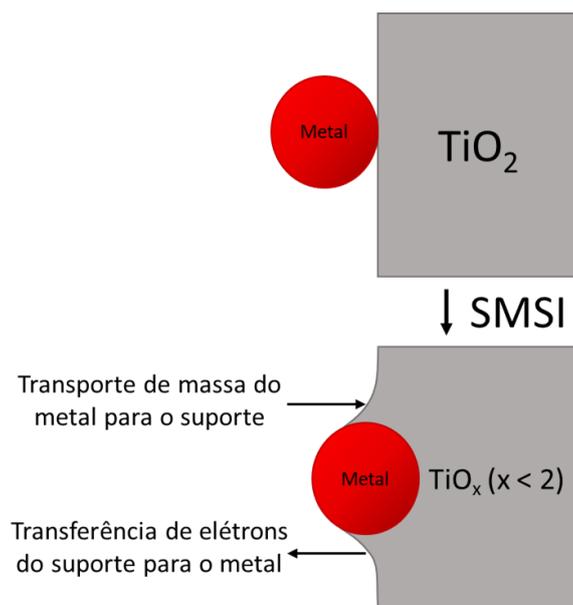


Figura 13. Esquema do processo de encapsulação via SMSI. (Adaptado da referência *Journal of Physical Chemistry B* 2005, 109 (2)).

Diferente dos metais do grupo Pt, o ouro foi considerado nas últimas décadas um metal inerte na produção de SMSI com óxidos redutíveis (Como o TiO_2).⁸⁷ No entanto, uma série de avanços em pesquisas de SMSI entre nanopartículas de ouro com diferentes suportes foram alcançados nos anos recentes. Uma delas foi o alcance do fenômeno SMSI clássico com o Au e TiO_2 , a partir do tratamento do sistema em atmosfera de H_2 , o qual promoveu uma melhor estabilidade do catalisador e até mesmo em sua atividade.⁸⁸ A interação forte metal-suporte (SMSI) tem sido estudada há muito tempo em catálise heterogênea devido à sua importância na estabilização de nanopartículas metálicas e nas variações de seletividade e desempenho catalítico.⁸⁷

3.6. ESPECIES CATALÍTICAS DE OURO – NANOPARTÍCULAS, *CLUSTERS* E ÍONS COMPLEXOS

Ouro sempre foi assunto de muito interesse dentro da ciência, nos dias de hoje o aumento significativo sobre o ouro e suas aplicações se dá por conta dos avanços da nanociência. Historicamente, o início da extração de ouro é datado a partir de 5000 a.C. nas regiões perto de Varna na Bulgária, e atingiu a marca de 10 toneladas ao ano de extração no Egito e China entre os anos 1200 – 1300 a.C. quando a estátua de Tutancâmon (Figura 14a) foi construída e

provavelmente o “ouro solúvel” tenha surgido por volta dos séculos IV e V a.C. onde era utilizado para colorir cerâmicas, como o caso do cálice de Licurgo (Figura 14b).⁸⁹ O cálice de Licurgo apresenta uma propriedade óptica muito interessante, devido à presença de uma dispersão coloidal de ouro. Quando olhado pela luz transmitida, o cálice apresenta uma coloração rubi que se torna esverdeada quando olhada a partir de luz refletida.⁹⁰ Na Idade Média, o “ouro solúvel” possuía uma reputação de ter fabulosos poderes curativos, desde problemas cardíacos a venéreos, disenteria, epilepsia e tumores, além de ser utilizado no diagnóstico de sífilis.⁸⁹

No século VIII, alguns alquimistas tentaram preparar do ouro metálico um elixir da vida que curaria todas as doenças e conferiria eterna juventude. No século XIII, o ouro na forma de *aurum potabile* (ouro dissolvido em água régia e diluído com óleo de alecrim ou outros óleos essenciais) era recomendado para o tratamento da lepra e de muitas outras doenças. Por volta de 1250, o famoso enciclopedista Bartholomaeus Anglicus exaltava as virtudes do ouro para tratar a "paixão cardíaca", "os males do baço e outros males", e até renunciava o uso do ouro para tratamento de doenças reumatóides. Até o final do século XVIII, o ouro era usado para o tratamento de quase todas as doenças, mas sem nenhuma base bioquímica para tal tratamento e não surpreende que a confiança em seu uso fosse baixa naquele tempo.⁹¹

Nos dias de hoje, com o avanço da nanotecnologia, o ouro na forma de nanopartículas é aplicado em sistemas como: carreadores de fármacos e na terapia do câncer,⁹² sistemas antimicrobianos,⁹³ sensores eletroquímicos,⁹⁴ sensores ópticos,⁹⁵ biossensores,⁹⁶ células solares²⁰ e também na catálise heterogênea, incluindo síntese de compostos orgânicos com propriedades antitumorais.³⁷



Figura 14. a) estátua de Tutancâmon e b) cálice de Licurgo.

O sucesso da utilização de nanopartículas de ouro em sistemas acima citados se dá devido às propriedades emergentes como o tamanho das nanopartículas (1 – 100 nm), resultando em uma elevada quantidade de átomos na superfície em relação ao *bulk*.

No caso dos complexos de ouro, a sua estrutura eletrônica depende do campo imposto pela geometria dos ligantes, gerando desdobramentos com estados discretos de energia.¹³ Por outro lado, para o *bulk* de ouro metálico, onde a nuvem eletrônica apresenta alta polarizabilidade, as ligações químicas são extensivamente deslocalizadas por toda a estrutura do metal, gerando uma banda contínua, que caracteriza o metal condutor. Porém, para o caso de partículas nanométricas (1 – 100 nm), há um aumento no número de átomos metálicos na superfície, em relação ao número de átomos internos. A diminuição na quantidade de átomos metálicos no *bulk* reduz a quantidade de estados deslocalizados e produzindo defeitos na estrutura de bandas (Figura 15).¹⁹ Conforme o tamanho da nanopartícula diminui, chegando até cluster metálico (< 1 nm), reduz também os números de ligações metálicas, surgindo novamente estados discretos de energia. Essas características conferem às nanopartículas e aos cluster de ouro diferentes propriedades químicas e físicas. Em outras palavras, esses defeitos, são responsáveis pela geração de sítios catalíticos com comportamento químico diferenciado do metal no estado *bulk*.^{17,97}

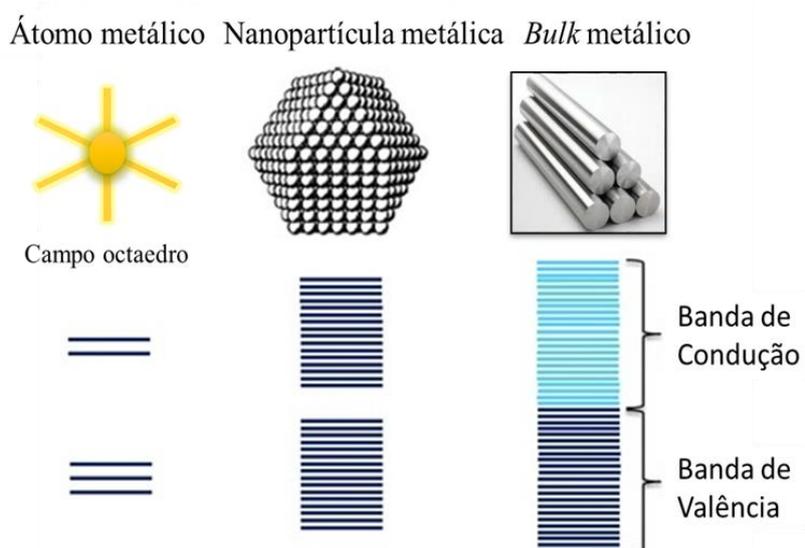


Figura 15. Representação da estrutura eletrônica do ouro: na esquerda, um complexo em campo octaédrico e o desdobramento energético de seus orbitais; à direita a estrutura de bandas contínua de um metal (*bulk*) e no centro, estrutura de banda de nanopartículas de ouro.

Portanto, nanopartículas de ouro apresentam diferenças nas propriedades ópticas quando comparado com o *bulk* metálico, devido ao efeito chamado ressonância de plasmon de superfície localizada. Esse efeito plasmônico se refere ao fenômeno causado pela oscilação de elétrons livres na superfície do metal sob estímulo de luz.⁹⁸ A incidência de um campo elétrico homogêneo sobre a partícula metálica que apresente efeito de plasmon, como é o caso das nanopartículas de ouro, resulta em um deslocamento dos elétrons da partícula no sentido contrário ao campo elétrico incidente. Este deslocamento das cargas promove a indução de um dipolo elétrico na nanopartícula. Já o dipolo induzido, este promove o aparecimento de um campo elétrico na nanopartícula, que tem a função de restaurar o equilíbrio das cargas. Esta força restauradora e a indução do dipolo, quando acopladas, geram a ressonância plasmônica. A Figura 16 ilustra o dipolo elétrico induzido e a força restauradora criada devido à separação de cargas na partícula, a partir do efeito de ressonância de plasmon de superfície.⁹⁹

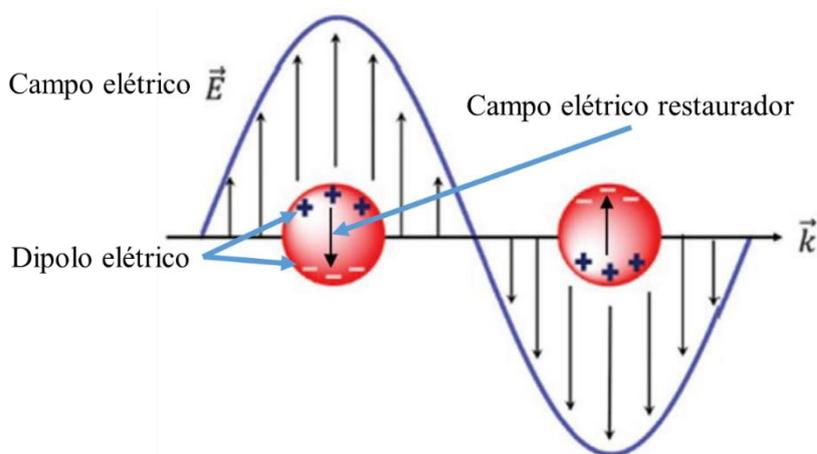


Figura 16. Representação do efeito de ressonância de plasmon de superfície, mostrando o dipolo elétrico criado e a força restauradora criada pela interação da luz com as nanopartículas (Adaptado da referência *Quim. Nova* 1098, 39 (9).)

Quando o efeito de ressonância de plasmon de superfície ocorre, parte da energia da onda de luz incidente é absorvida pelo efeito de ressonância de plasmon de superfície. Para nanopartículas de ouro esféricas, com tamanho em torno de 20 nm, essa energia, da ordem de 3,84 eV, está relacionada à luz com comprimento de onda em torno de 520 nm,³⁶ o qual corresponde a cor verde no espectro visível. Como a cor que se vê corresponde à cor complementar à absorvida, as dispersões coloidais de ouro apresentam coloração avermelhada. Quanto maior o tamanho da nanopartícula, maior será o comprimento de onda da absorção. Assim, nanopartículas de ouro maiores apresentam absorção na região do laranja e, portanto,

têm coloração violeta.⁹⁹ Na Figura 17 está mostrado o espectro de absorção UV-Vis de dispersões coloidais de nanopartículas de ouro com diferentes tamanhos.¹⁰⁰

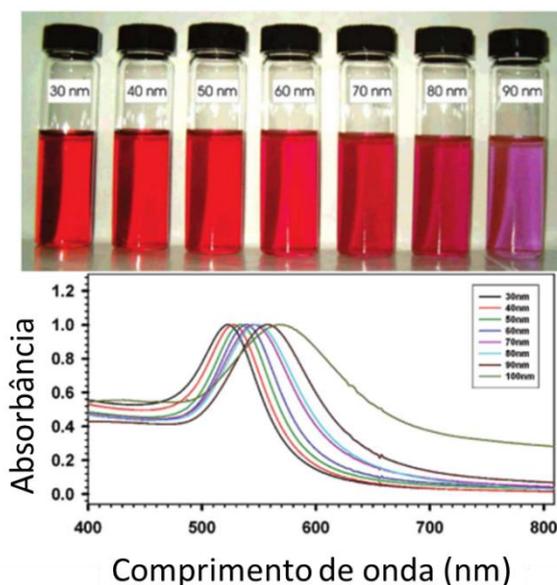


Figura 17. Coloração de dispersões coloidais de nanopartículas de ouro com diferentes tamanhos (Adaptado da referência *Int. J. Adv. Sci. Eng. Inf. Technol.* 2018, 8 (4–2), 1633–1641)

Existem vários métodos de síntese de nanopartículas metálicas, que podem ser classificados em dois grandes grupos: o *top-down* e o *bottom-up*. A síntese via *top-down* é baseada na produção de nanopartículas de ouro a partir do ouro na sua forma *bulk* (geralmente um filme ou um pellet), utilizando-se métodos físicos como trituração, moagem, ablação a laser ou processos eletrônicos para remoção das partículas de ouro com forma e tamanho desejados.^{100,101} A via *bottom-up* de produção de nanopartículas de ouro consiste no crescimento das partículas a partir do uso de sais de ouro. O processo possui duas principais etapas: 1) o uso de agentes redutores, tais como borohidretos, ácido cítrico ou oxálicos, polióis, entre outros, que promovem a redução dos íons de ouro para Au⁰; 2) O uso de estabilizantes como, por exemplo: o citrato de sódio, compostos contendo grupos tióis, brometo de cetiltrimetilamônia, líquidos iônicos, silsesquioxanos iônicos, entre outros. O objetivo desses estabilizadores é de inibir o crescimento das nanopartículas, controlando assim seu tamanho.^{36,17}

Dentre as sínteses *via bottom-up* para nanopartículas de ouro, o método mais conhecido é o Turkevich, datado de 1951.¹⁰² Esse método já sofreu várias mudanças e aperfeiçoamentos porém, o mecanismo de síntese permanece o mesmo.¹⁰³ No típico método de Turkevich utiliza-

se ácido cloroáurico (HAuCl₄) como fonte de íons de ouro, após é adicionado citrato de sódio para atuar tanto como redutor, como estabilizador das nanopartículas de ouro. Este método produz nanopartículas de ouro esféricas com tamanhos em torno de 10 à 30 nm de diâmetro.^{102,103} Uma representação do método está apresentada na Figura 18.

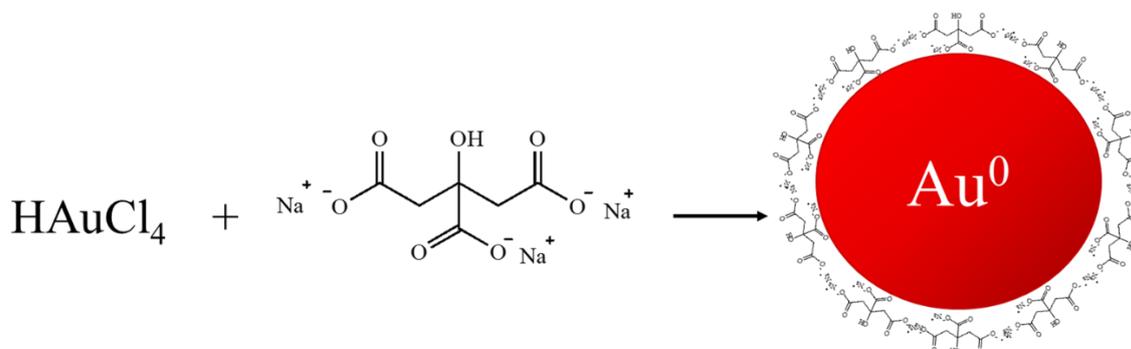


Figura 18.Representação do método Turkevich de síntese de AuNP.

A estabilização das nanopartículas pode ser classificada em dois grandes grupos:

a) Estabilização eletrostática: Ocorre quando se utilizam substâncias iônicas que geram uma dupla camada elétrica, impedindo assim a coalescência das partículas a partir de repulsões Coulombicas (Figura 19).¹⁹

b) Estabilização estérea e eletroestérea: A estabilização estérea é alcançada quando espécies volumosas ou de cadeias orgânicas longas, revestem as nanopartículas prevenindo o contato e o processo de crescimento da partícula. Neste método utilizam-se compostos contendo grupos eletrodadores (P, N, S), como tióis, fosfinas e aminas (Figura 19). Já para estabilização eletroestérea, são usados compostos surfactantes iônicos, silsesquioxanos iônicos e até mesmo polissacarídeos catiônicos como a quitosana. (Figura 19).^{19,36,93}

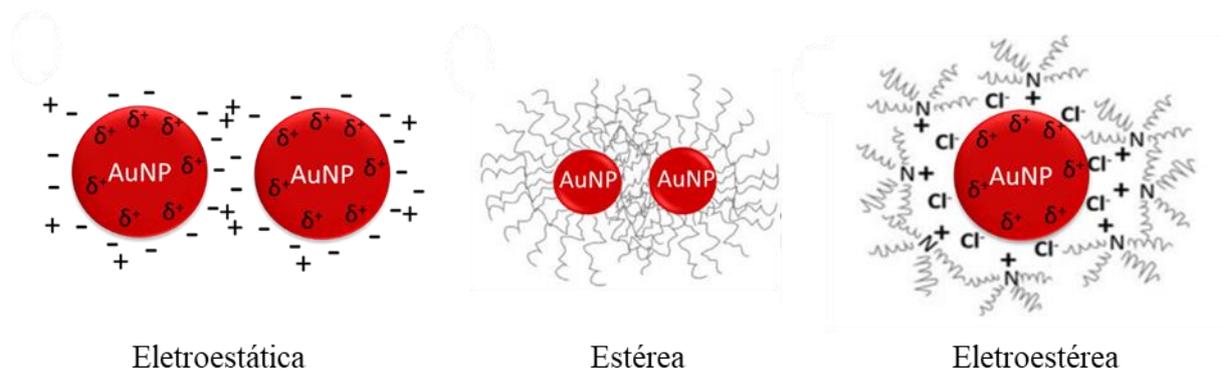


Figura 19. Métodos de estabilização de nanopartículas de ouro. (Adaptado da referência Renew. Sust. Energ. Rev. 1, 2017, pp 878–892).

O ouro também tem importância em escala atômica, um exemplo são os íons complexos. Em 1890, foi reportado que sais de $\text{KAu}(\text{CN})_2$ eram letais para o microrganismo responsável pela tuberculose (*mycobacterium tuberculosis*), o qual abriu caminho para uma base mais sólida para a terapia com ouro complexado. Este composto foi administrado a pacientes com tuberculose, mas, embora houvesse resultados favoráveis, também houve sérios efeitos colaterais tóxicos.⁹¹ Atualmente, íons complexos de Au^{1+} e Au^{3+} estão sendo estudados visando aplicações medicinais como tratamento de câncer,¹⁰⁴ em medicamentos antivirais para SARS-CoV¹⁰⁵, bem como aplicados em inúmeras reações orgânicas.^{15,16,106,107} O sucesso da atividade catalítica de íons complexos de ouro está no seu alto potencial de redox $\text{Au}^{\text{I}}/\text{Au}^{\text{III}}$ (1,41 eV).¹⁵

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1. METODOLOGIAS COMPARTILHADAS

4.1.1. Síntese do silsesquioxano contendo grupo iônico cloreto de 1,4 diazoniabicyclo[2,2,2]octano

A síntese do silsesquioxano iônico contendo grupo cloreto de 1,4-diazoniabicyclo[2,2,2]octano foi realizada de acordo com procedimentos já reportados pela literatura.²⁹ Para isso, 0,897 g (8 mmol) de 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octano (DABCO, Sigma-Aldrich) foi dissolvido em 25 mL N,N-dimetilformamida (Sigma-Aldrich). Após, adicionou-se 3 mL (aproximadamente 8 mmol) de 3-cloropropiltrimetoxisilano (CPTMS, Sigma-Aldrich). O sistema foi mantido em agitação sob atmosfera de argônio e em temperatura entre 70 - 80 °C. O precipitado formado foi lavado com N,N-dimetilformamida e submerso em metanol. Após, o sólido foi separado e seco por 1 h à 70 °C. Posteriormente, 2,3 g do precipitado foi dissolvido em 19 mL de formamida (Merck), e sob agitação, adicionou-se 2 gotas de HF 40% (Sigma-Aldrich) na temperatura de 60 °C. Após total solubilização o sistema foi deixado em repouso na temperatura de 50 °C para evaporação do solvente. O sólido resultante é o silsesquioxano contendo grupo cloreto de 1,4 diazoniabicyclo[2,2,2]octano, nomeado **SSQ**.

4.2. PREPARAÇÃO DOS MATERIAIS - CAPÍTULO I - SÍNTESE DE NANOCATALISADORES MAGNETO-RESPONSIVOS CONTENDO AUNP

4.2.1. Síntese de magnetitas

A síntese das esferas de magnetitas foi realizada pelo método solvotérmico. Para isso, dissolveu-se 2,16 g de cloreto de ferro (III) tetra hidratado (Dinâmica) em 100 mL de etileno glicol P.A. (Synth) com auxílio de agitação magnética. Após, adicionou-se 10,9 g de acetato de sódio tri-hidratado P.A. (Dinâmica) e o sistema foi mantido sob agitação magnética por 1 h. Transcorrido o tempo, a mistura foi transferida para uma autoclave e colocada na estufa a 180° por 12 h. Após isso, o sólido foi separado do sobrenadante com auxílio de um ímã, lavado com etanol (Merck) e, posteriormente, seco à temperatura ambiente sob vácuo. Esta reação foi realizada em duplicata e os materiais resultantes foram nomeados **MG-a** e **MG-b**.

4.2.2. Recobrimento das partículas de magnetita com sílica (*Shell* de sílica)

Para obter o *shell* de sílica nos materiais MG-a e MG-b, foi utilizado o método Stöber.¹⁰⁸ Para isso, adicionou-se 0,3 g de MG em um béquer contendo 90 mL de etanol, 22,5 mL de água destilada e 2,7 mL de hidróxido de amônio (Dinâmica). O béquer foi então submetido ao banho de ultrassom durante 1 h. Após, ainda sob banho de ultrassom, adicionou-se 0,670 mL de tetraetilortosilicato (TEOS, Sigma-Aldrich) e a mistura foi mantida sob o banho de ultrassom por mais 2 h. Posteriormente, o material foi lavado com etanol (Merck) e seco à temperatura ambiente na linha de vácuo por 2 h. O sólido obtido foi nomeado **MG@SiO₂-a** e **MGSiO₂-b**.

4.2.3. Desativação da superfície da sílica a partir da organofuncionalização no material **MG@SiO₂-a**

O revestimento orgânico do material MG@SiO₂-a foi feito pelo método *grafting*. Para isso 2,1 g do material MG@SiO₂-a, foi previamente seco na linha de vácuo a temperatura ambiente por 2 h. Após, adicionou-se 10 mL de tolueno (Merck). Em seguida, adicionou-se 3,0 mL de dimetildimetoxisilano (Sigma-Aldrich) e o sistema permaneceu sob agitação mecânica de 8 rpm durante 3 h. Então, o material foi lavado, com tolueno e etanol (Merck), para então ser seco sob vácuo, à temperatura ambiente, por 1 h. O material obtido foi nomeado **MG@CH₃**.

4.2.4. Síntese dos nanocontêiners ociosos no material **MG@CH₃**

Para obtenção dos nanocontêiners ociosos, adicionou-se 0,45 g de MG@CH₃ em 22,5 mL de HCl (1,6 mol.L⁻¹). Utilizando-se da ajuda de uma barra magnética de vidro, o material ficou sob agitação durante 30 h. Após, lavou-se o material com água destilada até atingir pH = 7. Por fim, lavou-se com etanol (Merck) e secou-se à temperatura ambiente na linha de vácuo por 2 h. O material obtido foi denominado **NCSM**.

4.2.5. Organofuncionalização do interior dos nanocontêiners de sílica magnéticos com SSQ

A organofuncionalização do interior dos nanocontêiners de sílica com SSQ ocorreu pelo método *grafting*. Para isso, dissolveu-se 27,6 mg de SSQ em 5 mL de água destilada. Após, 0,55 g do material NCSM foi adicionado à solução contendo SSQ, e o sistema permaneceu em agitação mecânica de 8 rpm por 24 h. Decorrido o tempo, lavou-se o material com água destilada e etanol (Merck), e o material foi seco por 1 h sob vácuo a temperatura ambiente. O material resultante foi nominado **NCSM/SSQ**.

4.2.6. Síntese de AuNP no interior dos nanocontêiners de sílica magnéticos

Para sintetizar as AuNP no interior do nano container, utilizou-se o método de redução *in situ* de síntese, a partir da adição da solução do precursor de ouro via umidade incipiente. Para isso, 0,4 g de NCSM/SSQ foi adicionado em 1,0 mL de solução de HAuCl_4 ($2,8 \times 10^{-2}$ mol.L⁻¹). Na sequência, o material pastoso foi seco sob vácuo à temperatura ambiente por 2 h. Após, utilizou-se, como agente redutor do ouro, 10 mL de solução 0,28 mol.L⁻¹ de NaBH_4 . Posteriormente, o material foi lavado com água destilada e etanol (Merck). Por fim, foi seco por 1 h sob vácuo à temperatura ambiente. O material obtido foi nominado **NCSM/AuNP**. As nanopartículas de ouro foram designadas **AuNP**.

4.2.7. Síntese das esferas de sílica magnéticas contendo SSQ a partir da Organofuncionalização do material MG@SiO₂-b com SSQ

A organofuncionalização da superfície das partículas de magnetita recobertas por sílica ocorreu pelo método *grafting*. Para isso, 60 mg do material SSQ foi dissolvido em 20 mL de água. Após a completa dissolução, foi adicionado 1,2 g do material MG@SiO₂-b. O sistema permaneceu sob agitação mecânica com velocidade de 20 rpm por 24 h. Percorrido o tempo, o material magnético foi separado do sobrenadante com auxílio de um imã, lavado com água e etanol (Merck). Por fim, foi seco sob vácuo por 2 h. O material resultante foi nomeado **ESM/SSQ**.

4.2.8. Síntese de nanopartículas de ouro nas esferas de sílica magnéticas contendo SSQ (ESM/SSQ)

Para sintetizar as nanopartículas de ouro na superfície das esferas de sílica magnéticas contendo SSQ, utilizou-se o método de redução *in situ* de síntese, a partir da adição da solução do precursor de ouro via umidade incipiente. Para isso, 0,4 g de ESM/SSQ foi adicionado em 1,0 mL de solução de HAuCl_4 ($2,8 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$). Na sequência, o material pastoso foi seco sob vácuo a temperatura ambiente por 2 h. Após, utilizou-se, como agente redutor do ouro, 10 mL de solução $0,28 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaBH_4 . Por fim, o material foi lavado com água destilada, etanol (Merck) e seco por 1 h sob vácuo à temperatura ambiente. O material resultante foi denominado **ESM/AuNP**. As nanopartículas de ouro foram designadas **AuNP**.

4.3. PREPARAÇÃO DOS MATERIAIS - CAPÍTULO II - ESTRATÉGIA PARA ISOLAR SÍTIOS DE OURO IÔNICO NA SUPERFÍCIE DE SILICA E SUA UTILIZAÇÃO COMO CATALISADOR NA FORMAÇÃO DE 1,3-DIINOS

4.3.1. Síntese de xerogel

O xerogel de sílica foi obtido pelo método sol-gel de síntese. Para isso, adicionou-se 5 mL de TEOS em 5 mL de etanol, sob agitação. Após, ainda sob agitação magnética, adicionou-se 2 mL de água contendo 2 gotas de HF 40% (Sigma-Aldrich). A solução permaneceu em condição ambiente por duas semanas para gelificação. Após, o monolito resultante foi triturado e lavado com água destilada e etanol, respectivamente. Por fim o material foi seco sob vácuo à temperatura ambiente. O sólido resultante foi chamado de **Xerogel-a**.

4.3.2. Organofuncionalização da superfície do Xerogel-a com SSQ

Para organofuncionalização com silsesquioxano iônico, que contém grupo cloreto de 1,4-diazoniabicyclo[2,2,2]octano, no material Xerogel-a utilizou-se o método *grafting*. Em 30 mL de solução contendo 0,96 g de SSQ, adicionou-se 2,40 g do Xerogel-a. Manteve-se a mistura sob agitação por 24 h à temperatura ambiente. Após, o sólido foi separado do sobrenadante por centrifugação, seco por 1 h sob vácuo à temperatura ambiente e submetido à temperatura de $80 \text{ }^\circ\text{C}$, ainda sob vácuo. Posteriormente, lavou-se com água destilada e etanol

(Merck). Por fim, o sólido foi seco por 2 h à 80 °C sob vácuo. O material resultante foi nomeado **XSSQ-a**.

4.3.3. Impregnação de íons de ouro no material XSSQ-a

Para a imobilização de íons de ouro na superfície do xerogel funcionalizado com SSQ, 2,41 g de XSSQ-a foram adicionados 20 mL de solução de HAuCl_4 $4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. A mistura permaneceu sob agitação mecânica por 2 h, em temperatura ambiente. Por fim, o sólido foi lavado várias vezes com água destilada e seco à temperatura ambiente, sob vácuo. O material resultante foi nomeado **XSSQAu**.

4.4. PREPARAÇÃO DOS MATERIAIS - CAPÍTULO III - SÍNTESE DE NANOTUBOS DE TITÂNIA COM ALTA ÁREA SUPERFICIAL PARA ATUAR COMO SUPORTE DE ESPÉCIES DE OURO

4.4.1. Síntese de nanotubos de titanato

Os Nanotubos de Titanato foram sintetizados através do método hidrotérmico. Em 200 mL de solução NaOH (10 mol.L^{-1}), à temperatura de 65 °C e sob agitação magnética, adicionou-se 6,0 g de TiO_2 (Aeroxide® P25). Após isso, o sistema foi mantido nessas condições por 45 min. O material foi, então, transferido para autoclaves para tratamento hidrotérmico à temperatura de 140 °C por 48 h. Em seguida, foi feito o ajuste do pH = 1 da solução resultante contendo o material e utilizando-se uma solução de HNO_3 (3 mol.L^{-1}). Posteriormente, filtrou-se o material e o sólido resultante foi lavado com água e seco à 60 °C em placa de aquecimento. O sólido resultante foi nomeado **NTtitanato**.

4.4.2. Organofuncionalização dos nanotubos de titanato

Silsesquioxano iônico contendo grupo cloreto de 1,4- diazoniabicyclo[2,2,2]octano foi impregnado no material NTtitanato através da reação de *grafting*. Para isso, diluiu-se 0,2 g de SSQ em 10 mL de água destilada e deixou-se em contato com 1,0 g do material NTtitanato por 24 h, sob agitação mecânica com velocidade de 30 rpm. Após, o sólido foi filtrado, lavado com

água destilada e seco em placa de aquecimento à 70 °C. O material resultante é um sólido branco o qual foi nomeado **NTtitanato/SSQ**.

4.4.3. Síntese dos nanotubos de titânia, na forma anatásio com manutenção das propriedades texturais

Para obtenção da forma anatásio, o material NTtitanato/SSQ foi submetido a calcinação sob temperatura de 450 °C por 4 h, resultando no material **NTTiO₂**.

4.4.4. Organofuncionalização do material NTTiO₂ com SSQ

A reação de *grafting* na superfície do material NTTiO₂ com SSQ, procedeu-se de mesma maneira do procedimento experimental apresentado na etapa 4.4.2. Para isso, diluiu-se 0,2 g de SSQ em 10 mL de água destilada e deixou-se em contato com 1,0 g do material NTTiO₂ por 24 h, sob agitação mecânica com velocidade de 30 rpm. Após, o sólido foi filtrado, lavado com água destilada e seco em placa de aquecimento à 70 °C. O material resultante é um sólido branco que foi nomeado **NTTiO₂/SSQ**.

4.4.5. Impregnação de íons de ouro no material NTTiO₂/SSQ

A imobilização de íons de ouro na superfície dos nanotubos de titânia, na fase anatásio funcionalizado com SSQ, foi realizada fornecendo-se duas concentrações e o método utilizado foi umidade incipiente. Para ambos os casos, 0,5 g do material NTTiO₂SSQ foram adicionados à 2 mL de soluções HAuCl₄: a primeira contendo $4,2 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹; e a segunda contendo $1,7 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹. Após isso, os materiais pastosos de coloração amarelada foram secos sob vácuo. Assumindo que todo o ouro oferecido foi impregnado no material, considerou-se que os materiais têm 0,017 e 0,07 mmol Au por grama de material. Os materiais resultantes de coloração creme e amarelo foram nomeados **NTTiO₂/Au³⁺0,017** e **NTTiO₂/Au³⁺0,07**.

4.4.6. Redução dos nanotubos de titânia, na fase anatásio, contendo ouro impregnado para formação de interação do tipo SMSI

Tanto o ouro impregnado, quanto os nanotubos de titânia na fase anatásio, foram reduzidos juntos no mesmo procedimento. Para isso, foi desenvolvido uma cela que contém uma saída para realização de vácuo e também a inserção de gás H₂, um sistema de aquecimento com termostato eletronicamente, o qual é inserido sem entrar em contato com nenhuma superfície no interior da cela, e uma bandeja no centro para depositar a amostra.

As amostras NTTiO₂/Au³⁺0,017 e NTTiO₂/Au³⁺0,07 foram depositadas na bandeja e o sistema foi mantido em vácuo inicialmente. Após, a temperatura do sistema foi elevada até 450 °C com uma rampa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, ainda sob vácuo. Posteriormente quando o sistema atingiu temperatura de 450 °C, foi inserido o gás H₂ sob uma pressão de 200 mmHg. O sistema permaneceu nessas condições por 30 min. Por fim, para o resfriamento do sistema, a atmosfera de H₂ foi retirada da cela e o sistema permaneceu sob vácuo até o resfriamento da amostra.

Por fim, os materiais que inicialmente apresentavam coloração creme e amarelo (NTTiO₂/Au³⁺0,017 e NTTiO₂/Au³⁺0,07, respectivamente) ambos passaram a apresentar uma coloração preta. Os sólidos resultantes foram nomeados **0,017H₂450** e **0,07H₂450**, respectivamente. As nanopartículas de ouro foram designadas **AuNP**.

4.4.7. Síntese de nanopartículas de ouro no material NTTiO₂/Au³⁺0,07 via redução química

Para fins de comparação, foi sintetizado um material contendo nanopartículas de ouro a partir da redução química, utilizando-se como agente redutor NaBH₄. Para isso, nos 0,5 g do material NTTiO₂/Au³⁺0,07, foi adicionado 10 mL de uma solução de NaBH₄ 70 mmol L⁻¹. Por fim, o material foi lavado com água, etanol (Merck) e posteriormente seco sob vácuo. O material resultante, de coloração avermelhada, foi nomeado **NTTiO₂/AuNP**. As nanopartículas de ouro foram designadas **AuNP**.

4.5. ENSAIOS CATALÍTICOS

4.5.1. Capítulo I - Ensaios catalíticos de redução de *p*-nitrofenol com materiais NCSM/AuNP e ESM/AuNP

Os testes catalíticos foram realizados dispersando 8,5 mg dos catalisadores NCSM/AuNP e ESM/AuNP em 5 mL de solução de *p*-nitrofenol 0.003 mol.L⁻¹. Após, foi adicionado 50 mL de solução de NaBH₄ 0,03 mol.L⁻¹ e a reação permaneceu sob agitação magnética. Foram coletadas alíquotas, de tempo em tempo, de 1 mL da solução, a qual foram diluída para 4 mL. A redução catalítica foi acompanhada por espectroscopia UV-Vis, usando-se uma cubeta de quartzo. Usou-se o equipamento Agilent modelo CARY 50 Conc, na faixa espectral de 200 a 600 nm.

Os ensaios de ciclos foram realizados a partir da separação do catalisador com o auxílio de ímã. Após, o material foi lavado com água e submetido novamente à reação nas mesmas condições.

4.5.2. Capítulo II- Ensaio catalítico do material XSSQAu

A atividade catalítica do material XSSQAu foi avaliada frente à reação de acoplamento de alcinos terminais para formação de 1,3-diinos em uma colaboração com o Laboratório de Catálise Molecular do Instituto de Química da UFRGS. Para isso, uma mistura contendo fenilacetileno (29 µL, 0,25 mmol), 1,10-fenantrolina (18 mg, 0,1 mmol), diacetato iodobenzeno (120 mg, 0,25 mmol) e diclorometano (3 mL) foram adicionados em um frasco Schlenk contendo XSSQAu como catalisador (18 mg, 0,5 mol% de Au³⁺). A reação foi mantida sob agitação e temperatura de 70 °C por 24 h. O bruto reacional foi purificado por cromatografia em coluna estacionária de sílica, usando-se hexano como eluente. Os produtos das reações de acoplamento foram caracterizados por ressonância magnética nuclear (RMN) utilizando um equipamento Bruker (¹H a 400 MHz e ¹³C a 100 MHz). Todos os dados de caracterização (espectros de RMN de ¹H e RMN de ¹³C) dos compostos orgânicos estão representados no anexo (Anexo 1-17).

4.6. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

4.6.1. Difração de raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X foram obtidos utilizando-se dois difratômetros. Um aparelho Siemens modelo D500 com fonte de raios X $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=0.15418$ nm), empregando-se um gerador de tensão de 40 kV e uma corrente de 1,75 mA e um difratômetro Bragg Brentano (Shimadzu XRD5000 - Japão), equipado com um tubo de cobre operado a 35 kV e 40 mA. A monocromatização de Cu-K α foi obtida com um monocromador de grafite curvo

4.6.2. Titulação potenciométrica de cloreto

A determinação de íons Cl^- foi feita por análise potenciométrica. Para isso, pesou-se 50 mg dos materiais, adicionou-se em 20 mL de HNO_3 0,1 mol L^{-1} e deixou-se sob agitação durante 30 minutos. A titulação potenciométrica foi realizada com solução de AgNO_3 0,01 mol L^{-1} e um potenciômetro Digimed DM-20 equipado com eletrodo seletivo de cloreto.

4.6.3. Isotermas de adsorção e dessorção de N_2

As isotermas de adsorção e dessorção de N_2 das amostras foram obtidas utilizando um equipamento Tristar Krypton II 3020 Micromeritics, e a análise foi conduzida na temperatura do nitrogênio líquido. As amostras foram previamente tratadas a 120 °C sob vácuo, por 12 h. Para as amostras contendo magnetita, foi utilizada a temperatura de 70 °C, por 24h. A área superficial específica dos materiais foi obtida utilizando o método BET (Brunauer, Emmett e Teller).¹⁰⁹ As curvas de distribuição de diâmetro de mesoporos foram determinadas utilizando o método BJH (Barret, Joyner e Halenda) e para a distribuição de microporos, utilizou-se o método DFT (Density Functional Theory).¹¹⁰

4.6.4. Análise termogravimétrica

As análises termogravimétricas dos materiais foram realizadas com um equipamento Shimadzu Instrument modelo TGA-50, sob fluxo de nitrogênio utilizando com taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, partindo da temperatura ambiente até $895\text{ }^{\circ}\text{C}$.

4.6.5. Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM do inglês, transmission electron microscopy) foram obtidas em três microscópios: no Centro de Microscopia e Microanálise (CMM) da UFRGS, no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME), localizado na Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC); e no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano), o qual faz parte do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM).

As imagens obtidas no CMM foram adquiridas em um equipamento JEM 1200 EXII. O microscópio opera numa tensão de 80 kV com uma faixa de magnificação de 5.000x a 500.000x.

No LCME, utilizou-se um aparelho JEM-1011 com voltagem de aceleração operando a 100 kV e magnificação entre 800x a 600.000x.

No LNNano foi utilizado um microscópio de TEM de alta resolução (HRTEM – High Resolution Transmission Electron Microscopy) JEOL JEM-2100F, que opera com um feixe de elétrons emitido por efeito de campo e voltagem de aceleração de 200 kV, com magnificações que variam de 8.000 à 1,5Mx para operar nos modos HRTEM e microscopia eletrônica de transmissão por varredura (STEM – Scanning Transmission Electron Microscopy). O equipamento conta com detectores de STEM que obtém imagens no modo STEM em campo claro (STEM-BF – Transmission Electron Microscopy-Bright Field) e no STEM no campo escuro de alto ângulo (STEM-HAADF – *High-Angle Annular Dark-Field Imaging Scanning Transmission Electron Microscopy*). Ainda no LNNano, foi utilizado um JEOL JEM-2100 com canhão de elétrons LaB6 e voltagem de aceleração de 200 kV, foi operado no modo STEM com um detector de espectroscopia de raios X com dispersão em energia (EDS) para realizar mapeamento químico das espécies.

As amostras foram preparadas dispersando-se o sólido em álcool isopropílico. A dispersão foi submetida a banho de ultrassom por 5 minutos. Percorrido o tempo, duas gotas da

dispersão foram pingadas em uma grid de microscopia. Para os materiais magnéticos foi realizado um recobrimento com carbono utilizando um *sputtering* Denton Vacuum Desk V.

As medidas de diâmetro das partículas identificadas nas imagens foram realizadas com o auxílio do software gratuito ImageJ empacotado com Java 1.8.0_172 de 64 bits.

4.6.6. Medidas de magnetismo

As propriedades de magnetismo dos materiais magnéticos foram investigadas em magnetômetro EZ9 MicroSense (VSM) com campo magnético (H) ciclado entre - 22 a + 22 kOe.

4.6.7. Espectroscopia na região do UV-Vis

Os espectros UV-Vis com as amostras em líquidos foram realizados em espectrofotômetro Agilent modelo CARY 50 Conc, em temperatura ambiente, utilizando faixa espectral de 200 à 800 nm. Para os espectros obtidos em amostras sólidas, na forma de pó, utilizou-se o equipamento Agilent CARY 5000 para a obtenção dos espectros por refletância difusa (R). Foi analisada a janela espectral entre 200 nm a 800 nm. Considerando que os grãos apresentam diâmetro muito maior que o comprimento de onda incidente, é possível assumir que o coeficiente de espalhamento de luz (s) é constante em todo o espectro. Assim, utilizou-se a função de Kubelka-Munk,¹¹¹ a qual aproximadamente permite que as bandas observadas sejam atribuídas majoritariamente, à absorção de luz do sistema a partir do seu coeficiente de extinção (k), conforme Equação 1.

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

4.6.8. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ²⁹Si (RMN ²⁹Si)

Para os espectros de ressonância magnética nuclear de ²⁹Si (RMN ²⁹Si), foi utilizado um instrumento Agilent 500 MHz à temperatura ambiente, usando a sonda CPMAS (4 mm) com ~10 kHz de taxa de rotação. O tetrametilsilano (TMS) foi empregado como referência para o deslocamento químico.

4.6.9. Análise de Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

A análise XPS foi realizada no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), utilizando um monocromador de cristal duplo InSb(111). A calibração da energia dos fótons do monocromador foi feita na borda Mo L1 2866eV. Calibrações adicionais foram feitas usando os picos do ouro 4f_{7/2} a 84,0 eV, pico 1s de C a 284,6 eV e o pico Si 2p da sílica a 103,3 eV. As medições de XPS foram obtidas em um ângulo de decolagem de 45° à temperatura ambiente. Os dados foram analisados por meio do software XPSPeak 4.1. Os picos foram ajustados usando um fundo do tipo Shirley e uma função de soma Gaussiana-Lorentziana assimétrica (20% de contribuição Lorentziana).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. CAPÍTULO I – SÍNTESE DE NANOCATALISADORES MAGNETO-RESPONSÍVOS CONTENDO AuNP

Neste capítulo foram desenvolvidos catalisadores a base de sílica e magnetita contendo AuNP em ambientes distintos. Para isso, foram produzidas duas séries de materiais: a primeira, nomeada nanocontêiners de sílica magnéticos contendo AuNP, o material foi arquitetado de modo a produzir AuNP confinadas em esferas de sílica ocas; a segunda série, nomeada esferas de sílicas magnéticas contendo AuNP, foram arquitetadas esferas de magnetita recobertas de sílica, e este material foi utilizado para suportar AuNP. Portanto, as estratégias utilizadas aqui criam dois ambientes diferentes onde se encontram as AuNP. No primeiro, as AuNP estão confinadas dentro de uma esfera, já no segundo, as AuNP estão dispersas na superfície externa das partículas.

A Fabricação dos nanocontêiners magnéticos contendo AuNP em seu interior foi feita de acordo com a ilustração da Figura 20. Primeiramente, são sintetizadas as magnetitas (MG-a), que sofrem posteriormente, dois recobrimentos químicos: o primeiro com um *shell* de sílica (MG@SiO₂-a), a fim de proteger as nanopartículas magnéticas contra a oxidação; o segundo é uma reação de *grafting* com organosilano contendo grupos dimetil e dimetóxi. Nessa reação, os grupos metoxilas reagem com os grupos silanóis presentes na superfície da sílica, resultando em um revestimento com grupos dimetil e consequente desativação da superfície das esferas (MG@CH₃).

A formação dos nanocontêiners é produzida a partir da agitação das partículas do MG@CH₃ em meio ácido, o que leva ao aparecimento de fissuras nos revestimentos, o que expõe uma parcela das partículas de magnetita ao ataque ácido. Como consequência, ocorre a dissolução e remoção do conteúdo que preenchia a esfera de sílica de algumas das partículas de magnetitas. O material resultante constitui os nanocontêiners de sílica magnéticos (NCSM) que se interconecta com partículas de magnetita. Após, é feita a organofuncionalização com o SSQ na superfície da parede interna dos nanocontêiners formados pela reação dos grupos silanóis com os grupos silanóis do SSQ (NCSM/SSQ). Posteriormente, a síntese das AuNP é realizada

in situ pela redução do precursor metálico. Para isso, é fornecido HAuCl_4 em umidade incipiente, seguido de uma redução utilizando-se NaBH_4 como agente redutor, para formação das AuNP no interior dos nanocontêiners (NCSM/AuNP), onde o SSQ atua como ancorador e estabilizador das AuNP.

