



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

**TESE DE DOUTORADO**

**Desenvolvimento de materiais híbridos a base de sílica contendo o grupo orgânico iônico 1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octano e nanopartículas de ouro e paládio**

Michael Ramos Nunes

2012

Porto Alegre - RS.

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

**Desenvolvimento de materiais híbridos a base de sílica contendo o grupo orgânico iônico 1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octano e nanopartículas de ouro e paládio**

Tese de Dourado elaborada sob a orientação do Prof. Dr. Edilson Valmir Benvenuti apresentada ao Instituto de Química com requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Química.

2012

Porto Alegre - RS.

A presente tese de doutorado foi inteiramente desenvolvida pelo aluno Michael Ramos Nunes, exceto as colaborações as quais estão citadas na seção agradecimentos, no período entre setembro de 2008 e agosto de 2012 no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação do Prof. Dr. Edilson Valmir Benvenuto. A tese foi julgada adequada pela comissão examinadora.

**Comissão Examinadora:**

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Alzira Maria Serpa Lucho - UNIFAL/MG

Prof. Dr. Éder Cláudio Lima – IQ/UFRGS

Prof. Dr. Henri Stephan Schrekker – IQ/UFRGS

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Hérica Aparecida Magosso – UFSC/SC

## O Tempo

Mário Quintana

A vida é o dever que nós trouxemos para fazer em casa.

Quando se vê, já são seis horas!

Quando de vê, já é sexta-feira!

Quando se vê, já é natal...

Quando se vê, já terminou o ano...

Quando se vê perdemos o amor da nossa vida.

Quando se vê passaram 50 anos!

Agora é tarde demais para ser reprovado...

Se me fosse dado um dia, outra oportunidade, eu nem olhava o relógio.

Seguiria sempre em frente e iria jogando pelo caminho a casca dourada e inútil  
das horas...

Seguraria o amor que está a minha frente e diria que eu o amo...

E tem mais: não deixe de fazer algo de que gosta devido à falta de tempo.

Não deixe de ter pessoas ao seu lado por puro medo de ser feliz.

A única falta que terá será a desse tempo que, infelizmente, nunca mais  
voltará.

Dedicado a minha família.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pela oportunidade de realizar mais um sonho e por ter guiado os passos da minha vida.

Agradeço ao meu orientador, o Prof. Edilson, por ter acreditado no meu trabalho e por ter sempre estado disposto a resolver qualquer dúvida por mais estranha que ela possa parecer. Muito obrigado Edilson.

Agradeço a prof<sup>a</sup>. Tânia Costa por estar presente na vida dos alunos do LSS e por ter sempre uma palavra amiga.

Aos meus ex-orientadores Prof<sup>a</sup> Irene Garcia e Prof. Neftalí Carreño, que sempre me apoiaram na idéia de realizar o doutorado.

Aos professores que me ajudaram nas análises e nas colaborações: Yoshitaka Gushikem, Richard Landers, Jairton Dupont, Henri Schrekker, Marcelo Barbalho, Sílvia Pereira.

Agradeço a todos os colegas de laboratório pela convivência, amizade e troca de experiências. Agradeço aos colegas de laboratório que fizeram parte de desta história e que se tornaram meus grandes amigos: Marina Laranjo, Débora Figueiredo, Geraldo Machado, Sílvia Grando, Carolina Trindade, Jaqueline. Agradeço a outros amigos que fiz na UFRGS durante estes anos: Felipe Kessler, Raja, Adri Pinheiro, Jorge, Camila, Betina, Julio Cesar, Manuela, Graciane, Alexandro, Luiza.

Aos meus alunos de iniciação científica Fernando, Karen e Verônica.

Aos servidores e técnicos da UFRGS pela ajuda, em especial aos técnicos na Central Analítica do IQ.

Agradeço aos meus amigos de Pelotas, Nova Prata, São Jorge e Caxias que mesmo distantes fazem parte desta história. Aos meus colegas do IFSC de Lages que sempre me deram aquele apoio na troca de aulas, em especial a Rosane.

Um agradecimento especial a Cleonice que esteve ao meu lado durante toda essa trajetória.

À minha família que sempre me apoiou e me deu força quando eu precisava para continuar na caminhada. Ao meu pai Mario, minha mãe Aracy, minha irmã Paula e minhas sobrinhas Vitória e Valentina meu muito obrigado. Sem vocês eu com certeza eu não conseguiria.

A Universidade Federal do Rio Grande do Sul pelo ensino de qualidade e por acreditar nos seus alunos.

## TRABALHOS GERADOS APARTIR DOS RESULTADOS DESCRITOS NA PRESENTE TESE

### Patente

NUNES, M.R.; BENVENUTTI, E.V.; COSTA, T.M.H.; MENEZES, E.W.; CHARQUEIRO, D. S.; Processo de obtenção de nanopartículas de metais nobre usando silsesquioxanos e/ou materiais híbridos iônicos a base de sílica como estabilizantes, 2011.

### Artigos Publicados

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; *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2012**, 63, 2, 258-265.

### Congressos

NUNES, M. R.; MAIA, V. L.; MENEZES, E. W.; COSTA, T. M. H.; GREGÓRIO, José R.; MORO, C.C.; BENVENUTTI, E.V. . Decomposição do Corante Vermelho do Congo Catalisada por Nanopartículas de Paládio Suportadas em Sílica Recoberta com Alumina. In: VI Congreso de Catalisis del Mercosur - XVII Congreso Argentino de Catalisis, 2011, Salta. Catalisis medio ambiental, 2011. v. 8-22. p. 1-6.

NUNES, M.R.; DUPONT, J.; Pereira, M.B.; COSTA, T.M.H.; BENVENUTTI, E.V.; Landers, R.. Hybrid Xerogels Catalyst Containing Gold Nanoparticles Stabilized by Ionic Silsesquioxane Containing the 1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octane. In: X Encontro da SBPMAT, MRS Meeting, 2011, Gramado. v. 1. p. 53.

NUNES, M.R.; COSTA, T.M.H.; DUPONT, J.; BENVENUTTI, E.V. . Organic-Inorganic Hybrid Polymer Containing Gold Nanoparticles. In: XII International Macromolecular Colloquium, 2010, Gramado. XII International Macromolecular Colloquium, 2010. p. 78

NUNES, M.R.; MAIA, V.L.; DUPONT, J ; COSTA, T.M.H.; BENVENUTTI, E.V. . The use of ionic silsesquioxane as stabilizer and storage of gold nanoparticles. In: IX Encontro da SBPMat - Brazilian MRS Meeting, 2010, Ouro Preto. IX Encontro da SBPMat - Brazilian MRS Meeting 2010.

NUNES, M.R.; GUSHIKEM, Y.; LANDERS, R.; MENEZES, E.W.; GARCIA, I. T. S.; COSTA, T.M.H. ; BENVENUTTI, E.V.. Films of Ionic silsesquioxane/ silver nanoparticles. In: IX Encontro da SBPMat - Brazilian MRS Meeting, 2010, Ouro Preto - MG. IX Encontro da SBPMat - Brazilian MRS Meeting 2010.

MENEZES, E.W.; ARENAS, L.T.; GUSHIKEM, Y.; NUNES, M.R.; COSTA, T.M.H. ; BENVENUTTI, E.V. ; GARCIA, I.T.S. . Gold nanoparticles stabilized and dispersed in solid matrix containing charged pyridinium group. In: IX Encontro da SBPMat - Brazilian MRS Meeting, 2010, Ouro Preto - MG. IX Encontro da SBPMat - Brazilian MRS Meeting, 2010.