As etapas para a síntese das esferas de sílica magnéticas contendo AuNP também estão representadas na Figura 20. Para isso, são sintetizadas novamente magnetitas (MG-b), as quais são submetidas ao mesmo processo de recobrimento de sílica descrito acima, dando origem ao material $\text{MG@SiO}_2\text{-b}$. Após o recobrimento, é feita uma organofuncionalização nas partículas, pelo método *grafting*, com o SSQ na superfície da externa das partículas pela reação dos grupos silanóis com os grupos silanóis do SSQ (ESM/SSQ). Por fim, as AuNP são sintetizadas do mesmo modo descrito acima, ancorando-se, primeiramente, o precursor metálico (AuCl_4^-) nos sítios catiônicos do silsesquioxano incorporado no material, seguido de uma redução com NaBH_4 para formação das esferas de sílica magnética contendo AuNP (ESM/AuNP).

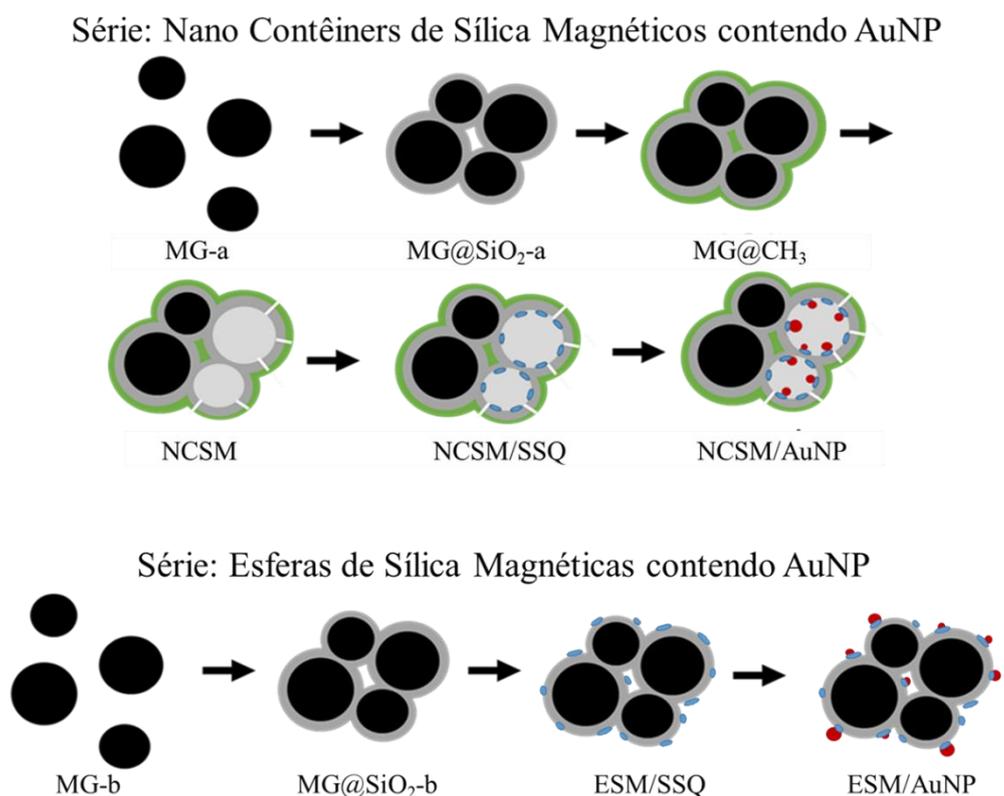


Figura 20. Ilustração esquemática da síntese de AuNP no interior de nanocontêiners de sílica magnéticos e no exterior das esferas de sílica magnéticas.

Os materiais da série nanocontêiner de sílica magnéticos contendo AuNP MG-a, MG@SiO₂-a, MG@CH₃, NCSM, NCSM/SSQ e NCSM/AuNP foram inicialmente submetidos a análise de DRX. Pode-se observar na Figura 21, que o material MG apresenta picos de difração que correspondem aos planos cristalinos da magnetita (JCPDS n° 19-0629), característicos de sua estrutura de espinélio inverso com arranjo cúbico de face centrada. Observa-se que esses picos de difração estão presentes em todos os difratogramas, demonstrando que todos os materiais desta série apresentam uma parcela de sua estrutura composta por material magneto responsivo, como planejado. Também é importante ressaltar que a partir do material NCSM é possível observar o aparecimento do halo da sílica amorfa em torno de $2\theta = 25^\circ$, isso significa que a proporção de sílica em relação à magnetita foi aumentada nesse material, e é um indicativo que os nanocontêiners ocios foram formados nessa etapa. Por fim, observa-se que o material NCSM/AuNP apresenta também, além dos picos de magnetita e sílica já mencionados acima, picos em valores $2\theta = 38^\circ, 44^\circ, 64^\circ$ e 77° , que foram atribuídos aos planos cristalinos do ouro metálico (111), (200), (220) e (311), respectivamente.²³

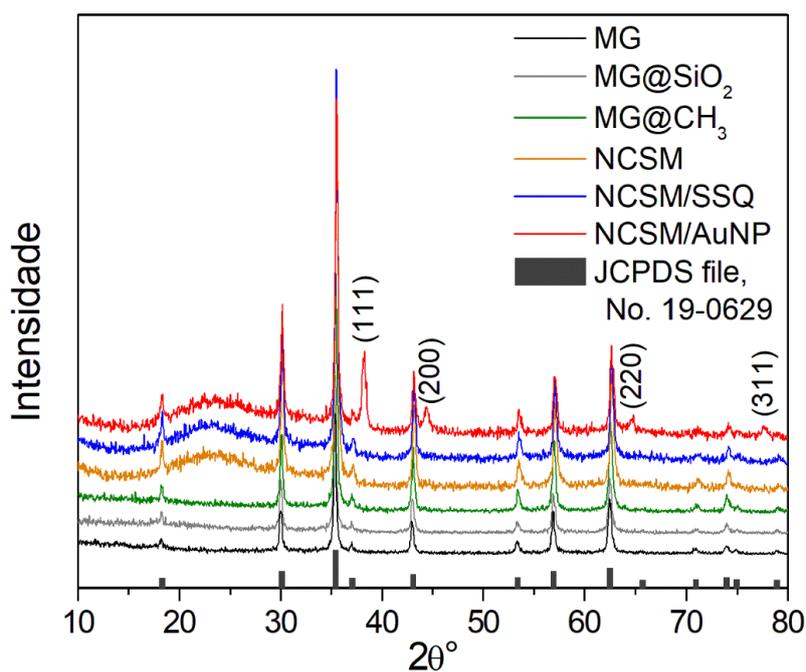


Figura 21. Difratogramas de raios X dos materiais da série nanocontêiner de sílica magnéticos contendo AuNP. Na barra inferior estão apresentados os padrões de difração para magnetita (JCPDS n° 19-0629)

A partir do pico (111), foi possível estimar o tamanho do cristalito das AuNP usando a equação de Scherrer (Equação 2):

$$D_{(111)} = K\lambda/\beta \cos(\theta), \quad \text{Equação 2}$$

onde $D_{(111)}$ é o diâmetro médio das partículas, K é o fator da forma (0,9), λ é o comprimento da onda da radiação eletromagnética ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 0,1542$ nm), θ é ângulo da difração e β (2θ) é a largura da meia altura do pico de difração (em radianos). Foi possível estimar um diâmetro de cristalito das AuNP de 17 ± 1 nm no material NCSM/AuNP. No entanto, é importante destacar que, de um modo geral, o uso da equação de Scherrer para o cálculo do diâmetro médio de nanopartículas metálicas resulta em valores ligeiramente maiores que aqueles estimados por Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM).¹¹²

Para a série de esferas de sílica magnéticas contendo AuNP, somente o material ESM/AuNP foi submetido à análise de difração por raios X, o difratograma do material está apresentado na Figura 22, juntamente com padrões de planos cristalinos da magnetita (JCPDS n° 19-0629). Do mesmo modo, é possível observar no material os picos de difração da magnetita. Portanto este material também apresenta uma parcela de sua estrutura composta por material magneto responsivo. Adicionalmente, também é possível observar o aparecimento do halo da sílica amorfa em torno de $2\theta = 25^\circ$, bem como a presença de picos em valores $2\theta = 38^\circ$, 44° , 64° e 77° que foram atribuídos aos planos cristalinos (111), (200), (220) e (311), respectivamente, do ouro metálico presente no material ESM/AuNP.³⁶

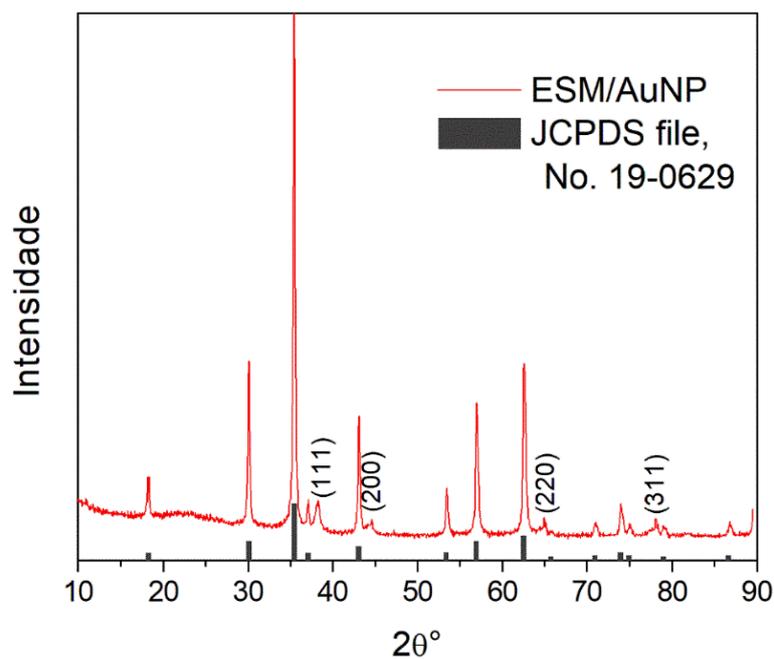


Figura 22. Difratoograma de raios X do material ESM/AuNP. Na barra inferior estão apresentados os padrões de difração para magnetita (JCPDS n° 19-0629).

A partir do pico (111), foi possível estimar o tamanho do cristalito das AuNP usando a equação de Scherrer (Equação 2) e o tamanho do cristalito do ouro do material ESM/AuNP foi estimado em 16 ± 1 nm.

Todos os materiais de ambas séries sintetizadas foram submetidos à análise de adsorção dessorção de N_2 (Figura 23). Os valores de área superficial BET e volume de poros estão apresentados na Tabela 1.

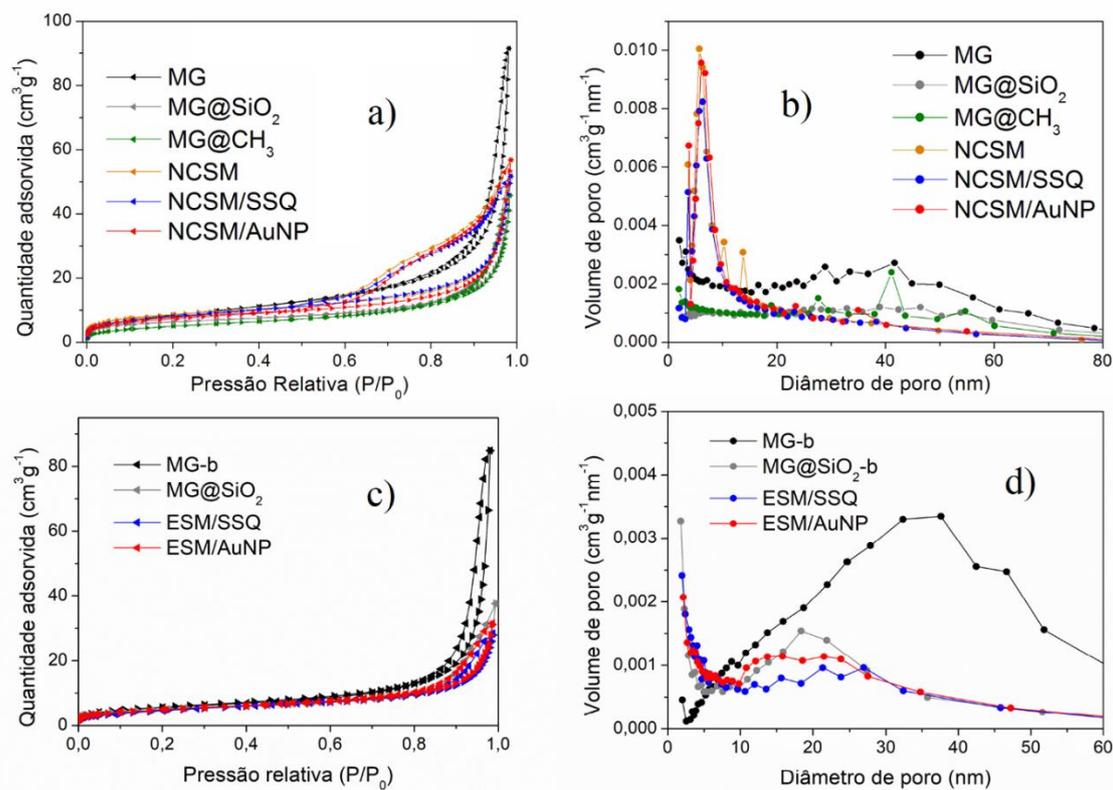


Figura 23. Análise textural dos materiais: a) e c) isothermas de adsorção e dessorção de N₂; b) e d) curva de distribuição de tamanho de poros obtido pelo método BJH.

Na Figura 23a são apresentadas as isothermas dos materiais da série nanocontêiner de sílica magnético contendo AuNP e na Figura 23b estão representadas as suas respectivas distribuições de tamanho de poros obtidas pelo método BJH. Na Figura 23c são apresentadas as isothermas dos materiais da série esferas de sílica magnéticas contendo AuNP e na Figura 23d estão apresentadas as respectivas distribuições de tamanho de poros obtidas pelo método BJH. É possível observar para os materiais MG-a (Figura 23a) e MG-b (Figura 23c), uma histerese em P/P_0 entre 0,8 – 1,0, associada à mesoporosidade que está demonstrada nas curvas de distribuição de tamanho de poro dos materiais (Figura 23b e 23d). A presença de mesoporos foi interpretada como resultado do empacotamento das partículas magnéticas que cria espaços intersticiais e gerando assim mesoporos.

Pode-se observar nas Figuras 23a e 23b e na Tabela 1 que a formação do *shell* de sílica sobre as magnetitas, em ambas as séries, provocou um comportamento muito semelhante, com a diminuição na quantidade de gás adsorvido em altas pressões relativas após o revestimento com sílica. É possível observar que os materiais MG-a e MG-b apresentam um maior volume

de poro com diâmetros que variam de 10 à 60 nm. Após o recobrimento com sílica, MG@SiO₂-a e MG@SiO₂-b o volume de poros e a área superficial diminuem significativamente. Esses resultados foram interpretados como consequência do fechamento dos espaços intersticiais entre as partículas de magnetita.

Tabela 1. Análise textural.

Material	A _{BET} (± 1 m ² g ⁻¹) ^a	Volume de poro (± 0,002 cm ³ g ⁻¹)
Série: Nano Contêiner de Sílica Magnético contendo AuNP		
MG-a	31	0,139
MG@SiO ₂ -a	22	0,075
MG@CH ₃	18	0,068
NCSM	30	0,085
NCSM/SSQ	28	0,077
NCSM/AuNP	26	0,086
Série: Esferas de Sílica Magnéticas contendo AuNP		
MG-b	20	0,124
MG@SiO ₂ -b	17	0,058
ESM/SSQ	17	0,041
ESM/AuNP	17	0,046

^a = Área Superficial obtido pelo método BET.

Considerando agora somente a série de nanocontêiners de sílica magnéticos contendo AuNP, após o revestimento com dimetoxidimetilsilano (MG@CH₃), pode-se observar uma diminuição adicional na área superficial e no volume de poros, compatíveis com uma reação de *grafting* (Figura 23a e Tabela 1). Analisando o material NCSM, é possível notar uma mudança no perfil da histerese (Figura 23a), o qual apresenta uma segunda inflexão na curva de dessorção, que resulta em um pico na distribuição de tamanho de poros na região entre 5 e 10 nm (Figura 23b). Essa histerese do tipo H3 é muito comum para materiais lamelares, onde uma dessorção expressiva de gás ocorre por aberturas do tipo fendas.¹⁰⁹ Esse comportamento foi atribuído à dessorção do nitrogênio presente nos nanocontêiners, que deve ocorrer através de fissuras do tipo fendas, produzidas pela agitação mecânica durante o processo de síntese dos nanocontêiners. Além disso, observa-se que o valor de área superficial e de volume de poro do NCSM aumentaram em relação ao MG@CH₃ (Tabela 1). Esse aumento de área superficial e volume de poros corrobora com a formação dos nanocontêiners. Nos materiais subsequentes,

NCSM/SSQ e NCSM/AuNP, o perfil das análises texturais se mantém semelhante, com uma tendência de leve diminuição na área superficial atribuída à presença de SSQ e AuNP.

Considerando a série esferas de sílica magnéticas contendo AuNP, após a organofuncionalização de silsesquioxano e a síntese de AuNP, os perfis das histereses e das distribuições de tamanho de poro dos materiais ESM/SSQ e ESM/AuNP se mantiveram praticamente inalteradas (Figuras 23c e 23d), apresentando um pequeno decréscimo no volume de poro após a reação de *grafting* com SSQ (Tabela 1), o que é compatível com reações de funcionalização de superfícies de materiais. Observa-se na Tabela 1 um aumento no volume de poro após a síntese de AuNP no material ESM/AuNP. Este resultado, de aumento de volume de poro após inserção de AuNP em materiais, já foi observado em outros trabalhos desenvolvidos em nosso laboratório (LSS), nos quais também foi utilizado SSQ como agente ancorador e estabilizador de AuNP. Isso foi interpretado levando em consideração que o SSQ é um material polimérico e parte da estrutura do silsesquioxano se adere à superfície da AuNP, migrando da sílica para a AuNP.^{36,113}

Os materiais MG@SiO₂-a, MG@CH₃, NCSM, NCSM/SSQ, MG@SiO₂-b e ESM/SSQ foram submetidos a análise termogravimétrica e os termogramas obtidos estão representados na Figura 24a para os materiais da série nanocontêiner de sílica magnéticos contendo AuNP e na Figura 24b para os materiais da série esferas de sílica magnéticas contendo AuNP.

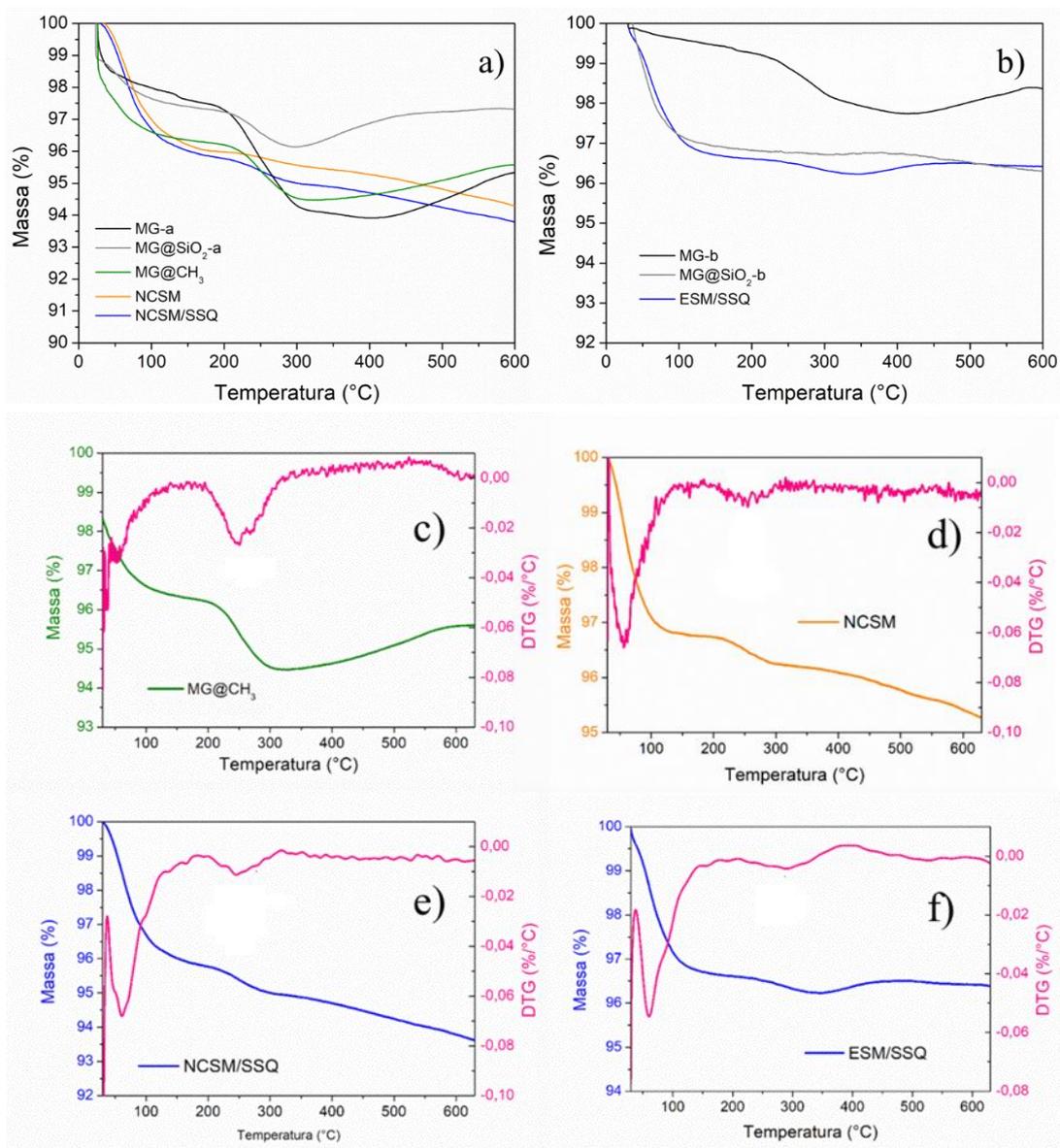


Figura 24. Termogramas dos materiais: a) MG@SiO₂, MG@CH₃, b) NCSM e NCSM/SSQ. Derivadas das curvas termogravimétricas (DTG) dos materiais: c) MG@CH₃, d) NCSM, e) NCSM/SSQ e f) ESM/SSQ.

Observa-se nas Figuras 24a e 24b, que os materiais perdem massa na faixa que vai da temperatura ambiente até 150 °C, e esta perda está associada à dessorção de água presente nos materiais. Analisando o material MG-a e MG-b, podemos observar que as magnetitas puras apresentam uma queda de massa na faixa de 150-300 °C, a qual foi atribuída a perda de reagentes orgânicos que podem estar presos nos interstícios da rede da Fe₃O₄.¹¹⁴ Na faixa de temperatura a partir de 450 °C, pode-se observar um aumento de massa para os materiais MG-a e MG-b. Este aumento foi atribuído à oxidação da magnetita (Fe₃O₄) que se converte em hematita (Fe₂O₃), e este comportamento se apresenta também nas curvas dos materiais

MG@SiO₂-a e MG@SiO₂-b, porém em menor proporção devido à presença da sílica.¹¹⁵⁻¹¹⁷ Adicionalmente, podemos analisar que os materiais NCSM e NCSM/SSQ, não apresentam um ganho de massa a partir de 450 °C, e esse resultado reforça a ideia de que parte da magnetita presente no material foi removida para formação dos nanocontêiners.

Para analisar as perdas de massa dos materiais contendo grupos orgânicos inseridos via reação de *grafting*, foram obtidas as derivadas das curvas termogravimétricas (DTG) dos materiais MG@CH₃, NCSM, NCSM/SSQ e ESM/SSQ (Figura 24c, 24d, 24e e 24f, respectivamente). A partir das derivadas podemos observar que os materiais apresentam uma queda de material orgânico que começa em torno de 180°C e vai até temperaturas próximas a 350 °C. Após esta temperatura, podemos observar o comportamento de oxidação da magnetita nos materiais. Portanto, utilizou-se a faixa de temperatura de 150 – 350 °C para estimar a quantidade de orgânicos. Na Tabela 2 estão apresentados os dados de perda de massa, em percentual, juntamente com a quantidade de grupos dimetil (-CH₃)₂ e SSQ calculados. Os cálculos foram realizados considerando-se a diferença de perda de massa entre os seguintes grupos de materiais: MG@SiO₂-a com MG@CH₃; NCSM com NCSM/SSQ, e MG@SiO₂-b com ESM/SSQ. A massa molar considerada foi de 30 g.mol⁻¹ para o grupo dimetil e 267 g.mol⁻¹ para o grupo orgânico do SSQ. Os materiais MG@CH₃, NCSM e NCSM/SSQ apresentaram 0,30 mmol de grupos (-CH₃)₂ por grama de material. Para os materiais NCSM/SSQ e ESM/SSQ, o valor estimado do grupo orgânico catiônico, 1,4-diazoniabicyclo[2,2,2]octano, por grama de material foi de 0,01 mmol de grupos por grama de material.

Tabela 2. Dados de perda de massa na faixa de temperatura de 150 - 350 °C e a concentração de grupos dimetil e SSQ nos materiais.

Material	Perda de massa (%) 150 – 350 °C	[(-CH ₃) ₂] (mmol.g ⁻¹)	[SSQ] (mmol.g ⁻¹)
Série: Nano Contêiner de Sílica Magnético contendo AuNP			
MG@SiO ₂ -a	0,94	-	-
MG@CH ₃	1,86	0,30	-
NCSM	0,78	-	-
NCSM/SSQ	1,14	-	0,01
Série: Esferas de Sílica Magnéticas contendo AuNP			
MG@SiO ₂ -b	0,19	-	-
ESM/SSQ	0,47	-	0,01

Assumindo que os grupos dimetil estão uniformemente dispersos na superfície do material MG@CH₃, calculou-se a densidade “ d_{CH_3} ” de grupos dimetil por grama no material pela equação 3:

$$d_{CH_3} = ([CH_3] \times N_A) / A_{BET} (MG@SiO_2-a), \quad \text{Equação 3}$$

onde [CH₃] é o grau de organofuncionalização (mol.g⁻¹), N_A é o número de Avogadro, e A_{BET} é a área superficial do material MG@SiO₂-a (Tabela 1). Portanto, podemos definir a distância média entre grupos “ l_{CH_3} ” pela equação 4:

$$l_{CH_3} = (1/d_{CH_3})^{1/2} \quad \text{Equação 4}$$

O valor de densidade “ d_{CH_3} ” encontrado foi de 8,3 grupos dimetil por nm² de material e a distância média “ l_{CH_3} ” entre eles de 0,35 nm. Isso é um indicativo que a área superficial externa do material MG@CH₃ está uniformemente desativada devido à densa presença dos grupos dimetil na superfície do material MG@CH₃.

Imagens de TEM dos materiais MG-a, MG@SiO₂-a, NCSM, MG-b e MG@SiO₂-b estão apresentadas na Figura 25. Na Figura 25a é apresentada uma imagem da magnetita (MG-a). Devido à maior densidade eletrônica das magnetitas, elas se apresentam como esferas escuras na imagem, pois bloqueiam mais efetivamente a transmissão do feixe de elétrons que a porção de sílica. O diâmetro médio das partículas, estimado a partir de uma população de 211 partículas, foi de 87 nm, com desvio padrão de 20,8 nm.

Na Figura 25 são apresentadas imagens obtidas por TEM dos materiais MG@SiO₂-a (Figura 25b) e MG@SiO₂-b (Figuras 25c e 25d). É possível observar nestas imagens um contorno mais claro, acinzentado, em torno das partículas magnéticas. Esse contorno foi atribuído à presença do revestimento de sílica, que apresenta menor densidade eletrônica que as partículas de magnetita, permitindo assim uma maior transmissão do feixe de elétrons. Para as imagens do material NCSM (Figura 25e e 25f), podem ser observadas partículas contendo um núcleo escuro atribuído às esferas preenchidas com magnetitas, enquanto que as partículas contendo somente um contorno acinzentado são atribuídos aos containers ociosos de sílica.

Observa-se que os containers ocos estão interconectados entre si, bem como com as esferas preenchidas com magnetita, tornando assim as esferas ocas de sílica um sistema magneticamente responsivo. Portanto, estas imagens de TEM confirmam a formação de nanocontêiners no material NCSM, como evidenciado a partir da análise por adsorção-dessorção de N₂ (Figura 23 e Tabela 1) e também a partir da análise de TGA. Ainda, foi calculado a espessura dos revestimentos de sílica e também das paredes dos nanocontêiners, sendo que os valores encontrados variam entre 11 – 26 nm.

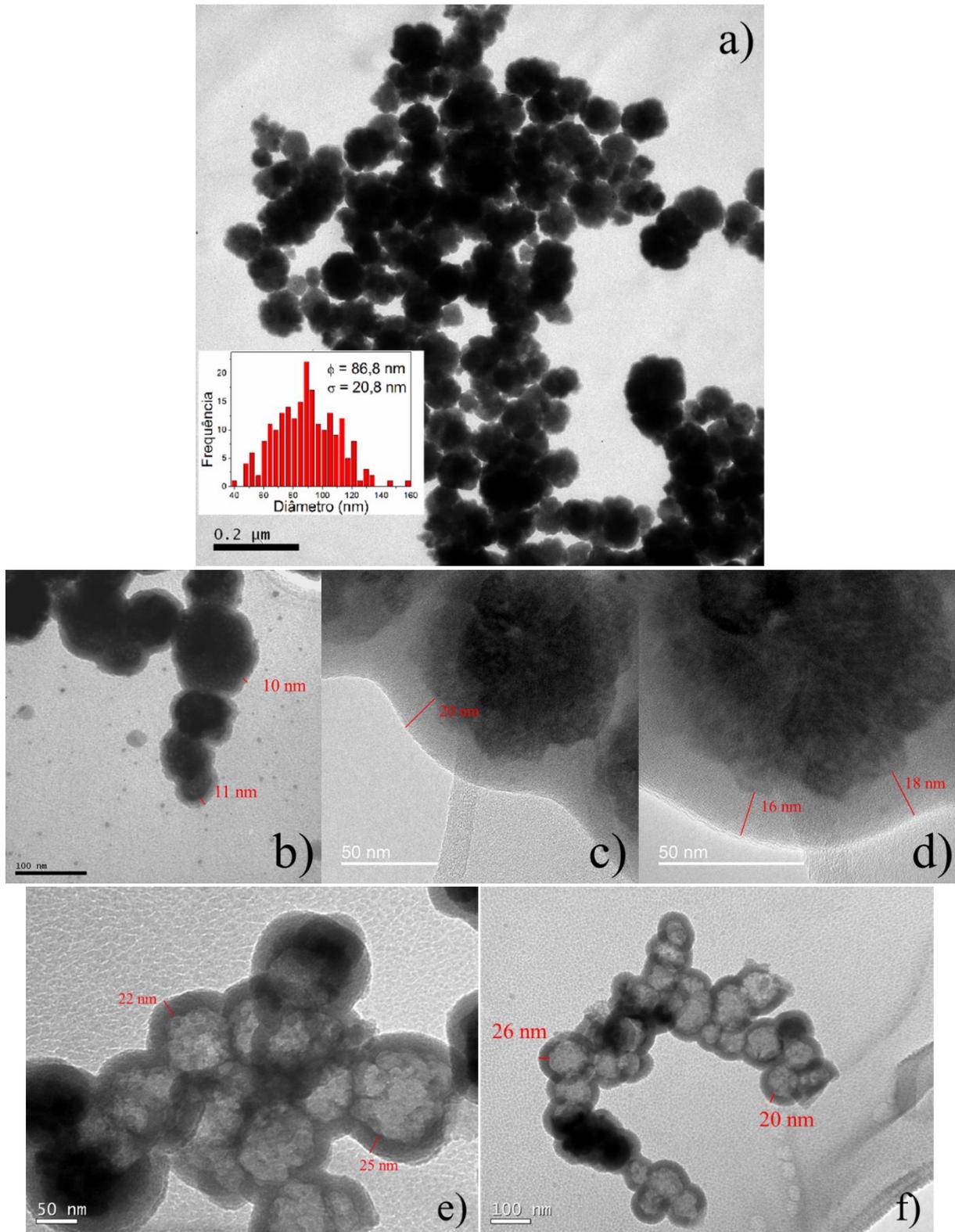


Figura 25. Imagens obtidas por TEM: a) MG-a; b) MG@SiO₂-a; c) e d) MG@SiO₂-b; e) e f) NCSM.

Os materiais MG-a, MG@SiO₂-a, NCSM/AuNP, MG-b e ESM/AuNP foram submetidos à medidas de magnetização em função do campo aplicado, sendo as curvas obtidas apresentadas na Figura 26 e os parâmetros de magnetização de saturação (M_S), campo coercitivo (H_C) e remanência (M_R) estão apresentados na Tabela 3.

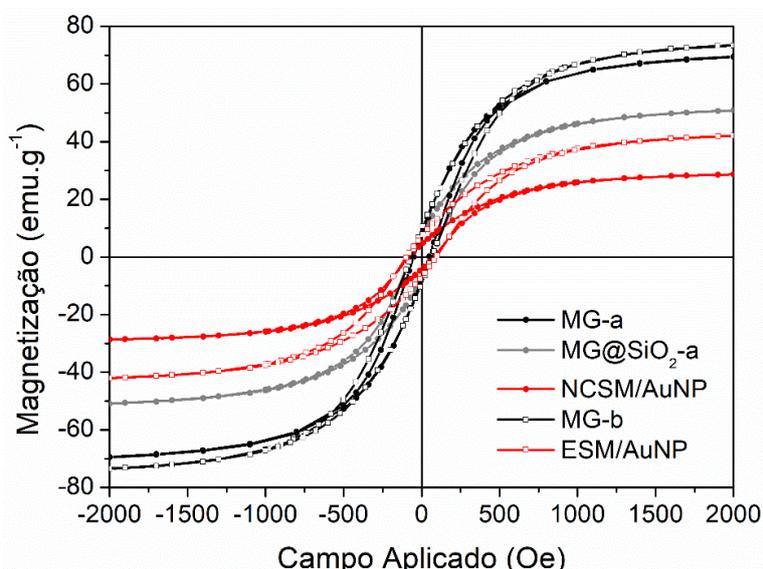


Figura 26. Curva de magnetização para os materiais MG-a, MG@SiO₂-a, NCSM/AuNP, MG-b e ESM/AuNP.

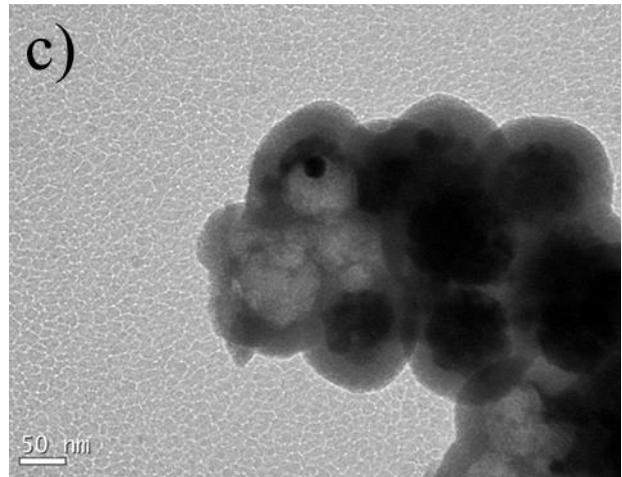
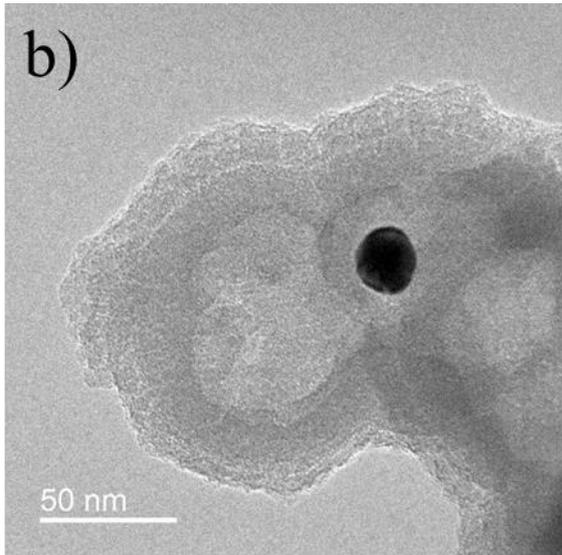
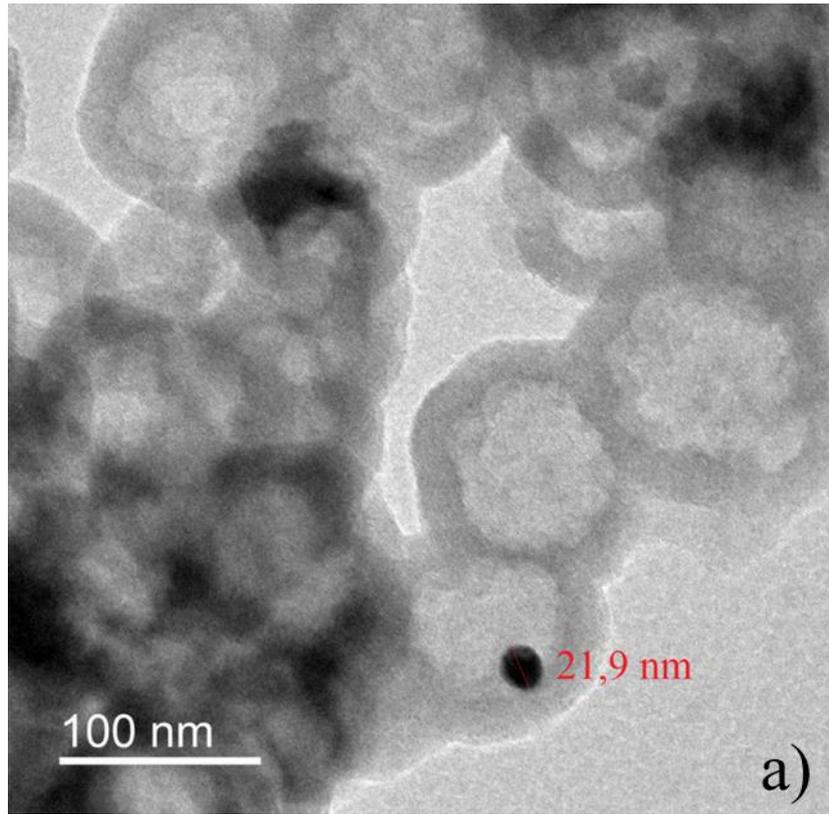
Tabela 3. Parâmetros de magnetização de saturação (M_S), campo coercitivo (H_C) e remanência (M_R)

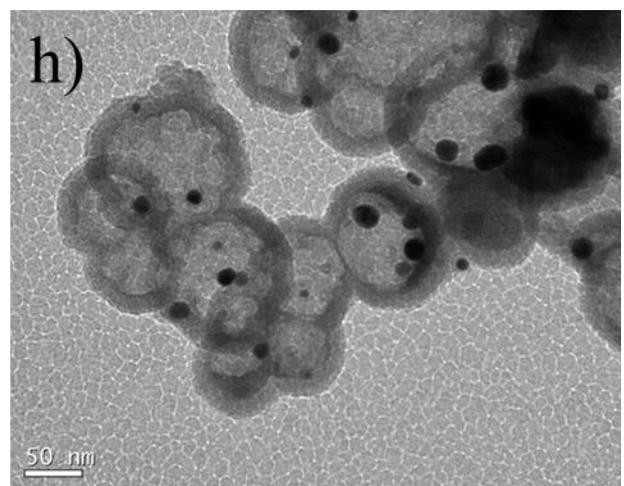
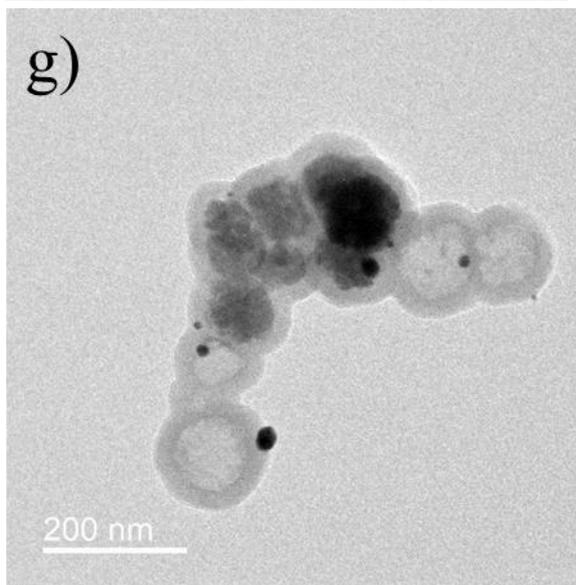
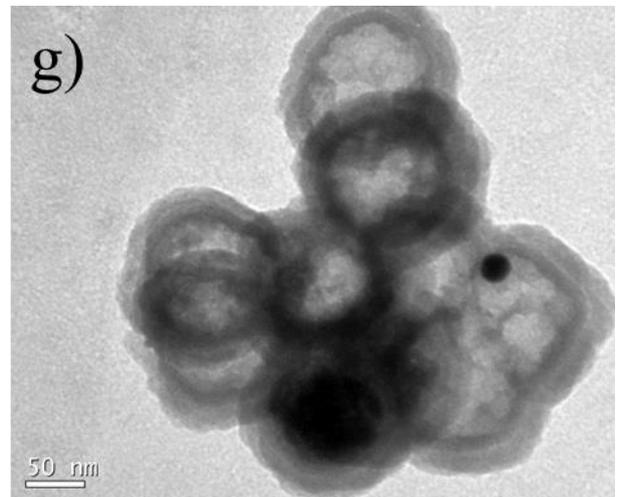
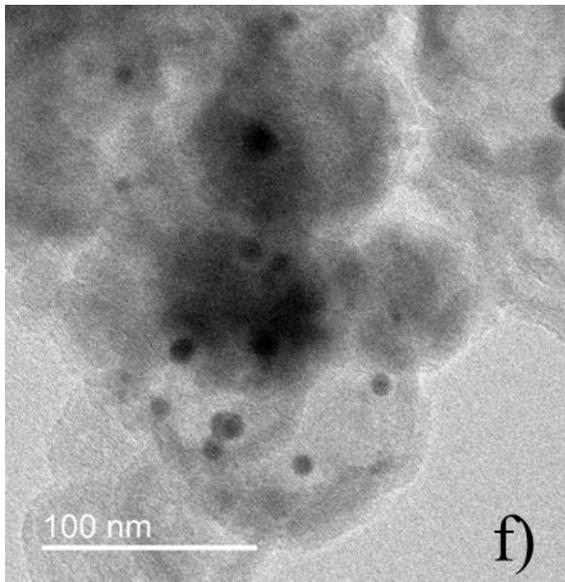
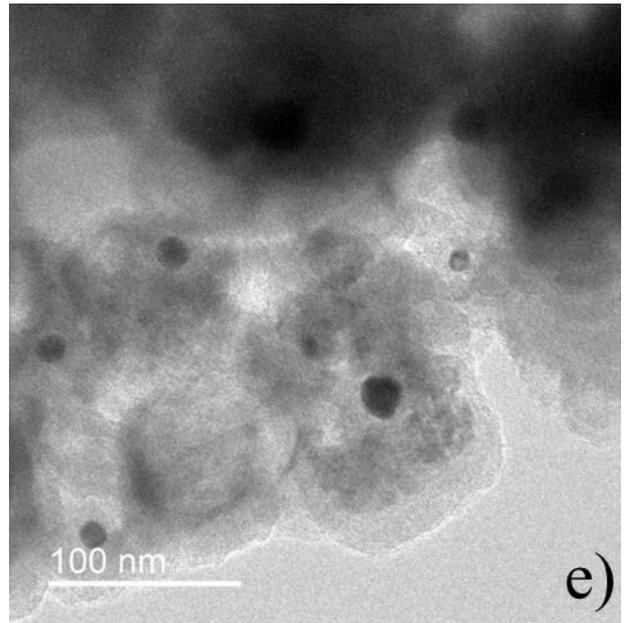
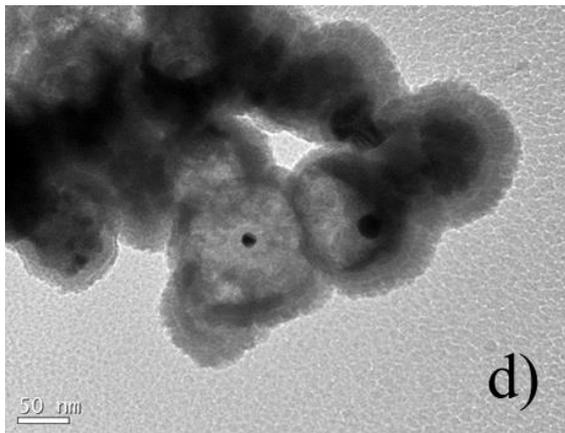
Material	M_S (± 5 emu.g ⁻¹)	H_C (± 5 Oe)	M_R (emu.g ⁻¹)
Série: Nano Contêiner de Sílica Magnético contendo AuNP			
MG-a	73	50	7,7
MG@SiO ₂ -a	54	66	7,5
NCSM/AuNP	30	80	4,3
Série: Esferas de Sílica Magnéticas contendo AuNP			
MG-b	77	67	9,2
NCSM/AuNP	44	96	6,9

A partir dos resultados da Tabela 3, podemos observar que os materiais saturam com campos em torno de 1000 Oe e apresentam campos coercivos e remanência que caracterizam sistemas ferromagnéticos (ou ferrimagnéticos). Portanto, os materiais não são predominantemente superparamagnéticos, ou seja, são relativamente grandes ou tem uma anisotropia cristalina relativamente pequena. Este resultado está em concordância com as

imagens obtidas por TEM, onde foi observado que as partículas apresentam diâmetros maiores que o esperado para partículas de Fe_3O_4 superparamagnéticas, que é de 20 nm.⁵³ É possível observar menores valores de $M_s = 54$ e $30 \pm 5 \text{ emu.g}^{-1}$ para os materiais MG@SiO₂-a e NCSM/AuNP, respectivamente, quando comparado ao material MG-a, que apresentou um valor de $M_s = 73 \pm 5 \text{ emu.g}^{-1}$. O mesmo comportamento foi observado para o material NCSM/AuNP em relação à magnetita MG-b, onde os valores foram $M_s = 44 \pm 5 \text{ emu.g}^{-1}$ e $77 \pm 5 \text{ emu.g}^{-1}$, respectivamente. Esta diminuição foi atribuída à inserção de massa não magnética (SiO₂, AuNP e grupos orgânicos) aos materiais, assim como à remoção de parte da Fe_3O_4 na formação dos nanocontêineres de sílica magnéticos, no caso do material NCSM/AuNP. Porém, é importante ressaltar que os materiais finais NCSM/AuNP e ESM/AuNP ainda apresentam magnetismo suficiente para permitir a separação imediata quando um campo magnético externo é aplicado.

O material NCSM/AuNP foi submetido à análise de TEM, as imagens obtidas estão apresentadas na Figura 27.





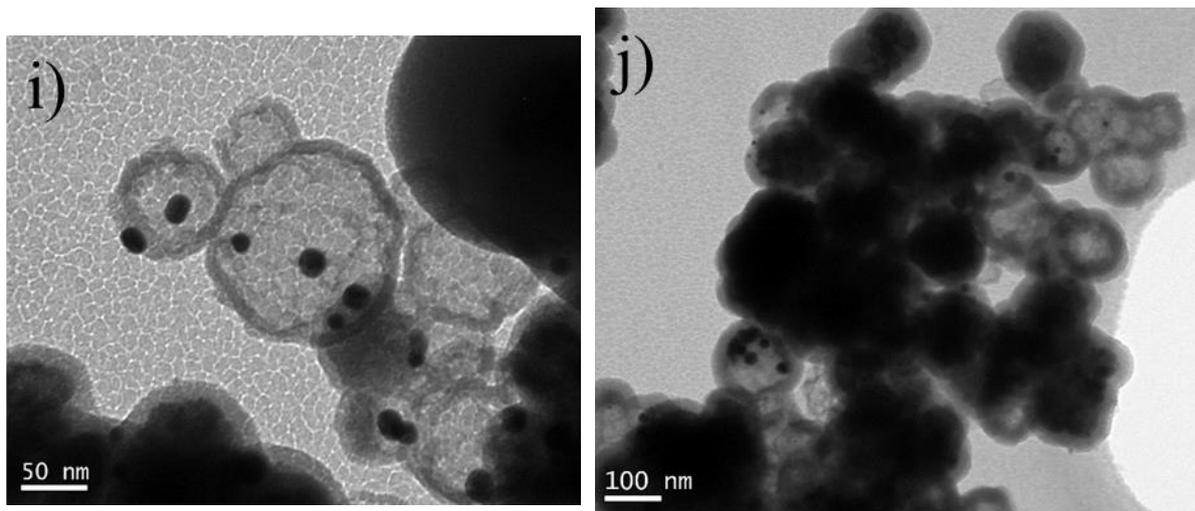


Figura 27. a) - j) Imagens de TEM do material NCSM/AuNP, obtidas em diferentes magnificações.

É possível observar nas imagens da Figura 27 que as AuNP apresentam formato esférico e que a maioria delas parece estar contida no interior dos nanocontêiners de sílica. A partir destas imagens, podemos inferir que os processos, aqui aplicados, de síntese para a criação de AuNP *in-situ* em um ambiente confinado foi alcançado com sucesso, apesar de que algumas imagens mostram também a presença de AuNP na parte externa das partículas. Portanto, o processo é viável, embora ainda precise de otimização.

A partir das imagens de TEM, foi estimada a distribuição de tamanho das AuNP e a curva de distribuição de diâmetro das AuNP está apresentanda na Figura 28. Para uma população de 339 partículas, obteve-se um diâmetro médio de 14,4 nm com um desvio padrão de 6,7 nm. Este tamanho de AuNP é compatível com a dimensão dos nanocontêiners de sílica, aproximadamente 86 nm, e está em concordância com o tamanho do cristalito calculado pela equação de Scherrer a partir do difratograma da Figura 21 (Equação 2).

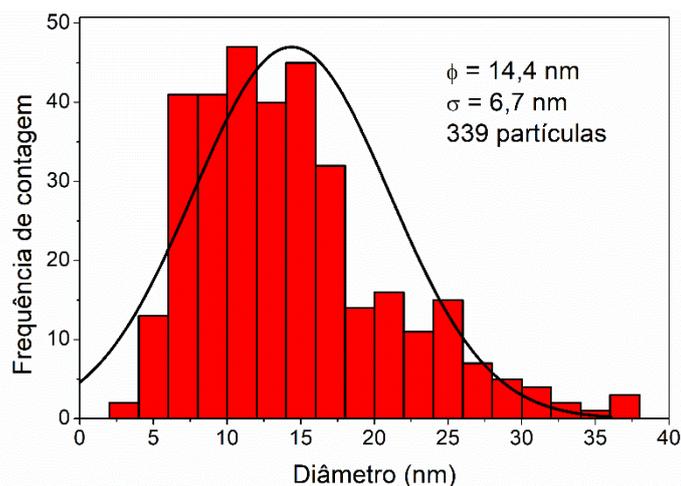


Figura 28. Distribuição de diâmetro das AuNP formadas no material NCSM/AuNP.

A Figura 29 apresenta imagens do material NCSM/AuNP obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão no modo Varredura (STEM). Na Figura 29a é apresentado a imagem obtida por campo claro (STEM-BF – *bright field scanning transmission electron microscopy*) e na Figura 29b a imagem obtida por campo escuro de alto ângulo no modo STEM (STEM-HAADF – *high-angle annular dark-field imaging scanning transmission electron microscopy*). Considerando o contraste de massa de cada material, na imagem de STEM-BF (Figura 29a), quanto mais denso for o material menor é a transmissão do feixe de elétrons, e seguindo a ordem de densidade: ouro > magnetita > sílica, a diferença de intensidade segue esta ordem, a sílica é o material mais claro dentre eles (transmite mais o feixe de elétrons) e o ouro é o material mais escuro (bloqueia mais efetivamente os feixes de elétrons). Para a imagem obtida no modo HAADF (Figura 2b), a sequência de densidade é a mesma, porém a imagem é produzida a partir de elétrons dispersos e coletados por um detector de campo escuro posicionado em alto ângulo. Como consequência, a ordem de densidade dos materiais vai ditar a intensidade da dispersão de elétrons, e neste caso o ouro vai apresentar uma coloração mais clara (dispersa melhor os elétrons) e a sílica vai apresentar a coloração mais escura (menor dispersão de elétrons).

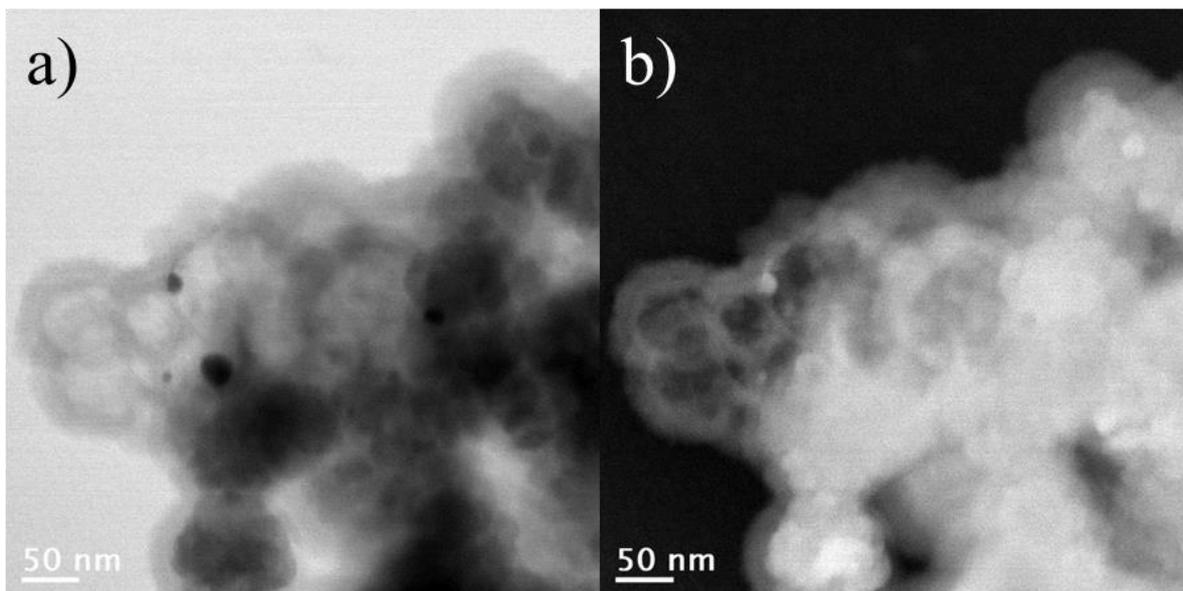


Figura 29. Imagens obtidas por STEM do material NCSM/AuNP. a) Imagem obtida no modo STEM-BF. b) Imagem obtida no modo STEM-HAADF.

O material NCSM/AuNP foi submetido também à análise de STEM com mapeamento por espectroscopia de raios X com dispersão em energia (EDS) (Figura 30). A imagem de STEM está apresentada na Figura 30a e a imagem no modo STEM juntamente com os mapeamentos obtidos por EDS dos átomos Au, Fe e Si sobrepostos está apresentada na Figura 30b e os mapas EDS isolados considerando as linhas $K\alpha_1$ dos elementos Fe e Si e $L\alpha_1$ do Au estão apresentados nas Figuras 30c, 30d e 30e, respectivamente. No mapeamento por EDS é possível observar que o Fe não está presente nas regiões dos nanocontêiners de sílica, somente no núcleo de algumas das esferas. Adicionalmente, podemos observar que o Au está presente nas partículas com maior densidade, confirmando a presença de AuNP dispersas no material NCSM/AuNP, como discutido nas imagens de TEM e STEM. Sendo assim, podemos concluir que os nanocontêiners de sílica estão completamente vazios, e sua resposta ao campo magnético, como discutido nas análises de magnetização, é devido à presença das partículas contendo núcleo de Fe_3O_4 interconectadas no material.

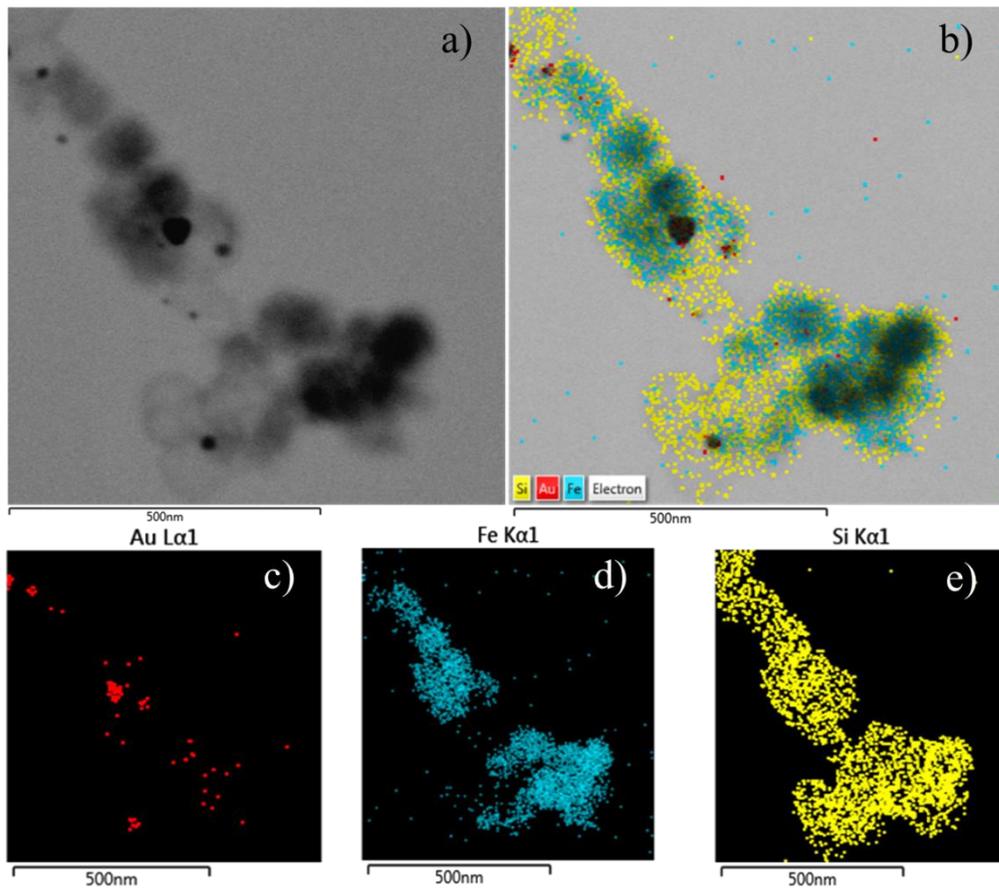


Figura 30. Imagem no modo STEM com mapeamento EDS. a) Imagem obtida no modo STEM. b) Imagem STEM com o mapeamento dos átomos Si, Au e Fe sobrepostos. c), d) e e) Mapas de EDS obtidos para os átomos Au, Fe e Si, respectivamente.

O material ESM/AuNP foi submetido a análise de TEM e as imagens obtidas estão apresentadas na Figura 31.

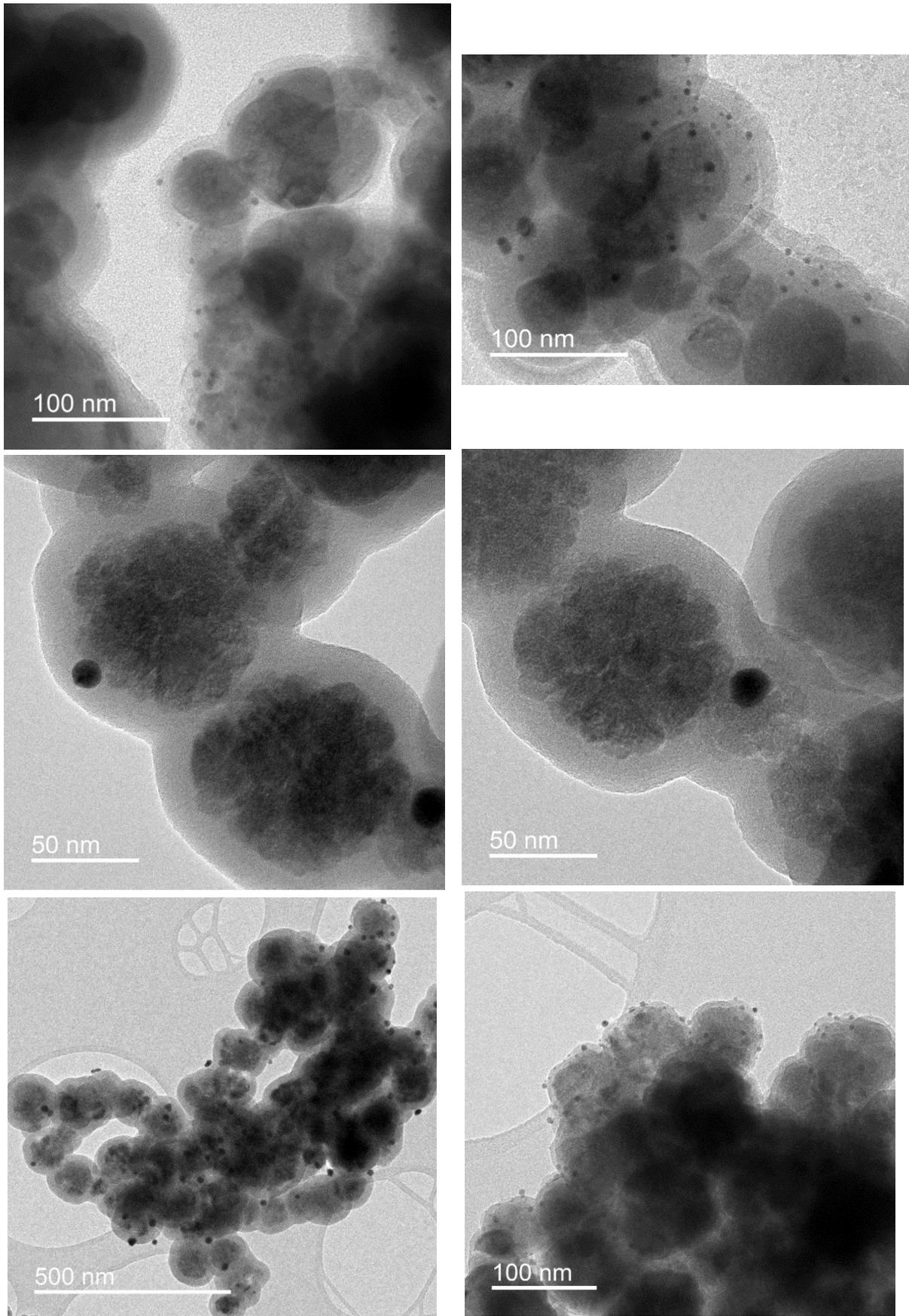


Figura 31. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão do material ESM/AuNP, obtidas em diferentes magnificações.

É possível observar nas imagens da Figura 32, que neste material as esferas de magnetitas também estão recobertas com uma camada de sílica, e que as esferas estão interconectadas pelo recobrimento com sílica. Este resultado confirma os resultados obtidos na análise de adsorção e dessorção de N₂ (Figura 23 e Tabela 1). Adicionalmente, podemos observar que as AuNP apresentam formato esférico e que estão dispersas na superfície das esferas de sílica magnética. Foi estimada a distribuição de tamanho das AuNP e a curva de distribuição de diâmetro está apresentada na Figura 32. Foi utilizada uma população de 381 partículas e obteve-se um diâmetro médio de 8,2 nm com um desvio padrão de 4,3 nm. Este resultado está em concordância com o valor estimado pela equação de Scherrer, obtido a partir do difratograma (Figura 22 e Equação 2). Considerando as diferenças de tamanho médio de AuNP obtidas nos materiais, de 14,4 nm para o NCSM/AuNP e de 8,2 nm para ESM/AuNP, esta diferença foi interpretada como um indicativo do sucesso na formação de dois ambientes distintos, confinado e não confinado, os quais implicaram em um controle de crescimento distinto das AuNP.

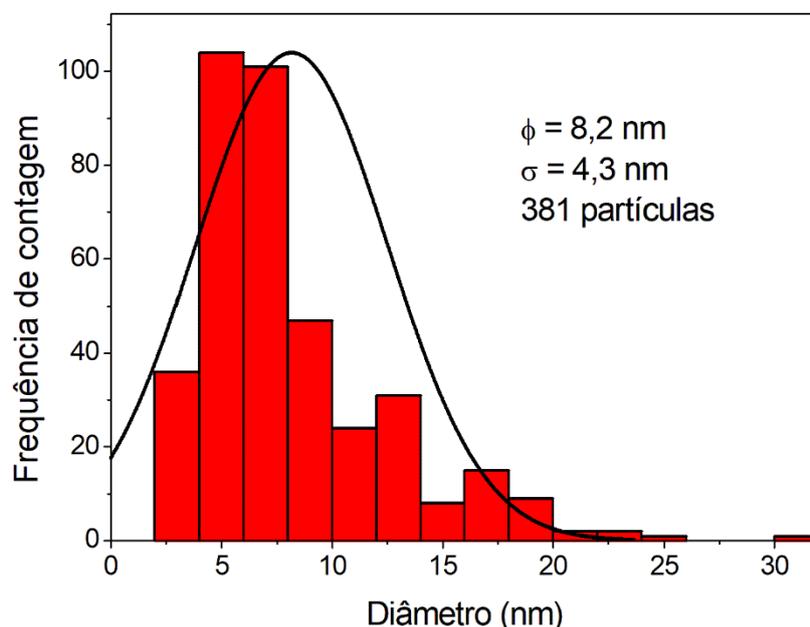
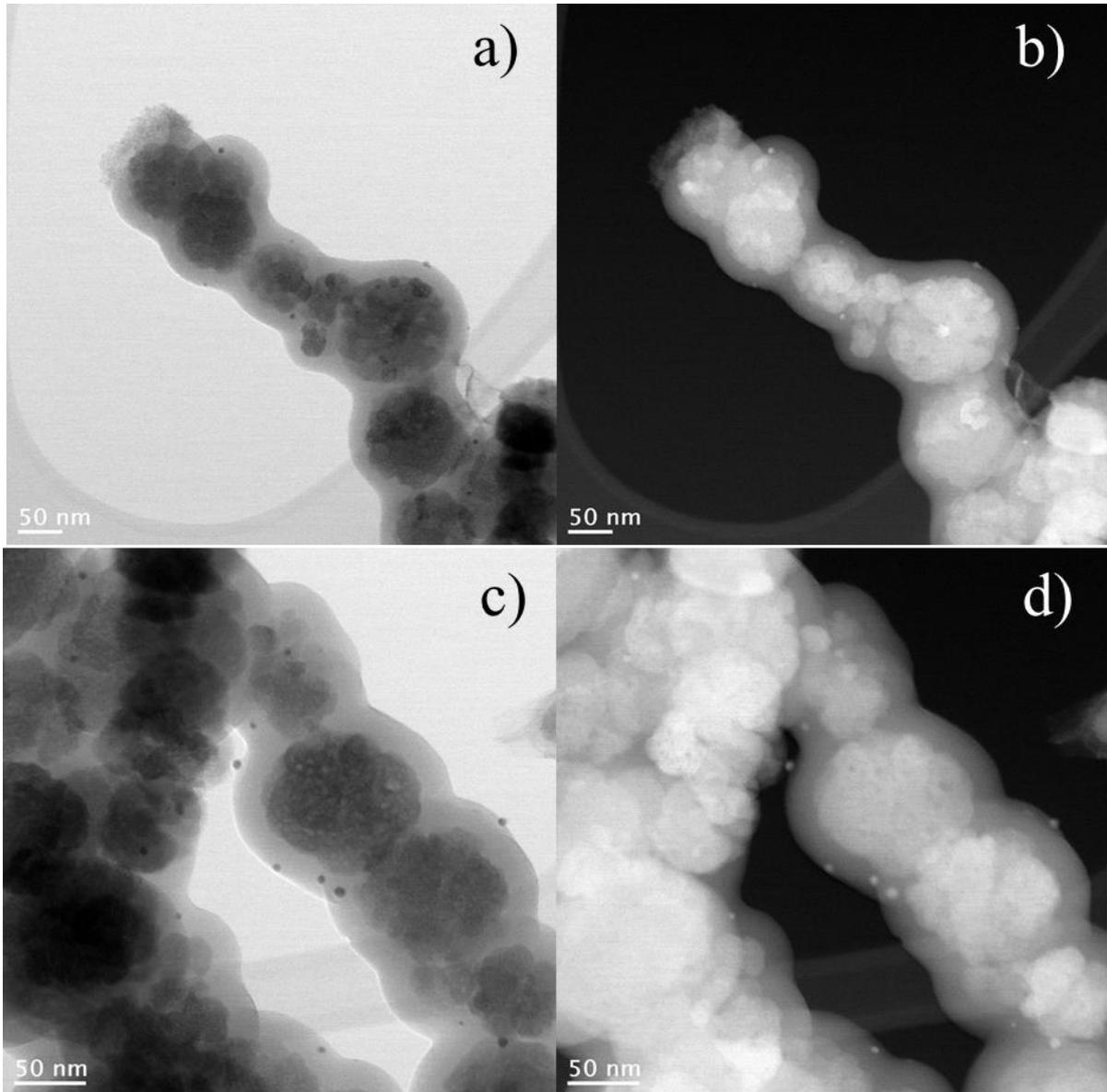


Figura 32. Distribuição de diâmetro das AuNP formadas no material ESM/AuNP.

A Figura 33 apresenta imagens do material ESM/AuNP obtidas no modo STEM. Nas Figuras 33a, 33c, 33e e 33g são mostradas as imagens obtidas no modo STEM-BF e nas Figuras 33b, 33d, 33f e 33h são apresentadas as imagens obtidas no modo STEM-HAADF. Novamente,

podemos confirmar que as esferas de magnetita estão recobertas por sílicas e interconectadas umas nas outras e que AuNP estão altamente dispersas na superfície do suporte.



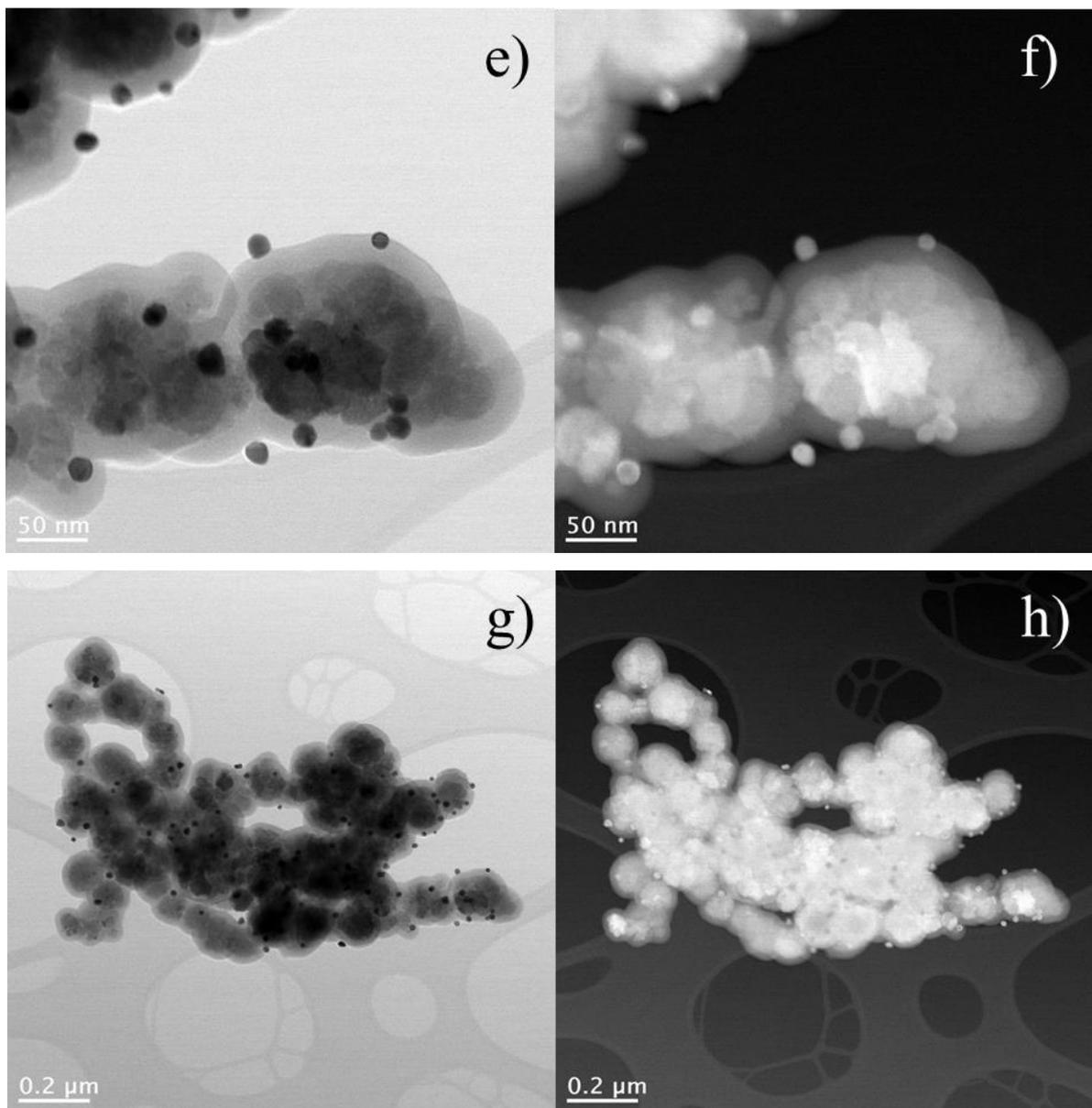


Figura 33. Imagens obtidas por STEM do material ESM/AuNP. a), c), e) e g) Imagem obtida por STEM-BF. b), d), f) e h) Imagem obtida por STEM-HAADF.

O material ESM/AuNP foi submetido à análise de STEM com mapeamento por EDS (Figuras 34 e 35) e as imagens de STEM estão apresentadas nas Figuras 34a e 35a. Os mapeamentos por EDS dos elementos Au, Fe e Si sobrepostos estão apresentadas nas Figuras 34b e 35b e os mapas EDS isolados, considerando as linhas $K\alpha_1$ dos elementos Fe e Si e $L\alpha_1$ do Au estão apresentados nas Figuras 34c-34e e 35c-35e, respectivamente. É possível observar pelos mapeamentos EDS, que as atribuições dos componentes magnetita, ouro e sílica, feitas nas imagens de TEM estão concordantes. Adicionalmente, a Figura 35b revela que o recobrimento com sílica não foi efetivo para todas as partículas de magnetita. Este resultado não foi observado no material NCSM/AuNP, pois este foi previamente submetido à tratamento

ácido para formação dos nanocontêiners e, portanto, se haviam partículas de magnetita não recobertas, essas foram dissolvidas.

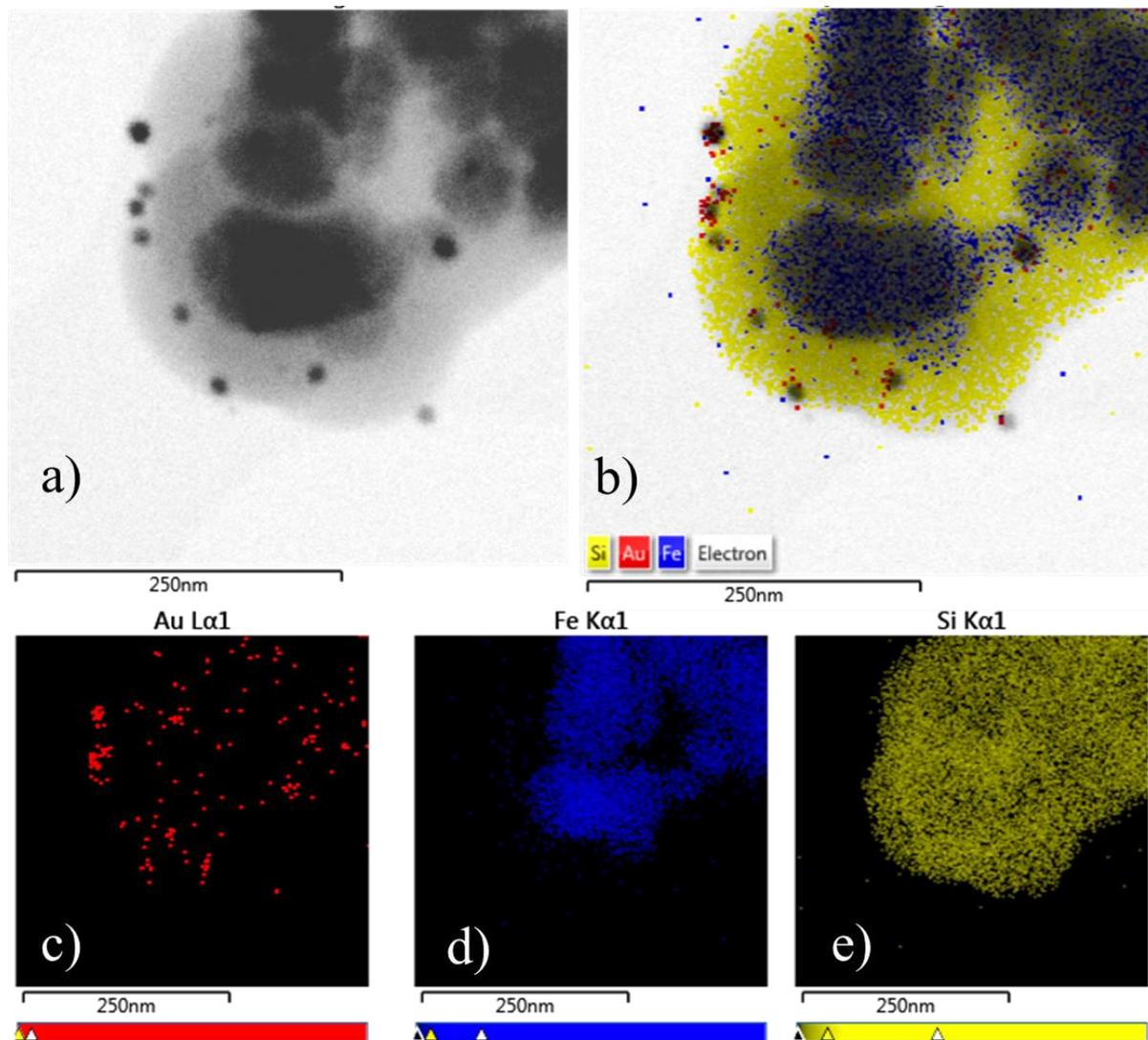


Figura 34. Imagem no modo STEM com mapeamento EDS. a) Imagem STEM. b) Imagem STEM com o mapeamento dos átomos Si, Au e Fe sobrepostos. c), d) e e) Mapa de EDS obtido para os átomos Au, Fe e Si, respectivamente.

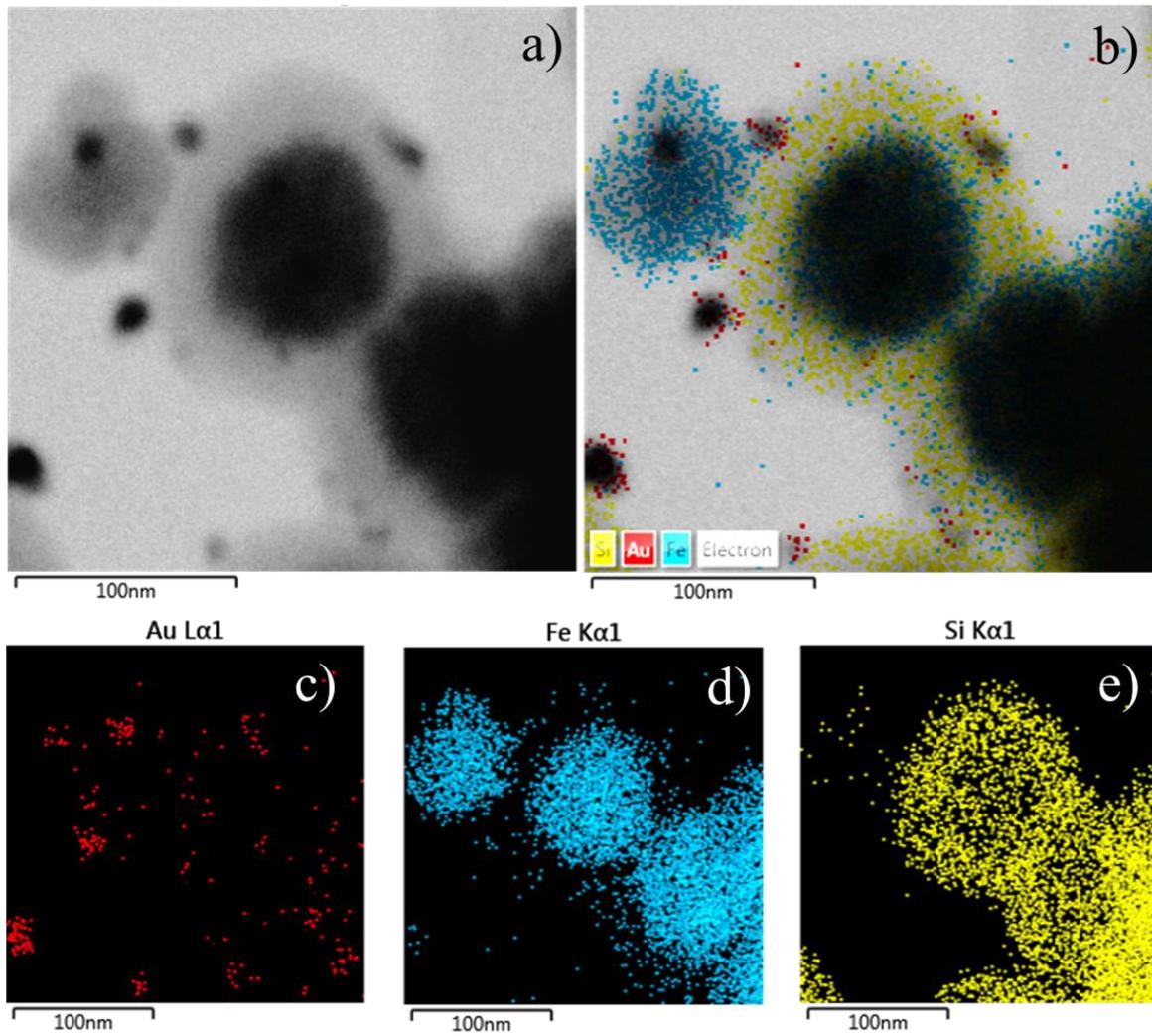


Figura 35. Imagem no modo STEM com mapeamento EDS. a) Imagem STEM. b) Imagem STEM com o mapeamento dos átomos Si, Au e Fe sobrepostos. c), d) e e) Mapa de EDS obtido para os átomos Au, Fe e Si, respectivamente.

O material ESM/AuNP foi submetido à microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM – *High-resolution transmission electron microscopy*) e a imagem obtida está apresentada na Figura 36.

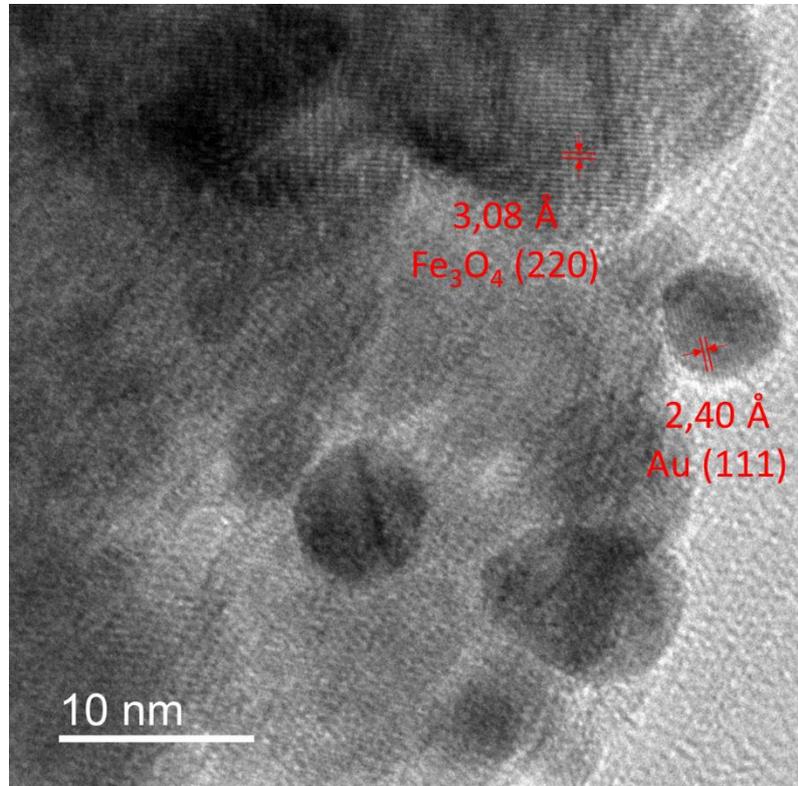


Figura 36. Imagem obtida por HRTEM do material ESM/AuNP.

Para os planos observáveis foram estimadas as distâncias interplanares 2,40 e 3,08 Å, que são mostradas na Figura 36. Esses valores foram comparados com aqueles obtidos a partir dos difratogramas de raios X (Figura 22), que foram calculados utilizando-se a equação de Bragg (Equação 5).

$$d_{(hkl)} = \frac{n \times \lambda}{2 \sin \theta}, \quad \text{Equação 5}$$

onde n é a ordem de difração ($n = 1$), λ é o comprimento de onda da radiação incidente ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), θ é a posição do pico em graus e d é a distância interplanar do plano (hkl). Os resultados obtidos dos picos estão sumarizados na Tabela 4.

Tabela 4. Distâncias interplanares dos planos cristalinos do ouro e da magnetita, calculadas a partir do difratograma da Figura 22.

2θ	(hkl)	$d_{(hkl)}(\text{Å})$
Ouro		
38,22	(111)	2,35
44,54	(200)	2,03
65	(220)	1,43
78,11	(331)	1,22
Magnetita		
18,24	(111)	4,86
30,06	(220)	2,97
35,44	(311)	2,53
37,08	(222)	2,42
43,1	(400)	2,10
53,51	(422)	1,71
57,01	(511)	1,62
62,64	(440)	1,48
74,08	(533)	1,28

Comparando-se os valores estimados na imagem 36 com os valores calculados a partir do difratograma de raios X, foi possível fazer as seguintes atribuições: a distância de 2,40 Å deve corresponder ao plano (111) do Au, que apresentou um valor calculado pela equação de Bragg de 2,35 Å (Tabela 4), enquanto que a distância de 3,08 Å deve corresponder ao plano (220) do Fe₃O₄, cujo valor calculado a partir do difratograma foi de 2,97 Å (Tabela 4). Os valores e as atribuições estão apresentados na Figura 36.

Com o intuito de avaliar as propriedades catalítica dos materiais que contém AuNP em diferentes ambientes (confinado e não confinado), os materiais NCSM/AuNP e ESM/AuNP foram testados em uma reação catalítica modelo. A capacidade catalítica dos materiais foi avaliada a partir da reação de redução de *p*-nitrofenol para *p*-aminofenol, utilizando-se como agente redutor NaBH₄ e um percentual molar de ouro de 4%. O esquema da reação está apresentado na Figura 37. A reação foi monitorada por UV-Vis e os espectros estão apresentado na Figura 37.

A Figura 38 mostra os espectros do meio reacional em diferentes tempos para os materiais NCSM/AuNP e ESM/AuNP. O pico em 400 nm corresponde ao *p*-nitrofenolato, que surge após a reação do *p*-nitrofenol com NaBH₄ e diminui gradativamente no tempo, enquanto

um pico em 296 nm aparece referente ao produto *p*-aminofenol.²³ A concentração de NaBH₄ utilizada é muito maior do que o *p*-nitrofenol (100 vezes maior), então a reação é considerada de pseudo-primeira ordem e o gráfico linear de ln(C_t / C₀) vs tempo de reação (inserção das Figuras 37a e 37b) evidencia que a reação é uma reação de pseudo-primeira ordem. Sendo que, C₀ corresponde à concentração inicial de *p*-nitrofenol e C_t é a concentração em cada tempo de reação *t*. Ambos materiais apresentaram um tempo de reação de 10 min para o consumo total de reagente. A inclinação da reta representa a constante de velocidade de reação aparente (k_{app}) sendo que valor encontrado para o material NCSM/AuNP foi 5,81×10⁻³ s⁻¹, enquanto que o valor obtido para o material ESM/AuNP foi ligeiramente maior 7,14×10⁻³ s⁻¹.

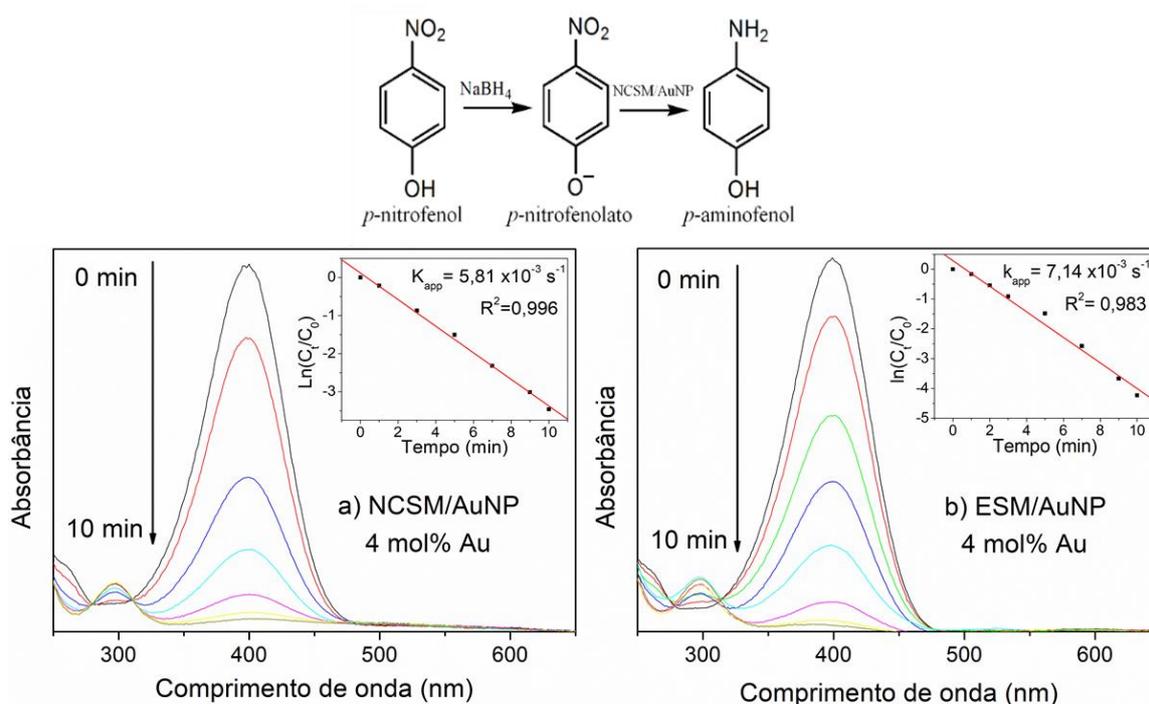


Figura 37. Esquema de reação da redução de *p*-nitrofenol para *p*-aminofenol e monitoramento por espectroscopia na região do UV-Vis da conversão catalítica dessa reação para os materiais contendo AuNP. Nas inserções das figuras, o gráfico de ln(C_t/C₀) em função do tempo.