MENEZES, E.W.; CHARQUEIRO, D.S.; NUNES, M.R.; FRANCESCHI, E.; MORO, C.C.; ARENAS, L.T.; COSTA, T.M.H.; BENVENUTTI, E.V.; Development of silica based hybrid xerogels containing gold nanoparticles stabilized by ionic silsesquioxanes. In: 4th Compositum Conference - Hybrid Nanocomposites and their Applications, Kiev - Ucrânia, 2012.

## ABREVIATURAS E NOMENCLATURAS

NP – nanopartícula

RPS – ressonância de plasmon de superfície

PPS – polarização de plasmon de superfície

RPSL - ressonância de plasmon de superfície localizado

SBA – Santa Barbara Amorphous

MCM – Mobil Crystalline Materials

Dabco – 1,4 diazabicyclo[2.2.2]octano

(R<sub>2</sub>dabco)Cl<sub>2</sub> – cloreto de 1,4-bis-(3-trimetóxisililpropil)diazonia[2.2.2]octano

Dabcosil - cloreto de 1,4-bis-(propil)diazonia[2.2.2]octano

TEOS – tetraetilortosilicato

BET – Isotermas de Brunauer, Emmet e Teller

BJH – Método de Barret, Joyner e Halenda

MET - Microscopia Eletrônica de Transmissão

UV-Vis – Espectroscopia no Ultravioleta-visível

FTIR – Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

RMN - Ressonância Magnética Nuclear

XPS - Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X

EDS - Espectroscopia de Energia Dispersiva

TGA - Análise Termogravimétrica

DRS – Espectroscopia no ultravioleta-visível por refletância difusa

DRX – Difração de raios X

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	2
2. OBJETIVO GERAL.....	5
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	5
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	7
3.1 Nanotecnologia .....	7
3.2 Nanopartículas de metais de transição .....	9
3.2.1 Métodos de síntese das nanopartículas.....	16
3.3 Formas de estabilização das nanopartículas .....	18
3.3.1 Estabilização Eletrostática .....	18
3.3.2 Estabilização estérea.....	19
3.3.3 Estabilização eletroestérea.....	20
3.4 Materiais a base de sílica contendo nanopartículas metálicas.....	23
3.4.1 Estratégias de encapsulação de nanopartículas em materiais mesoporosos a base de sílica.....	26
3.4.1.1 Troca iônica e impregnação incipiente.....	26
3.4.1.2 Encapsulação <i>in situ</i> .....	27
3.4.1.3 Fixação de nanopartículas em superfícies funcionalizadas .....	27
3.4.2 O método sol-gel.....	29
3.4.3 Tipos de materiais híbridos .....	32
3.4.4 Silsesquioxanos .....	34
3.4.4.1 Silsesquioxanos carregados .....	36

4. PARTE EXPERIMENTAL .....	43
4.1 Sínteses .....	43
4.1.1 Síntese do silsesquioxano dabcosil .....	43
4.1.2 Síntese do ácido cloroáurico (HAuCl <sub>4</sub> ) .....	43
4.1.3 Síntese das dispersões aquosas das nanopartículas de ouro para secagem, estocagem e re-dispersão .....	44
4.1.4 Síntese das nanopartículas de ouro para inserção em matrizes sólidas obtidas pelo método sol-gel .....	44
4.1.5 Síntese dos xerogéis híbridos contendo nanopartículas de ouro.....	45
4.1.6 Síntese das nanopartículas de ouro para imobilização em sílica e sílica-alumina .....	45
4.1.7 Formação de monocamada de óxido de alumínio sobre a superfície de sílica gel .....	45
4.1.8 Imobilização das nanopartículas de ouro em SiO <sub>2</sub> e Al/SiO <sub>2</sub> .....	46
4.1.9 Síntese das nanopartículas de paládio .....	46
4.1.10 Imobilização das nanopartículas de paládio sobre Al/SiO <sub>2</sub> .....	46
4.1.11 Produção de filmes de dabcosil-nanopartículas de ouro sobre substratos de vidro.....	46
4.2 Técnicas de caracterização.....	47
4.2.1 Isotermas de adsorção-dessorção de N <sub>2</sub> .....	47
4.2.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	47
4.2.3 Caracterização Espectroscópica no Ultravioleta-Visível (UV-Vis).....	48
4.2.4 Caracterização Espectroscópica no Infravermelho (FTIR).....	48

4.2.6	Análises de Ressonância Magnética Nuclear no Estado Sólido (RMN $^{13}\text{C}$ e $^{29}\text{Si}$ ).....	49
4.2.7	Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS) .....	49
4.2.8	Difração de Raios X .....	49
4.2.9	Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	49
4.2.10	Determinação da atividade catalítica das nanopartículas de paládio. ....	50
5	. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	52
5.1	Síntese de nanopartículas de ouro estabilizadas por dabcosil: secagem e estudos de re-dispersão.....	52
5.1.1	Estudos por espectroscopia no UV-Vis e Microscopia Eletrônica de Transmissão .....	52
5.1.2	Estudos de RMN $^{13}\text{C}$ e $^{29}\text{Si}$ no estado sólido .....	54
5.1.3	Caracterização por XPS.....	58
5.1.4	Caracterização por difração de raios X .....	62
5.2	Xerogéis de sílica contendo nanopartículas metálicas de ouro .....	64
5.2.1	Caracterização por espectroscopia no UV-vis e microscopia eletrônica de transmissão.....	64
5.2.2	Caracterização por isotermas de adsorção-dessorção de $\text{N}_2$ .....	70
5.2.3	Caracterização por espectroscopia no Infravermelho .....	73
5.2.4	Aplicação catalítica dos xerogéis contendo as nanopartículas na reação de redução do <i>p</i> -nitrofenol .....	77
5.3	Suporte de nanopartículas de ouro em matrizes de $\text{SiO}_2$ e $\text{Al/SiO}_2$ .....	82
5.3.1	Caracterização por isotermas de adsorção-dessorção de $\text{N}_2$ . ....	82

5.3.2	Caracterização por espectroscopia no UV-Vis e MET .....	85
5.3.3	Determinação da atividade catalítica dos materiais obtidos.....	87
5.4	Filmes de nanopartículas de ouro-dabcosil em substrato de vidro .....	89
5.4.1	Caracterização Espectroscópica no UV-Vis e Microscopia Eletrônica de Transmissão .....	89
5.4.2	Caracterização por XPS.....	93
5.5	Síntese de nanopartículas de paládio estabilizadas por dabcosil .....	95
5.5.1	Caracterização das nanopartículas de paládio por UV-Vis e MET.....	95
5.5.2	Caracterização por isotermas de adsorção-dessorção de N <sub>2</sub> .....	97
5.5.3	Caracterização por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).....	99
5.5.4	Determinação da atividade catalítica das nanopartículas de paládio suportadas .....	100
6.	CONCLUSÕES .....	104
7.	REFERÊNCIAS.....	106