Foi feito o estudo de reciclo dos materiais e os resultados de rendimento dos ciclos de 10 minutos estão apresentados na Figura 38. Na Figura 39, são mostradas imagens dos materiais catalisadores após a reação na etapa de lavagem entre os ciclos, onde se destaca a facilidade de separação magnética do material. Analisando a Figura 38, pode-se inferir que o material NCSM/AuNP se mostrou mais estável, apresentando um rendimento de 100% de degradação do *p*-nitrofenol em 10 min, mesmo após o 3º reciclo. Já o material ESM/AuNP, este apresentou uma queda progressiva no rendimento a cada reciclo, sendo que após o terceiro reciclo o

rendimento de degradação de *p*-nitrofenol atingiu 84,71% para o tempo de 10 min. Estes resultados foram interpretados levando em consideração que o sistema contendo AuNP em ambiente confinado previne os processos de lixiviação das AuNP presentes no material, como já mencionado na literatura em sistemas de *hollow spheres*.^{7,54,55} Portanto, as diferentes propriedades dos materiais, no desempenho de reciclo catalítico, são uma evidência do sucesso no alcance do planejamento dos métodos para síntese de AuNP em sistemas confinado e não confinado. Este estudo abre caminho para uma série de investigações catalíticas destes materiais como nanoreatores podendo servir como peneiras moleculares para realizar reações seletivas em reações orgânicas heterogêneas.⁵⁵

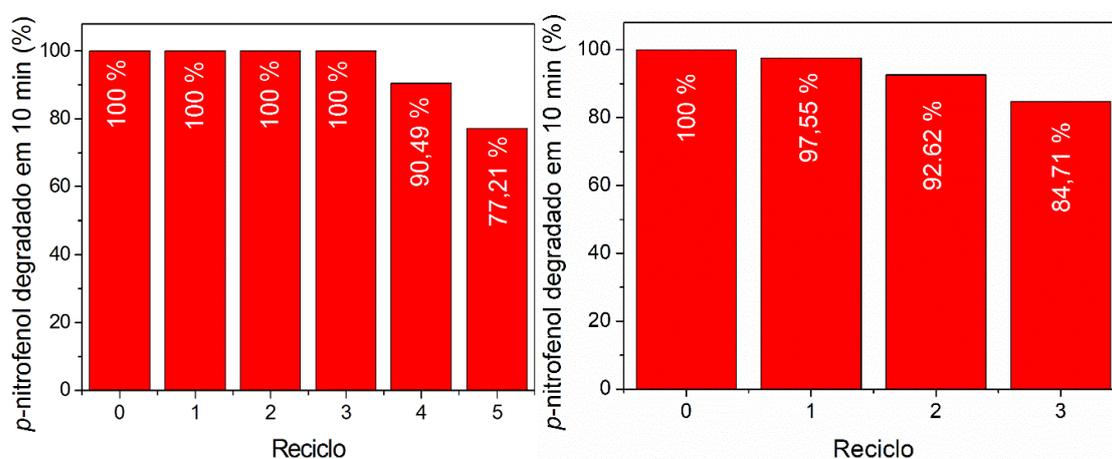


Figura 38. Resultados de reciclo. a) NCSM/AuNP e b) ESM/AuNP.

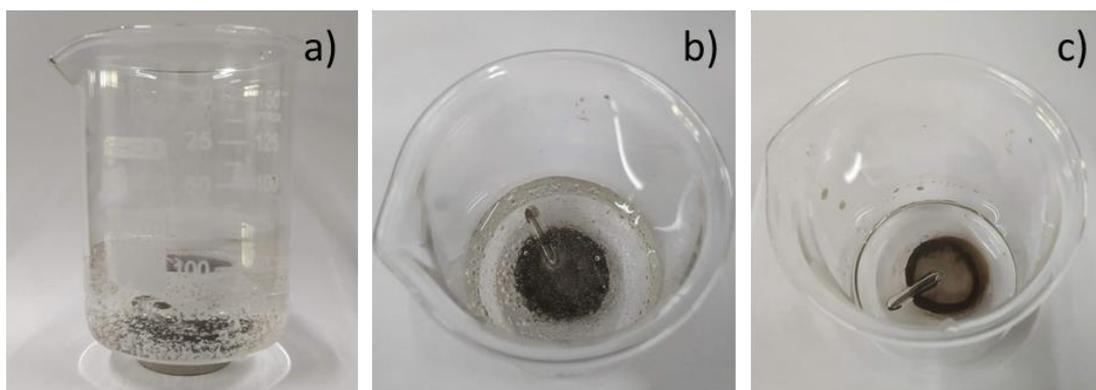


Figura 39. Imagens dos ensaios catalíticos: a) e b) Material ESM/AuNP separado com o auxílio de um ímã após o ensaio catalítico. c) Material NCSM/AuNP separado com um ímã durante o processo de lavagem entre um ciclo e outro.

5.2. CAPÍTULO II – ESTRATÉGIA PARA ISOLAR SÍTIOS DE OURO IÔNICO NA SUPERFÍCIE DE SILICA E SUA UTILIZAÇÃO COMO CATALISADOR NA FORMAÇÃO DE 1,3-DIINOS

Um xerogel de sílica foi projetado e sintetizado de maneira a apresentar elevada área superficial e uma estreita distribuição de diâmetro de poros (Xerogel-a) Além disso, a sua superfície foi organofuncionalizada com o silsesquioxano iônico (XSSQ-a), visando a obtenção de um suporte com alta área superficial que possua grupos amino quaternário passíveis de ancorar íons complexos de ouro (XSSQAu), na forma AuCl_4^- (Figura 40), para atuar como catalisador na formação de 1,3-diinos.

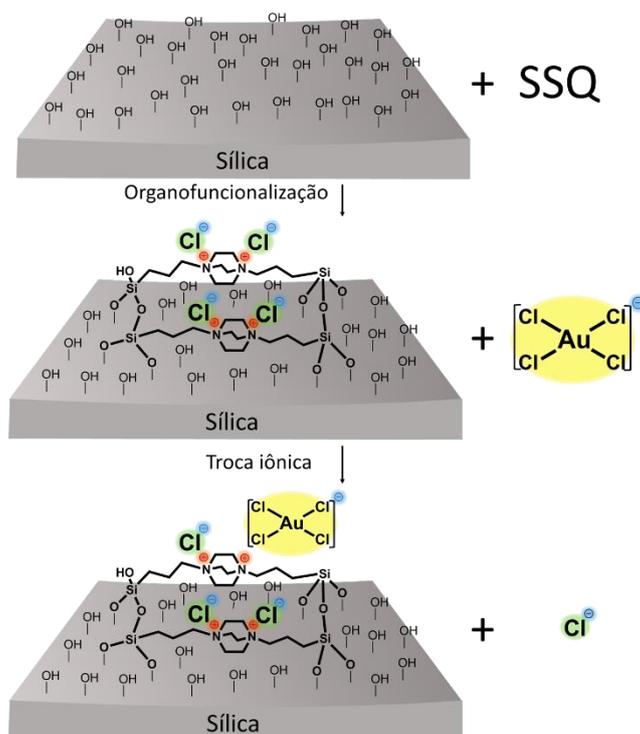


Figura 40. Representação da organofuncionalização com SSQ na superfície da sílica (XSSQ-a) e da troca iônica com AuCl_4^- (XSSQAu).

Os espectros de RMN de ^{29}Si dos materiais XSSQ-a e SSQ são apresentados na Figura 41. O espectro do silsesquioxano iônico SSQ apresenta três picos em -49,2, -58,1 e -67,5 ppm identificados como espécies T^1 , T^2 e T^3 do silício, respectivamente.¹¹³ Embora a espécie predominante seja a T^3 , que indica reticulação do silsesquioxano, as espécies T^1 e T^2 revelam a presença de grupos silanóis que permitem a reação de *grafting* sobre a superfície da sílica. Por

outro lado, o espectro do material XSSQ-a, além de mostrar as espécies T do silsesquioxano, revela também a presença de picos em -91,3, -100,8, -110,4 ppm, atribuídas à presença das espécies Q², Q³ e Q⁴ do silício,¹¹³ respectivamente. Esses resultados confirmam que a reação de organofuncionalização do SSQ na superfície da sílica foi bem sucedida.

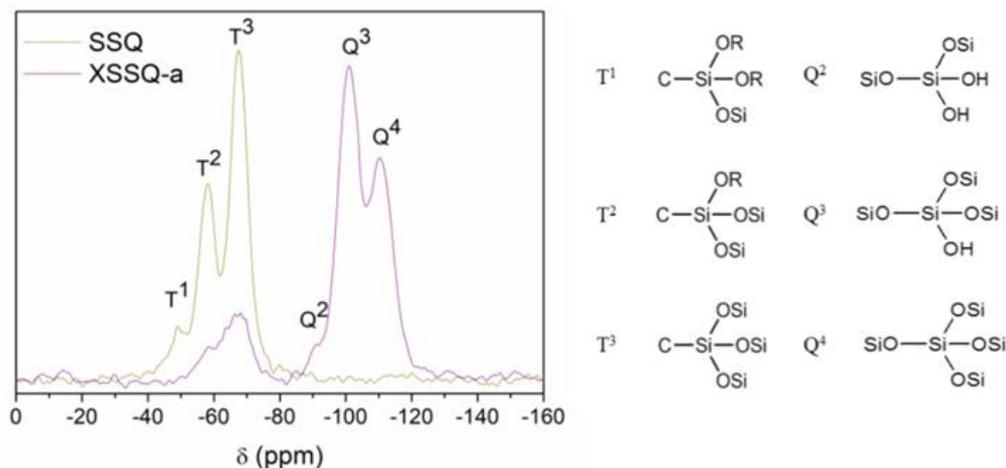


Figura 41. Espectros de RMN ²⁹Si dos materiais XSSQ-a e do silsesquioxano iônico SSQ.

A quantidade de grupos orgânicos funcionalizados no material XSSQ-a foi estimada por titulação potenciométrica e por análise termogravimétrica. Através da titulação potenciométrica foi possível estimar 0,54 mmol g⁻¹ de íons Cl⁻ no material XSSQ-a. Considerando que o grupo 1,4-diazoniabicyclo[2,2,2]octano do silsesquioxano é um cátion divalente, a quantidade de grupo 1,4-diazoniabicyclo[2,2,2]octano ancorados à superfície do material XSSQ-a foi estimada como 0,27 mmol.g⁻¹.

Os termogramas dos materiais Xerogel-a e XSSQ-a estão apresentados na Figura 42. A perda de massa até 150 °C foi atribuída à dessorção de água presente na superfície dos materiais. Já a perda de massa na faixa de temperatura entre 150 – 650 °C, está atribuída a desidroxilação da superfície da sílica, bem como dessorção de grupos orgânicos no caso do material XSSQ-a. Considerando essa faixa de temperatura, o Xerogel-a apresentou uma perda de massa de 3,17%, enquanto que no XSSQ-a a perda foi de 6,68%. Levando em consideração a diferença de perda de massa entre os dois materiais e considerando a massa molar do SSQ como 267 g.mol⁻¹, foi possível estimar a quantidade de grupo catiônico 1,4-diazoniabicyclo[2,2,2]octano no material XSSQ-b como 0,24 mmol.g⁻¹. Este resultado está em concordância com os resultados obtidos usando-se titulação potenciométrica.

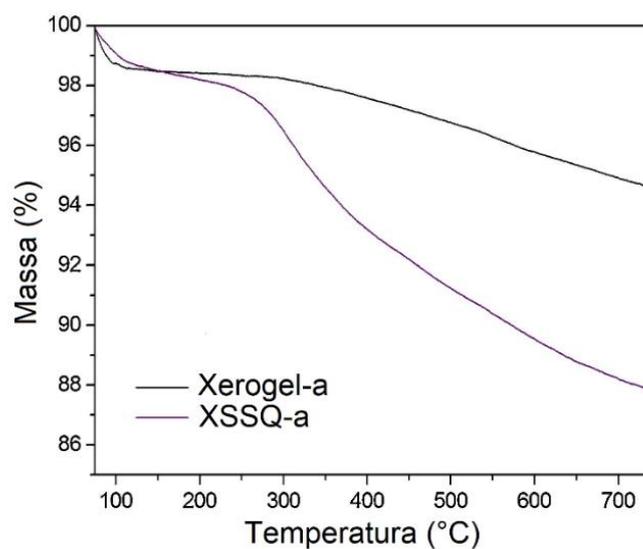


Figura 42. Termograma dos materiais Xerogel-a e XSSQ-a.

Com o objetivo de manter o ouro na forma catiônica e evitar a formação de nanopartículas, foi oferecido uma quantidade de AuCl_4^- muito inferior em relação à disponibilidade de sítios para troca iônica. Para isso, foi oferecido 0,03 mmol de AuCl_4^- por grama do material XSSQ-a, o que corresponde à 12% dos sítios disponíveis. Mesmo com essa quantidade reduzida de ouro oferecida ao material XSSQAu, foi possível identificar o complexo AuCl_4^- via espectroscopia UV-Vis. A Figura 43 apresenta os espectros dos materiais XSSQ-a e XSSQAu, juntamente com espectro da solução de HAuCl_4 .

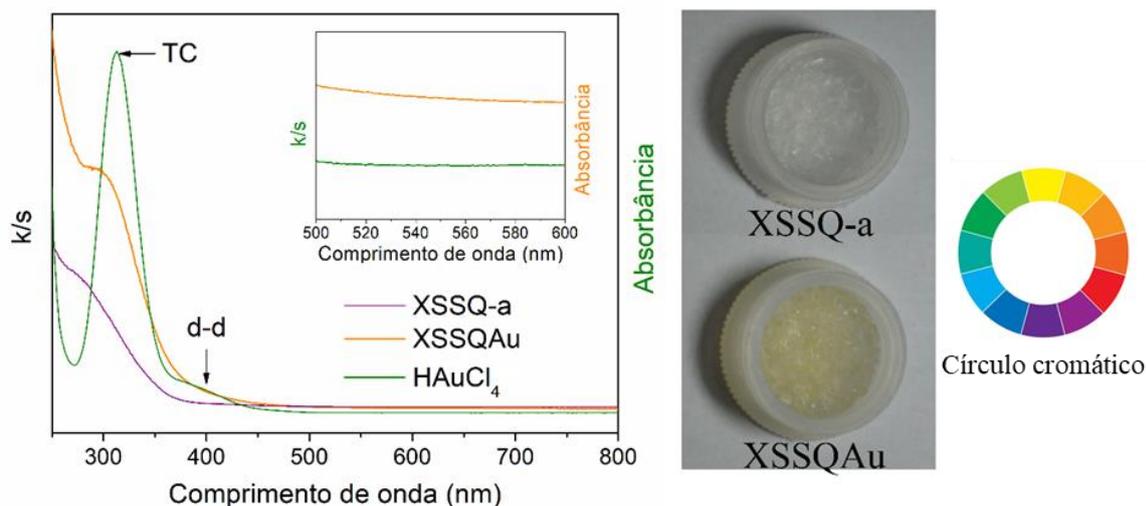


Figura 43. Espectros UV-Vis para os materiais XSSQ-a e XSSQAu, obtidos por refletância difusa, juntamente com o espectro da solução HAuCl_4^- . Na Figura inserida, o espectro na região do plasmon de ressonância de AuNP. Ao lado, fotografias das amostras XSSQ-a, XSSQAu e a representação do círculo cromático.

A solução de HAuCl_4 apresenta duas bandas, a primeira em 313 nm que é atribuída à transição de transferência de carga (TC) do ligante para o metal no complexo, e a outra em 400 nm, atribuída a transição d-d do complexo quadrado.¹¹⁸ No espectro da amostra XSSQAu, a banda de transferência de carga aparece como um ombro em aproximadamente 310 nm. Embora a banda de transferência d-d não tenha sido detectada nessa amostra, é possível visualizar na fotografia da Figura 43 que a mesma apresenta tom amarelado. Essa coloração deve ser devida à transição d-d do complexo quadrado, com absorção na região do violeta. Como consequência, enxergamos tom de amarelo que correspondente à sua cor complementar, como pode ser visto a partir do círculo cromático. O material XSSQAu foi submetido a tratamento térmico a 70 °C e o espectro UV-Vis (apresentado no anexo 18) não revelou bandas de ressonância de plasmon de superfície, confirmando a alta dispersão do ouro no material e a não formação de nanopartículas de ouro. Este resultado mostra que o material XSSQAu apresenta estabilidade térmica até 70 °C.

Análise por Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS) foi realizada no material XSSQAu, sendo que não foi possível detectar picos nas regiões características de ouro, provavelmente devido à pequena quantidade de Au presente no material. A faixa do espectro na região 4f do ouro está apresentada no Anexo 19. Por outro lado, foi observada uma

mudança no espectro na região 2p do Cl, quando comparamos as amostras com e sem ouro, XSSQAu e XSSQ respectivamente. Os espectros são apresentados na Figura 44.

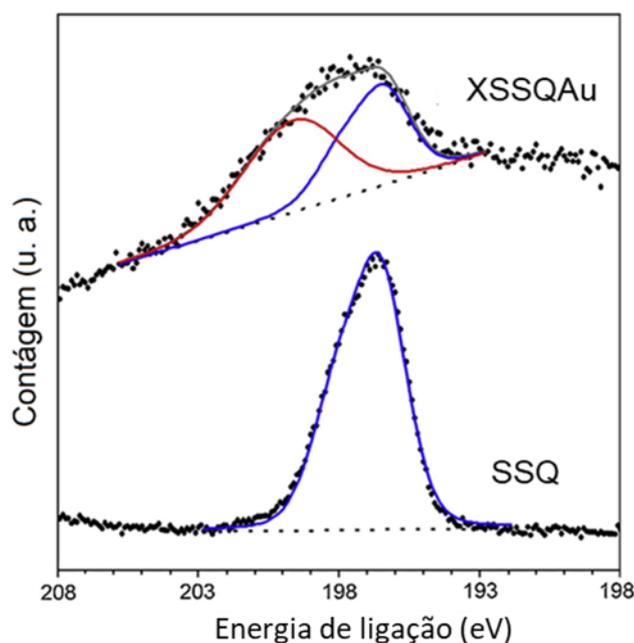


Figura 44. Espectros XPS na região 2 p do Cl do material SSQAu e SSQ.

O pico 2p do Cl na amostra XSSQ apresenta um máximo em 196.7 eV (linha azul) e este pico corresponde ao íon cloreto do silsesquioxano SSQ.¹¹² Por outro lado, o pico 2p do Cl na amostra XSSQAu, que contém ouro, apresenta um segundo componente com maior energia de ligação (linha vermelha), com máximo em torno de 199,4 eV. Esse componente foi atribuído ao cloreto do complexo AuCl_4^- devido ao caráter mais covalente dos cloros no complexo, ou seja, como os cloros estão coordenados ao íon ouro, eles transferem parcialmente sua carga ao íon metálico, tornam-se ligeiramente menos aniônicos. Este resultado foi interpretado como uma evidência da presença da espécie AuCl_4^- no material XSSQAu, em concordância com os resultados obtidos por UV-Vis.

Os materiais Xerogel-a, XSSQ e XSSQAu foram submetidos à análise textural por isotermas de adsorção e dessorção de N_2 . A Figura 45a apresenta as isotermas, enquanto que na Figura 45b mostra a distribuição de tamanho de poros obtida pelo método BJH, e a inserção na Figura 45b mostra a distribuição obtida pelo método DFT. Os valores de área superficial BET e volume de poros estão apresentados na Tabela 5.

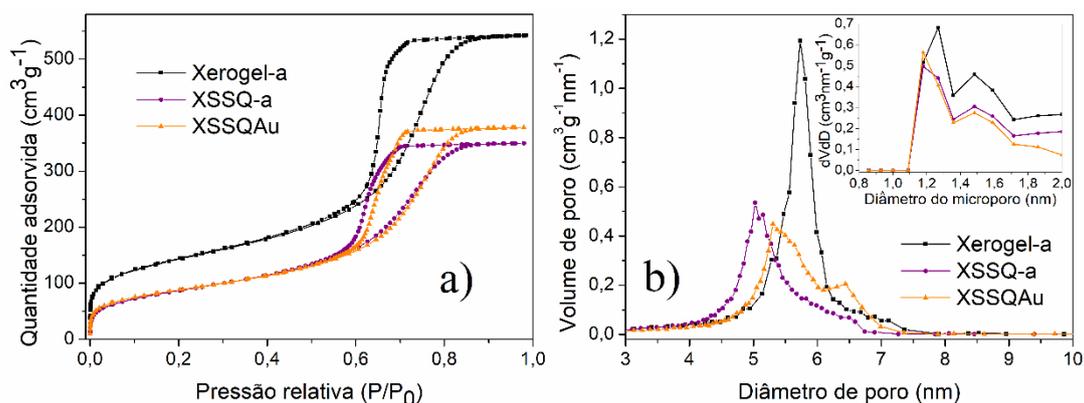


Figura 45. Análise textural dos materiais Xerogel-a, XSSQ-a e XSSQAu: a) isotermas de adsorção e dessorção de N₂; b) distribuição de tamanho de mesoporos obtida pelo método BJH; na Figura inserida temos a distribuição de tamanho de microporos obtida pelo método DFT.

Tabela 5. Análise textural.

Amostra	A _{BET} (± 5 m ² g ⁻¹) ^a	Volume de poro (± 0,003 cm ³ g ⁻¹) ^b
Xerogel-a	495	0,805
XSSQ-a	313	0,523
XSSQAu	310	0,568

^a = Área Superficial obtido pelo método BET; ^b = obtido pelo método BJH.

É possível observar na Figura 45a, histereses em P/P₀ entre 0,6 – 0,8, que estão associadas à presença de mesoporos (Figura 45b). A mesoporosidade nesses xerogéis é interpretada como resultado do empacotamento das partículas primarias de sílica que gera espaços intersticiais interconectados, constituindo assim mesoporos.¹⁰⁹ Após a reação de *grafting* com o SSQ, é possível observar claramente uma queda na quantidade de N₂ adsorvido em duas regiões distintas (Figura 45a). A primeira, em pressões relativas baixas (P/P₀ < 0,05), que corresponde à região de microporos; e a segunda região em pressões relativas mais altas, associadas aos mesoporos.

No gráfico de distribuição de tamanho de poros (Figura 45b), pode-se observar que a amostra Xerogel-a apresenta um pico estreito com máximo em aproximadamente 5,7 nm. Após a reação de *grafting*, um deslocamento foi observado para valores de menor diâmetro de poro, com máximo em torno de 5,1 nm. Este deslocamento de 0,6 nm foi interpretado considerando

a presença de um filme de 0,3 nm de silsesquioxano iônico formado na superfície do material XSSQ-a. Após a reação de *grafting*, os valores de volume de poro também sofreram diminuição (Tabela 5). A redução dos valores de área superficial após a reação de *grafting* foi interpretada principalmente como consequência do fechamento de microporos, resultado do filme de silsesquioxano na superfície da sílica, como demonstrado pelas curvas de distribuição de microporos, obtidas pelo método DFT (Tabela 5 e Inserção Figura 45b).

Após a troca iônica com AuCl_4^- , o material XSSQAu apresenta uma isoterma com perfil muito semelhante ao material XSSQ-a (Figura 45a). No entanto, a curva de distribuição de poros BJH mostra um pequeno aumento no diâmetro de poros (Figura 45b). Este fenômeno já foi observado anteriormente,³⁸ e foi interpretado como um processo de lixiviação de silsesquioxano iônico SSQ na superfície do material. Adicionalmente, o meio ácido da solução de HAuCl_4 pode contribuir para este processo, convertendo grupos siloxanos em grupos silanóis, em sílicas não calcinadas.^{119,120} Após a troca iônica, a área superficial se mantém a mesma, acompanhada de um leve aumento no volume de poro (Tabela 5), em concordância com o processo de lixiviação proposto acima.

Assumindo que os íons de ouro estão uniformemente dispersos na superfície do material, e usando as equações 6 e 7, foi estimada a densidade de íons de ouro na superfície (d_{Au}) e a distância média entre eles (l_{Au}).

$$d_{Au} = ([Au] \times N_A) / A_{BET (XSSQ-a)} \text{ e} \quad \text{Equação 6}$$

$$l_{Au} = (1/d_{Au})^{1/2}, \quad \text{Equação 7}$$

sendo $[Au]$, a quantidade de ouro fornecida em mol.g^{-1} , N_A é o número de Avogadro, e A_{BET} é a área superficial do material XSSQ-a.

A densidade encontrada foi de 0,058 AuCl_4^- por nanômetro quadrado e a distância média entre eles foi calculada como 4,2 nm, revelando que os íons complexo de ouro, partindo dessa suposição, estão altamente dispersos, inibindo assim uma a formação de nanopartículas de ouro. Esse resultado está em concordância com aqueles obtidos por espectroscopia UV-Vis.

É importante destacar que o material XSSQAu apresenta características desejáveis para ser utilizado como catalisador heterogêneo, tais como: i) estabilidade térmica até 70 °C; ii) alta dispersão dos íons de ouro, no qual cada átomo pode atuar como sítio catalítico independente; iii) alta área superficial e porosidade apropriada que possibilitam a difusão e a mobilidade das espécies durante o processo catalítico.

Para avaliar o desempenho do material XSSQAu como catalisador, foi utilizada a reação de acoplamento de alcinos terminais (fenilacetileno) como reação modelo. As condições ótimas de reação foram determinadas através de uma série de experimentos e os resultados estão resumidos na Tabela 6. Inicialmente foi usado apenas 0,22 mol% do catalisador na dimerização do fenilacetileno (**1a**), juntamente com 1,10-fenantrolina, di (acetoxiiodo) benzeno (PhI(OAc)₂) em diclorometano (DCM).

Tabela 6. Otimização das condições de reação.

Entrada	1,10-fen (equi)	PhI(OAc) ₂ (equi)	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Solvente	Rendimento (%)
1	0,4	1,5	25	6	DCM	-
2	0,4	1,5	70	6	DCM	37
3	0,4	1,5	70	18	DCM	99
4	-	1,5	70	24	DCM	4
5	0,4	-	70	18	DCM	-
6 ^a	0,4	-	70	18	DCM	99
7 ^a	0,4	-	70	18	DCM	99
8	0,4	1,5	70	18	MeCN	80
9	0,4	1,5	70	18	HCCl ₃	53
10	0,4	1,5	70	18	THF	9
11	0,4	1,5	70	18	Etanol	78
12	0,4	1,0	70	18	DCM	99
13	0,4	0,5	70	18	DCM	54
14	0,2	1,0	70	18	DCM	84

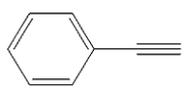
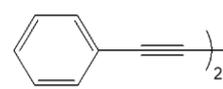
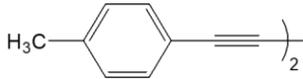
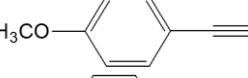
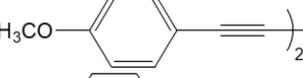
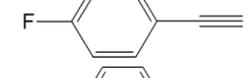
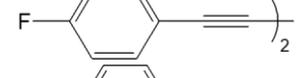
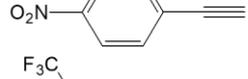
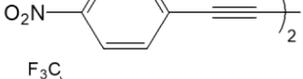
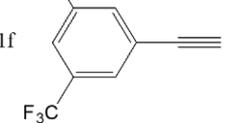
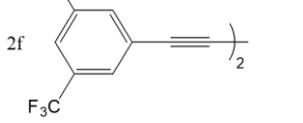
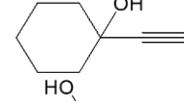
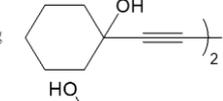
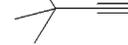
^a triflato de difeniliodônio ((Ph)₂IOTf) como oxidante.

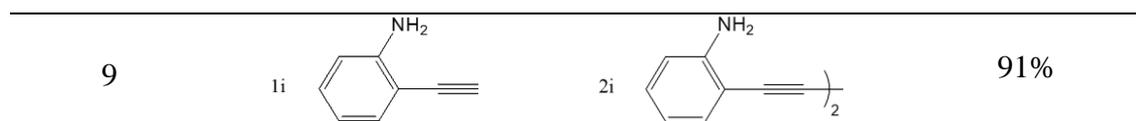
^b bis(trifluoroacetoxi)iodobenzeno (PhI(OCOFCF₃)₂) como oxidante.

À temperatura ambiente nenhuma reação foi observada em 24 h. O aumento na temperatura até 70 °C, em um tubo Schlenk selado, resultou em 37% de rendimento após 6 h

e a conversão completa para o 1,3-diino desejado (**2a**) ocorreu somente após 18 h (Tabela 6, entradas 2-3). O homoacoplamento não ocorreu sem a presença de um oxidante ($\text{PhI}(\text{OAc})_2$) ou ligante (1,10-fen) no sistema de reação (Tabela 6, entradas 4-5). Experimentos adicionais foram feitos em que $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ foi substituído por triflato de difeniliodônio ($(\text{Ph})_2\text{IOTf}$) e bis(trifluoroacetoxi)iodobenzeno ($\text{PhI}(\text{OCOCF}_3)_2$), os quais também resultaram na conversão total em **2a** (Tabela 6, entradas 6-7), revelando que essas outras fontes de iodônio também são eficazes como oxidantes. Foi estudada se a influência do solvente e o uso de acetonitrila, clorofórmio, tetra-hidrofurano e etanol foram prejudiciais para a reação (Tabela 6, entradas 8-11). A otimização da quantidade de ligante e oxidante (Tabela 6, entradas 12-14), revelou que a condição ótima de reação consiste em 1,10-fenantrolina (0,4 eq.), (diacetoxiiodo)benzeno (1,0 eq.), diclorometano como solvente a 70°C em sistema fechado. Portanto, essa condição foi selecionada para ser aplicada em uma nova série de reações de homoacoplamento de alcinos terminais (Tabela 6). Além disso, nenhuma reação foi observada quando se utilizou apenas o suporte XSSQ-a sem presença de ouro.

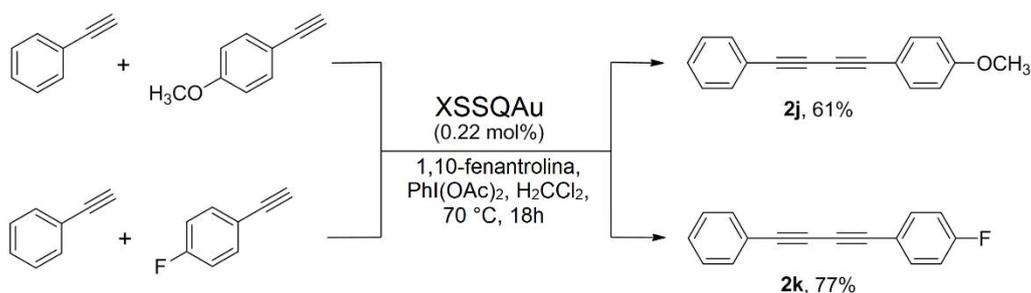
Tabela 7. Substratos utilizados para o homoacoplamento de alcinos terminais, seus diino correspondentes e o rendimento da reação.

$\text{R}-\text{C}\equiv\text{C} + \text{R}'-\text{C}\equiv\text{C} \xrightarrow[\text{70 }^\circ\text{C, 18h}]{\text{XSSQAu, 1,10-fenantrolina, PhI(OAc)}_2, \text{H}_2\text{CCl}_3} \text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}'$			
Entrada	Alcino	Diino	Rendimento (%)
1	1a 	2a 	99%
2	1b 	2b 	90%
3	1c 	2c 	92%
4	1d 	2d 	63%
5	1e 	2e 	74%
6	1f 	2f 	70%
7	1g 	2g 	30%
8	1h 	2h 	99%



Alcinos substituídos por Aril- e Alquil- foram submetidos a homo e heteroacoplamento e os resultados estão apresentados na Tabela 7 (entradas 1-9). Fenilacetileno funcionalizado com grupos doadores de elétrons [*o*-NH₂, *p*-OMe e *p*-Me] ou grupos retiradores de elétrons (3,5-(CF₃), *p*-F e *p*-NO₂) passaram por homocoplamento oxidativo e produziram o seu 1,3-diinos correspondente com uma faixa de rendimento que variou de moderados à excelente. No caso de alcinos substituídos por alifáticos, observou-se diferentes resultados. Enquanto o 2-metil-3-butin-2-ol resultou em conversão total no produto **2h**. Apenas 30% de rendimento foi obtido para o produto **2g**. O procedimento foi prontamente estendido para a preparação de diínos não simétricos a partir do heteroacoplamento entre fenilacetileno **1a** e alcinos terminais **1c** e **1d** utilizando as mesmas condições otimizadas. Nesse caso, os heterodiinos **2j** e **2k** (Esquema 1), atingiram rendimentos de 61% e 77%, respectivamente. Estes compostos foram separados dos homodiinos **2c** e **2d** por cromatografia em coluna.

Esquema 1. Esquema da síntese de heterodiinos.



Posteriormente, foi avaliada a reciclabilidade do material XSSQAu na reação de homoacoplamento do fenilacetileno (**1a**) nas condições otimizadas (Figura 46).

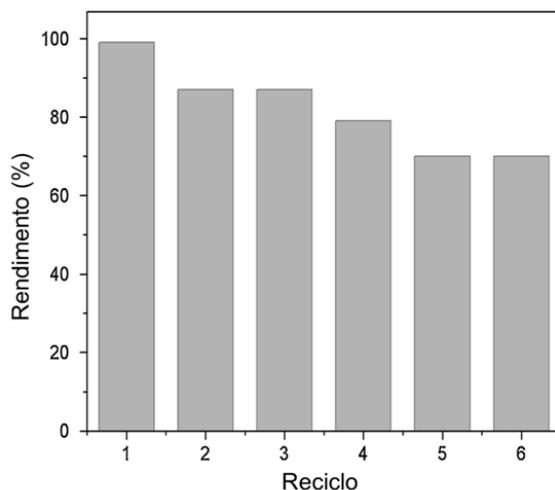


Figura 46. Testes de reciclabilidade do material XSSQAu para reação de acoplamento do fenilacetileno em condições otimizadas.

O catalisador apresentou excelente conversão no primeiro ciclo (rendimento de 99%) e para os ciclos subsequentes, uma ligeira diminuição foi observada. Esta tendência foi interpretada considerando-se que o catalisador foi sendo progressivamente triturado pelo agitador magnético, levando a uma provável perda de massa. Mesmo assim, no sexto ciclo, o rendimento da reação ainda foi de 70%. Outra hipótese para o decaimento de rendimento nos ciclos poderia ser a possibilidade de uma fração de ouro ter sido lixiviada para a solução. Dessa forma, para descartar essa hipótese, dois experimentos adicionais foram realizados. Ao invés de usar o material XSSQAu, foram aplicadas quantidades iguais de NaAuCl_4 e AuCl nas mesmas condições de acoplamento do fenilacetileno nas condições otimizadas. Em ambos os casos, os sais adicionados não produziram o correspondente 1,3-diino (**2a**) desejado, após 18 h. A suposição é que em meio orgânico, o sal de ouro não apresenta solubilidade suficiente para fornecer os sítios dos íons reativos. Adicionalmente, foram realizados testes com nanopartículas de ouro, de tamanho em torno de 5 nm, e foi observado que também não produzem a reação.

Desta forma, uma significativa lixiviação de ouro do material XSSQAu foi descartada. Consequentemente, nas condições aplicadas, o catalisador projetado é realmente o responsável pela reação, por manter os sítios catalíticos ancorados e disponíveis na superfície do suporte. Portanto, o catalisador XSSQAu apresenta excelente atividade e alta eficiência em relação ao protocolo sintético aplicado, considerando os rendimentos obtidos, mesmo após seis ciclos. Adicionalmente, a estratégia de síntese do catalisador é relativamente simples.

5.3. CAPÍTULO III – SÍNTESE DE NANOTUBOS DE TITÂNIA COM ALTA ÁREA SUPERFICIAL PARA ATUAR COMO SUPORTE DE ESPÉCIES DE OURO

Nanotubos de titânia, na forma anatásio, foram sintetizados e funcionalizados com silsesquioxano iônico contendo o grupo iônico cloreto de 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (SSQ), conforme a representação abaixo (Figura 47). Esse material será utilizado como suporte para espécies de ouro, usando-se a estratégia do efeito SMSI (*Strong Metal Support Interaction*) para obtenção de espécies de ouro de tamanho reduzido e altamente dispersas, tais como átomos, clusters ou nanopartículas.

Primeiramente, nanofolhas de titanato de sódio foram obtidas através do método hidrotérmico, onde as nanofolhas de titanato são formadas e se mantêm separadas devido à repulsão eletrônica dos íons de sódio.¹¹ O envelhecimento, com consequente formação de nanotubos de titanato (NTtitanato), ocorre a partir da troca iônica do íon Na^+ por H^+ , através da lavagem das nanofolhas de titanato em meio ácido ($\text{pH} < 7$).¹¹ Na sequência, o NTtitanato deve ser submetido a tratamento térmico à temperatura de 450 °C em atmosfera aberta para obtenção da fase anatásio, que é reconhecida como a fase mais apropriada para obtenção do efeito SMSI com metais.^{121,122} Entretanto, é bem conhecido também que o tratamento térmico em titânia, acima de 400 °C, produz mudanças na textura com redução drástica da área superficial.¹¹ Já foi reportado que a presença de silsesquioxano iônico na superfície de titânia inibe o processo de sinterização térmica.¹¹ Nesse sentido, visando minimizar alterações texturais do tratamento térmico, essa estratégia também foi utilizada para NTtitanato que foi submetido a uma reação de *grafting* com SSQ antes da calcinação. O NTtitanato revestido foi designado como NTtitanato/SSQ e então calcinado para formação da fase anatásio. O produto da calcinação foi designado NTTiO_2 . NTtitanato não revestido também foi calcinado para efeito de comparação. Nesse caso, o produto obtido foi nomeado como NTTiO_2 -bare.

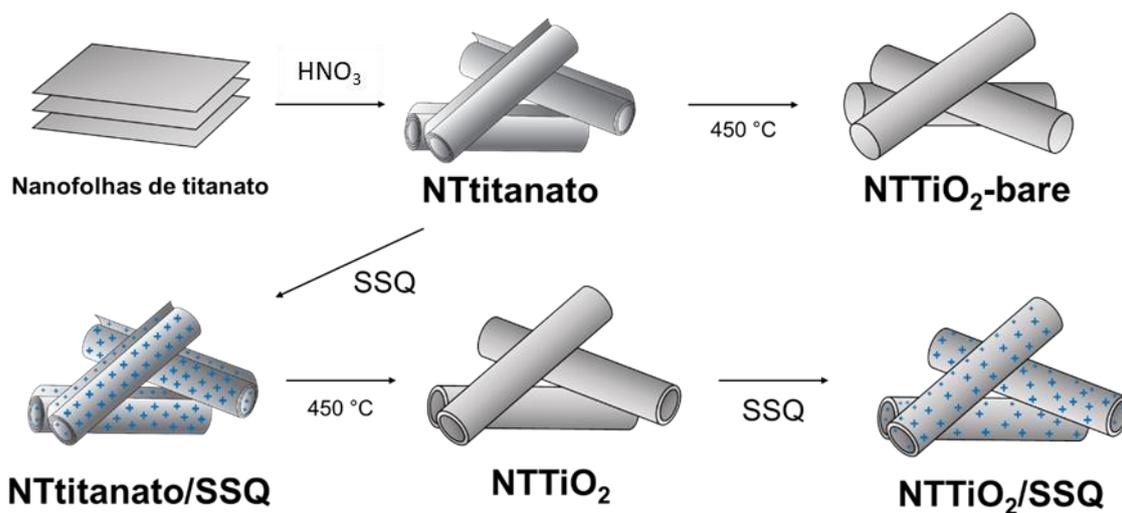


Figura 47. Ilustração esquemática da síntese do suporte de nanotubos de TiO₂, na fase anatásio contendo SSQ para síntese de AuNP.

Os materiais NTtitanato e NTtitanato/SSQ foram submetidos a análise termogravimétrica (TGA) e o termograma normalizado em 100% de massa das amostras, na temperatura de 150 °C, está apresentado na Figura 48, e o termograma original está mostrado na inserção da Figura 48. É possível observar na inserção da Figura 48 que ambos materiais apresentam uma queda de massa até 150 °C, a qual é atribuída à dessorção de água presente na superfície. E é possível observar na Figura 48 que no material NTtitanato/SSQ ocorre uma perda de massa a partir de 250 °C, que foi atribuída à decomposição dos grupos orgânicos. Assim, utilizando-se a faixa de temperatura de 150 até 650 °C, calculou-se uma perda de massa de 4,27% no material NTtitanato e uma perda de massa de 10,43% no material NTtitanato/SSQ. Portanto, a partir da diferença de perda de massa e considerando a massa molar de 267 g.mol⁻¹ para os grupos orgânicos do SSQ, foi estimada uma organofuncionalização de 0,23 mmol de grupo catiônico 1,4-diazoniabicyclo[2,2,2]octano por grama no material NTtitanato/SSQ.

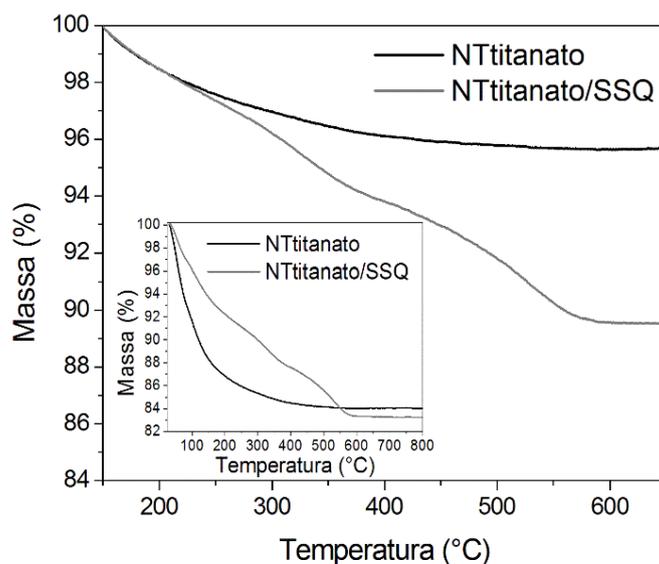


Figura 48. Termogramas dos materiais NTtitanato e NTtitanato/SSQ normalizados em 100 °C e na inserção da Figura o termograma original.

Os materiais das etapas subsequentes, NTTiO_2 e $\text{NTTiO}_2/\text{SSQ}$ também foram submetidos à TGA e as curvas estão apresentadas na Figura 49.

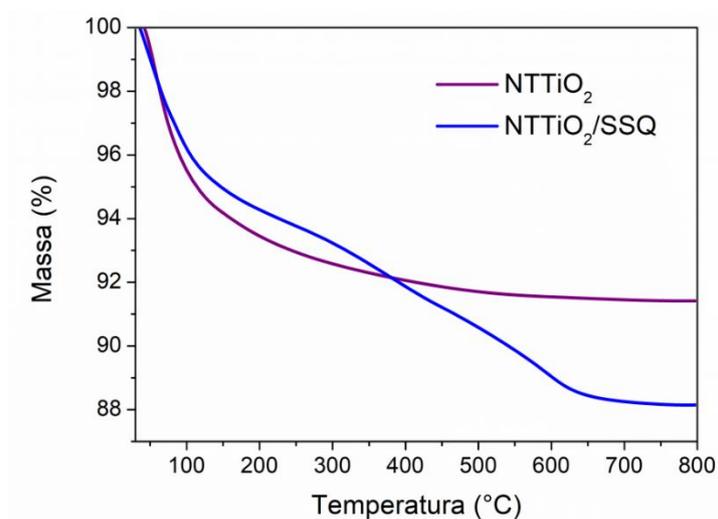


Figura 49. Termograma dos materiais NTTiO_2 e $\text{NTTiO}_2/\text{SSQ}$.

A perda de massa até 100 °C dos materiais foi atribuída a dessorção da água. Novamente é possível observar na Figura 49 que no material contendo SSQ ($\text{NTTiO}_2/\text{SSQ}$) ocorre uma perda de massa a partir de 250 °C, atribuída à decomposição e dessorção do grupo orgânico do SSQ. Assim, calculou-se a quantidade de SSQ presente no material $\text{NTTiO}_2/\text{SSQ}$ a partir das diferenças na perda de massa na faixa de temperatura de 150 até 650 °C. As perdas foram de 2,6 e 6,7 % para os materiais NTTiO_2 e $\text{NTTiO}_2/\text{SSQ}$, respectivamente. Portanto, considerando

a massa molar de $267 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ para os grupos orgânicos do SSQ, foi estimada uma organofuncionalização de $0,15 \text{ mmol}$ de grupo catiônico 1,4-diazoniabicyclo[2,2,2]octano por grama no material $\text{NTTiO}_2/\text{SSQ}$.

O material $\text{NTTiO}_2/\text{SSQ}$ foi avaliado por análise potenciométrica de cloreto. O resultado obtido foi de $0,14 \text{ mmol}$ de Cl^- por grama de material e considerando-se que o que cada grupo SSQ apresenta dois contra íons Cl^- , foi estimada a quantidade de $0,07 \text{ mmol}$ de grupos SSQ por grama no material $\text{NTTiO}_2/\text{SSQ}$.

Os materiais NTtitanato e NTTiO_2 foram caracterizados por DRX e os difratogramas estão apresentados na Figura 50. Pode-se observar no difratograma do material NTtitanato, picos em ângulos $2\theta = 10,0^\circ, 24,5^\circ, 28,5^\circ$ e $48,4^\circ$, os quais são atribuídos aos planos (100), (110), (310) e (020), respectivamente, do $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (JCPDS n° 36-0654). Para o material NTTiO_2 é possível observar picos em $2\theta = 25,3^\circ, 37,6^\circ, 48,3^\circ, 54,0^\circ, 55,1^\circ$ e $62,6^\circ$, os quais são atribuídos aos planos (101), (004), (200), (105), (211), (204), respectivamente, da estrutura do TiO_2 anatásio (JCPDS n° 21-1272). Confirmando assim, a formação da fase anatásio.

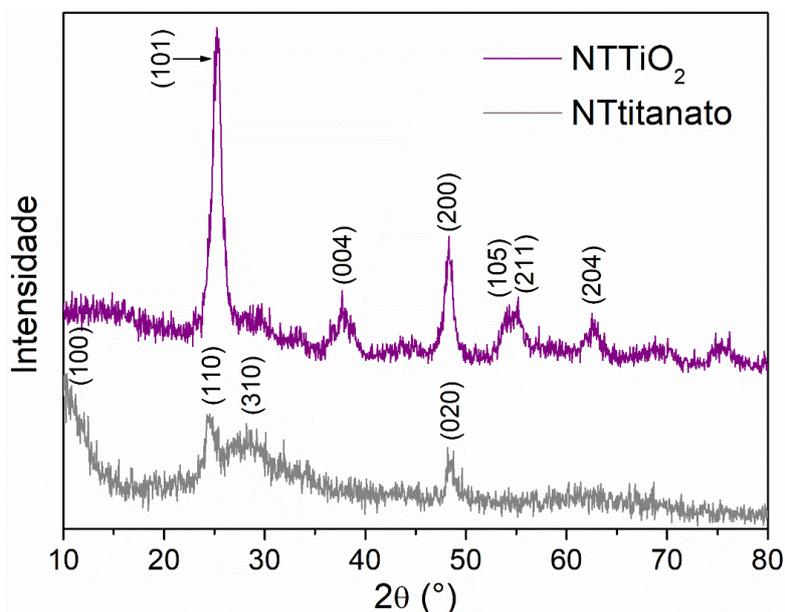


Figura 50. Difratogramas de raios X dos materiais NTtitanato e NTTiO_2 .

Os materiais NTtitanato, NTtitanato/SSQ, NTTiO_2 , $\text{NTTiO}_2/\text{SSQ}$ e NTTiO_2 -bare foram submetidos à análise textural. As isotermas de adsorção e dessorção de N_2 estão apresentadas na Figura 51a e as distribuições de diâmetro de poros, obtidas pelo método BJH, estão

apresentadas na Figura 51b. Os valores de área superficial e volume de poros estão apresentados na Tabela 8.

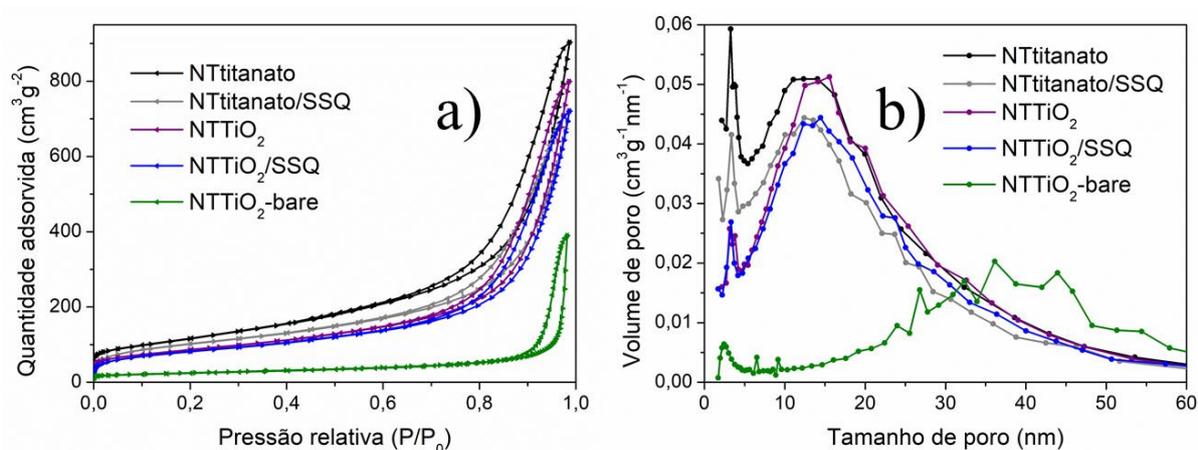


Figura 51. Análise textural dos materiais NTtitanato, NTtitanato/SSQ, NTTiO₂, NTTiO₂/SSQ e NTTiO₂-s/SSQ: a) isotermas de adsorção e dessorção de N₂; b) distribuição de tamanho de poros (método BJH).

Tabela 8. Parâmetros texturais.

Amostra	A _{BET} (± 5 m ² g ⁻¹) ^a	Volume de poro (± 0,005 cm ³ g ⁻¹)
NTtitanato	420	1,396
NTtitanato/SSQ	361	1,129
NTTiO ₂	307	1,238
NTTiO ₂ /SSQ	289	1,121
NTTiO ₂ -bare	87	0,603

^a = Área superficial obtido pelo método BET.

As curvas de adsorção e dessorção de N₂ dos materiais (Figura 51a) apresentam histereses em pressões relativas $P/P_0 > 0,8$, associadas à mesoporosidade.¹¹ A presença de mesoporos (Figura 51b) foi interpretada como resultado do envelhecimento dos nanotubos que cria espaços intersticiais gerando assim mesoporos. Observa-se que após a organofuncionalização com SSQ (NTtitanato/SSQ), ocorreu uma diminuição na quantidade de N₂ adsorvido (Figura 51a), bem como uma diminuição na área superficial (Tabela 8). É importante ressaltar na Figura 51b, que o pico com máximo em 3,2 nm, que aparece em todas as amostras, foi atribuído ao nitrogênio adsorvido no espaço interno do nanotubo, ou seja, o orifício do nanotubo tem aproximadamente 3,2 nm.¹¹ Após a organofuncionalização com SSQ, é possível observar claramente na Figura 51b que ambos, o pico do orifício do nanotubos, bem como os mesoporos produzidos pelo seu envelhecimento, diminuem significativamente seus

volumes. Esse resultado é um indicativo do sucesso da organofuncionalização e que o SSQ está uniformemente distribuído na superfície do material NTtitanato/SSQ.

Após, avaliou-se a influência da presença do SSQ na calcinação dos materiais na temperatura de 450 °C. Para o material NTTiO₂-bare (não organofuncionalizado com SSQ) a calcinação a 450 °C produziu uma drástica queda na área superficial para o valor de 87 m²g⁻¹, acompanhada de uma diminuição na distribuição de tamanho e volume de poros (0,603 cm³g⁻¹). Este resultado foi interpretado como consequência do colapso da nanoestrutura, devido à oclusão dos poros e à agregação dos nanotubos produzidos pela sinterização térmica. Por outro lado, no material NTTiO₂ é possível observar que as propriedades texturais foram praticamente mantidas, mesmo após a calcinação. Foi observada apenas uma leve queda nos valores de área superficial e no volume de poro (Tabela 8). Este resultado foi interpretado levando em consideração que a presença da sílica, proveniente do SSQ, levou a formação de ligações Si-O-Ti e Si-O-Si, as quais reduzem o contato anatásio/anatásio, dificultando a sinterização e o crescimento do cristal de anatásio.

Para o material NTTiO₂/SSQ, observa-se que após a organofuncionalização com SSQ ocorreu uma diminuição na quantidade de N₂ adsorvido (Figura 51a), bem como uma diminuição na área superficial (Tabela 8). Importante ressaltar, que nessa segunda organofuncionalização resultou em mudanças texturais mais brandas quando comparadas com as mudanças da primeira organofuncionalização (material NTtitanato/SSQ). Esse resultado foi interpretado levando em consideração que uma menor quantidade de SSQ foi incorporada em comparação com a primeira reação de *grafting*. Esta interpretação é concordante com os valores obtidos por TGA, onde a primeira reação de *grafting* resultou em uma quantidade de 0,23 mmol de grupo catiônico 1,4-diazoniabicyclo[2,2,2]octano por grama de material NTtitanato/SSQ, enquanto que na segunda reação foi obtido apenas 0,15 mmol de grupo catiônico por grama de material NTTiO₂/SSQ.

Para a síntese de espécies de ouro reduzido via SMSI no material NTTiO₂/SSQ, foi utilizada a estratégia descrita a seguir (Figura 52). No primeiro passo o ânion complexo AuCl₄⁻ foi adsorvido por troca iônica com cloretos provenientes do SSQ. Para isso, no material NTTiO₂/SSQ foi adicionado uma solução de H₂AuCl₄ utilizando a técnica umidade incipiente, onde o volume de solução é semelhante ao volume de poros do material. Posteriormente, o material foi seco em vácuo. Duas diferentes concentrações de H₂AuCl₄ foram utilizadas,

resultando nas concentrações de 0,07 e 0,017 mmol de AuCl_4^- por grama nos materiais, ou seja, foram fornecidas duas proporções $\text{AuCl}_4^- : \text{SSQ}$ 1:1 e 1:4, respectivamente. Considerando que cada grupo orgânico contém dois cloretos, as proporções (AuCl_4^- :sítio de troca) aplicadas foram de 1:2 e 1:8. Os materiais resultantes deste processo foram nomeados $\text{NTTiO}_2\text{Au}^{3+0,07}$ para o material com proporção 1:1 ($\text{AuCl}_4^- : \text{SSQ}$) e $\text{NTTiO}_2\text{Au}^{3+0,017}$ para o material com proporção de 1:4 ($\text{AuCl}_4^- : \text{SSQ}$). No segundo passo, os materiais foram submetidos à redução na temperatura de 450°C sob atmosfera de hidrogênio e os materiais resultantes foram nomeados, respectivamente, como $0,07\text{H}_2450$ e $0,017\text{H}_2450$. Adicionalmente, com o intuito de comparação, o material $\text{NTTiO}_2\text{Au}^{3+0,07}$ foi também submetido à redução com NaBH_4 , que não produz interação metal-suporte. O material resultante foi denominado $\text{NTTiO}_2\text{AuNP}$.

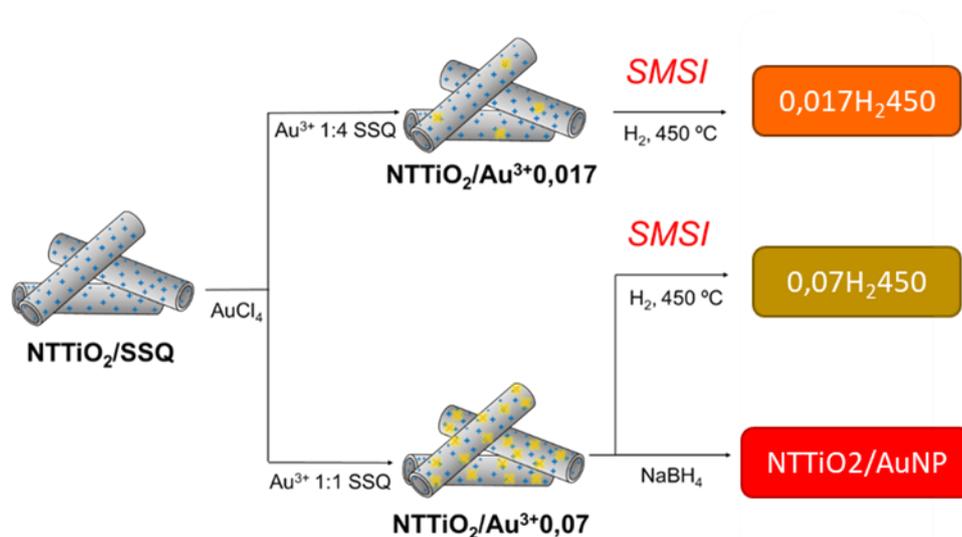


Figura 52. Representação esquemática das sínteses dos materiais $0,017\text{H}_2450$, $0,07\text{H}_2450$ e $\text{NTTiO}_2/\text{AuNP}$.

A presença das espécies de ouro, na forma de íon complexo ou nanopartículas, foi avaliada por espectroscopia na região do UV-Vis em todos os materiais. Os espectros estão apresentados na Figura 53, juntamente com a fotografia das amostras.

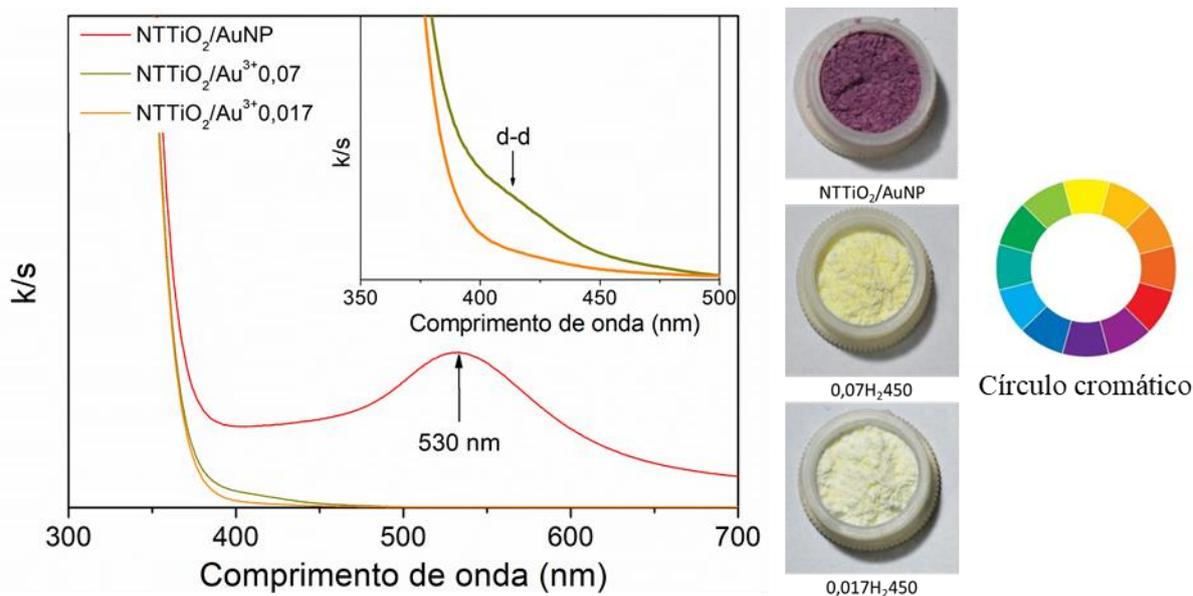


Figura 53. Espectros UV-Vis dos materiais $\text{NTTiO}_2/\text{Au}^{3+}0,07$, $\text{NTTiO}_2/\text{Au}^{3+}0,017$ e $\text{NTTiO}_2/\text{AuNP}$, na inserção da Figura está mostrado o espectro ampliado na região de 350 à 500 nm, fotografias dos materiais e a representação do círculo cromático.

É possível observar que ambos materiais apresentam absorção na região do Ultra-Violeta, atribuída à transição eletrônica de estrutura de bandas do TiO_2 na forma anatásio.^{123,124} Portanto, não foi possível observar as transições de transferência de carga do ligante para o metal no íon complexo, as quais aparecem também nesta região do espectro.¹¹⁸ Entretanto, é possível observar uma pequena absorção na região do violeta em 400 nm, melhor visualizada na inserção da Figura 53, principalmente para o material $\text{NTTiO}_2/\text{Au}^{3+}0,07$, que contém maior quantidade de ouro. Esta banda foi atribuída à transição d-d do complexo quadrado AuCl_4^- o qual é responsável pela coloração amarelada/creme que podemos observar na fotografia.¹¹⁸ Estes resultados confirmam a presença do ouro iônico adsorvido nos materiais $\text{NTTiO}_2/\text{Au}^{3+}0,07$ e $\text{NTTiO}_2/\text{Au}^{3+}0,017$. No espectro do material $\text{NTTiO}_2/\text{AuNP}$ é possível observar uma banda de absorção com máxima em 530 nm. Esta banda é característica da ressonância plasmônica de superfície de AuNP, confirmando assim a formação de nanopartículas no material $\text{NTTiO}_2/\text{AuNP}$.^{18,37} Adicionalmente, podemos observar na fotografia que o material $\text{NTTiO}_2/\text{AuNP}$ apresenta coloração vermelha que é a cor complementar do verde, absorção em 530 nm.

As fotografias dos materiais 0,017H₂450 e 0,07H₂450, submetidos a tratamento térmico sob atmosfera de H₂, estão apresentadas na Figura 54. A coloração preta das amostras é um indicativo da redução do TiO_2 formando espécies TiO_x ($x < 2$). Este processo de redução

acarreta na diminuição do *bandgap* para o infravermelho, devido à formação de semicondutor do tipo n, dopagem com Ti^{+n} ($n < 4$), que passa a absorver todo espectro visível.¹²⁵

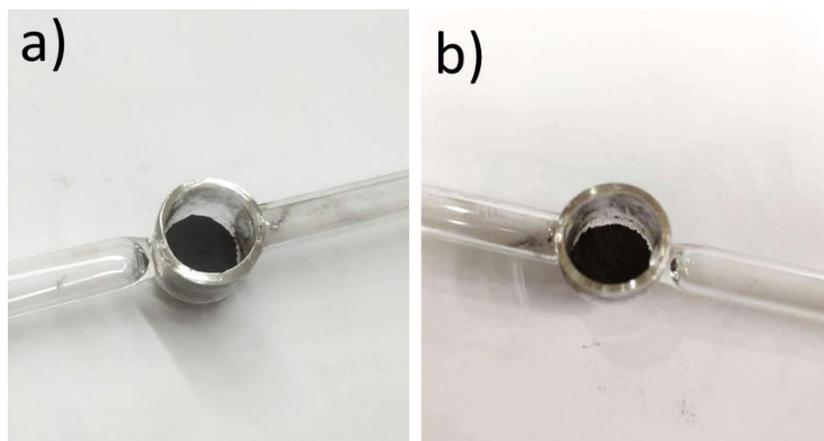


Figura 54. Fotografia dos materiais: a) 0,017H₂450 e b) 0,07H₂450.

Os materiais 0,017H₂450, 0,07H₂450 e NTTiO₂/AuNP também foram submetidos à análise por adsorção e dessorção de N₂. As isotermas estão mostradas na Figura 55a e a distribuição de tamanho de poro está apresentada na Figura 55b. Os valores de área superficial BET e volume de poro estão apresentados na Tabela 9.

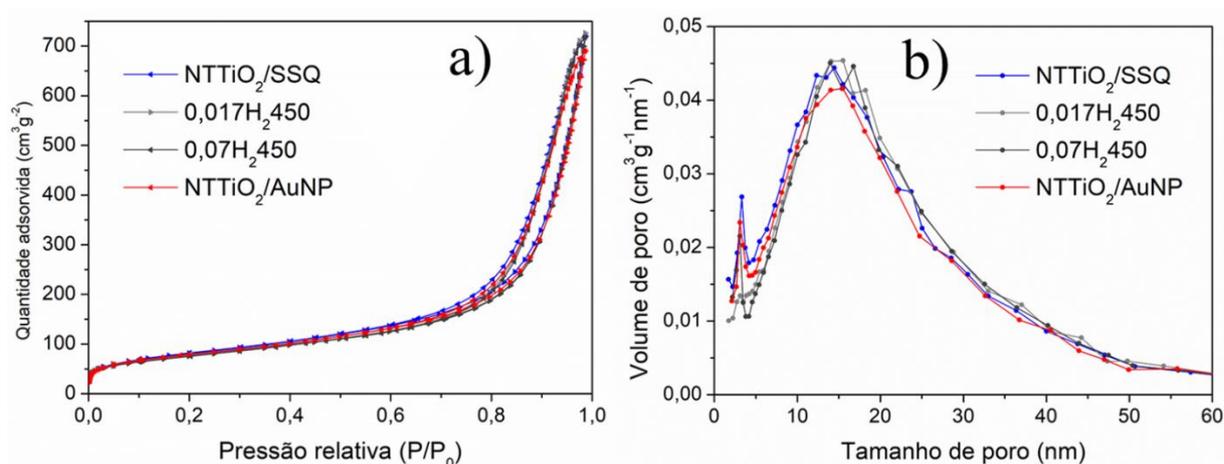


Figura 55. Análise textural dos materiais NTtitanato, NTtitanato/SSQ, NTTiO₂, NTTiO₂/SSQ e NTTiO₂-s/SSQ: a) isotermas de adsorção e dessorção de N₂; b) distribuição de tamanho de poros (método BJH).

É possível observar que a incorporação de ouro e o tratamento redutivo, tanto com hidrogênio como com NaBH₄, não alteraram significativamente, os valores de área superficial

para os três materiais. Quanto ao volume de poros, foi observado uma leve queda para os materiais contendo maior quantidade de ouro.

Tabela 9. Parâmetros texturais.

Amostra	A_{BET} ($\pm 5 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) ^a	Volume de poro ($\pm 0,005 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$)
NTTiO ₂ /SSQ	289	1,121
0,017H ₂ 450	271	1,125
0,07H ₂ 450	267	1,104
NTTiO ₂ /AuNP	279	1,059

^a = Área superficial obtido pelo método BET.

Na Figura 56 estão apresentadas imagem obtidas por TEM do material NTTiO₂/AuNP, o qual contém proporção 1:1 (Au³⁺:SSQ), obtido a partir da redução com NaBH₄. É possível observar que os nanotubos de TiO₂ foram efetivamente formados e que os mesmos se arranjam de forma tridimensional (enovelamento), isso está em concordância com a proposta de formação de mesoporos a partir do enovelamento dos nanotubos. Adicionalmente, podemos ver que as AuNP foram efetivamente formadas e apresentam forma esférica.

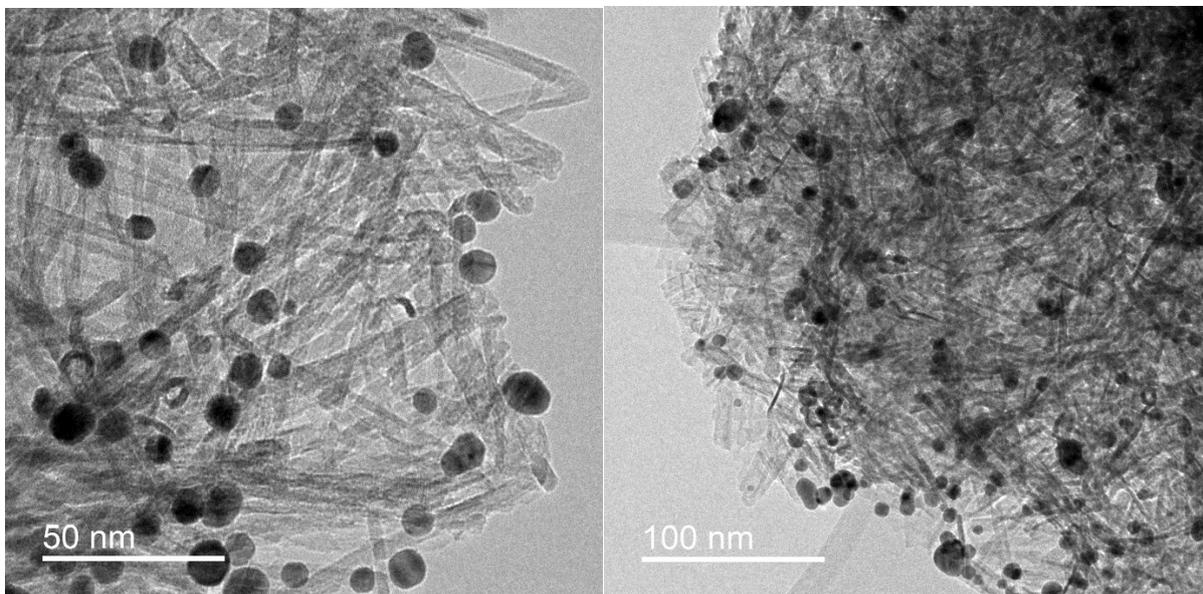
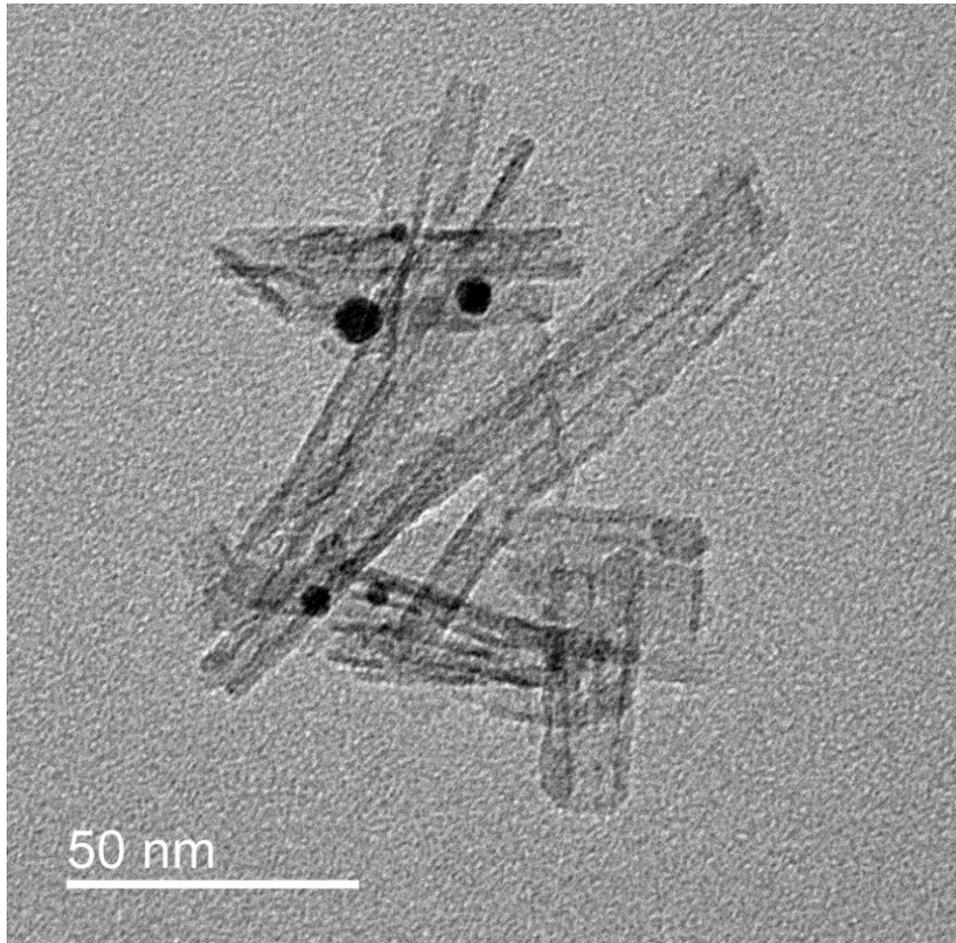


Figura 56. Imagens de TEM do material NTTiO₂/AuNP.

A partir das imagens de TEM, foi possível estimar o diâmetro das nanoesferas, em 9,4 nm e com um desvio padrão de 3,6 nm, considerando uma população de 282 partículas. O histograma desta estatística está apresentado na Figura 57.

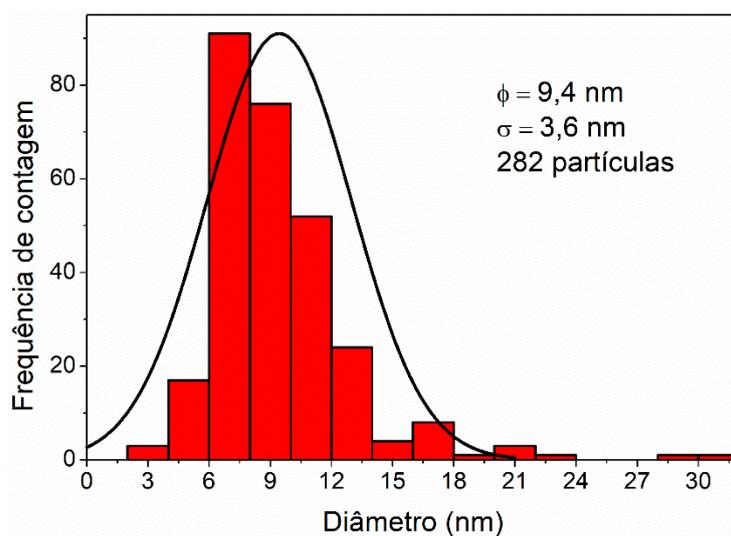


Figura 57. Distribuição de diâmetro das AuNP presentes no material NTTiO₂/AuNP.

A Figura 58 apresenta imagens do material NTTiO₂/AuNP obtidas no modo STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy). Na Figura 58a é apresentada a imagem obtida por STEM-BF (Scanning Transmission Electron Microscopy-Bright Field) e na Figura 58b a imagem obtida no modo STEM-HAADF (*High-angle Annular Dark-field Imaging Scanning Transmission Electron Microscopy*).

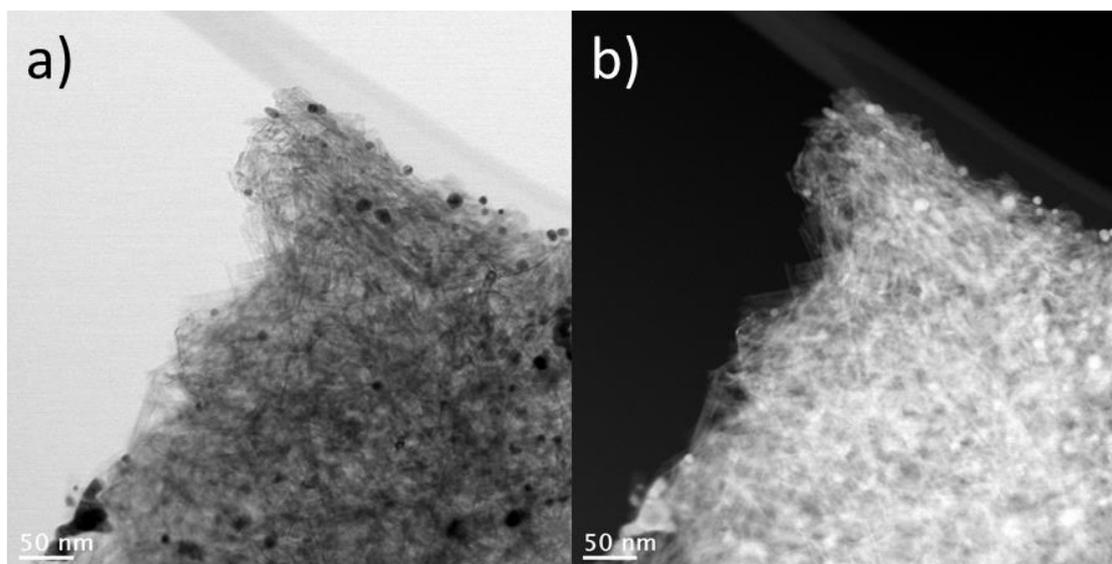


Figura 58. Imagens obtidas por STEM do material NTTiO₂/AuNP. a) Modo STEM-BF. b) Modo STEM-HAADF.

Na Figura 58a também é possível observar a morfologia dos nanotubos de titânia bem como a presença de AuNP (esferas escuras). Por outro lado, na imagem da Figura 58b as AuNP aparecem como esferas brilhantes, devido ao alto índice de espalhamento dos elétrons. Novamente podemos observar que as AuNP esféricas estão presentes e dispersas na superfície dos nanotubos.

O material $\text{NTTiO}_2/\text{AuNP}$ foi submetido a HRTEM (*High Resolution Transmission Electron Microscopy*). As imagens obtidas estão apresentadas na Figura 59, onde é possível identificar planos cristalinos nos nanotubos de titânio. Com o intuito de identificar estes planos, foi utilizada a equação de Bragg (Equação 5) para calcular as distâncias interplanares dos picos presentes no difratograma do material NTTiO_2 da Figura 50. Os valores obtidos estão dispostos na Tabela 10.

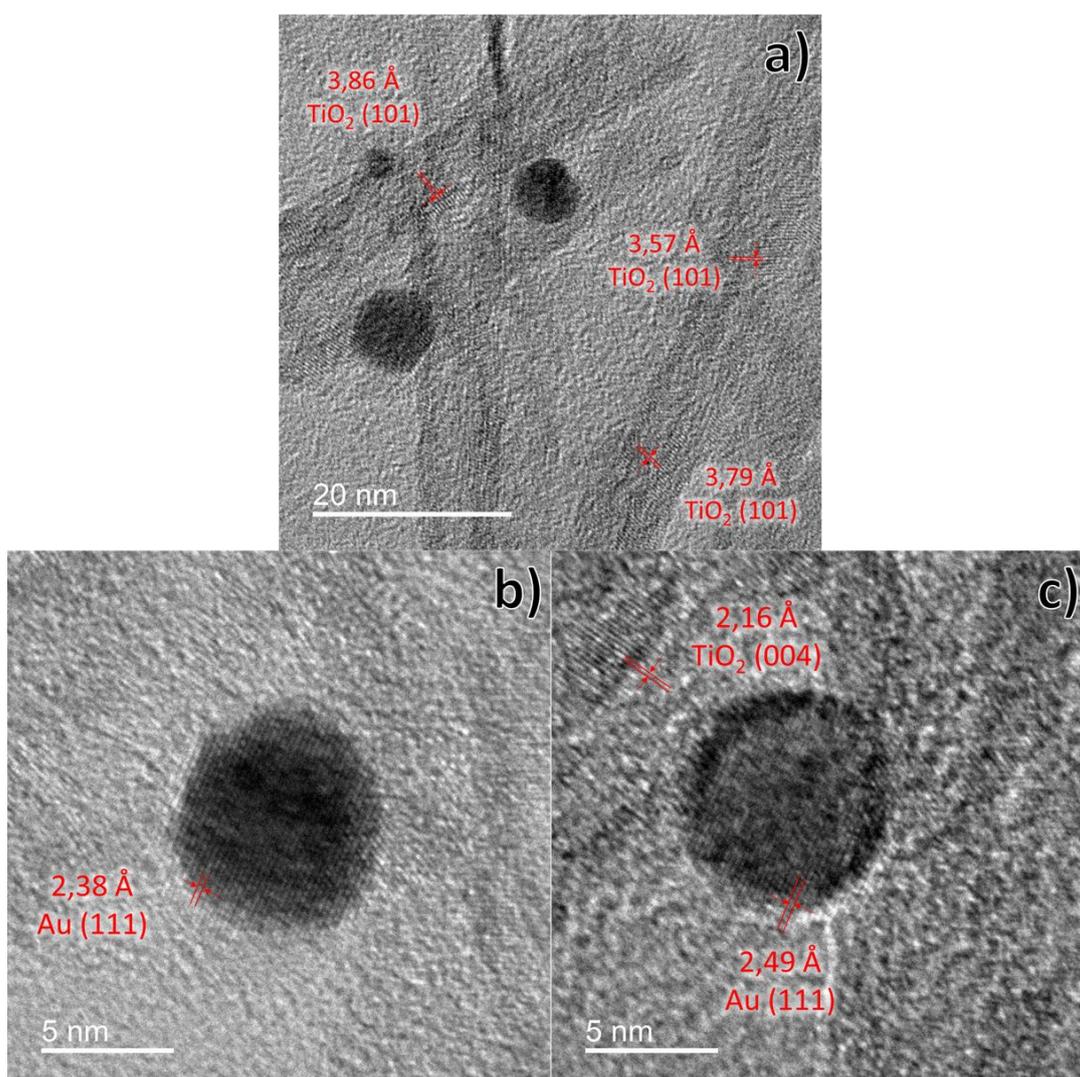


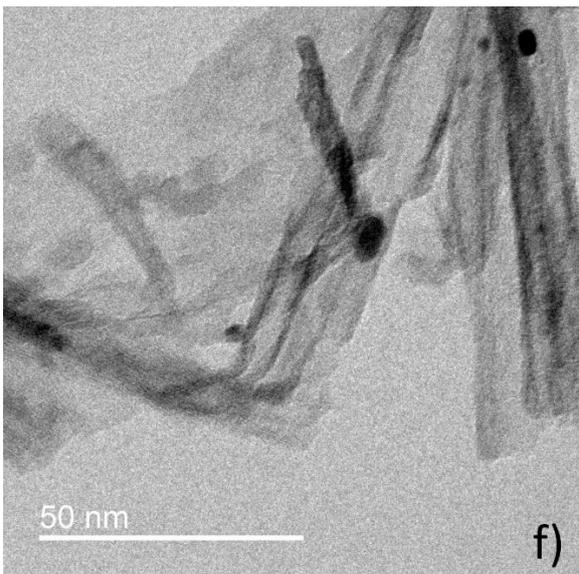
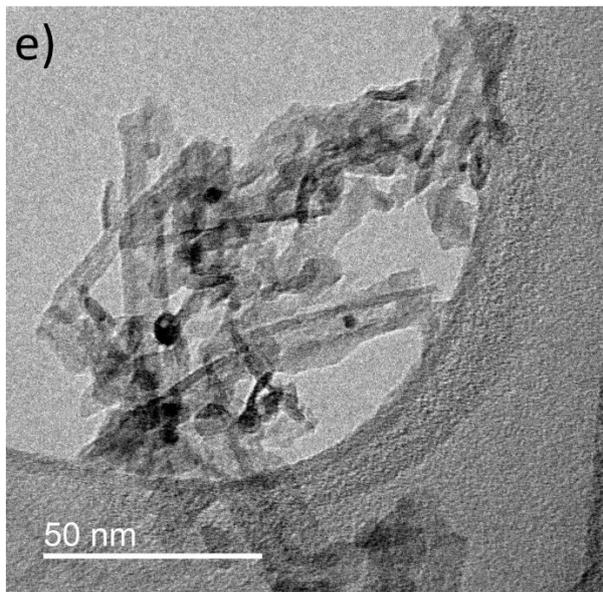
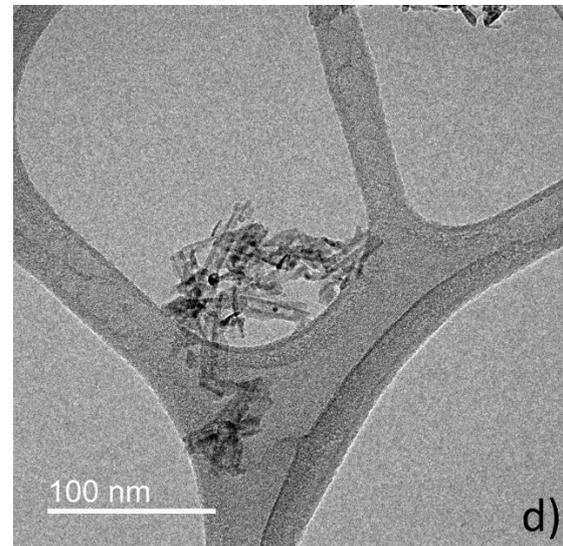
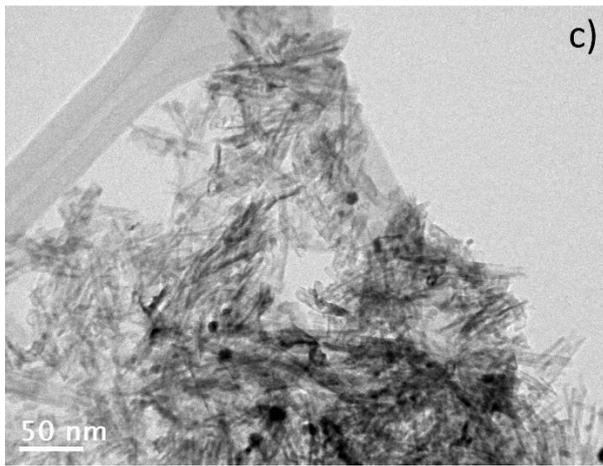
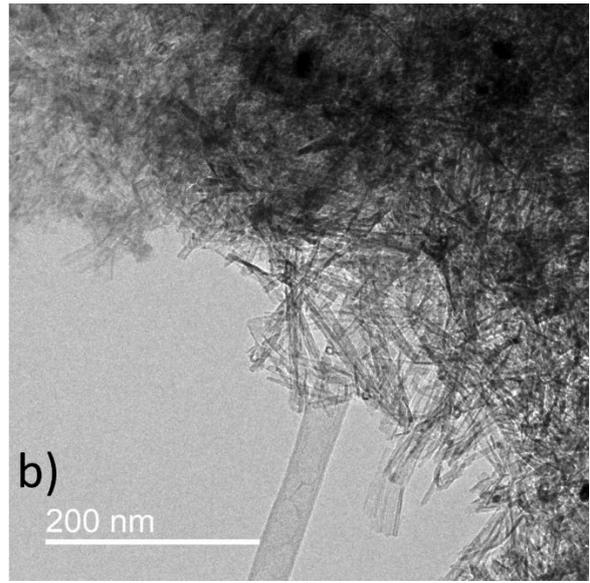
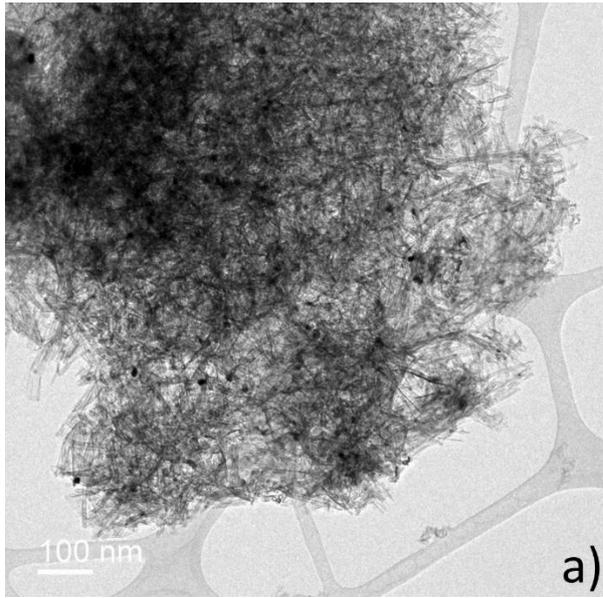
Figura 59. Imagens obtidas por HRTEM do material ESM/AuNP .

Tabela 10. Distâncias interplanares do óxido de titânia na fase anatásio.

2θ	(hkl)	$d_{(hkl)}(\text{Å})$
25,23	(101)	3,53
37,74	(004)	2,38
48,3	(200)	1,88
54,02	(105)	1,70
55,03	(211)	1,67
62,6	(204)	1,48

As distâncias interplanares dos planos identificados nos nanotubos de titânia, Figura 59a, foram estimadas como 3,86; 3,57 e 3,79 Å, que por comparação com os valores da Tabela 10, foram atribuídos ao plano (101) da titânia na fase anatásio. Para as imagens apresentadas nas Figura 59b e 59c, foi possível também observar planos cristalinos nas AuNP, cujas distâncias interplanares foram estimadas como 2,38 e 2,49 Å, respectivamente. Comparando com os dados apresentados na Tabela 4, esse plano foi identificado como sendo plano (111) do ouro metálico. Adicionalmente, na Figura 59c, foi identificado o plano com distância de 2,16 Å no nanotubo de titânio, que foi atribuído ao plano (004) do TiO₂ Anatásio (Tabela 10). Estes resultados dão robustez às identificações e atribuições de anatásio e ouro nas imagens de TEM e STEM do material NTTiO₂/AuNP.

Na Figura 60 estão mostradas imagens obtidas por TEM do material 0,07H₂450, o qual continha proporção 1:1 (Au³⁺:SSQ) antes da redução. É possível observar que os nanotubos de TiO₂ mantêm sua morfologia após o tratamento redutivo (450 °C, sob H₂). Pode-se observar também a presença de AuNP no material. O tamanho das nanopartículas de ouro foi estimado como sendo 4,0 nm, com desvio padrão de 2,6, para uma população de 71 nanopartículas. O menor tamanho das nanopartículas, quando comparado com aquelas presentes no material NTTiO₂AuNP, cuja redução foi feita com NaBH₄ (Ø = 9,4 nm), foi interpretado como consequência do efeito SMSI, que inibe o processo de coalescência do ouro. O histograma da distribuição de tamanho das nanopartículas está apresentado na Figura 61. Destaca-se a possibilidade da presença de *clusters* metálicos com diâmetros menores que 1 nm.