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura do silsesquioxano iônico cloreto de bis 1,4-(n-propil)diazoniabicyclo[2.2.2]octano (dabcosil).....	3
Figura 2. Avaliação comparativa do nanômetro com metro. ....	7
Figura 3. Taça de Lycurgus exposta no Museu Britânico.....	9
Figura 4. Representação esquemática dos níveis eletrônicos em a) átomo; b) nanopartícula e c) corpo metálico. ....	10
Figura 5. Polarização do plasma de superfície .....	12
Figura 6. Representação esquemática da oscilação de plasmon para uma esfera metálica mostrando o deslocamento da nuvem eletrônica.....	14
Figura 7. Relação entre o tamanho das nanopartículas de ouro e a coloração exibida.....	15
Figura 8. Diagrama de cores observadas e suas respectivas cores complementares.....	16
Figura 9. Esquema de formação das partículas usando o método de semente. ....	17
Figura 10. Representação da estabilização eletrostática de nanopartículas....	19
Figura 11. Representação da estabilização estérica de nanopartículas. ....	20
Figura 12. Representação da estabilização eletroestérica de nanopartículas. .	20
Figura 13. Exemplo da utilização de ligante na estabilização de nanopartículas de paládio.....	21
Figura 14. Representação do cátion imidazólio tendo cloreto como contra-íon. ....	22
Figura 15. Representação da interação do cátion imidazólio com nanopartícula de ouro metálico.....	22

Figura 16. Nanopartículas de prata dispersas em canais de SBA-15 .....	24
Figura 17. Imagem obtida por MET de nanopartículas de ouro: a) inserida no xerogel; b) no xerogel compactado. ....	25
Figura 18. Representação esquemática da inserção de nanopartículas de paládio em matriz de sílica-óxido de zircônio. ....	26
Figura 19. Representação esquemática da funcionalização de uma sílica organizada pelo método de enxerto. ....	29
Figura 20. Representação esquemática das reações envolvidas no método sol-gel de síntese. ....	31
Figura 21. Representação dos tipos de materiais híbridos orgânicos-inorgânicos obtidos pelo método sol-gel: a) classe I; b) classe II. ....	33
Figura 22. Representação das classes de materiais híbridos: a) pendente; b) em ponte. ....	34
Figura 23. Representação de estruturas dos silsesquioxanos. ....	35
Figura 24. Precursores organosilanos catiônicos a) desenvolvidos no laboratório ou; b) síntese reproduzida em nosso laboratório. ....	37
Figura 25. Representação esquemática do precursor cloreto de 3-propilpiridínio. ....	37
Figura 26. Representação do silsesquioxano cloreto de 3-amoniopropil. ....	38
Figura 27. Representação esquemática do precursor cloreto de 3-n-propil-1-azonia-4-azabicyclo[2.2.2]octano. ....	38
Figura 28. Representação da síntese do material híbrido usando o grupo 1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octano na forma pendente. ....	39
Figura 29. Representação da estrutura do dabcosil contendo o grupo carregado 1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octano. ....	41

Figura 30. Representação esquemática do mecanismo de dispersão dos nanotubos de carbono.....	41
Figura 31. Estrutura molecular dos corantes usados nos testes catalíticos. ....	50
Figura 32. a) Imagem da dispersão de nanopartículas de ouro em água; b) pó obtido após o processo de secagem.....	52
Figura 33. Espectro de absorção no visível das dispersões de nanopartículas (Au-dispersão 1) e re-dispersas (Au-dispersão 2).....	53
Figura 34. Imagens obtidas por MET e distribuição de tamanhos de partícula obtidos da Au-dispersão 1 e da Au-dispersão 2.....	54
Figura 35. Espectro de RMN de <sup>13</sup> C de dabcosil e do Au-dabcosil. ....	56
Figura 36. Espectro de RMN de <sup>29</sup> Si de dabcosil e Au-dabcosil. ....	57
Figura 37. Espectro de XPS para o ouro da amostra Au-dabcosil. ....	59
Figura 38. Espectros de XPS da amostra para o cloro das amostras: a) dabcosil e b) Au-dabcosil. ....	60
Figura 39. Representação dos efeitos de estabilização estérea e eletrostática das nanopartículas de ouro pelo dabcosil. ....	62
Figura 40. Difrátogramas de raios X.....	63
Figura 41. Espectro de absorção no visível das dispersões de nanopartículas de ouro obtidas com diferentes concentrações de dabcosil.....	65
Figura 42. Imagens obtidas por MET com uma magnificação de 200.000x e distribuição de tamanhos das dispersões aquosas contendo as nanopartículas de ouro: a) Au2; b) Au12; c) Au16.....	66
Figura 43. Imagens fotográficas dos xerogéis obtidos contendo as nanopartículas de ouro.....	68
Figura 44. Espectro de absorção no visível dos monolitos contendo as nanopartículas de ouro.....	68

Figura 45. Imagens obtidas por MET com uma magnificação de 400.000x e distribuição de tamanhos das nanopartículas: a) SAu2; b) SAu12; c) SAu16..	69
Figura 46. Isotermas de adsorção-dessorção de N <sub>2</sub> da amostra SAu2.....	71
Figura 47. Isotermas de adsorção-dessorção de N <sub>2</sub> da amostra SAu12.....	72
Figura 48. Isotermas de adsorção-dessorção de N <sub>2</sub> da amostra SAu16.....	72
Figura 49. Espectro FTIR da amostra SAu16 aquecida em diferentes temperaturas mostrando a região entre 1000 e 700 cm <sup>-1</sup> .....	74
Figura 50. Espectro FTIR da amostra SAu16 aquecida em diferentes temperaturas mostrando a região entre 1700 e 1300 cm <sup>-1</sup> .....	75
Figura 51. Espectro FTIR da amostra SAu16 aquecida em diferentes temperaturas, mostrando a região entre 4000 e 2800 cm <sup>-1</sup> .....	76
Figura 52. Representação da reação de redução do <i>p</i> -nitrofenol. ....	77
Figura 53. Espectros no UV-Vis da reação de redução do <i>p</i> -nitrofenol usando a amostra SAu2 como catalisador.....	79
Figura 54. Espectros no UV-Vis da reação de redução do <i>p</i> -nitrofenol usando a amostra SAu12 como catalisador.....	80
Figura 55. Espectros no UV-Vis da reação de redução do <i>p</i> -nitrofenol usando a amostra SAu16 como catalisador .....	80
Figura 56. Isotermas de adsorção-dessorção de N <sub>2</sub> para as diferentes matrizes de SiO <sub>2</sub> e Al/SiO <sub>2</sub> .....	83
Figura 57. Distribuição de tamanho de poro obtida pelo método BJH. ....	84
Figura 58. Espectro de absorção no visível das nanopartículas de ouro dispersas em água (dbAu) e espectro obtido por refletância difusa das nanopartículas suportadas em SiO <sub>2</sub> e Al/SiO <sub>2</sub> . ....	85
Figura 59. Imagens obtidas por MET e distribuição de tamanhos de nanopartículas de ouro obtidos para: a) SiO <sub>2</sub> -Au; b) Al/SiO <sub>2</sub> -Au.....	86