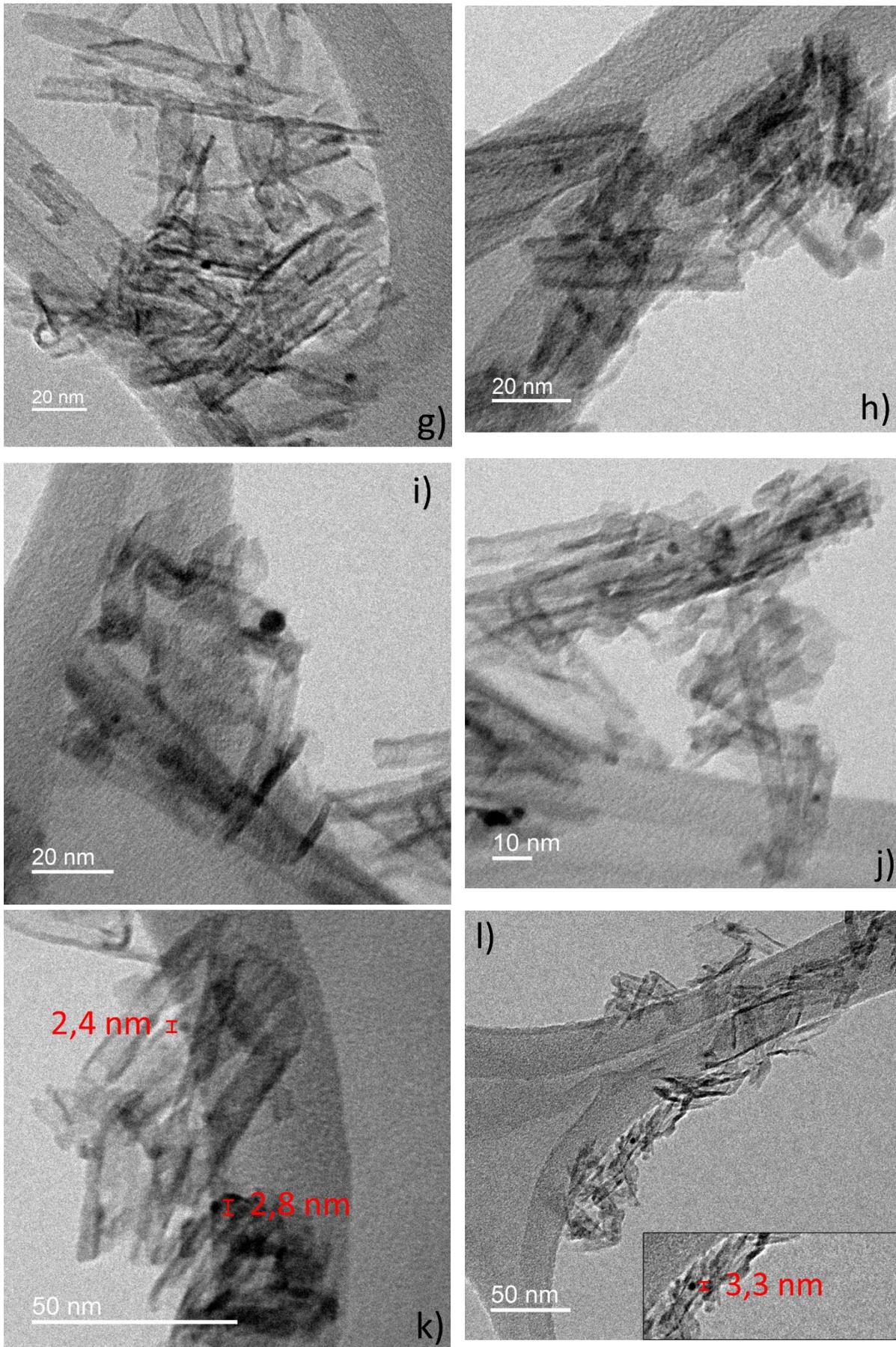


Figura 60. a) – l) Imagens de TEM do material 0,07H₂450.

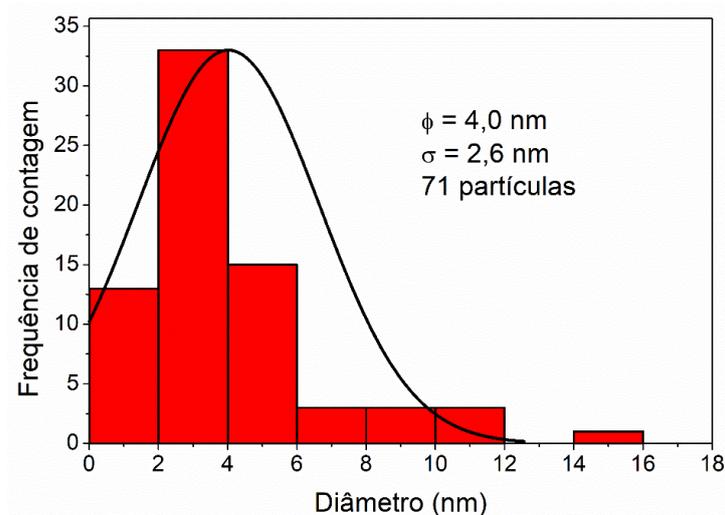


Figura 61. Distribuição de diâmetro das AuNP presentes no material 0,07H₂450.

O material 0,07H₂450 foi submetido à análise STEM e as imagens obtidas estão apresentadas na Figura 62. A imagem 62a foi obtida no modo STEM-BF e a Figura 62b foi obtida no modo STEM-HAADF. É possível observar o enovelamento dos nanotubos de titânia e a dispersão homogênea de nanopartículas com formato esférico no corpo do suporte. Estes resultados estão em concordância com a proposta da formação dos mesoporos em decorrência do empacotamento dos nanotubos, bem como com a alta dispersão de AuNP evidenciada através das imagens de TEM e STEM.

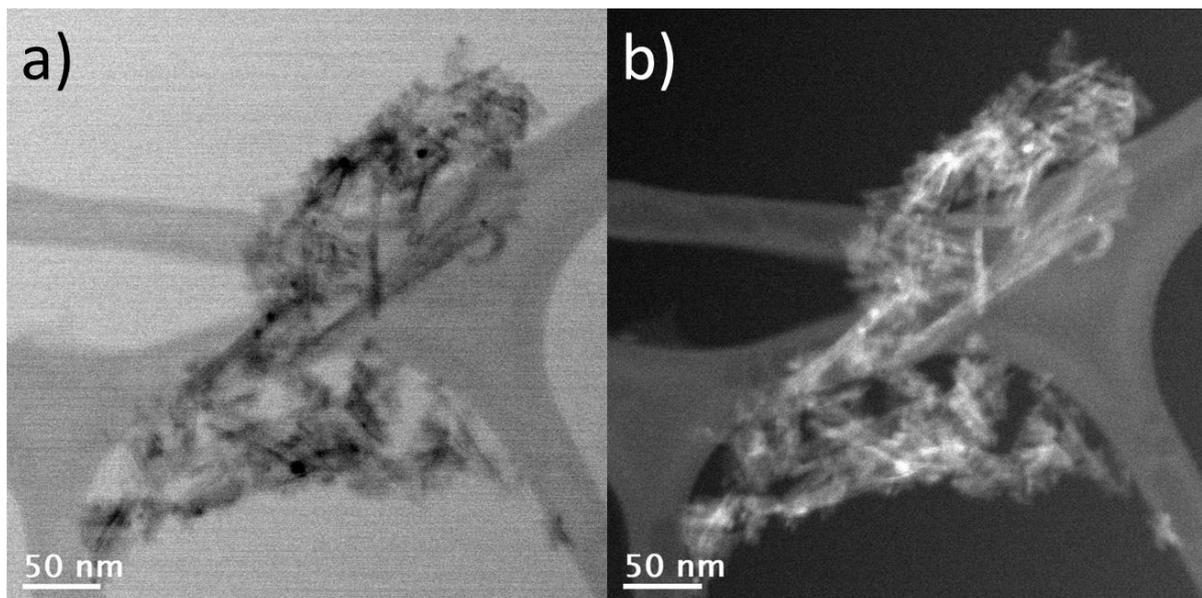


Figura 62. Imagens obtidas por STEM do material 0,07H₂450. a) e c) Imagem obtida por STEM-BF. b) e d) Imagem obtida por STEM-HAADF.

A Figura 63 apresenta imagens obtidas por HRTEM do material 0,07H₂450. É possível observar nas Figuras 63a e 63b planos cristalinos na estrutura do nanotubo. Os valores médios das distâncias interplanares estimadas a partir das imagens variam entre 6,2 – 7,0 Å. Esses valores não coincidem com os valores calculados para o TiO₂ na fase anatásio (Tabela 10). Esses planos não identificados foram interpretados como sendo devido a presença de espécies não estequiométricas do tipo (TiO_x (x < 2)), produzidas pela forte interação metal suporte. Além disso, na Figura 63b, as distâncias interplanares dos planos cristalinos presentes nas AuNP foram estimadas como 5,3 Å. Novamente, o valor estimado não condiz com os valores calculados a partir do difratograma de raios X das AuNP. Esse resultado foi interpretado considerando que as formas reduzidas da titânia podem estar recobrando a superfície das nanopartículas de ouro. Adicionalmente, nesse caso específico é possível observar que a AuNP não apresenta uma forma esférica bem definida, mas sim uma forma suavemente “fundida” com a superfície da matriz titânia. Estes resultados corroboram a presença de forte interação metal suporte (SMSI) entre ouro e a matriz de titânia.

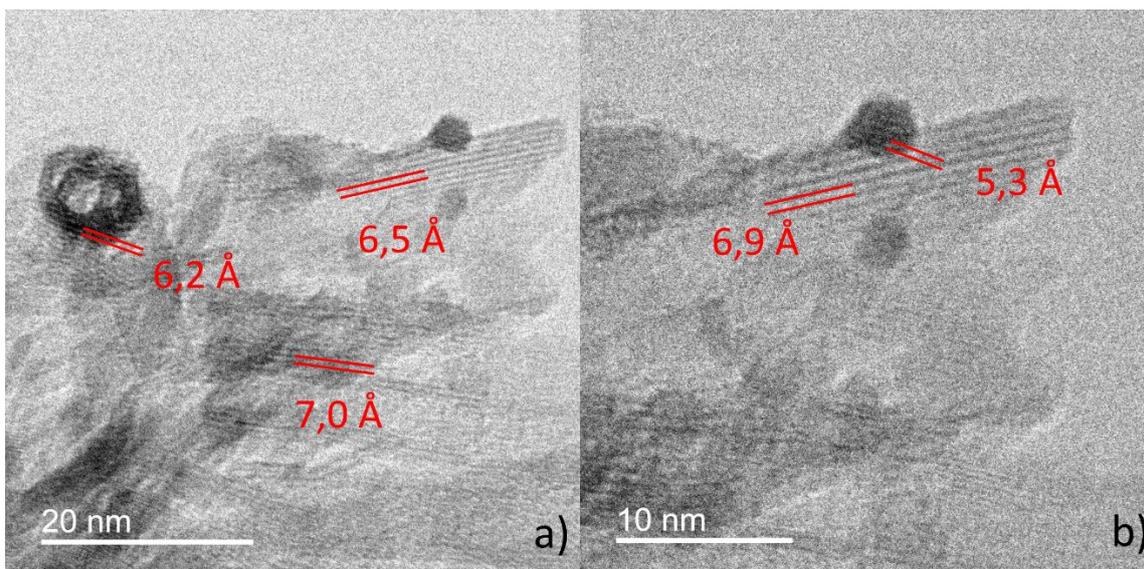
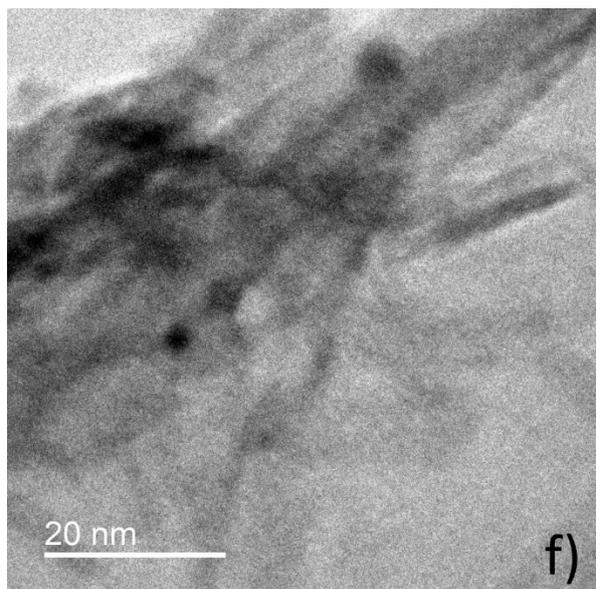
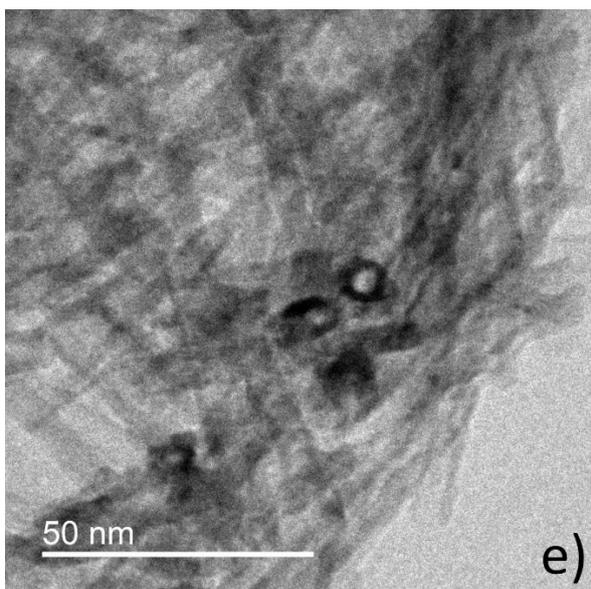
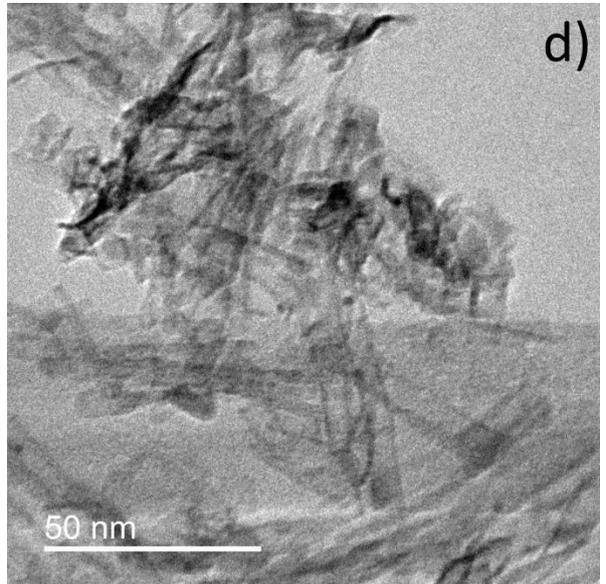
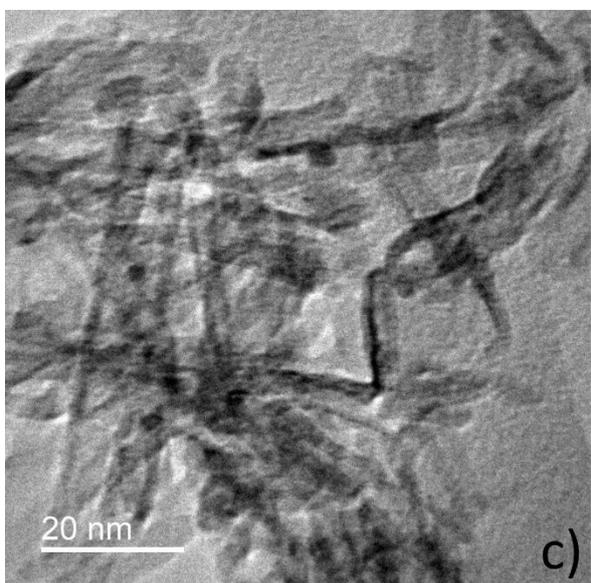
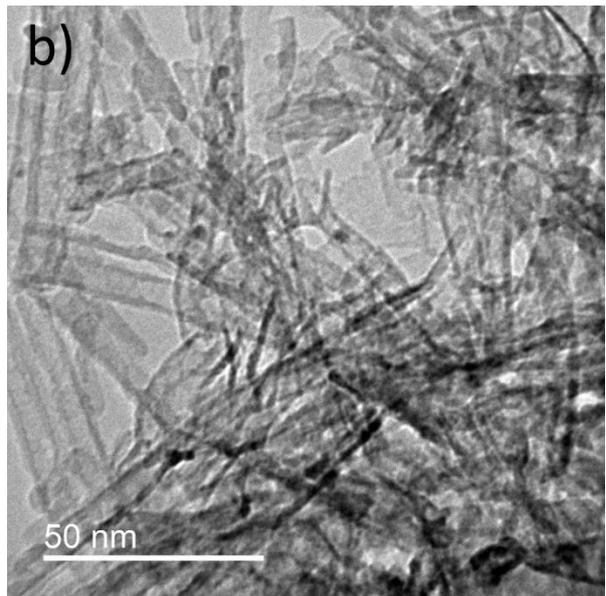
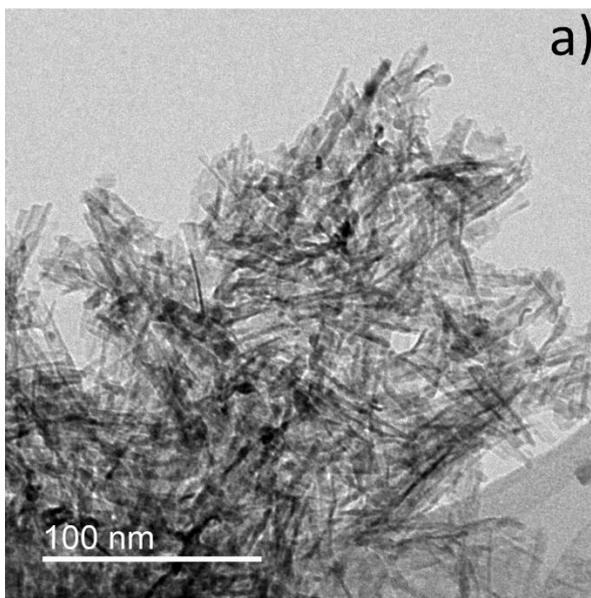
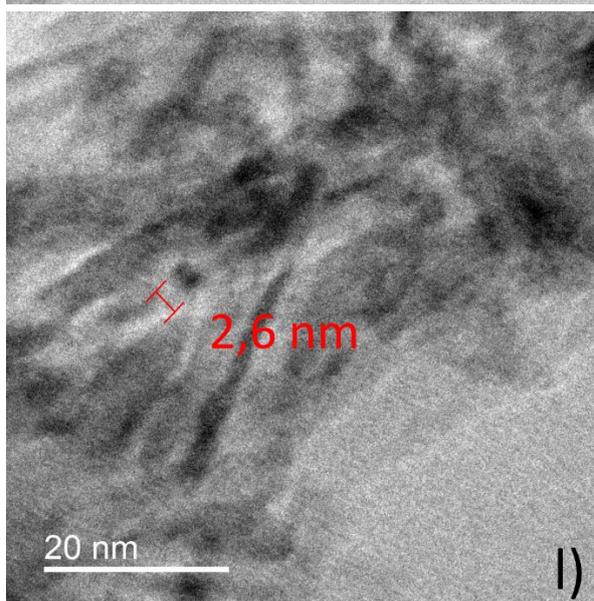
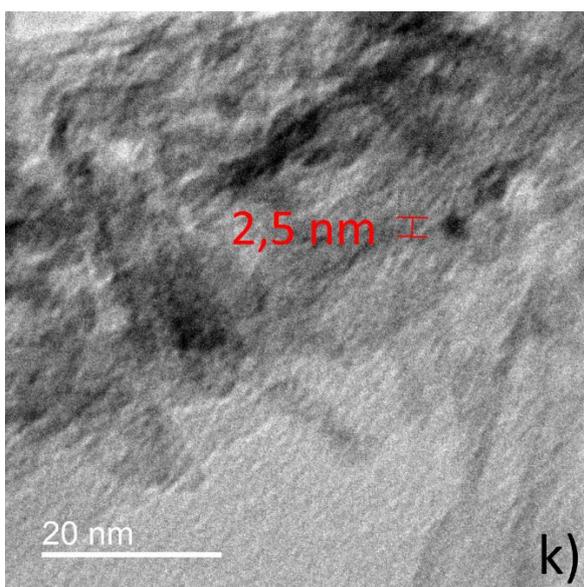
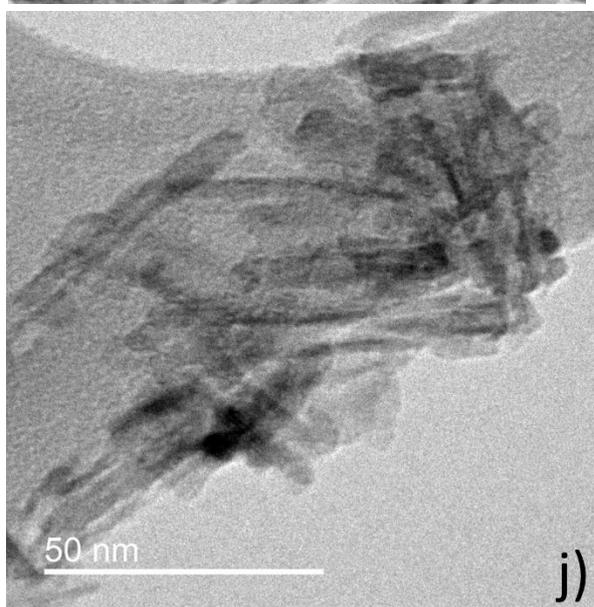
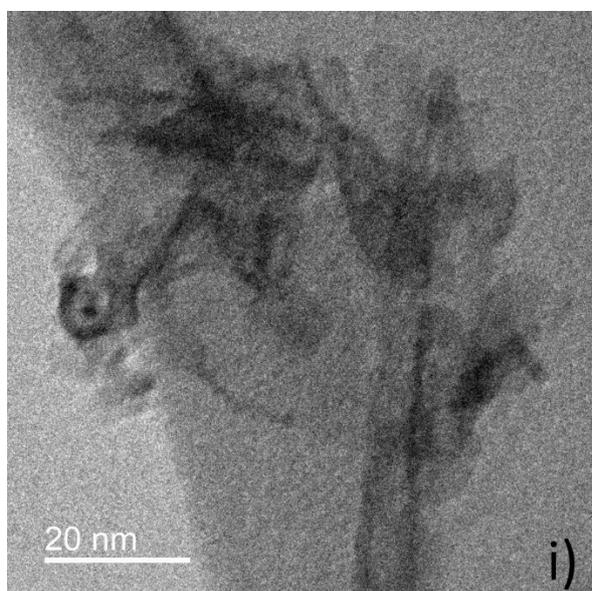
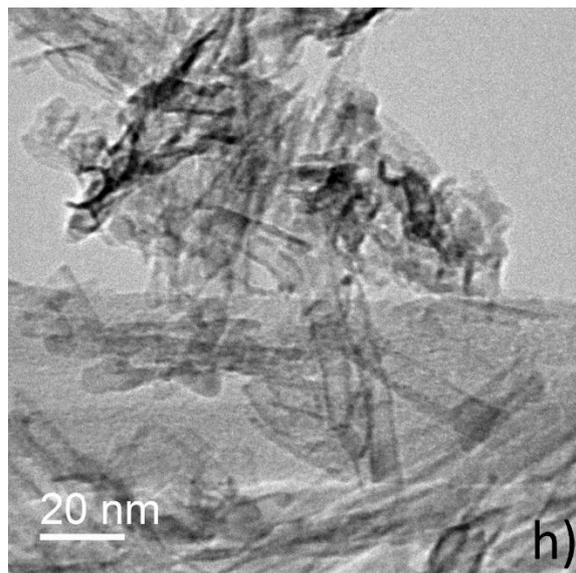
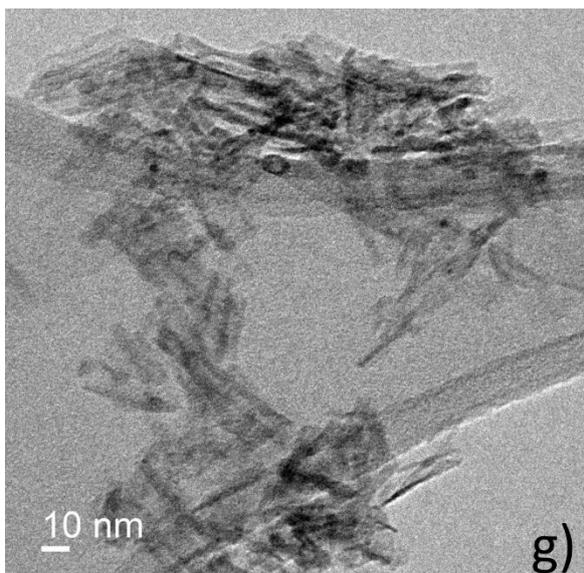


Figura 63. Imagem obtida por HRTEM do material 0,07H₂450

O material 0,017H₂450 foi analisado por MET e as imagens obtidas estão apresentadas na Figura 64. É possível observar que este material apresenta uma menor quantidade de AuNP. De fato, esse material tem apenas 25% da quantidade de ouro dos materiais 0,07H₂450 e NTTiO₂/AuNP. Adicionalmente, pode-se observar que as AuNP apresentam diâmetros significativamente menores que no material 0,07H₂450. Esse resultado indica que a estratégia planejada para dispersar ouro na superfície da matriz, para evitar coalescência, foi alcançada.

Nas Figuras 64k à 64n estão apresentadas as estimativas do diâmetro de algumas das AuNP. O valor médio do diâmetro foi de 2,7 nm com desvio padrão de 1,1 nm, considerando uma população de 65 nanopartículas. O histograma da distribuição de tamanho das nanopartículas está apresentado na Figura 65.





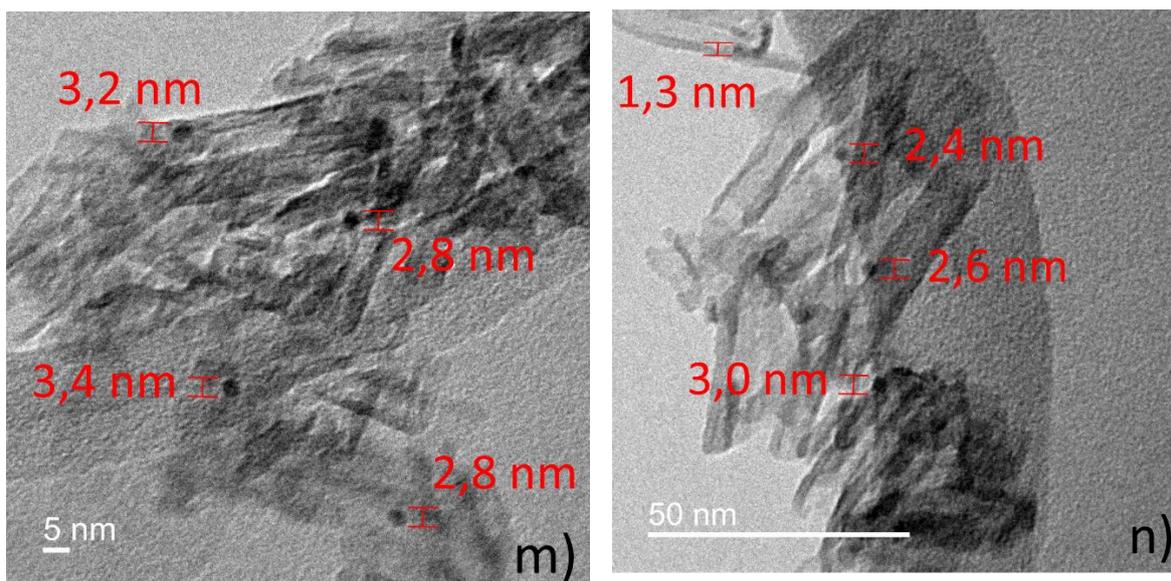


Figura 64. a) – n) Imagens de TEM do material 0,017H₂450. f), k) l) foram obtidas no modo HRTEM.

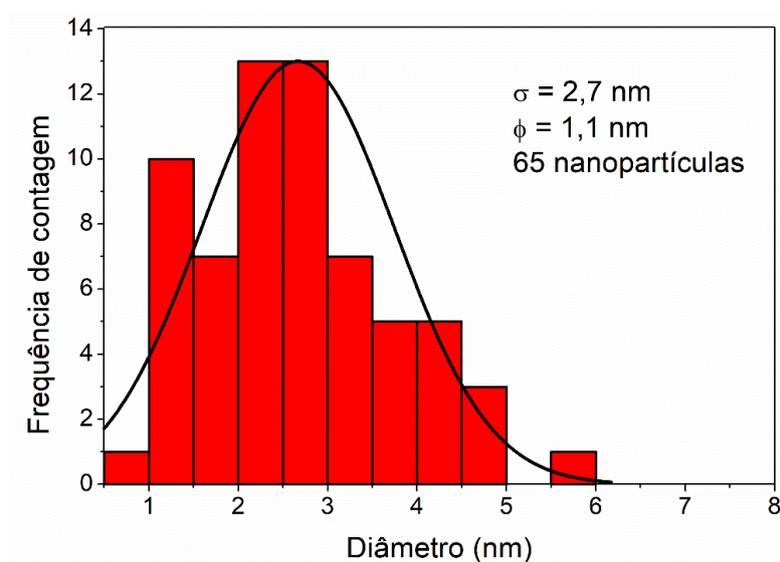


Figura 65. Distribuição de diâmetro das AuNP no material 0,017H₂450.

Destaca-se também a presença de *clusters* metálicos (diâmetro < 1 nm) presentes no material 0,017H₂450. Na Figura 66 é apresentada uma ampliação dos clusters formados e são apresentando os valores médios dos diâmetros das nanopartículas presentes. Os valores estimados foram 8,9 e 8,7 Å, confirmando a presença de aglomerados metálicos do tipo clusters, com diâmetros menores que 1 nm.

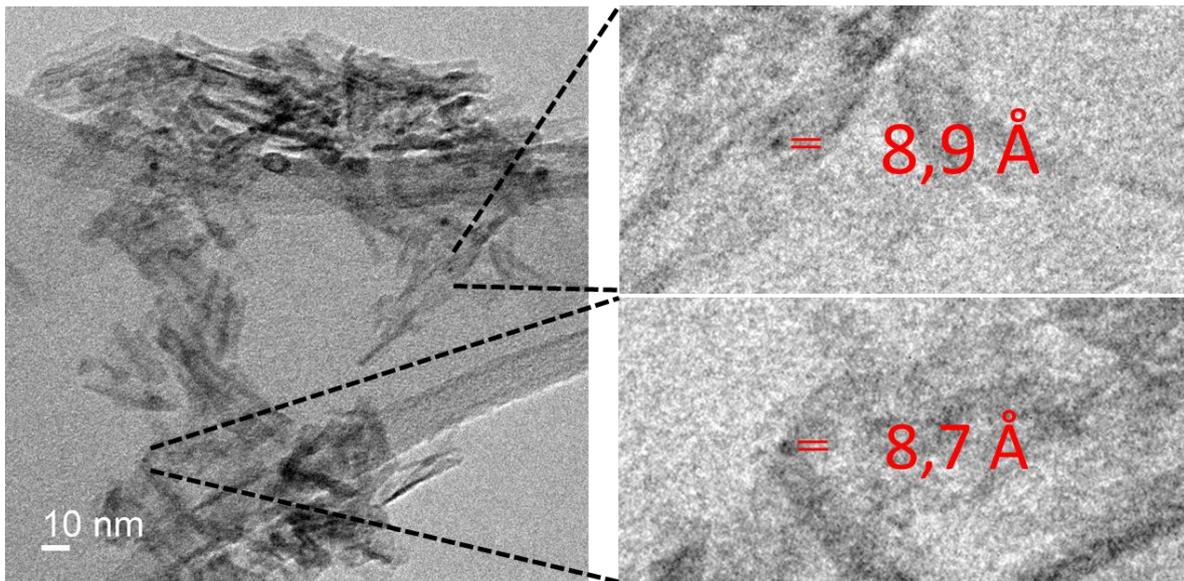


Figura 66. Imagem de TEM do material 0,017H₂450.

Na Figura 67 estão apresentadas as imagens de STEM do material 0,017H₂450. As Figuras 67a e 67c apresentam imagens obtidas no modo STEM-BF, e nas Figuras 67b e 67d, imagens obtidas no modo STEM-HAADF. Pode-se observar o entrelaçamento dos nanotubos de titânia em concordância com a proposta da formação dos mesoporos discutido na análise textural. Ainda é notável a diminuição tanto no tamanho, quanto na quantidade de AuNP presentes no material 0,017H₂450, em concordância com a discussão realizada a partir das imagens de TEM, evidenciando assim o sucesso na estratégia utilizada para a obtenção de ouro altamente disperso na superfície da matriz.

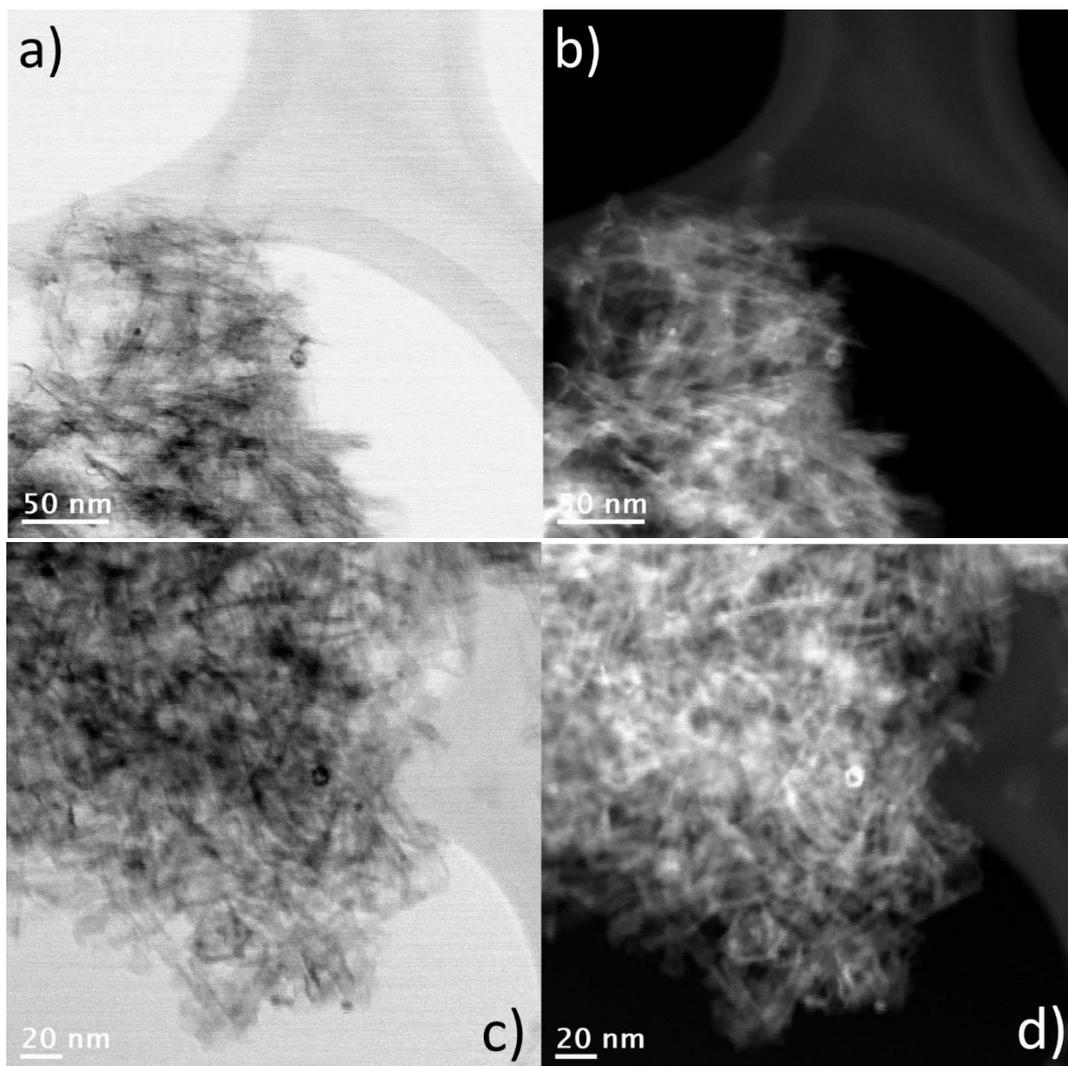


Figura 67. Imagens obtidas por STEM do material 0,017H₂450. a) e c) Imagem obtida no modo STEM-BF. b) e d) Imagem obtida no modo STEM-HAADF.

O material 0,017H₂450 foi submetido à análise STEM com mapeamento por EDS. As imagens de STEM estão apresentadas na Figura 68a. A Figura 68b apresenta os mapeamentos EDS para os elementos Au e Ti, sobrepostos na imagem STEM e na Figura 68c e d estão apresentados os mapas EDS dos elementos Au e Ti, considerando as linhas L α 1 e K α 1, respectivamente. Mesmo não apresentando nitidez suficiente na imagem de STEM, é possível confirmar que o ouro metálico está homogeneamente disperso somente no corpo da matriz de titânia, concordando com as discussões realizadas a partir das imagens de TEM e STEM.

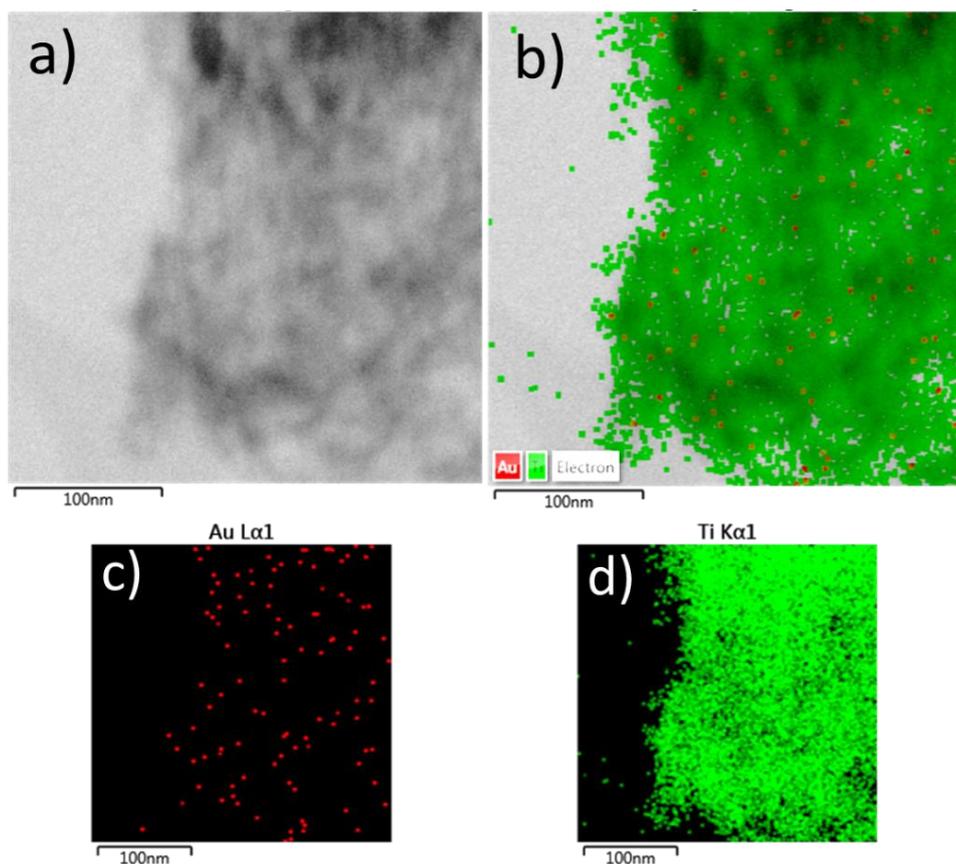


Figura 68. Imagens obtidas no modo STEM com mapeamento EDS. a) Imagem STEM. b) Imagem STEM com o mapeamento dos átomos Au e Ti sobrepostos. c) e d) Mapa de EDS obtido para os elementos Au, e Ti, respectivamente.

Uma representação dos materiais obtidos a partir das reduções via SMSI e NaBH_4 está apresentada na Figura 69. É possível atribuir que o processo de redução de AuNP promovido com temperatura e atmosfera de hidrogênio, produziu forte interação metal suporte (SMSI) entre ouro e anatásio. Além disso, pode-se afirmar que reduzindo a quantidade de ouro adicionado, é possível reduzir o tamanho das espécies de ouro formadas na superfície da matriz, chegando-se à dimensão de agregados atômicos do tipo *clusters*. Portanto, a estratégia aplicada nesse trabalho é bastante viável e promissora para arquitetura de catalisadores de ouro metálico, altamente dispersos e com pequenas dimensões. Adicionalmente, o emprego desta estratégia propicia materiais com elevada potencialidade para serem utilizados como catalisadores em reações orgânicas heterogêneas, na eletroquímica, em células solares, entre outras aplicações. Além de abrir possibilidades de maiores investigações físico-química de suas propriedades.

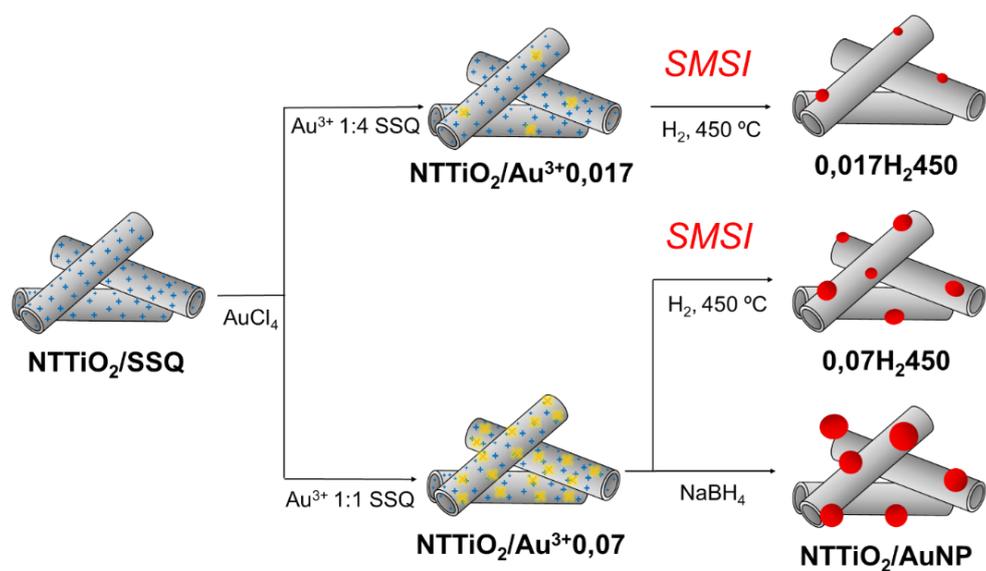


Figura 69. Representação da estratégia de síntese de catalisadores de ouro, aplicada neste trabalho.

6. CONCLUSÃO

Neste trabalho foram desenvolvidas duas séries de materiais magneto responsivos contendo nanopartículas de ouro em ambientes diferentes, confinado e não confinado. Ambas as séries contendo partículas de magnetita revestidas com sílica, com diâmetro estimado em torno de 87 nm, sendo que em uma das séries foram gerados nanocontainers. Para esta série, foi desenvolvida uma estratégia para sintetizar nanopartículas de ouro, preferencialmente no interior dos nanocontainers, em ambiente confinado. As nanopartículas de ouro sintetizadas no interior dos nanocontainers apresentaram diâmetro médio maior que aquelas sintetizadas na outra série, sem nanocontainers; portanto, na superfície externa das partículas magnéticas. Os diâmetros estimados para as nanopartículas de ouro foram 14,4 e 8,2 nm, para ambiente confinado e não confinado, respectivamente. Os materiais sintetizados foram caracterizados e seus desempenhos como catalisadores foram avaliados frente à reação de redução de *p*-nitrofenol. O catalisador contendo nanopartículas de ouro em ambiente não confinado apresentou melhor desempenho que aquele contendo nanopartículas de ouro em ambiente confinado. Por outro lado, o material contendo nanopartículas de ouro em ambiente confinado apresentou melhores resultados de reciclo. Portanto, o sucesso da síntese de AuNP em diferentes ambientes foi atribuída tanto às diferenças no tamanho de crescimento das AuNP quanto nos melhores resultados de reciclo para o material contendo ambiente confinado, o qual inibe os processos de lixiviação.

Sítios catalíticos de Au(III) termicamente estáveis na forma de espécies isoladas do íon complexo AuCl_4^- e dispersos na superfície de sílica, foram obtidos com sucesso a partir do desenvolvimento de uma estratégia de síntese. Sílica mesoporosa com distribuição estreita de tamanho de poros, em torno de 5,7 nm, foi sintetizada pelo método sol-gel e quimicamente modificada com um silsesquioxano iônico, para ser usada como suporte na imobilização do íon complexo AuCl_4^- , via processo de troca-iônica. A quantidade de ouro oferecida foi de apenas 12% da quantidade de sítios disponíveis pelo suporte para troca-iônica, propiciando assim a formação de sítios químicos isolados e muito ativos de Au(III). A distância média estimada entre os sítios químicos foi de 4,2 nm, o que evitou a agregação do ouro com consequente formação de nanopartículas. Dessa forma, todo ouro oferecido constitui um sítio catalítico disponível. O catalisador foi eficientemente aplicado na reação de acoplamento para obtenção de alcinos simétricos e não simétricos, sendo que apenas 22 mol% de catalisador foi suficiente

para realização das reações de acoplamento. O catalisador pode ser reciclado e apresentando bons resultados mesmo após seis ciclos.

Nanotubos de titânia, na fase anatásio, com elevada área específica foram sintetizados e aplicados como suporte para dispersão de espécies catalíticas de ouro como nanopartículas e *clusters*. Para isso uma estratégia foi desenvolvida. Nanotubos de titanato foram sintetizados pelo método solvotérmico, sem uso de direcionadores de estrutura. Esses nanotubos foram revestidos com silsesquioxano iônico e calcinados a 450 °C para formação de nanotubos de anatásio. A presença do silsesquioxano durante a calcinação inibiu a sinterização da titânia, mantendo a morfologia tubular, bem como a área superficial específica. Por sua vez, os nanotubos de anatásio foram revestidos novamente com o mesmo silsesquioxano iônico para serem usados como suporte na imobilização de ouro na forma do íon complexo AuCl_4^- , através do processo de troca iônica. As quantidades de ouro oferecidas foram menores que 25% da capacidade de troca do suporte. Os nanotubos de anatásio contendo ouro quimicamente adsorvido na superfície foram então submetidos a redução com hidrogênio em altas temperaturas (450 °C). Esse tratamento foi planejado para redução do ouro e simultaneamente propiciar uma forte interação metal-suporte (SMSI). Essa estratégia possibilitou a síntese de nanopartículas muito pequenas, com diâmetro médio de 2,7 nm, bem como clusters de ouro com dimensões menores que 1 nm. Portanto, este trabalho abre caminhos para maiores investigações nas propriedades que podem emergir deste material bem como a sua aplicação em áreas como catálise, eletroquímica, células solares, entre outras possibilidades.

REFERÊNCIAS

- (1) Oliveira, S.; Forster, S. P.; Seeger, S. Nanocatalysis: Academic Discipline and Industrial Realities. *Journal of Nanotechnology*. **2014**, 2014. <https://doi.org/10.1155/2014/324089>.
- (2) Benvenuti, E. V.; Moro, C. C.; Costa, T. M. H.; Gallas, M. R. Materiais Híbridos à Base de Sílica Obtidos Pelo Método Sol-Gel. *Química Nova*. **2009**, 1926–1933. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000700039>.
- (3) Gawande, M. B.; Goswami, A.; Asefa, T.; Guo, H.; Biradar, A. V.; Peng, D. L.; Zboril, R.; Varma, R. S. Core-Shell Nanoparticles: Synthesis and Applications in Catalysis and Electrocatalysis. *Chemical Society Reviews* **2015**, 7540–7590. <https://doi.org/10.1039/c5cs00343a>.
- (4) Pang, Y. L.; Lim, S.; Ong, H. C.; Chong, W. T. Research Progress on Iron Oxide-Based Magnetic Materials: Synthesis Techniques and Photocatalytic Applications. *Ceramics International* **2016**, 9–34. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.08.144>.
- (5) Silva, F. G. da; Depeyrot, J.; Campos, A. F. C.; Aquino, R.; Fiorani, D.; Peddis, D. Structural and Magnetic Properties of Spinel Ferrite Nanoparticles. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2019**, 19 (8), 4888–4902. <https://doi.org/10.1166/jnn.2019.16877>.
- (6) Zarezadeh Mehrizi, M.; Abdi, J.; Rezakazemi, M.; Salehi, E. A Review on Recent Advances in Hollow Spheres for Hydrogen Storage. *International Journal of Hydrogen Energy*. **2020**, 17583–17604. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.04.201>.
- (7) Dong, C.; Yu, Q.; Ye, R. P.; Su, P.; Liu, J.; Wang, G. H. Hollow Carbon Sphere Nanoreactors Loaded with PdCu Nanoparticles: Void-Confinement Effects in Liquid-Phase Hydrogenations. *Angewandte Chemie - International Edition* **2020**, 59 (42), 18374–18379. <https://doi.org/10.1002/anie.202007297>.
- (8) Deon, M.; de Andrade, R. C.; Nicolodi, S.; da Cunha, J. B. M.; Costa, T. M. H.; Rodembusch, F. S.; de Menezes, E. W.; Benvenuti, E. V. Magnetically Responsive Silica Hollow Spheres: Straightforward Synthesis of Accessible

- Micro-Sized Containers. *Particle & Particle Systems Characterization* **2018**, *35* (10), 1800160. <https://doi.org/10.1002/ppsc.201800160>.
- (9) Tauster, S. J.; Fung, S. C.; Garten, R. L. Strong Metal-Support Interactions. Group 8 Noble Metals Supported on TiO₂. *J Am Chem Soc* **1978**, *100* (1), 170–175. <https://doi.org/10.1021/ja00469a029>.
- (10) Tauster, S. J. Strong Metal-Support Interactions. *Accounts of Chemical Research* **1987**, *20* (11), 389–394. <https://doi.org/10.1021/ar00143a001>.
- (11) Schneid, A. C.; Quevedo, A. B.; Pereira, M. B.; Arajo, P. F.; Franco, N.; Machado, G.; Moro, C. C.; de Menezes, E. W.; Costa, T. M. H.; Benvenuti, E. v. New Strategy to Obtain High Surface Area Anatase Nanotube/AuNP Photocatalyst. *Nanotechnology* **2018**, *30* (6), 065604. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/AAF17E>.
- (12) Söğütlü, I.; Mahmood, E. A.; Ahmadizadeh Shendy, S.; Ebrahimiasl, S.; Vessally, E. Recent Progress in Application of Nanocatalysts for Carbonylative Suzuki Cross-Coupling Reactions. *RSC Adv.* **2021**, *11* (4), 2112–2125. <https://doi.org/10.1039/D0RA09846A>.
- (13) Liu, L.; Corma, A. Metal Catalysts for Heterogeneous Catalysis: From Single Atoms to Nanoclusters and Nanoparticles. *Chemical Reviews* **2018**, 4981–5079. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00776>.
- Lou, Y.; Xu, J.; Zhang, Y.; Pan, C.; Dong, Y.; Zhu, Y. Metal-Support Interaction for Heterogeneous Catalysis: From Nanoparticles to Single Atoms. *Materials Today Nano* **2020**, p 100093. <https://doi.org/10.1016/j.mtnano.2020.100093>.
- (15) Yang, Y.; Schießl, J.; Zallouz, S.; Göker, V.; Gross, J.; Rudolph, M.; Rominger, F.; Hashmi, A. S. K. Gold-Catalyzed C(Sp²)-C(Sp) Coupling by Alkynylation through Oxidative Addition of Bromoalkynes. *Chemistry - A European Journal* **2019**, *25* (41), 9624–9628. <https://doi.org/10.1002/chem.201902213>.
- (16) Dorel, R.; Echavarren, A. M. Gold(I)-Catalyzed Activation of Alkynes for the Construction of Molecular Complexity. *Chemical Reviews* **2015**, *115* (17), 9028–9072. <https://doi.org/10.1021/cr500691k>.
- (17) Daruich De Souza, C.; Ribeiro Nogueira, B.; Rostelato, M. E. C. M. Review of the Methodologies Used in the Synthesis Gold Nanoparticles by Chemical

- Reduction. *Journal of Alloys and Compounds* **2019**, 798, 714–740. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2019.05.153>.
- (18) Khan, I.; Saeed, K.; Khan, I. Nanoparticles: Properties, Applications and Toxicities. *Arabian Journal of Chemistry* **2019**, 908–931. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.05.011>.
- (19) Attia, Y.; Samer, M. Metal Clusters: New Era of Hydrogen Production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. **2017**, 878–892. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.113>.
- (20) de Antoni, L. O.; de Menezes, E. W.; Loguercio, L. F.; Flores Rodrigues, M. R.; Lopes de Andrade, R.; Costa, T. M. H.; Benvenuti, E. V.; Leite Santos, J. F.; Leite Santos, M. J. Ionic Silsesquioxane-Capped Au Nanoparticle Powders: Application in P3HT/PCBM Solar Cells and the Effect of the Capping Layer on Surface Plasmon Dumping. *Materials Chemistry and Physics* **2018**, 206, 204–212. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.11.056>.
- (21) Schneid, A. C.; Pereira, M. B.; Horowitz, F.; Mauler, R. S.; Matte, C. R.; Klein, M. P.; Plinho, F. H.; Costa, T. M. H.; De Menezes, E. W. D.; Benvenuti, E. V. Silver Nanoparticle Thin Films Deposited on Glass Surface Using an Ionic Silsesquioxane as Stabilizer and as Crosslinking Agent. *J Braz Chem Soc* **2015**, 26 (5), 1004–1012. <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20150066>.
- (22) Hoffmann, F.; Cornelius, M.; Morell, J.; Fröba, M. Silica-Based Mesoporous Organic–Inorganic Hybrid Materials. *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, 45 (20), 3216–3251. <https://doi.org/10.1002/anie.200503075>.
- (23) Didó, C. A.; Caneppele, C. D. G.; Schneid, A. C.; Pereira, M. B.; Costa, T. M. H.; Benvenuti, E. V. Small Gold Nanoparticles with Narrow Size Distribution Achieved in SBA-15 Pores by Using Ionic Silsesquioxane Instead of Thiol Group as Stabilizer and Adhesion Agent. *Microporous and Mesoporous Materials* **2018**, 270. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.04.047>.
- (24) Sakka, S. Birth of the Sol–Gel Method: Early History. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2021**. <https://doi.org/10.1007/s10971-021-05640-9>.

- (25) Danks, A. E.; Hall, S. R.; Schnepf, Z. The Evolution of “sol-Gel” Chemistry as a Technique for Materials Synthesis. *Materials Horizons* **2016**, 3 (2), 91–112. <https://doi.org/10.1039/c5mh00260e>.
- (26) Benvenuti, E. v; Moro, C. C.; Gallas, M. R. Materiais Híbridos à Base de Sílica Obtidos Pelo Método Sol-Gel. *Quim. Nova* **2009**, 32 (7), 1926–1933.
- (27) Feinle, A.; Elsaesser, M. S.; Hüsing, N. Sol-Gel Synthesis of Monolithic Materials with Hierarchical Porosity. *Chemical Society Reviews*. **2016**, 45, 3377. <https://doi.org/10.1039/c5cs00710k>.
- (28) McCusker, L. B.; Liebau, F.; Engelhardt, G. Nomenclature of Structural and Compositional Characteristics of Ordered Microporous and Mesoporous Materials with Inorganic Hosts: (IUPAC Recommendations 2001). *Pure and Applied Chemistry* **2001**, 73 (2). <https://doi.org/10.1351/pac200173020381>.
- (29) Didó, C. A.; Coelho, F. L.; Closs, M. B.; Deon, M.; Horowitz, F.; Bernardi, F.; Schneider, P. H.; Benvenuti, E. v. Strategy to Isolate Ionic Gold Sites on Silica Surface: Increasing Their Efficiency as Catalyst for the Formation of 1,3-Diynes. *Applied Catalysis A: General* **2020**, 594, 117444. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117444>.
- (30) Kaya, G. G.; Medaglia, S.; Candela-Noguera, V.; Tormo-Mas, M. Á.; Marcos, M. D.; Aznar, E.; Deveci, H.; Martínez-Máñez, R. Antibacterial Activity of Linezolid against Gram-Negative Bacteria: Utilization of ϵ -Poly-L-Lysine Capped Silica Xerogel as an Activating Carrier. *Pharmaceutics* **2020**, 12 (11), 1–14. <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics12111126>.
- (31) Zhang, P.; Jiang, Q.; Zheng, Y.; Li, J. Double-Nano Silica Xerogel Contributes to Establish Nifedipine Delivery System with Superior Delivery Effect. *Microporous and Mesoporous Materials* **2020**, 296. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.109996>.
- (32) Lee, E. J.; Shin, D. S.; Kim, H. E.; Kim, H. W.; Koh, Y. H.; Jang, J. H. Membrane of Hybrid Chitosan-Silica Xerogel for Guided Bone Regeneration. *Biomaterials* **2009**, 30 (5), 743–750. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2008.10.025>.

- (33) Morosanova, M. A.; Kovalev, V. A.; Morosanova, E. I. Silica Xerogel Doped with Iron(III) as Sensor Material for Salicylhydroxamic Acid Determination in Urine. *Gels* **2021**, 7 (3). <https://doi.org/10.3390/gels7030143>.
- (34) Raymundo-Pereira, P. A.; Ceccato, D. A.; Junior, A. G. B.; Teixeira, M. F. S.; Lima, S. A. M.; Pires, A. M. Study on the Structural and Electrocatalytic Properties of Ba²⁺- and Eu³⁺-Doped Silica Xerogels as Sensory Platforms. *RSC Advances* **2016**, 6 (106), 104529–104536. <https://doi.org/10.1039/c6ra22508j>.
- (35) Arenas, L. T.; Dias, S. L. P.; Moro, C. C.; Costa, T. M. H.; Benvenuti, E. V.; Lucho, A. M. S.; Gushikem, Y. Structure and Property Studies of Hybrid Xerogels Containing Bridged Positively Charged 1,4-Diazoniabicyclo[2.2.2]Octane Dichloride. *Journal of Colloid and Interface Science* **2006**, 297 (1). <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.10.007>.
- (36) Didó, C. A.; Caneppele, C. D. G.; Schneid, A. C.; Pereira, M. B.; Costa, T. M. H.; Benvenuti, E. V. Small Gold Nanoparticles with Narrow Size Distribution Achieved in SBA-15 Pores by Using Ionic Silsesquioxane Instead of Thiol Group as Stabilizer and Adhesion Agent. *Microporous and Mesoporous Materials* **2018**, 270, 48–56. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.04.047>.
- (37) Didó, C. A.; Mass, E. B.; Pereira, M. B.; Hinrichs, R.; D'Oca, M. G. M.; Costa, T. M. H.; Russowsky, D.; Benvenuti, E. v. Heterogeneous Gold Nanocatalyst Applied in the Synthesis of 2-Aryl-2,3-Dihydroquinazolin-4(1H)-Ones. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2020**, 589, 124455. <https://doi.org/10.1016/J.COLSURFA.2020.124455>.
- (38) Deon, M.; Caldas, E. M.; da Rosa, D. S.; de Menezes, E. W.; Dias, S. L. P.; Pereira, M. B.; Costa, T. M. H.; Arenas, L. T.; Benvenuti, E. V. Mesoporous Silica Xerogel Modified with Bridged Ionic Silsesquioxane Used to Immobilize Copper Tetrasulfonated Phthalocyanine Applied to Electrochemical Determination of Dopamine. *Journal of Solid State Electrochemistry* **2015**, 19 (7), 2095–2105. <https://doi.org/10.1007/s10008-014-2687-5>.
- (39) Tabacchi, G.; Gianotti, E.; Fois, E.; Martra, G.; Marchese, L.; Coluccia, S.; Gamba, A. Understanding the Vibrational and Electronic Features of Ti(IV) Sites in Mesoporous Silicas by Integrated Ab Initio and Spectroscopic Investigations.

- Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111* (13).
<https://doi.org/10.1021/jp0665168>.
- (40) Rashid, H.; Mansoor, M. A.; Haider, B.; Nasir, R.; Bee, S.; Hamid, A.; Abdulrahman, A. Separation Science and Technology Synthesis and Characterization of Magnetite Nano Particles with High Selectivity Using In-Situ Precipitation Method Synthesis and Characterization of Magnetite Nano Particles with High Selectivity Using in-Situ Precipitation Method. **2019**.
<https://doi.org/10.1080/01496395.2019.1585876>.
- (41) Jędrzak, A.; Grześkowiak, B. F.; Golba, K.; Coy, E.; Synoradzki, K.; Jurga, S.; Jesionowski, T.; Mrówczyński, R. Magnetite Nanoparticles and Spheres for Chemo-and Photothermal Therapy of Hepatocellular Carcinoma in Vitro. *International Journal of Nanomedicine* **2020**, *15*, 7923–7936.
<https://doi.org/10.2147/IJN.S257142>.
- (42) Krzyminiewski, R.; Dobosz, B.; Krist, B.; Schroeder, G.; Kurczewska, J.; Bluysen, H. A. R. ESR Method in Monitoring of Nanoparticle Endocytosis in Cancer Cells. *International Journal of Molecular Sciences* **2020**, *21* (12), 1–16.
<https://doi.org/10.3390/ijms21124388>.
- (43) De Cattelle, A.; Billen, A.; Brullot, W.; Verbiest, T.; Koeckelberghs, G. Synthesis of Poly(Phenylene Ethynylene) Using an Easily Recyclable Pd-Functionalized Magnetite Nanoparticle Catalyst. *ACS Applied Materials and Interfaces* **2020**.
<https://doi.org/10.1021/acs.macromol.9b02584>.
- (44) Masudi, A.; Harimisa, G. E.; Ghafar, N. A.; Jusoh, N. W. C. Magnetite-Based Catalysts for Wastewater Treatment. *Environmental Science and Pollution Research*, **2020**, pp 4664–4682. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-07415-w>.
- (45) Yardımcı, B.; Koç, Ö. K.; Üzer, A.; Hızal, J.; Apak, R. Ethylenediamine-Bound Magnetite Nanoparticles as Dual Function Colorimetric Sensor Having Charge Transfer and Nanozyme Activity for TNT and Tetryl Detection. *Microchimica Acta* **2021**, *188* (7). <https://doi.org/10.1007/s00604-021-04877-z>.
- (46) Chokkareddy, R.; Thondavada, N.; Bhajanthri, N. K.; Redhi, G. G. An Amino Functionalized Magnetite Nanoparticle and Ionic Liquid Based Electrochemical Sensor for the Detection of Acetaminophen. *Analytical Methods* **2019**, *11* (48), 6204–6212. <https://doi.org/10.1039/c9ay01743g>.

- (47) Xie, C.; Yan, D.; Li, H.; Du, S.; Chen, W.; Wang, Y.; Zou, Y.; Chen, R.; Wang, S. Defect Chemistry in Heterogeneous Catalysis: Recognition, Understanding, and Utilization. *ACS Catalysis*. **2020**, pp 11082–11098. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c03034>.
- (48) Waclawek, S.; Padil, V. V. T.; Černík, M. Major Advances and Challenges in Heterogeneous Catalysis for Environmental Applications: A Review. *Ecological Chemistry and Engineering S* **2018**, 25 (1), 9–34. <https://doi.org/10.1515/eces-2018-0001>.
- (49) Ganapathe, L. S.; Mohamed, M. A.; Yunus, R. M.; Berhanuddin, D. D. Magnetite (Fe₃O₄) Nanoparticles in Biomedical Application: From Synthesis to Surface Functionalisation. *Magnetochemistry*. **2020**. <https://doi.org/10.3390/magnetochemistry6040068>.
- (50) Kozlenko, D. P.; Dubrovinsky, L. S.; Kichanov, S. E.; Lukin, E. V.; Cerantola, V.; Chumakov, A. I.; Savenko, B. N. Magnetic and Electronic Properties of Magnetite across the High Pressure Anomaly. *Scientific Reports* **2019**, 9 (1). <https://doi.org/10.1038/s41598-019-41184-3>.
- (51) Cornell, R. M.; Schwertmann, U. !! Ch. 2 Crystal Structure - The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses. **2006**, 707.
- (52) Nee Koo, K.; Fauzi Ismail, A.; Hafiz Dzarfan Othman, M.; Rahman, M. A.; Zhong Sheng, T. Preparation and Characterization of Superparamagnetic Magnetite (Fe₃O₄) Nanoparticles: A Short Review. / *Malaysian Journal of Fundamental and Applied Sciences* **2019**, 15 (1), 23–31.
- (53) Li, Q.; Kartikowati, C. W.; Horie, S.; Ogi, T.; Iwaki, T.; Okuyama, K. Correlation between Particle Size/Domain Structure and Magnetic Properties of Highly Crystalline Fe₃O₄ Nanoparticles. *Scientific Reports* **2017**, 7 (1). <https://doi.org/10.1038/s41598-017-09897-5>.
- (54) Zhang, Z.; Xiao, F.; Xi, J.; Sun, T.; Xiao, S.; Wang, H.; Wang, S.; Liu, Y. Encapsulating Pd Nanoparticles in Double-Shelled Graphene@carbon Hollow Spheres for Excellent Chemical Catalytic Property. *Scientific Reports* **2014**, 4. <https://doi.org/10.1038/srep04053>.

- (55) Liu, R.; Priestley, R. D. Rational Design and Fabrication of Core-Shell Nanoparticles through a One-Step/Pot Strategy. *Journal of Materials Chemistry A*. **2016**, 4 6680. <https://doi.org/10.1039/c5ta09607c>.
- (56) Chen, X.; Mao, S. S. Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications and Applications. *Chemical Reviews*. **2007**, pp 2891–2959. <https://doi.org/10.1021/cr0500535>.
- (57) Bao, D.; Tian, Q. The Size-Controllable Preparation of Anatase TiO₂ and Its Lithium Storage Performance. *Chemical Physics Letters* **2018**, 709. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2018.08.049>.
- (58) Derbali, M.; Othmani, A.; Kouass, S.; Touati, F.; Dhaouadi, H. BiVO₄/TiO₂ Nanocomposite: Electrochemical Sensor for Hydrogen Peroxide. *Materials Research Bulletin* **2020**, 125. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2020.110771>.
- (59) Do, H. H.; Nguyen, D. L. T.; Nguyen, X. C.; Le, T. H.; Nguyen, T. P.; Trinh, Q. T.; Ahn, S. H.; Vo, D. V. N.; Kim, S. Y.; Le, Q. Van. Recent Progress in TiO₂-Based Photocatalysts for Hydrogen Evolution Reaction: A Review. *Arabian Journal of Chemistry* **2020**, 13 (2). <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2019.12.012>.
- (60) Basavarajappa, P. S.; Patil, S. B.; Ganganagappa, N.; Reddy, K. R.; Raghu, A. V.; Reddy, C. V. Recent Progress in Metal-Doped TiO₂, Non-Metal Doped/Codoped TiO₂ and TiO₂ Nanostructured Hybrids for Enhanced Photocatalysis. *International Journal of Hydrogen Energy* **2020**, 45 (13). <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.07.241>.
- (61) Al-Mamun, M. R.; Kader, S.; Islam, M. S.; Khan, M. Z. H. Photocatalytic Activity Improvement and Application of UV-TiO₂ Photocatalysis in Textile Wastewater Treatment: A Review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. **2019**. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103248>.
- (62) Zhang, F.; Hong, B.; Zhao, W.; Yang, Y.; Bao, J.; Gao, C.; Sun, S. Ozone Modification as an Efficient Strategy for Promoting the Photocatalytic Effect of TiO₂ for Air Purification. *Chemical Communications* **2019**, 55 (26). <https://doi.org/10.1039/c9cc00814d>.

- (63) Tekin, D.; Birhan, D.; Kiziltas, H. Thermal, Photocatalytic, and Antibacterial Properties of Calcinated Nano-TiO₂/Polymer Composites. *Materials Chemistry and Physics* **2020**, *251*. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123067>.
- (64) Shaislamov, U.; Kim, H.; Yang, J. M.; Yang, B. L. CuO/ZnO/TiO₂ Photocathodes for a Self-Sustaining Photocell: Efficient Solar Energy Conversion without External Bias and under Visible Light. *International Journal of Hydrogen Energy* **2020**, *45* (11). <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.12.052>.
- (65) Guo, Q.; Zhou, C.; Ma, Z.; Yang, X. Fundamentals of TiO₂ Photocatalysis: Concepts, Mechanisms, and Challenges. *Advanced Materials* **2019**, *31* (50). <https://doi.org/10.1002/ADMA.201901997>.
- (66) Scarpelli, F.; Mastropietro, T. F.; Poerio, T.; Godbert, N. Mesoporous TiO₂ Thin Films: State of the Art. *Titanium Dioxide - Material for a Sustainable Environment* **2018**. <https://doi.org/10.5772/INTECHOPEN.74244>.
- (67) Gupta, S. M.; Tripathi, M. A Review of TiO₂ Nanoparticles. *Chinese Science Bulletin*. **2011**. <https://doi.org/10.1007/s11434-011-4476-1>.
- (68) Jacobs, M.; De Vos, Y.; Middelkoop, V. Thickness Controlled SiO₂/TiO₂ Sol-Gel Coating by Spraying. *Open Ceramics* **2021**, *6*. <https://doi.org/10.1016/j.oceram.2021.100121>.
- (69) Taek Lim, K.; Soo Hwang, H.; Ryoo, W.; Johnston, K. P. Synthesis of TiO₂ Nanoparticles Utilizing Hydrated Reverse Micelles in CO₂. **2004**, *20*(6), 2466-2471. <https://doi.org/10.1021/la035646u>
- (70) Li, G.; Wang, B.; Xu, W. Q.; Han, Y.; Sun, Q. Rapid TiO₂/SBA-15 Synthesis from Ilmenite and Use in Photocatalytic Degradation of Dimethoate under Simulated Solar Light. *Dyes and Pigments* **2018**, *155*. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.03.058>.
- (71) Dong, Y. X.; Wang, X. L.; Jin, E. M.; Jeong, S. M.; Jin, B.; Lee, S. H. One-Step Hydrothermal Synthesis of Ag Decorated TiO₂ Nanoparticles for Dye-Sensitized Solar Cell Application. *Renewable Energy* **2019**, *135*. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.12.062>.
- (72) Madurai Ramakrishnan, V.; Pitchaiya, S.; Muthukumarasamy, N.; Kvamme, K.; Rajesh, G.; Agilan, S.; Pugazhendhi, A.; Velauthapillai, D. Performance of TiO₂

- Nanoparticles Synthesized by Microwave and Solvothermal Methods as Photoanode in Dye-Sensitized Solar Cells (DSSC). *International Journal of Hydrogen Energy* **2020**, *45* (51). <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.07.018>.
- (73) Gholami, M.; Zarei-jelyani, M.; Babaiee, M.; Baktashian, S.; Eqra, R. Physical Vapor Deposition of TiO₂ Nanoparticles on Artificial Graphite: An Excellent Anode for High Rate and Long Cycle Life Lithium-Ion Batteries. *Ionics (Kiel)* **2020**, *26* (9). <https://doi.org/10.1007/s11581-020-03579-5>.
- (74) Byun, D.; Jin, Y.; Kim, B.; Kee Lee, J.; Park, D. Photocatalytic TiO₂ Deposition by Chemical Vapor Deposition. *Journal of Hazardous Materials* **2000**, *73* (2). [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(99\)00179-X](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(99)00179-X).
- (75) Ge, W.; Jiao, S.; Chang, Z.; He, X.; Li, Y. Ultrafast Response and High Selectivity toward Acetone Vapor Using Hierarchical Structured TiO₂ Nanosheets. *ACS Applied Materials and Interfaces* **2020**, *12* (11). <https://doi.org/10.1021/acsami.9b23181>.
- (76) Lucas, T. T. A.; Melo, M. A.; Freitas, A. L. M.; Souza, F. L.; Gonçalves, R. V. Enhancing the Solar Water Splitting Activity of TiO₂ Nanotube-Array Photoanode by Surface Coating with La-Doped SrTiO₃. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2020**, *208*. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2020.110428>.
- (77) Leong, C. Y.; Lo, Y. S.; Koh, P. W.; Lee, S. L. Synthesis of Titanium Dioxide Nanotubes with Different N-Containing Ligands via Hydrothermal Method. *Science and Technology Indonesia* **2021**, *6* (2), 67–73. <https://doi.org/10.26554/STI.2021.6.2.67-73>.
- (78) Costa, L. N.; Nobre, F. X.; Lobo, A. O.; de Matos, J. M. E. Photodegradation of Ciprofloxacin Using Z-Scheme TiO₂/SnO₂ Nanostructures as Photocatalyst. *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management* **2021**, *16*. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2021.100466>.
- (79) Machorro López, J. J.; Lázaro, A. L.; Rodríguez-Valadez, F. J.; Espejel-Ayala, F. Synthesis of Sodium Titanate Catalysts Using a Factorial Design for Biodiesel Production. *Environmental Progress and Sustainable Energy* **2021**, *40* (1). <https://doi.org/10.1002/ep.13475>.

- (80) Chen, Q.; Du, G. H.; Zhang, S.; Peng, L. M. The Structure of Trititanate Nanotubes. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science* **2002**, *58* (4), 587–593. <https://doi.org/10.1107/S0108768102009084>.
- (81) Yu, J.; Yu, H.; Cheng, B.; Trapalis, C. Effects of Calcination Temperature on the Microstructures and Photocatalytic Activity of Titanate Nanotubes. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2006**, *249* (1–2). <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2006.01.003>.
- (82) Qin, T.; Zhang, S.; Chen, • Pei; Zhao, F.; Gao, H.; Chen, • Xinbing; An, Z. Facile Preparation of TiO₂ Nanocrystals Inserted in Monodispersed Mesoporous SiO₂ Nanospheres for Enhanced Photocatalytic Activity. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **2016**, *27*(12), 13161-13170.. <https://doi.org/10.1007/s10854-016-5462-9>
- (83) Milanesi, F.; Cappelletti, G.; Annunziata, R.; Bianchi, C. L.; Meroni, D.; Ardizzone, S. Siloxane-TiO₂ Hybrid Nanocomposites. the Structure of the Hydrophobic Layer. *Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114* (18). <https://doi.org/10.1021/jp1014669>.
- (84) Du, X.; Tang, H.; Qiao, B. Oxidative Strong Metal–Support Interactions. *Catalysts* **2021**, *11* (8). <https://doi.org/10.3390/catal11080896>.
- (85) Wang, H.; Wang, L.; Lin, D.; Feng, X.; Niu, Y.; Zhang, B.; Xiao, F. S. Strong Metal–Support Interactions on Gold Nanoparticle Catalysts Achieved through Le Chatelier’s Principle. *Nature Catalysis* **2021**, *4* (5). <https://doi.org/10.1038/s41929-021-00611-3>.
- (86) Fu, Q.; Wagner, T.; Olliges, S.; Carstanjen, H. D. Metal-Oxide Interfacial Reactions: Encapsulation of Pd on TiO₂ (110). *Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109* (2). <https://doi.org/10.1021/jp046091u>.
- (87) Du, X.; Huang, Y.; Pan, X.; Han, B.; Su, Y.; Jiang, Q.; Li, M.; Tang, H.; Li, G.; Qiao, B. Size-Dependent Strong Metal-Support Interaction in TiO₂ Supported Au Nanocatalysts. *Nature Communications* **2020**, *11* (1). <https://doi.org/10.1038/s41467-020-19484-4>.
- (88) Zhang, J.; Wang, H.; Wang, L.; Ali, S.; Wang, C.; Wang, L.; Meng, X.; Li, B.; Su, D. S.; Xiao, F. S. Wet-Chemistry Strong Metal-Support Interactions in Titania-

- Supported Au Catalysts. *J Am Chem Soc* **2019**, *141* (7).
<https://doi.org/10.1021/jacs.8b10864>.
- (89) Daniel, M. C.; Astruc, D. Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-Related Properties, and Applications Toward Biology, Catalysis, and Nanotechnology. **2004**, 293–346.
<https://doi.org/10.1021/cr030698+>.
- (90) Kool, L.; Bunschoten, A.; Velders, A. H.; Saggiomo, V. Gold Nanoparticles Embedded in a Polymer as a 3D-Printable Dichroic Nanocomposite Material. *Beilstein J. Nanotechnol* **2019**, *10*, 442–447.
<https://doi.org/10.3762/bjnano.10.43>.
- (91) Sadler, P. J. The Biological Chemistry of Gold. *Gold Bulletin* **1976**, *9* (4).
<https://doi.org/10.1007/bf03215415>.
- (92) Siddique, S.; Chow, J. C. L. Gold Nanoparticles for Drug Delivery and Cancer Therapy. *Applied Sciences (Switzerland)*. **2020**.
<https://doi.org/10.3390/app10113824>.
- (93) Virgili, A. H.; Laranja, D. C.; Malheiros, P. S.; Pereira, M. B.; Costa, T. M. H.; de Menezes, E. W. Nanocomposite Film with Antimicrobial Activity Based on Gold Nanoparticles, Chitosan and Aminopropylsilane. *Surface and Coatings Technology* **2021**, *415*, 127086.
<https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2021.127086>.
- (94) Morawski, F. de M.; Xavier, B. B.; Virgili, A. H.; Caetano, K. dos S.; de Menezes, E. W.; Benvenuti, E. V.; Costa, T. M. H.; Arenas, L. T. A Novel Electrochemical Platform Based on Mesoporous Silica/Titania and Gold Nanoparticles for Simultaneous Determination of Norepinephrine and Dopamine. *Materials Science and Engineering: C* **2021**, *120*, 111646.
<https://doi.org/10.1016/J.MSEC.2020.111646>.
- (95) Kim, H. M.; Park, J. H.; Lee, S. K. Fabrication and Measurement of Fiber Optic Localized Surface Plasmon Resonance Sensor Based on Gold Nanoparticle Dimer. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2021**, *261*. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2021.120034>.

- (96) Hua, Z.; Yu, T.; Liu, D.; Xianyu, Y. Recent Advances in Gold Nanoparticles-Based Biosensors for Food Safety Detection. *Biosensors and Bioelectronics*. **2021**, 179, 113076. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2021.113076>.
- (97) Carabineiro, S. A. C. Supported Gold Nanoparticles as Catalysts for the Oxidation of Alcohols and Alkanes. *Frontiers in Chemistry*, **2019**, 7, 702. <https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00702>
- (98) Tang, L.; Li, J. Plasmon-Based Colorimetric Nanosensors for Ultrasensitive Molecular Diagnostics. **2017**. <https://doi.org/10.1021/acssensors.7b00282>.
- (99) Ferreira Leite Santos, J.; José Leite Santos, M.; Thesing, A.; Tavares, F.; Griep Marcos Renan Flores Rodrigues, J. RESSONÂNCIA DE PLASMON DE SUPERFÍCIE LOCALIZADO E APLICAÇÃO EM BIOSSENSORES E CÉLULAS SOLARES. *Quim. Nova* **1098**, 39 (9). <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20160126>.
- (100) Subara, D.; Jaswir, I. Gold Nanoparticles: Synthesis and Application for Halal Authentication in Meat and Meat Products. *International Journal on Advanced Science, Engineering and Information Technology* **2018**, 8 (4–2), 1633–1641. <https://doi.org/10.18517/IJASEIT.8.4-2.7055>.
- (101) Zhao, P.; Li, N.; Astruc, D. State of the Art in Gold Nanoparticle Synthesis. *Coordination Chemistry Reviews*. **2013**, 257, 638-665. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2012.09.002>.
- (102) Turkevich, J.; Stevenson, P. C.; Hillier, J. A Study of the Nucleation and Growth Processes in the Synthesis of Colloidal Gold. *Discuss Faraday Soc* **1951**, 11 (0), 55–75. <https://doi.org/10.1039/DF9511100055>.
- (103) Dong, J.; Carpinone, P. L.; Pyrgiotakis, G.; Demokritou, P.; Moudgil, B. M. Synthesis of Precision Gold Nanoparticles Using Turkevich Method. *KONA Powder and Particle Journal* **2020**, 37, 224–232. <https://doi.org/10.14356/kona.2020011>.
- (104) Radisavljević, S.; Petrović, B. Gold(III) Complexes: An Overview on Their Kinetics, Interactions With DNA/BSA, Cytotoxic Activity, and Computational Calculations. *Frontiers in Chemistry*. **2020**, 8. <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00379>..

- (105) Gil-Moles, M.; Basu, U.; Büssing, R.; Hoffmeister, H.; Türck, S.; Varchmin, A.; Ott, I. Gold Metallodrugs to Target Coronavirus Proteins: Inhibitory Effects on the Spike-ACE2 Interaction and on PLpro Protease Activity by Auranofin and Gold Organometallics**. *Chemistry - A European Journal* **2020**, *26* (66), 15140–15144. <https://doi.org/10.1002/chem.202004112>.
- (106) Michalak, M.; Kośnik, W. Chiral N-Heterocyclic Carbene Gold Complexes: Synthesis and Applications in Catalysis. *Catalysts*. **2019**, *9*, 890. <https://doi.org/10.3390/catal9110890>.
- (107) Mariconda, A.; Sirignano, M.; Costabile, C.; Longo, P. New NHC- Silver and Gold Complexes Active in A3-Coupling (Aldehyde-Alkyne-Amine) Reaction. *Molecular Catalysis* **2020**, *480*. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2019.110570>.
- (108) Stöber, W.; Fink, A.; Bohn, E. Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range. *Journal of Colloid And Interface Science* **1968**, *26* (1), 62–69. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(68\)90272-5](https://doi.org/10.1016/0021-9797(68)90272-5).
- (109) Haul, R. S. J. Gregg, K. S. W. Sing: Adsorption, Surface Area and Porosity. 2. Auflage, Academic Press, London 1982. 303 Seiten, Preis: \$ 49.50. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* **1982**, *86* (10), 957–957. <https://doi.org/10.1002/bbpc.19820861019>.
- (110) Webb, P. A.; Orr, C. *Analytical Methods in Fine Particle Technology*, 1997.
- (111) Wesley William Wendlandt; Harry G Hecht. *Reflectance Spectroscopy*; Interscience Publishers (John Wiley & Sons): New York , 1966.
- (112) Nunes, M. R.; Gushikem, Y.; Landers, R.; Dupont, J.; Costa, T. M. H.; Benvenuti, E. V. Charged Silsesquioxane Used as a Vehicle for Gold Nanoparticles to Perform the Synthesis of Catalyst Xerogels. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2012**, *63*, 258–265. <https://doi.org/10.1007/s10971-012-2696-8>.
- (113) Didó, C. A.; Mass, E. B.; Pereira, M. B.; Hinrichs, R.; D'Oca, M. G. M.; Costa, T. M. H.; Russowsky, D.; Benvenuti, E. V. Heterogeneous Gold Nanocatalyst Applied in the Synthesis of 2-Aryl-2,3-Dihydroquinazolin-4(1H)-Ones. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2020**, *589*. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.124455>.

- (114) Aderibigbe, A. D.; Crane, R. A.; Lees, M. R.; Clark, A. J. Selective Uptake of Ag(I) from Aqueous Solutions Using Ionic Liquid-Modified Iron Oxide Nanoparticles. *Journal of Nanoparticle Research* **2020**, *22* (8). <https://doi.org/10.1007/s11051-020-04944-1>.
- (115) Lagoeiro, L. E. Transformation of Magnetite to Hematite and Its Influence on the Dissolution of Iron Oxide Minerals. *Journal of Metamorphic Geology* **1998**, *16* (3). <https://doi.org/10.1111/j.1525-1314.1998.00144.x>.
- (116) Feitknecht, W.; Gallagher, K. J. Mechanisms for the Oxidation of Fe₃O₄. *Nature* **1970**, *228* (5271), 548–549. <https://doi.org/10.1038/228548a0>.
- (117) R. L. Benner, H. K. The Thermodynamic Properties of the ZnO-Fe₂O₃-Fe₃O₄ System at Elevated Temperature. U.S. Department of the Interior, Bureau of Mines, 1966.
- (118) Gangopadhyay, A. K.; Chakravorty, A. Charge Transfer Spectra of Some Gold (III) Complexes. *The Journal of Chemical Physics* **1961**, *35* (6), 2206–2209. <https://doi.org/10.1063/1.1732233>.
- (119) Croissant, J. G.; Fatieiev, Y.; Khashab, N. M. Degradability and Clearance of Silicon, Organosilica, Silsesquioxane, Silica Mixed Oxide, and Mesoporous Silica Nanoparticles. *Advanced Materials* **2017**, *29* (9), 1604634. <https://doi.org/10.1002/ADMA.201604634>.
- (120) Brinker, C. J.; Scherer, G. W. *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, 1 Ed.; Gulf Professional Publishing, 1990.
- (121) Bertella, F.; Concepción, P.; Martínez, A. TiO₂ Polymorph Dependent SMSI Effect in Co-Ru/TiO₂ Catalysts and Its Relevance to Fischer-Tropsch Synthesis. *Catalysis Today* **2017**, 289. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.08.008>.
- (122) Rui, Z.; Wu, S.; Peng, C.; Ji, H. Comparison of TiO₂ Degussa P25 with Anatase and Rutile Crystalline Phases for Methane Combustion. *Chemical Engineering Journal* **2014**, 243. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.01.010>.
- (123) Mathew, S.; Ganguly, P.; Rhatigan, S.; Kumaravel, V.; Byrne, C.; Hinder, S.; Bartlett, J.; Nolan, M.; Pillai, S. C. Cu Doped TiO₂: Visible Light Assisted Photocatalytic Antimicrobial Activity and High Temperature Anatase Stability. *ChemRxiv* **2018**. <https://doi.org/10.26434/chemrxiv.7159733>.

- (124) Muniyappan, S.; Solaiyammal, T.; Sudhakar, K.; Karthigeyan, A.; Murugakoothan, P. Conventional Hydrothermal Synthesis of Titanate Nanotubes: Systematic Discussions on Structural, Optical, Thermal and Morphological Properties. *Modern Electronic Materials* **2017**, 3 (4), 174–178. <https://doi.org/10.1016/j.moem.2017.10.002>.
- (125) Shah, M. W.; Zhu, Y.; Fan, X.; Zhao, J.; Li, Y.; Asim, S.; Wang, C. Facile Synthesis of Defective TiO_{2-x} Nanocrystals with High Surface Area and Tailoring Bandgap for Visible-Light Photocatalysis OPEN. **2015**. <https://doi.org/10.1038/srep15804>.

7. ANEXOS

Caracterização espectroscópica dos 1,3-diinos.

1,4-difenil butadiino (2a)

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 7,20 (d, 4H, $J = 7.43$ Hz), 7,06-6,98 (m, 6H). ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ 132,2, 128,9, 128,1, 121,5, 81,3, 73,7.

1,4-di-*p*-tolyl butadiino (2b)

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 7,43 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7,16 (d, $J = 7.9$ Hz, 2H), 2.38 (s, 3H). ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ 139,5, 132,4, 129,2, 118,8, 81,5, 73,5, 21,6.

1,4-bis(4-metoxifenil) butadiino (2c)

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7,51 – 7,43 (m, 2H), 6,89 – 6,82 (m, 2H), 3,82 (s, 3H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 160,21, 134,02, 114,11, 113,92, 81,21, 72,93, 55,32.

1,4-bis(4-fluorofenil) butadiino (2d)

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 7,55 – 7,50 (m, 2H), 7,08 – 7,02 (m, 2H). ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ 164,0, 162,0, 134,5, 117,8, 115,9, 115,8, 80,4, 73,5.

1,4-bis(4-nitrofenil) butadiino (2e)

O produto obtido é insolúvel em solventes orgânicos a aparência condiz com as características do produto, portanto não foi possível caracterizá-lo.

1,4-bis(3,5-bis(trifluorometil)fenil) butadiino (2f)

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 7,97 (m, 2H), 7,89(m, 1H). ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ 132,82, 132,48, 132,39, 132,36, 132,14, 131,80, 126,72, 124,00, 123,54, 123,03, 122,99, 122,95, 121,28, 118,57, 79,62, 76,04, 29,68.

1,1'-(butadino-1,4-diil) diciclohexanol (2g)

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 2,25 (ls, 1H), 1,91 (m, 2H), 1,69 (m, 2H), 1,54 (m, 2H), 1,25 (m, 2H). ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ 82,96, 69,19, 68,32, 39,63, 34,74, 24,98, 23,08, 21,61.

2,7dimetilocta-3,5-diino-2,7-diol (2h)

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 4,89 (s, 1H), 1,36 (s, 6H). ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ 84,8, 65,8, 64,4, 31,1.

2,2'-(butadiino-1,4-diil) dianilina (2i)

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 7,36 (d, $J = 7,7$ Hz, 1H), 7,17 (t, $J = 7,7$ Hz, 1H), 6,79 – 6,62 (m, 2H), 4,33 (s, 2H). ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ 149,5, 133,0, 130,6, 117,9, 114,4, 106,1, 79,7, 79,0.