Figura 60. Acompanhamento da reação de redução do <i>p</i> -nitrofenol usando a amostra SiO <sub>2</sub> -Au como catalisador. ....	88
Figura 61. Acompanhamento da reação de redução do <i>p</i> -nitrofenol usando a amostra Al/SiO <sub>2</sub> -Au como catalisador. ....	88
Figura 62. Espectro de absorção no visível da dispersão aquosa das nanopartículas de ouro.....	90
Figura 63. Espectro de refletância difusa no visível de filme de nanopartículas de ouro sobre vidro. ....	90
Figura 64. Imagem de MET e distribuição de tamanho das nanopartículas na dispersão aquosa.....	91
Figura 65. Imagem dos filmes sobre substrato de vidro: a) filme de dabcosil (branco); b) filme de nanopartículas de ouro.....	92
Figura 66. Imagem de MET e distribuição de tamanho das nanopartículas no filme.....	92
Figura 67. Espectro de XPS do ouro presente no filme. ....	93
Figura 68. Espectro de XPS do cloreto do dabcosil no filme.....	94
Figura 69. Espectros no UV-Vis da solução precursora de PdCl <sub>2</sub> e da dispersão coloidal contendo nanopartículas de paládio.....	96
Figura 70. Imagem obtida por microscopia eletrônica de transmissão e curva de distribuição de tamanho das nanopartículas de paládio.....	97
Figura 71. Isotermas de adsorção-dessorção de N <sub>2</sub> das diferentes amostras..	98
Figura 72. Distribuições de tamanho de poro obtidas pelo método BJH.....	99
Figura 73. Espectros de absorção UV-Vis obtidos durante a redução do corante vermelho congo, em diferentes tempos de reação.....	101
Figura 74. Evolução da reação de descoloração dos corantes com o tempo.	102

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Concentrações de dabcosil usadas nas sínteses das dispersões de nanopartículas.....	44
Tabela 2. Dados obtidos nas análises de CP MAS RMN de <sup>29</sup> Si.....	57
Tabela 3. Energias de ligação obtidas na análise XPS.....	61
Tabela 4. Resultados obtidos das análises de MET e espectroscopia no UV-Vis.....	70
Tabela 5. Análise textural dos xerogéis híbridos.....	71
Tabela 6. Dados de atividade catalítica dos materiais obtidos para a reação de redução do <i>p</i> -nitrofenol.....	81
Tabela 7. Propriedades texturais dos materiais.....	84
Tabela 8. Dados de atividade catalítica dos materiais obtidos para a reação de redução do <i>p</i> -nitrofenol usando as nanopartículas suportadas.....	87

## RESUMO

A utilização de agentes de estabilização no processo de síntese de nanopartículas metálicas se faz necessária, visto a necessidade de manutenção de sua forma e tamanho, além de seu estado de dispersão. Na presente tese o silsesquioxano iônico cloreto de bis 1,4-(n-propil)diazoniabicyclo[2.2.2]octano, chamado nesse trabalho dabcosil, foi utilizado como agente estabilizante de nanopartículas de metais nobres (ouro e paládio) em dispersão aquosa. Foi possível realizar a secagem desta dispersão obtendo as nanopartículas em forma de pó, as quais puderam ser re-dispersas posteriormente. Os resultados das análises de microscopia eletrônica de transmissão e de espectroscopia no UV-Vis mostraram que as nanopartículas re-dispersas possuem as mesmas características de forma e tamanho das nanopartículas da dispersão original. Observou-se também que a estabilização pode ocorrer tanto de forma eletrostática quanto estérica. As nanopartículas de ouro estabilizadas com dabcosil foram usadas na síntese de xerogéis híbridos. Estes materiais foram aplicados na reação de redução do *p*-nitrofenol. Os resultados obtidos mostraram que um aumento na concentração de dabcosil causa uma diminuição no tamanho das nanopartículas bem como um aumento na atividade catalítica. Nanopartículas de ouro estabilizadas com dabcosil foram imobilizadas em matrizes de SiO<sub>2</sub> e Al/SiO<sub>2</sub>, sendo que os resultados obtidos mostraram uma maior aderência das nanopartículas nas matrizes contendo alumínio. Nanopartículas de paládio estabilizadas com dabcosil também foram imobilizadas em matriz de Al/SiO<sub>2</sub>. Este material foi usado na reação de descoloração de corantes azo. Os resultados obtidos mostraram que as nanopartículas possuem um diâmetro médio menor que 5 nm com boas propriedades catalíticas. Também foram obtidos filmes de nanopartículas de ouro estabilizadas com dabcosil sobre a superfície de vidro. Foi observada uma boa aderência do filme sobre esta superfície e a manutenção das propriedades morfológicas e ópticas da dispersão original das nanopartículas.

## ABSTRACT

The use of stabilizing agents in the synthesis process of metal nanoparticles is necessary to maintain its shape and size, and their dispersion state. In the present thesis, the ionic silsesquioxane bis 1,4-(n-propyl) diazoniabicyclo [2.2.2] octane, named dabcosil in the present work, was used as noble metal (gold and palladium) nanoparticle stabilizer agent in aqueous dispersion. It was possible to dry this nanoparticle dispersion, obtaining nanoparticles in powder form, which could be subsequently re-dispersed. The results obtained by electron transmission microscopy and ultra-violet and visible spectroscopy showed that the re-dispersed nanoparticles have the same characteristics, as form and size of the nanoparticles of the original dispersion. It was observed that the stabilization can occur by electrostatic and steric form. The gold nanoparticles stabilized by dabcosil were used in the synthesis of hybrid xerogels. These materials were applied in the *p*-nitrophenol reduction reaction. The results showed that an increase in dabcosil concentration causes a decrease in the size of the nanoparticles as well as an increase in catalytic activity. The gold nanoparticles stabilized by dabcosil were immobilized in SiO<sub>2</sub> and Al/SiO<sub>2</sub> matrices, and the results showed a greater adherence of the nanoparticles in the matrices containing aluminum. Palladium nanoparticles stabilized by dabcosil were also immobilized in the Al/SiO<sub>2</sub> matrix. This material was used in the azo dyes discoloration reaction. The results showed that the nanoparticles have an average diameter less than 5 nm with good catalytic properties. It was also obtained gold nanoparticles films immobilized on glass surfaces. It was observed a good adherence and the maintenance of optical and morphological properties of the metal nanoparticles.

## INTRODUÇÃO

---

## 1. INTRODUÇÃO

O uso de agentes de estabilização de nanopartículas metálicas preparadas em dispersões aquosas não só é importante para evitar a agregação do metal, mas também no controle de tamanho e forma desses materiais [1]. Sais de amônio quaternário e tióis estão entre os mais conhecidos e utilizados agentes de estabilização, uma vez que podem fornecer uma estabilização estérica e eletrostática às nanopartículas [2]. Em particular, líquidos iônicos estão emergindo como um dos mais versáteis agentes estabilizantes para a produção de uma grande quantidade de nanomateriais [3,4,5,6]. É possível também usar organosilanos contendo amina, tiol ou o grupo imidazólio como estabilizador de nanopartículas em matrizes sólidas obtidas pelo método sol-gel [7,8,9,10,11]. Estes organosilanos podem ser utilizados como precursores moleculares para a preparação de novos materiais híbridos à base de sílica, que podem combinar as propriedades orgânicas e inorgânicas. Entre os híbridos à base de sílica, aqueles que apresentam cargas são muito promissores, tendo em vista as suas características inovadoras como solubilidade em água e, conseqüentemente, a possibilidade de formação de filmes em superfícies metálicas ou de óxidos [6,9,12,13]. O Grupo de Sólidos e Superfícies do Instituto de Química da UFRGS, desde sua criação, tem dedicado uma atenção especial aos materiais híbridos orgânico-inorgânicos obtidos pelo método sol-gel de síntese, sendo que foram desenvolvidos métodos de síntese para precursores moleculares organosilanos não disponíveis comercialmente, dentre eles alguns contendo grupos orgânicos carregados. Esses organosilanos possibilitaram a síntese de novos materiais híbridos com propriedades diferenciadas. Foi relatado recentemente a síntese de um silsesquioxano iônico, contendo o grupo 1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octano, designado por dabcosil (Figura 1). Esse silsesquioxano mostrou-se solúvel em água e foi usado como precursor molecular em reações de sol-gel para gerar materiais com porosidade uniforme [14,15] ou birrefringência óptica imposta pelo grupamento iônico [12]. Considerando suas características, o dabcosil silsesquioxano pode apresentar potencial para estabilizar nanopartículas metálicas em dispersão aquosa.

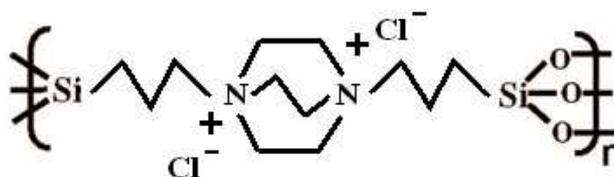


Figura 1. Estrutura do silsesquioxano iônico cloreto de bis 1,4-(n-propil)diazoniabicyclo[2.2.2]octano (dabcosil).

As nanopartículas podem apresentar propriedades típicas dos metais e outras novas propriedades diferenciadas decorrentes de seu pequeno tamanho, tais como as propriedades ópticas, eletrônicas e magnéticas. O estudo de sistemas contendo nanopartículas metálicas, como o ouro, tem sido crescente na última década [16,17]. Existem muitas aplicações para as nanopartículas em dispersão líquida, no entanto as suas aplicações tecnológicas podem ser ampliadas utilizando-as em matrizes sólidas. Entretanto a dispersão homogênea, uniformidade de tamanho, morfologia e estabilidade química das nanopartículas são propriedades difíceis de conseguir em matrizes sólidas. O método sol-gel de síntese [18,19], neste aspecto, é particularmente interessante e versátil, permitindo a incorporação de uma forma homogênea, de diferentes grupos orgânicos em matrizes inorgânicas, a partir da escolha do precursor molecular apropriado, geralmente organosilano, que, por sua vez, pode servir como um agente de estabilização de nanopartículas metálicas [20, 8]. Materiais obtidos pelo método sol-gel contendo nanopartículas metálicas podem ser usados em diferentes áreas, tais como em catálise [21], biossensores [22], dispositivos ópticos [23] e sistemas bactericidas [24]. Neste trabalho, nanopartículas de metais nobres foram sintetizadas em dispersão aquosa usando o silsesquioxano carregado dabcosil como agente de estabilização. Esse sistema foi utilizado como precursor para síntese de materiais híbridos, sendo que suas potencialidades de aplicação foram investigadas.

## **OBJETIVOS**

---

## 2. OBJETIVO GERAL

Estudar a viabilidade de utilizar o silsesquioxano cloreto de bis (n-propil)1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octano (dabcosil) como agente estabilizador e controlador de tamanho de nanopartículas metálicas e desenvolver novos sistemas contendo nanopartículas de metais nobres como ouro e paládio.

### 2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Tiveram-se como objetivos específicos do trabalho:

- Obter nanopartículas de metais nobres como ouro e paládio em meio aquoso usando o silsesquioxano dabcosil como agente estabilizante;
- estudar a influência das condições de síntese nas propriedades de absorção de luz visível (cor) e morfologia das nanopartículas metálicas;
- estudar o mecanismo de estabilização de nanopartículas metálicas com dabcosil;
- obter matrizes sólidas na forma de pós contendo nanopartículas de metais nobres usando o silsesquioxano dabcosil como agente estabilizante;
- Obter materiais contendo nanopartículas metálicas de ouro e paládio suportadas em matrizes de SiO<sub>2</sub> e Al/SiO<sub>2</sub>.
- desenvolver materiais contendo nanopartículas metálicas de ouro dispersas na forma de filmes.
- estudar a viabilidade de aplicação desses materiais contendo nanopartículas metálicas como catalisadores nas reações de redução do *p*-nitrofenol e descoloração de azo corantes.

## **REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

---

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Nanotecnologia

Um bilionésimo de metro chama-se "nanômetro", da mesma forma que um milésimo de metro chama-se "milímetro". "Nano" é um prefixo que vem do grego antigo e significa "anão". Se pudéssemos fazer uma comparação prática, um nanômetro está para o metro assim como uma bola de tênis está para o planeta Terra como mostrado na Figura 2.

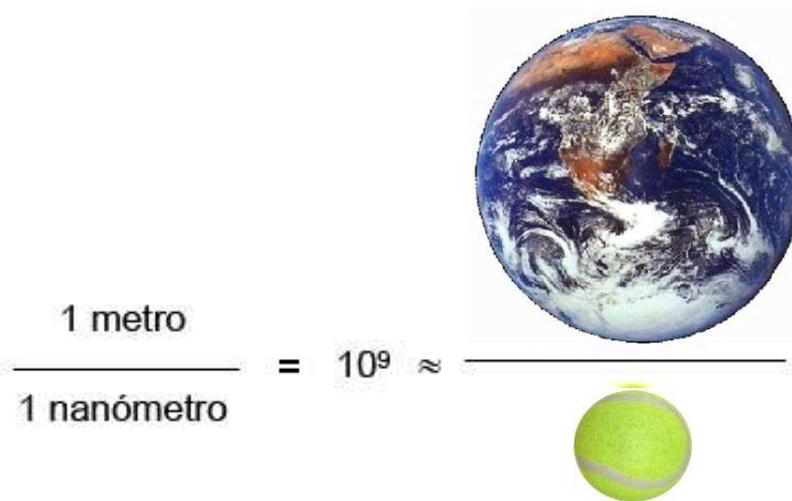


Figura 2. Avaliação comparativa do nanômetro com metro.

Nanotecnologia é uma tecnologia interdisciplinar, baseada na Física, na Química, na Biologia, na ciência e Engenharia de Materiais, e na Computação, que visam estender a capacidade humana de manipular a matéria até os limites do átomo. As aplicações possíveis incluem: aumentar espetacularmente a capacidade de armazenamento e processamento de dados dos computadores; criar novos mecanismos para liberação de fármacos, mais seguros e menos prejudiciais ao paciente dos que os disponíveis hoje; criar materiais mais leves e mais resistentes do que metais e plásticos para prédios, automóveis, aviões; sintetizar catalisadores mais eficientes e com um custo menor, além outras inovações em desenvolvimento. O objetivo da

nanotecnologia é criar novos materiais e desenvolver novos produtos e processos baseados na crescente capacidade da tecnologia moderna de ver e manipular átomos e moléculas. O desenvolvimento da nanotecnologia só se deu a partir do desenvolvimento de microscópios cada vez mais potentes, como o microscópio eletrônico de transmissão, que estendem nossa visão até tamanhos na faixa de bilionésimo de metro.

Ainda antes dos cientistas desenvolverem instrumentos para ver e manipular átomos individuais, alguns pioneiros mais ousados perguntavam: o que aconteceria se pudéssemos construir novos materiais, átomo a átomo, manipulando diretamente os tijolos básicos da matéria? Um desses pioneiros foi um dos maiores físicos do século XX: Richard Feynman [25]. Em 1959, em uma palestra no Instituto de Tecnologia da Califórnia, Feynman sugeriu que, em um futuro não muito distante, os cientistas poderiam pegar átomos e colocá-los onde bem entendessem desde que, é claro, não fossem violadas as leis da natureza. Com isso, materiais com propriedades inteiramente novas, poderiam ser criados. Esta palestra, intitulada "Há muito espaço lá embaixo" é, hoje, tomada como o ponto inicial da nanotecnologia. A idéia de Feynman é que não precisamos aceitar os materiais com que a natureza nos provê como os únicos possíveis no universo. Da mesma maneira que a humanidade aprendeu a manipular o barro para fazer tijolos e com estes construir casas, seria possível, segundo ele, manipular diretamente os átomos e a partir deles construir novos materiais que não ocorrem naturalmente. Hoje, qualquer leitor digital é uma prova da verdade do que Feynman dizia. Os materiais empregados na construção dos lasers usados nesses equipamentos não ocorrem naturalmente, mas são fabricados pelo homem, camada atômica sobre camada atômica, assim como vários outros objetos de nosso cotidiano.