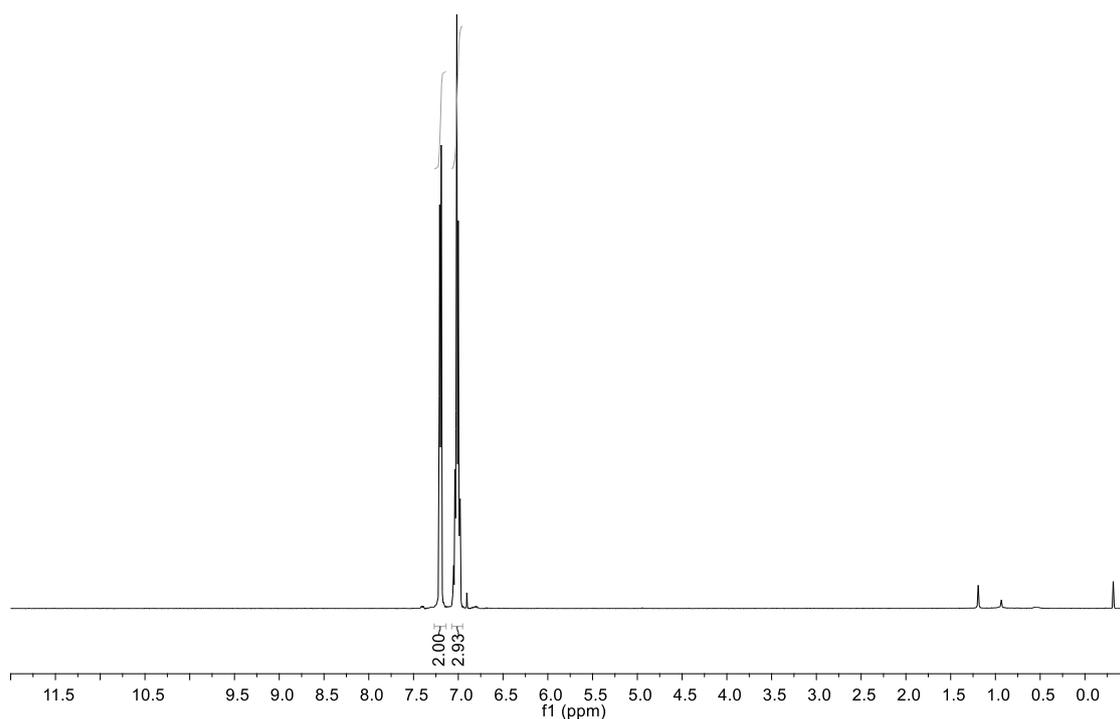
1-fluoro-4-((4-metoxifenil)buta-1,3-diin-1-il) benzeno (2j)

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 7,53-7,48 (m, 4H), 7,37-7,30 (m, 3H), 7,01 (t, $J = 8,8$ Hz, 2H). ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ 163,1 (d, $J = 250,0$ Hz), 134,7 (d, $J = 8,6$ Hz), 132,5, 129,4, 128,6, 121,8, 118,0 (d, $J = 3,6$ Hz), 115,9 (d, $J = 22,2$ Hz), 81,7, 80,6, 73,9, 73,8 (d, $J = 1,4$ Hz).

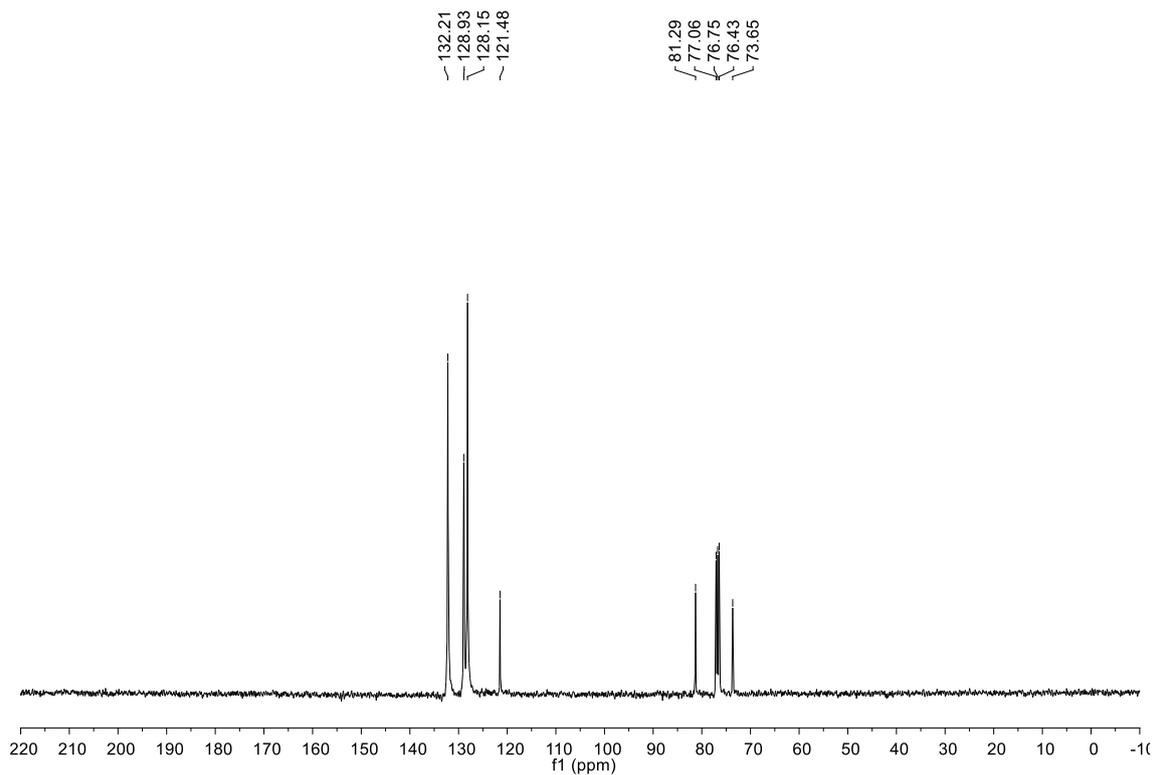
1-((4-metoxifenil)buta-1,3-diin-1-il)-3,5-bis(trifluorometil) benzeno (2k)

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 7,55 – 7,50 (m, 2H), 7,49 – 7,45 (m, 2H), 7,37 – 7,31 (m, 3H), 6,89 – 6,84 (m, 2H), 3,82 (s, 3H). ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3).

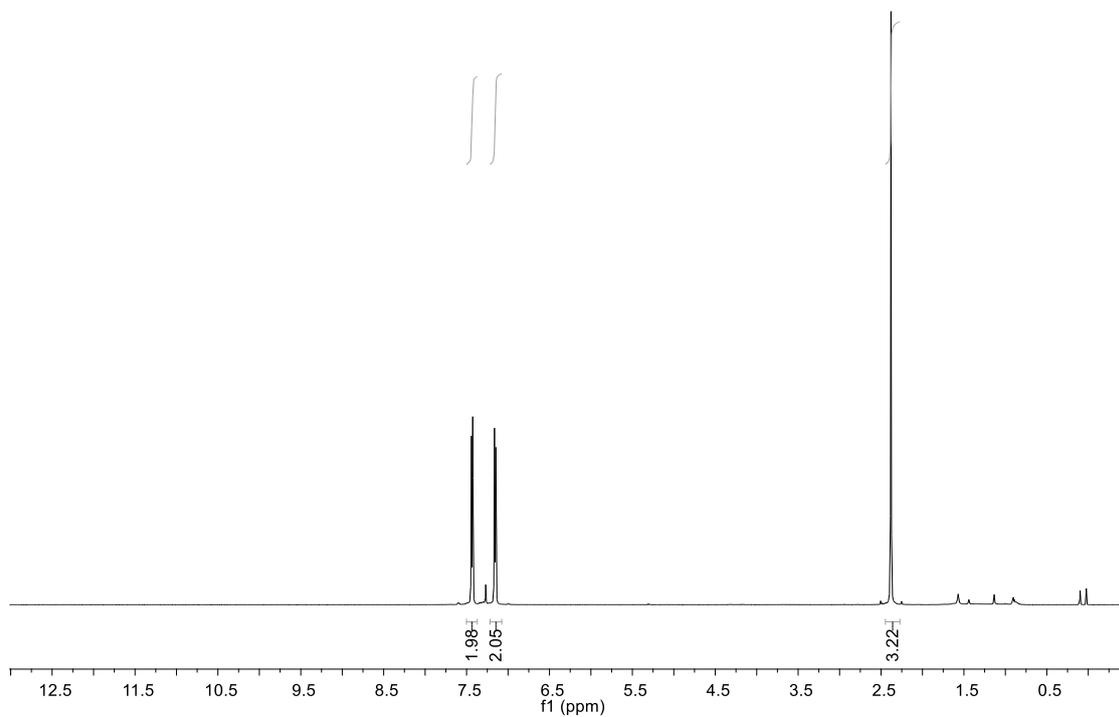
Espectros RMN de ^1H e ^{13}C



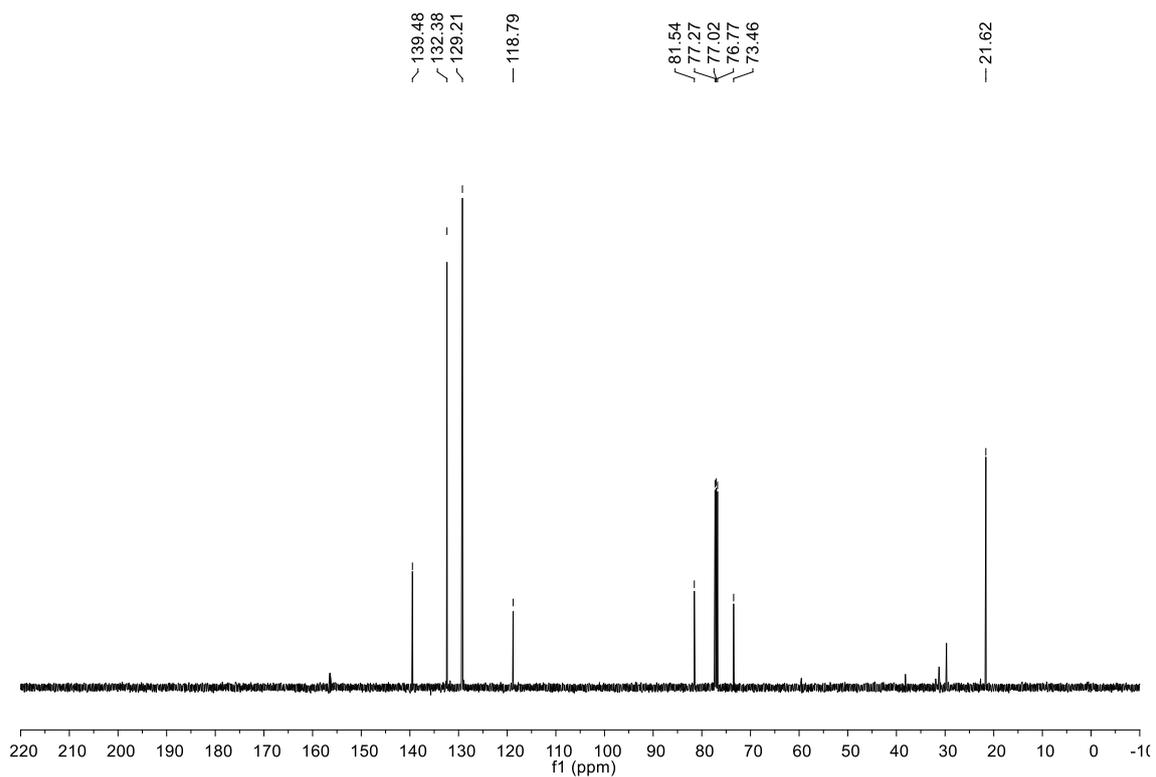
Anexo 1. Espectro de ^1H RMN (CDCl_3 , 400 MHz) ^1H do **2^a**.



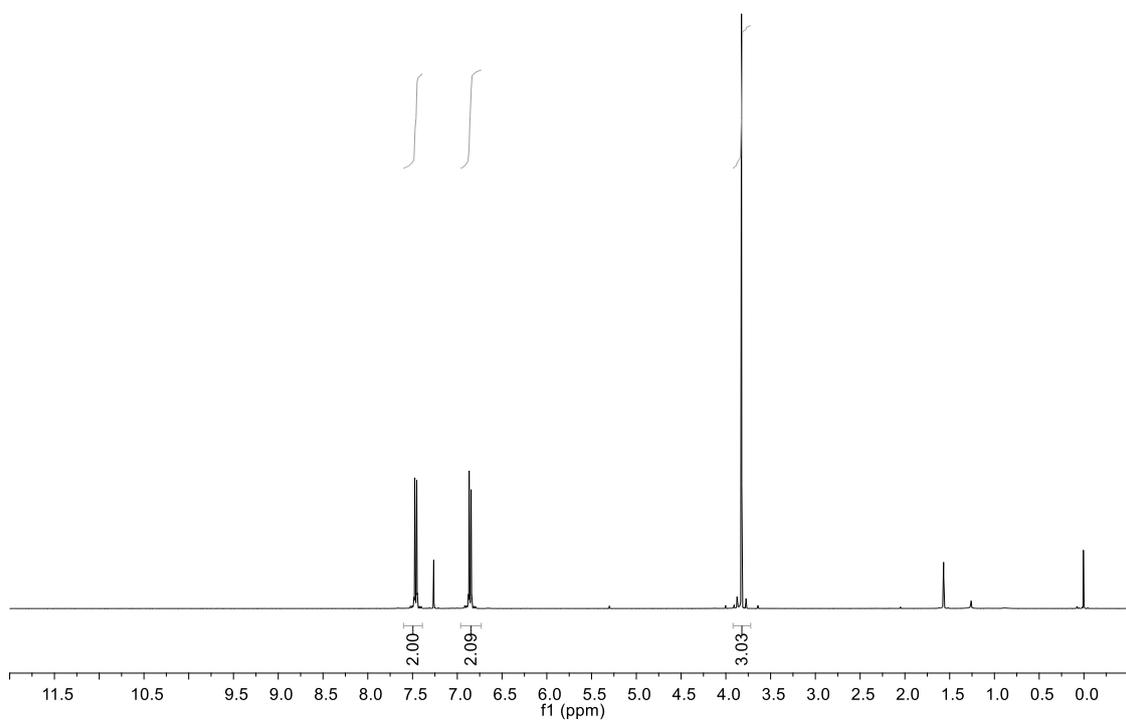
Anexo 2. Espectro de ^{13}C RMN (CDCl_3 , 100 MHz) de **2a**.



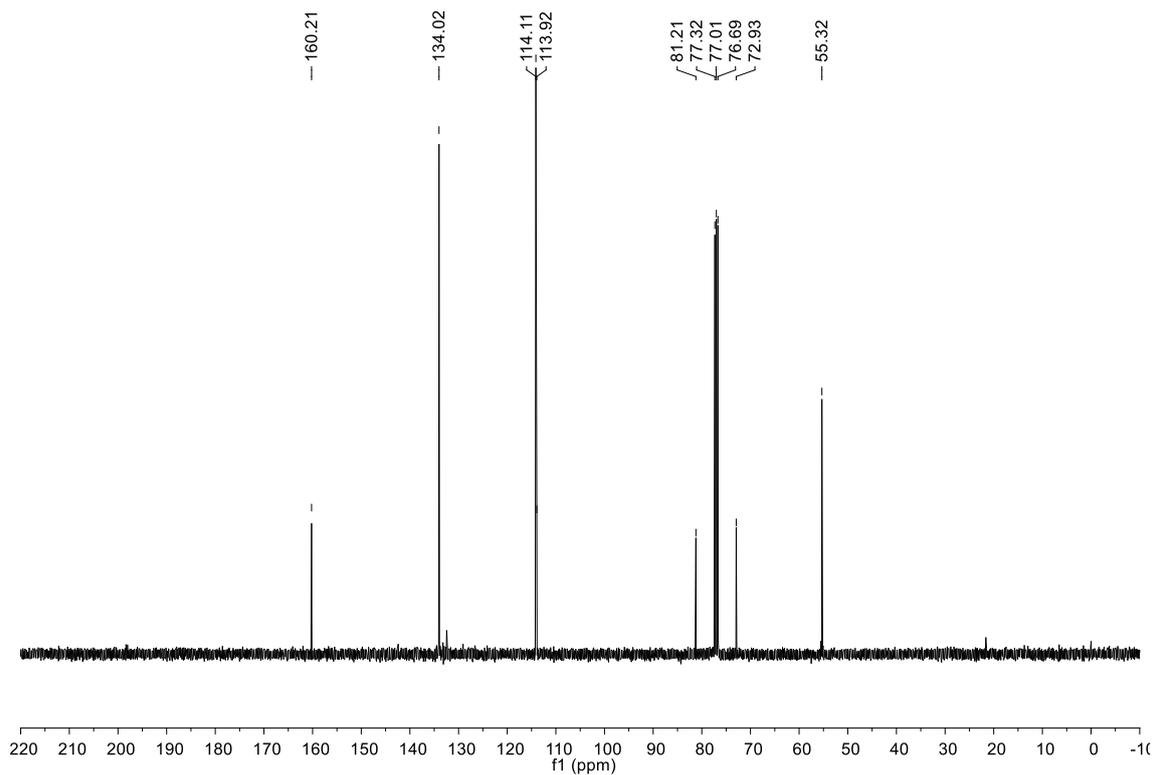
Anexo 3. Espectro de ^1H RMN (CDCl_3 , 400 MHz) ^1H do **2b**.



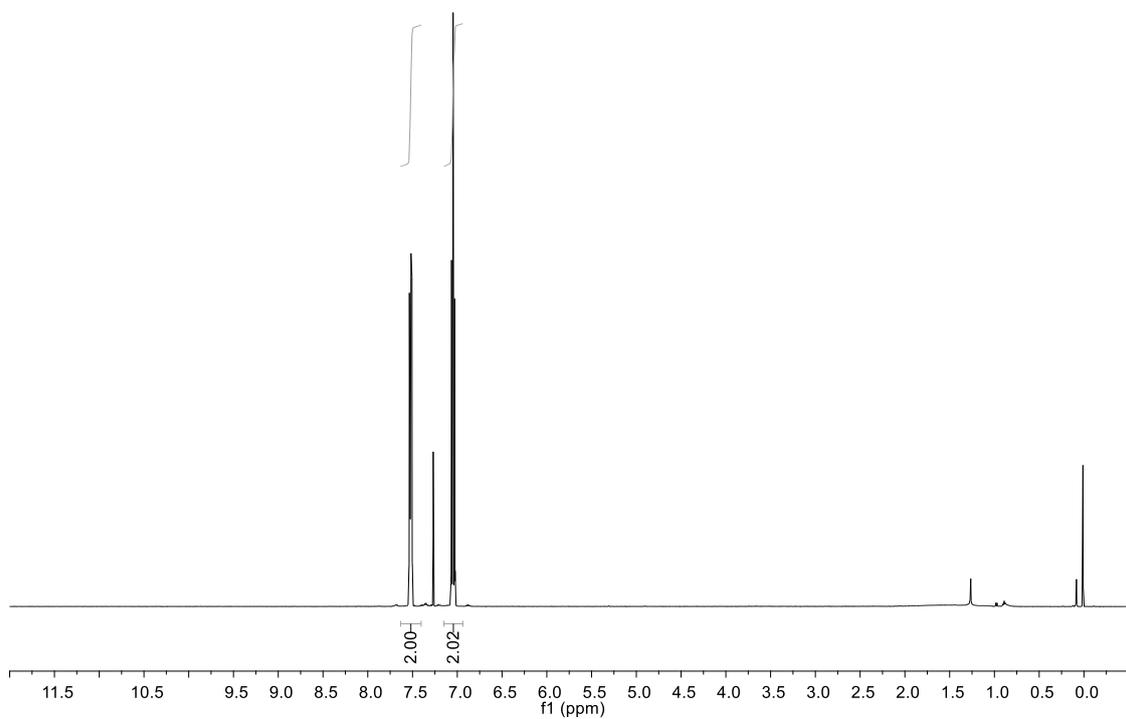
Anexo 4. Espectro de ^{13}C RMN (CDCl_3 , 100 MHz) de **2b**.



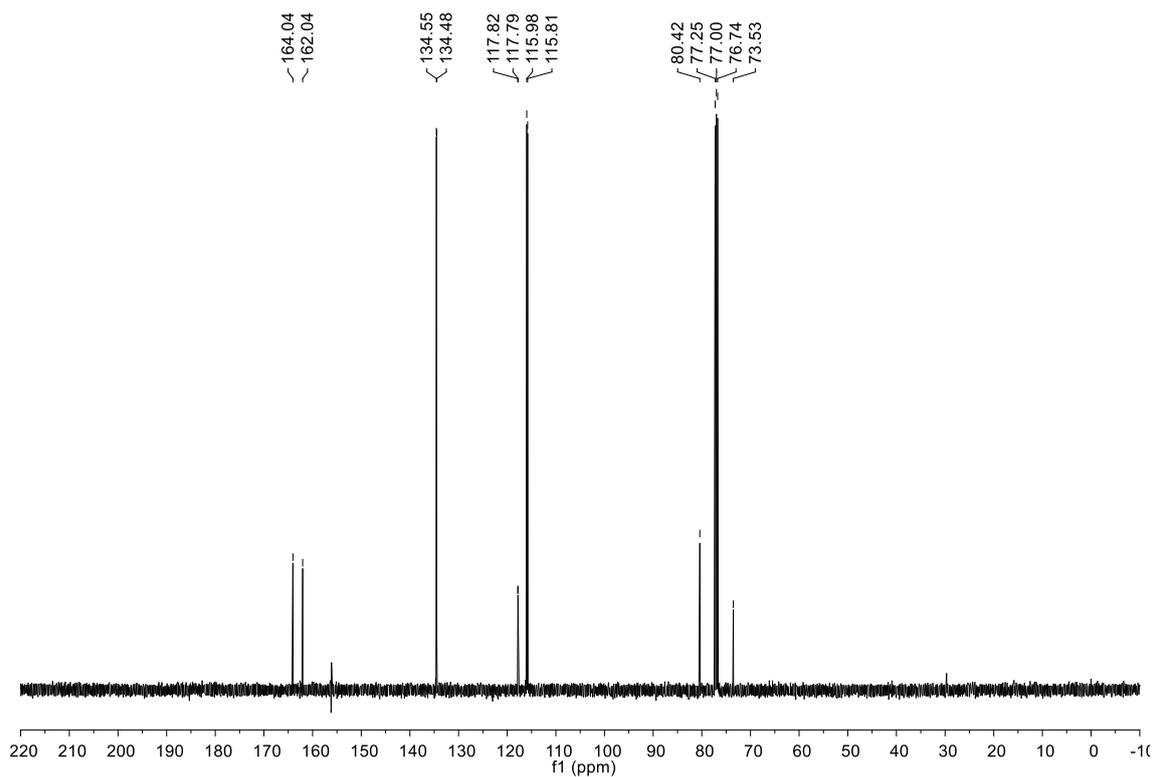
Anexo 5. Espectro de ^1H RMN (CDCl_3 , 400 MHz) ^1H do **2c**.



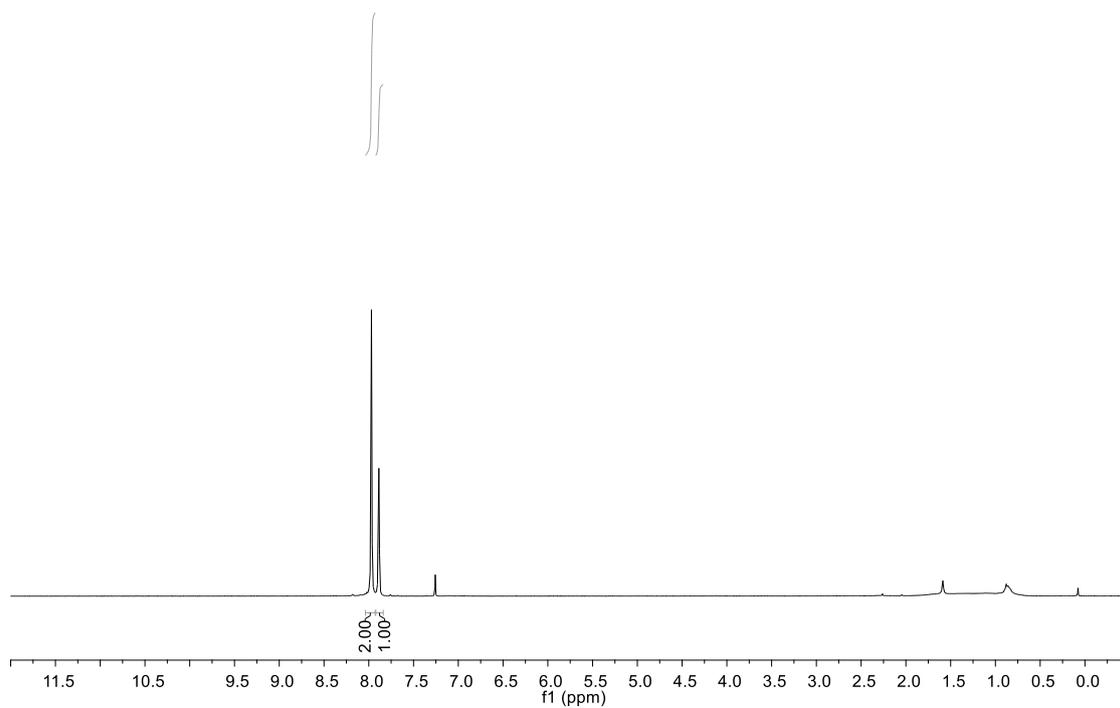
Anexo 6. Espectro de ^{13}C RMN (CDCl_3 , 100 MHz) de **2c**.



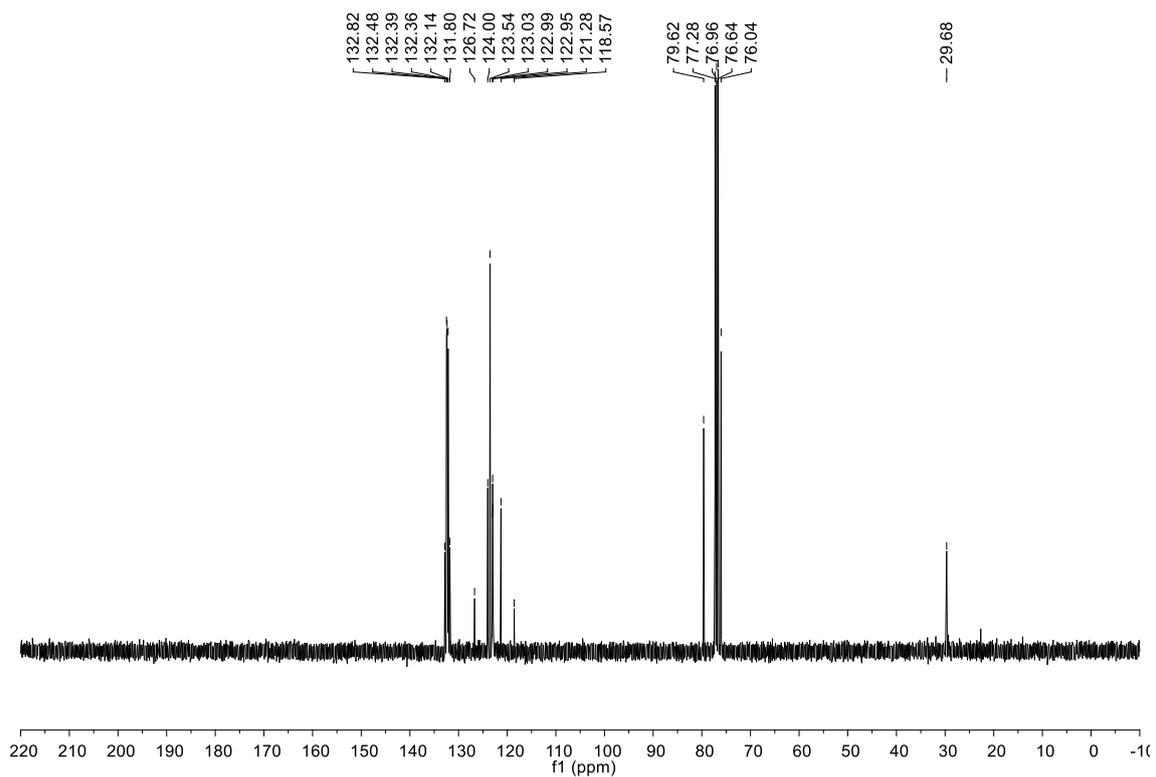
Anexo 7. Espectro de ^1H RMN (CDCl_3 , 400 MHz) ^1H do **2d**.



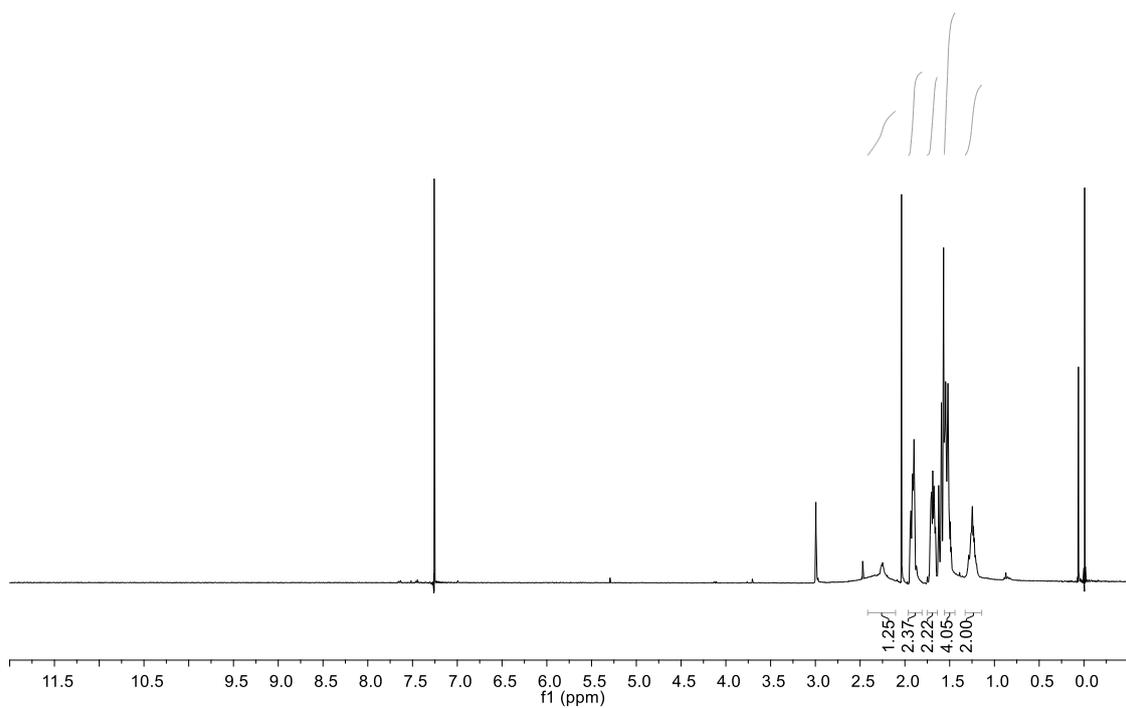
Anexo 8. Espectro de ^{13}C RMN (CDCl_3 , 100 MHz) de **2d**.



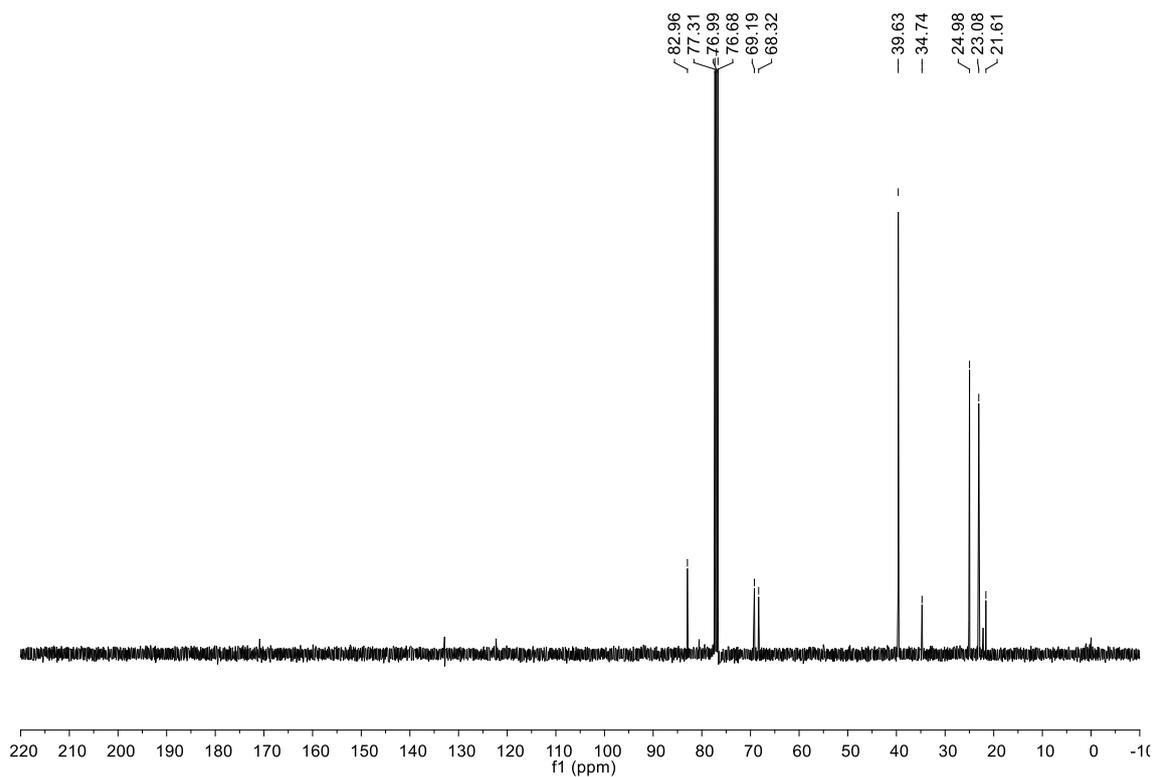
Anexo 9. Espectro de ^1H RMN (CDCl_3 , 400 MHz) ^1H do **2f**.



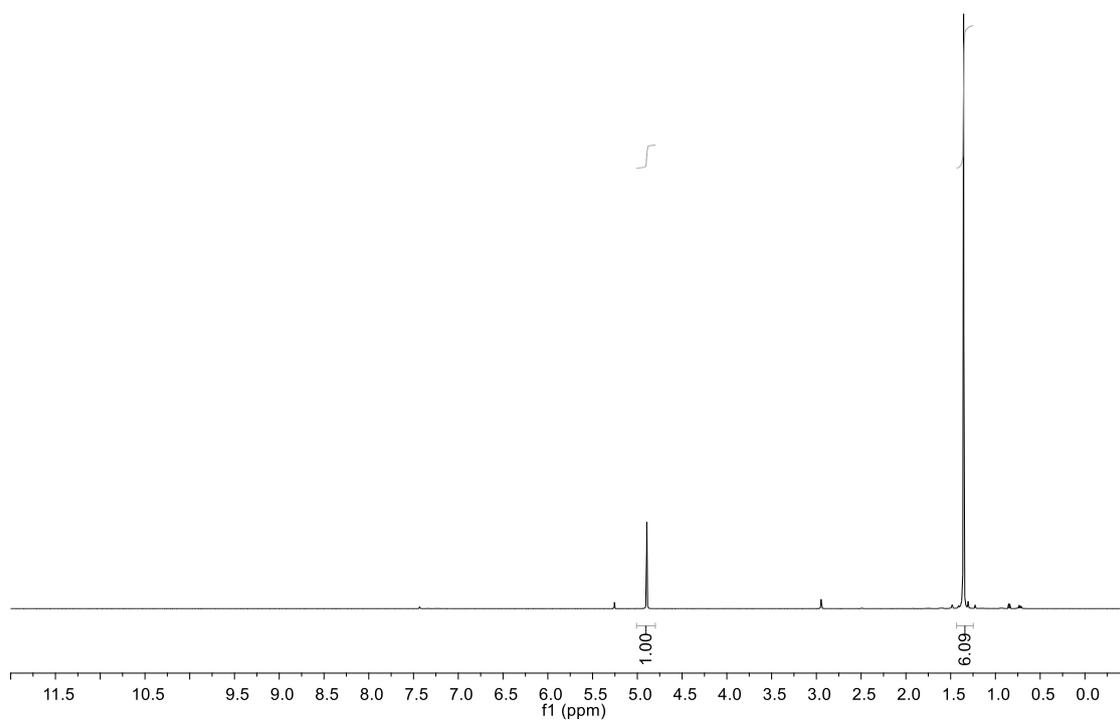
Anexo 10. Espectro de ^{13}C RMN (CDCl_3 , 100 MHz) de **2f**.



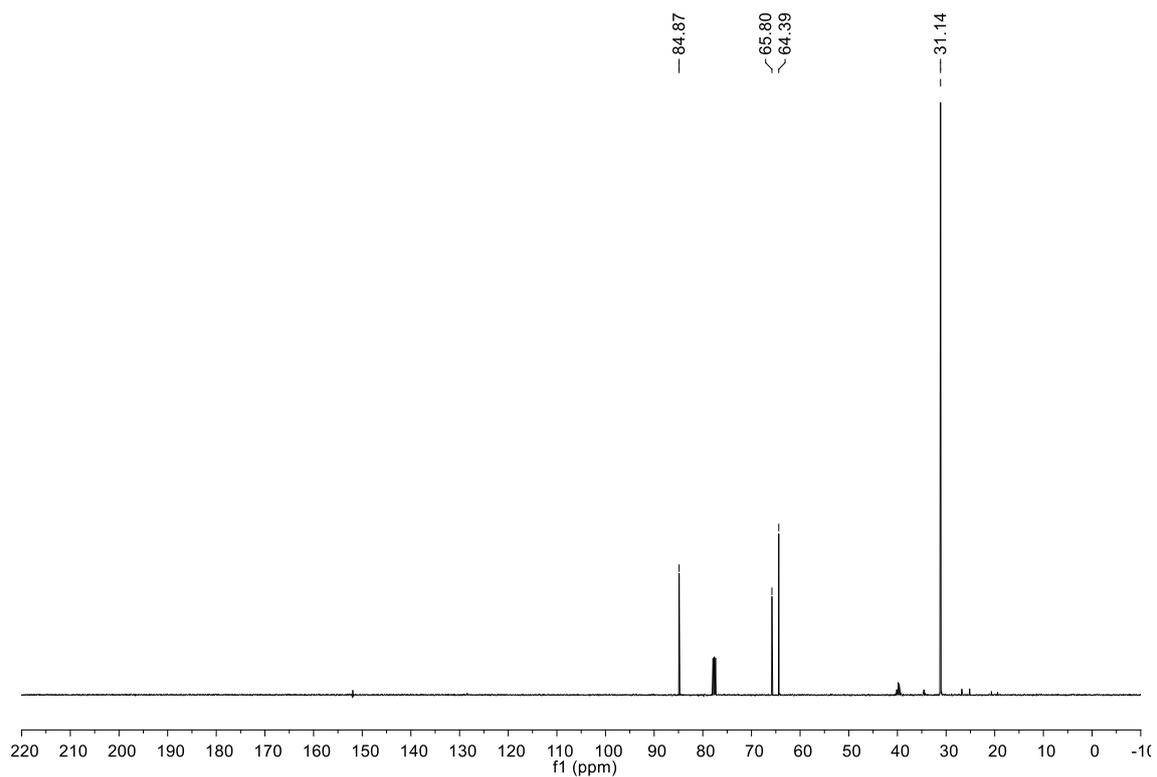
Anexo 11. Espectro de ^1H RMN (CDCl_3 , 400 MHz) ^1H do **2g**.



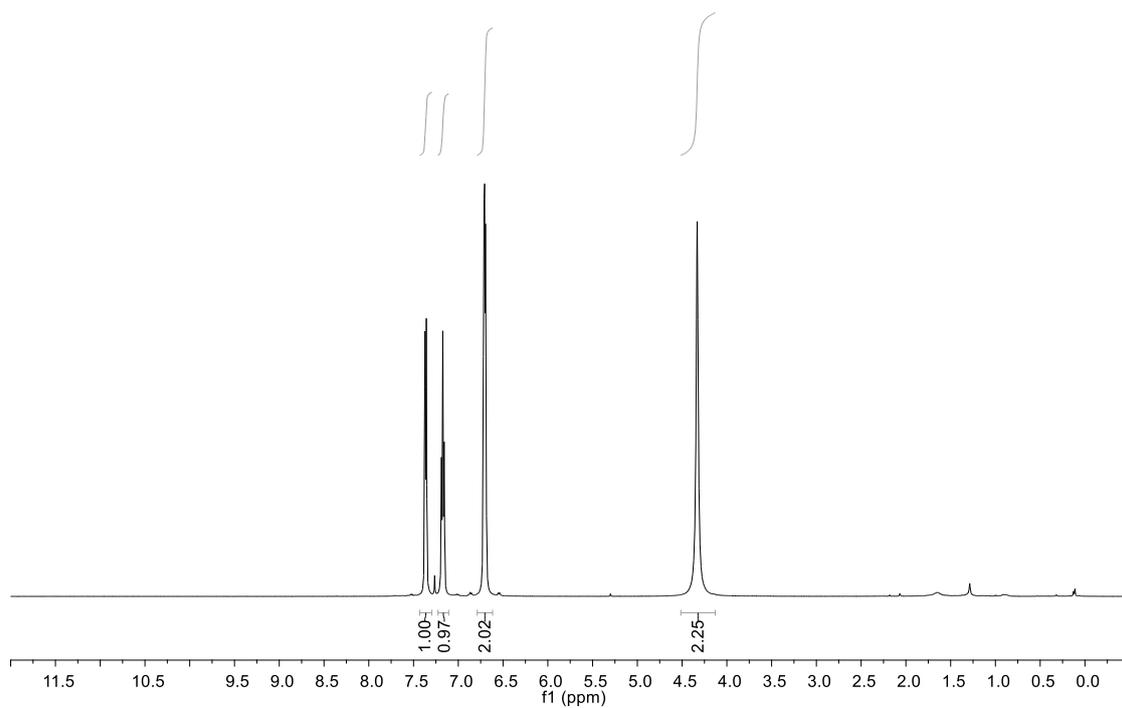
Anexo 12. Espectro de ¹³C RMN (CDCl₃, 100 MHz) de **2g**.



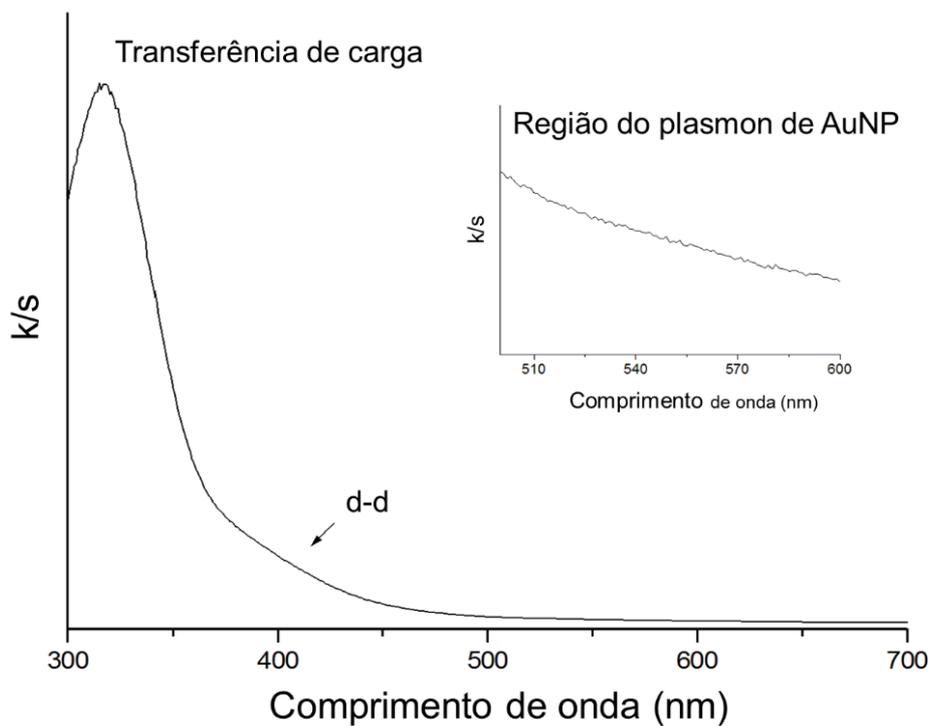
Anexo 13. Espectro de ¹H RMN (CDCl₃, 400 MHz) ¹H do **2h**.



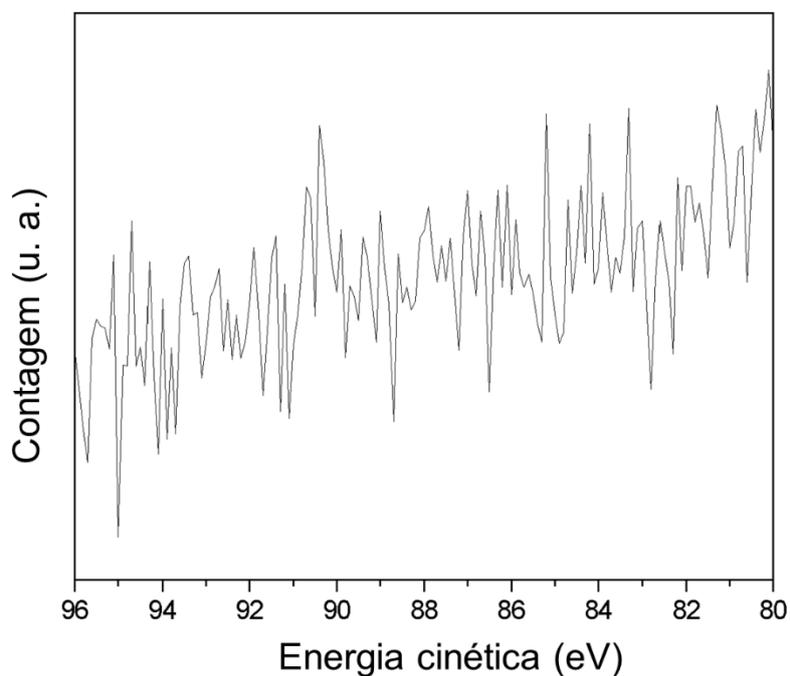
Anexo 14. Espectro de ^{13}C RMN (CDCl_3 , 100 MHz) de **2h**.



Anexo 15. Espectro de ^1H RMN (CDCl_3 , 400 MHz) ^1H do **2i**.



Anexo 18. Espectro UV-Vis do material XSSQAu depois do tratamento térmico a 70°C.



Anexo 19. Espectro XPS do material XSSQAu, mostrando nenhum pico 4f do ouro.