### 3.2 Nanopartículas de metais de transição

As nanopartículas (NP) de metais de transição apesar de parecer uma tecnologia recente são bem mais antigas do que se pode imaginar. A Taça de Lycurgus (400 a.C.), mostrada na Figura 3, é provavelmente o mais famoso exemplo do uso de nanopartículas de que se tem notícia. Sua cor é devida a presença de nanopartículas metálicas de ouro e prata presentes em sua estrutura [26].



Figura 3. Taça de Lycurgus exposta no Museu Britânico.

A história mais recente das nanopartículas inicia com o estudo de Faraday sobre coloides de ouro. Em 1857, Michael Faraday em uma palestra em Londres propôs uma relação entre o tamanho das partículas de ouro e sua coloração. Em 1908, Gustav Mie faz a primeira avaliação quantitativa sobre este fenômeno como sendo resultante da oscilação coletiva dos elétrons confinados nesta partícula [27]. A teoria foi a primeira a tentar explicar a cor das dispersões coloidais das nanopartículas de forma quantitativa através da resolução das equações de Maxwell [27,28], assumindo que a partícula e meio a sua volta são homogêneos e descritíveis por suas funções ópticas dielétricas em *bulk* [29]. O espectro de ressonância de uma nanopartícula isolada depende do raio da partícula, da natureza da partícula, e da constante

dielétrica do microambiente local. Desta forma a posição do máximo de absorvância de uma nanopartícula de metal nobre é altamente dependente das propriedades dielétricas do meio em sua volta e as mudanças no comprimento de onda podem ser usadas para a detecção das suas propriedades [30].

As nanopartículas (NPs) com diâmetros menores que 100 nm têm sido muito estudadas na última década [30,31]. As nanopartículas podem exibir propriedades típicas dos metais como paramagnetismo, condutividade elétrica [32] e outras novas propriedades decorrentes do tamanho reduzido de seus domínios, tais como propriedades ópticas, eletrônicas, magnéticas e catalíticas [32,33]. Dessa forma, as nanopartículas são potencialmente aplicadas em várias áreas da ciência e tecnologia, como diodos emissores de luz [34], catalisadores [35], dispositivos em nanotecnologia molecular como sensores químicos e biológicos [33].

Devido ao seu tamanho reduzido, as nanopartículas apresentam estruturas de bandas com energias distintas, de modo diferente dos metais que apresentam banda contínua, conforme representado na Figura 4.

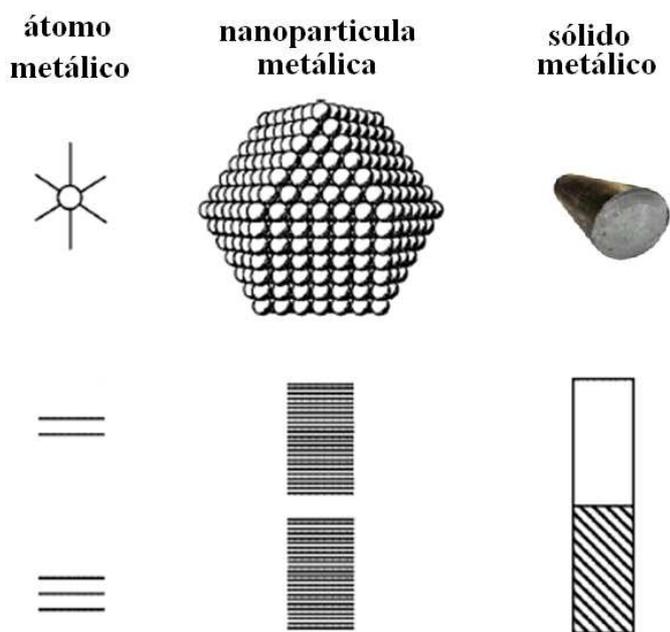


Figura 4. Representação esquemática dos níveis eletrônicos em a) átomo; b) nanopartícula e c) corpo metálico (adaptado da referência 32).

Devido a sua dimensão, geralmente entre 2 e 50 nm, as nanopartículas metálicas apresentam características distintas tanto dos átomos como dos sólidos metálicos, ou seja, não apresentam níveis discretos como encontrados nos átomos, como também não apresentam estruturas de bandas contínuas, observadas nos sólidos metálicos (Figura 4). Desse modo, a energia de transição eletrônica, ou seja, a cor das nanopartículas depende da densidade de estados eletrônicos, do tamanho e da forma das nanopartículas.

No caso de nanopartículas de ouro, existe um interesse adicional devida a existência dos chamados plasmons de superfície. A ressonância dos plasmons de superfície (RPS) consiste na oscilação coletiva dos elétrons de condução excitados por um campo eletromagnético de luz. A RPS é a origem das propriedades ópticas disponível para outros processos físicos [36]. No caso das nanopartículas metálicas onde os elétrons estão confinados em três dimensões, a oscilação dos elétrons induz um campo elétrico em volta dela o qual pode ser muito maior que a luz incidente. A NP metálica pode ser descrita como uma rede com elétrons de condução se movendo quase que livremente. Quando a NP é iluminada, o campo eletromagnético de luz exerce uma força nesta condução criando dipolos. Como as cargas estão confinadas na NP, a carga negativa se acumula de um lado e as cargas positivas se acumulam no lado oposto, criando um dipolo elétrico. Este dipolo gera um campo elétrico dentro da nanopartícula, o qual é oposto àquele produzido pela luz e que força os elétrons a retornarem a posição de equilíbrio. Uma situação semelhante é a de um oscilador linear com uma força de retorno proporcional ao deslocamento da posição de equilíbrio. Se os elétrons estão colocados na posição de equilíbrio e o campo é removido depois, eles irão oscilar com certa frequência a qual é chamada frequência ressonante. No caso de RPS ela é chamada frequência plasmônica [36].

Existem dois tipos de RPS que podem ser gerados: uma que se origina a partir de propagação de ondas ao longo de uma superfície metálica, chamado de polarização de plasmon de superfície (PPS) mostrados na Figura 5 e outro que está localizado em um volume com dimensões menores do que o comprimento de onda de luz incidente, chamado ressonância de plasmon de

superfície localizado (RPSL). Muitas vezes, a RPS é um termo aplicado para ambos os casos, para designar o fenômeno geral de oscilações de plasma confinado. Tipicamente, filmes finos de Cu, Ag, ou Au são usados como substratos geradores de plasmon, embora outros metais possam ser usados para essa finalidade [37].

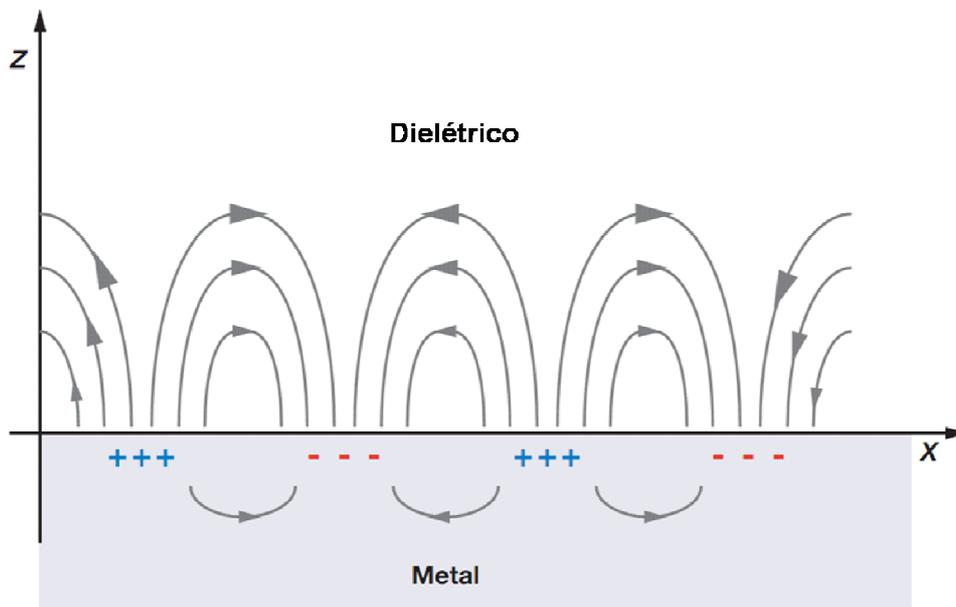


Figura 5. Polarização do plasma de superfície (adaptado da referência 37).

A luz também pode interagir com partículas de metal menores do que o comprimento de onda de luz incidente gerando uma ressonância de plasmons de superfície localizada quando as dimensões da partícula são demasiado pequenas para suportar uma onda de propagação (Figura 6). O confinamento dos plasmons de superfície em um pequeno volume resulta numa oscilação do campo eletromagnético que reside muito perto da superfície da partícula se estendendo a alguns nanômetros no ambiente dielétrico. Conseqüentemente, a RPSL pode gerar um aumento do campo local (de 100 a 10000 vezes) [38] quando comparado à PPS, causado por fatores que irão afetar a frequência de ressonância, fatores estes que incluem a composição do material, tamanho, forma e ambiente dielétrico. Dos materiais estudados na geração de RPSL, os principais são o ouro e a prata, devido a sua estabilidade

em pequenos tamanhos e à forte absorção na região visível do espectro. Pequenas partículas apresentam uma banda a qual é devida ao chamado dipolo de ressonância de plasmons, onde a distribuição de cargas da partícula oscila na frequência do campo elétrico incidente como mostrado na Figura 6.

Partículas maiores, no entanto, possuem múltiplas bandas de absorção devido à geração de um quadrupolo e outras ressonâncias altamente ordenadas, onde, por exemplo, metade da nuvem eletrônica se move paralelamente ao campo incidente e a outra metade se move antiparalelamente.

A ressonância de plasmons de superfície nos fornece meios de controlar a intensidade e comprimento de onda de absorção da radiação eletromagnética. Como pode ser esperado, isto leva ao desenvolvimento de uma variada série de novas tecnologias baseadas na RPS. Uma destas tecnologias é utilizada na construção de biossensores. Quando pequenas moléculas ou espécies biológicas se ligam a um substrato contendo nanopartículas de Au ou Ag, por exemplo, a RPS deste substrato irá ser afetada devido à mudança em sua constante dielétrica induzida pela concentração local de moléculas alvo [38]. Outra classe de sensores baseados na RPS são os sistemas de detecção colorimétricos que se utilizam do controle da agregação das partículas em presença de alvos específicos. Como mencionado anteriormente quando as partículas se agregam ocorre a mudança nas propriedades ópticas devido ao acoplamento de suas ressonâncias. Quando apropriadamente funcionalizadas, as nanopartículas de ouro podem ser programadas para se agregar quando ligadas a molécula alvo, causando uma mudança em sua absorbância com a modificação do vermelho para o púrpuro [39].

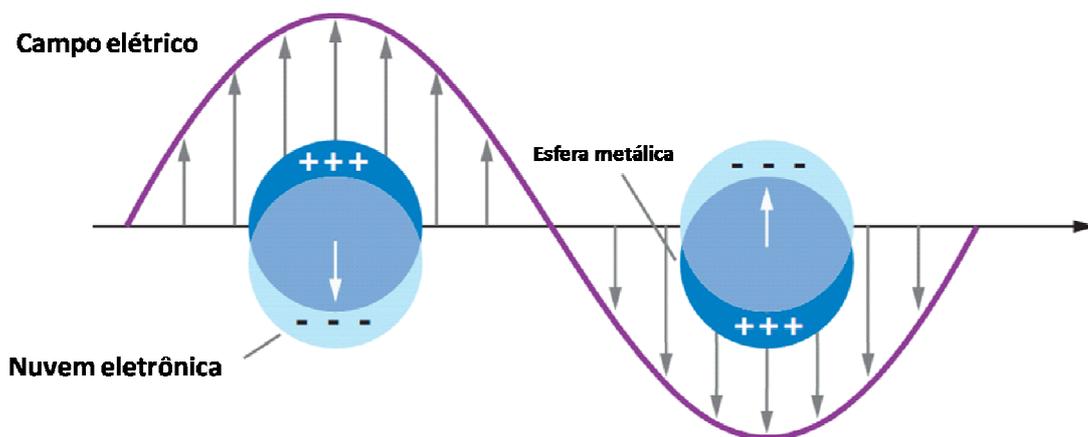


Figura 6. Representação esquemática da oscilação de plasmon para uma esfera metálica mostrando o deslocamento da nuvem eletrônica (adaptado da referência 37).

O tamanho da nanopartícula tem um grande efeito sobre o processo de ressonância e, conseqüentemente, sobre as propriedades ópticas das nanopartículas. A ressonância também é afetada pelo formato da partícula, por exemplo, nanoprismas de prata apresentam coloração azul. O estado de agregação das nanopartículas também influencia a ressonância, ou seja, a distribuição das nanopartículas no meio em que se encontram irá influenciar no comprimento de onda na qual a nanopartícula irá absorver luz [40].

Nanopartículas de ouro, por exemplo, quando apresentam dimensões entre 2 e 10 nm, têm intensa coloração vermelha. Entretanto, com tamanhos maiores as nanopartículas passam a exibir uma coloração violeta, devido ao aumento na densidade de estados eletrônicos e conseqüente diminuição da energia de transição entre as bandas. Quando dois ou mais materiais que possuem ressonância de plasmon estão próximos (na ordem de nanômetros), a oscilação de seus campos elétricos pode interagir resultando numa nova ressonância. Isto é visível quando duas partículas de ouro se agregam e a cor da dispersão muda do vermelho para o púrpuro. A Figura 7 mostra a relação entre o tamanho e a cor da nanopartícula de ouro.

**Relação da variação de cor segundo o tamanho das nanopartículas de ouro**

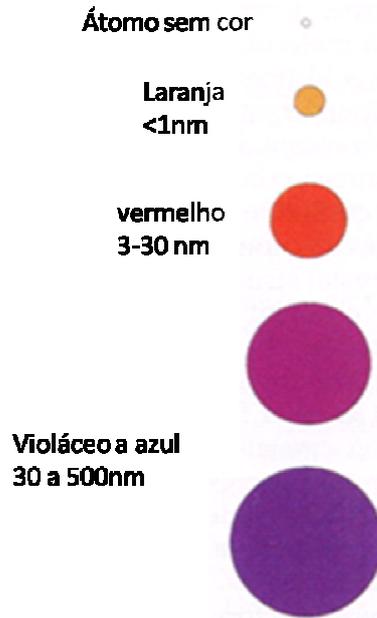


Figura 7. Relação entre o tamanho das nanopartículas de ouro e a coloração exibida.

A relação entre a cor observada e a absorção de luz em determinados comprimentos de onda, se deve essencialmente ao fato da luz ser absorvida em comprimentos de onda da cor complementar observada. Por exemplo, uma nanopartícula esférica de ouro com diâmetro de 10 nm, irá apresentar coloração vermelha e absorver luz no comprimento de onda de 520 nm aproximadamente. Esta absorção de luz se deve ao fato de sua cor complementar ser o verde que apresenta comprimentos de onda de 492 a 577 nm, como pode ser visto na Figura 8. Conforme se aumenta a quantidade de átomos na partícula, a cor tende a mudar e esta relação também se estende a energia, visto que quanto maior energia da radiação menor seu comprimento de onda. Isto equivale a dizer que quando ocorre um aumento no tamanho da nanopartícula e sua cor passa, por exemplo, do vermelho para o azul, com conseqüente absorção na região do laranja, menos energética são as transições na nanopartícula, pois maior é o comprimento de onda da radiação absorvida.

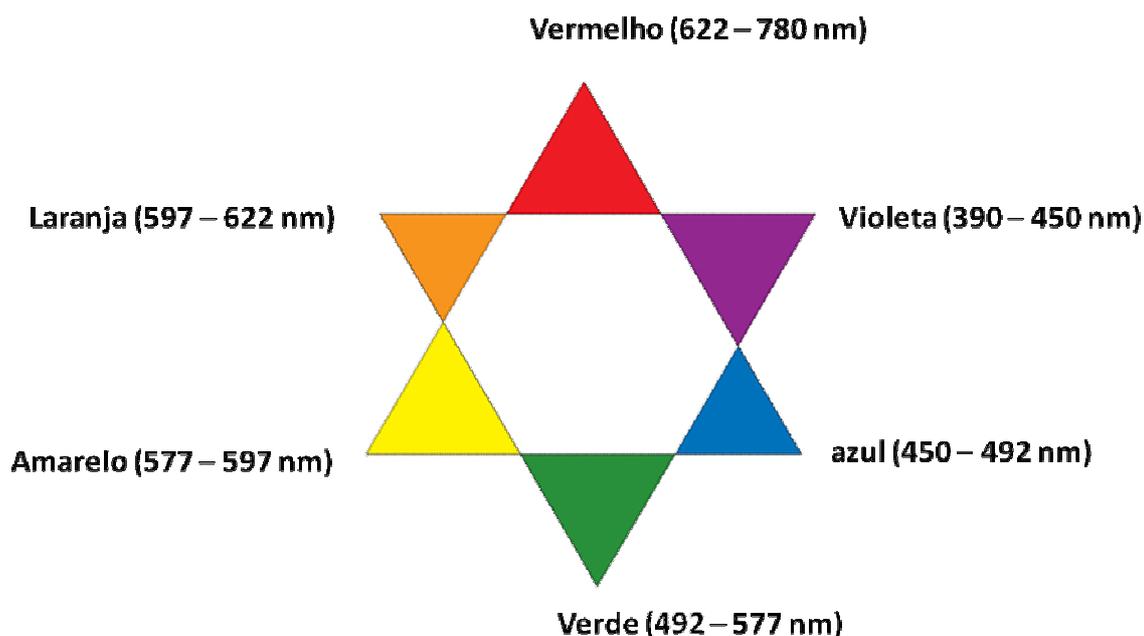


Figura 8. Diagrama de cores observadas e suas respectivas cores complementares.

### 3.2.1 Métodos de síntese das nanopartículas

O crescimento é um processo importante na síntese de nanopartículas. A nucleação é um processo no qual um agregado de átomos é formado e este é o primeiro passo para a formação de uma estrutura definida. O crescimento dos núcleos resulta na formação de amplas partículas que se ordenam seguindo parâmetros cristalinos de crescimento com números determinados de átomos que se reúnem em torno de um simples átomo metálico, conhecidos como Números Mágicos [41]. Segundo esta teoria, certos valores de nuclearidade tendem a ocorrer mais frequentemente que outros. Por exemplo, clusters com três átomos (formando um triângulo), quatro átomos (tetraedro), seis átomos (um octaedro) e oito átomos (um cubo), são mais comuns que clusters com cinco, sete ou nove átomos. Isto se deve provavelmente ao arranjo de três, quatro, seis ou oito esferas de igual ou aproximadamente igual tamanho ser mais compacto e simétrico que o arranjo de cinco, sete ou nove esferas.

Nanopartículas esféricas de ouro podem ser geradas em dispersão aquosa pelo método de redução usando citrato como reportado por Turkevitch em 1951 e melhorado por Frens em 1973. Essencialmente, a reação se dá usando uma mistura de uma fonte de ouro, como o  $\text{HAuCl}_4$ , e citrato de sódio como agente redutor e de estabilização sob aquecimento e agitação [42]. A temperatura, a velocidade de agitação, a razão entre a quantidade de citrato e a ordem de adição dos reagentes influencia na formação e no tamanho da partícula obtida. Grandes partículas esféricas e não esféricas podem ser geradas usando-se uma partícula inicial chamada de semente em presença de um agente redutor forte como o borohidreto de sódio, sendo então adicionada mais solução contendo os íons metálicos que irão se depositar sobre a semente. Um agente redutor fraco como o ácido ascórbico ou citrato de sódio é usualmente empregado na redução destes íons e no crescimento da partícula, com esquematizado na Figura 9 [43].

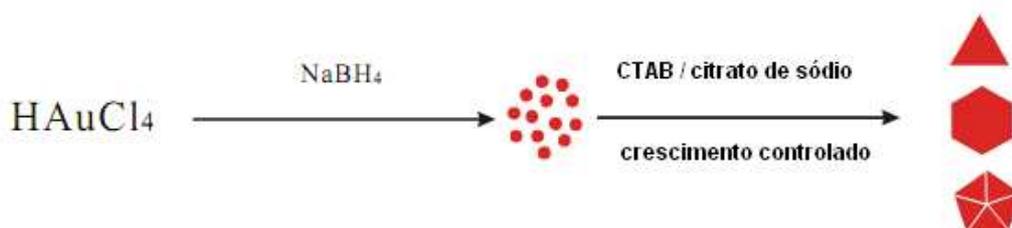


Figura 9. Esquema de formação das partículas usando o método de semente (adaptado da referência 43).

Nanopartículas de pequeno tamanho podem ser preparadas usando-se um processo de duas fases em presença de tióis orgânicos. No método proposto por Brust [44], o sal de ouro é dissolvido em água e transferido para a fase orgânica usando um agente de transferência de fase adequado, como o brometo de tetraoctilamônio. Quando uma solução aquosa de borohidreto de sódio é adicionada e agitada no sistema bifásico, ocorre a formação das nanopartículas de ouro, as quais mudam para a fase orgânica. As relações entre a quantidade de ouro e a de organotiol usados, além da temperatura de reação, controlam o tamanho da nanopartícula. Atualmente, várias adaptações deste método tem sido descritas.

### **3.3 Formas de estabilização das nanopartículas**

O controle do tamanho é um fator importante na síntese das nanopartículas, pois estas tendem a se aglomerar. A estabilização de colóides metálicos tem como objetivo preservar o estado finamente disperso. Como modelo básico de estabilização usa-se a estabilização eletrostática [45], baseada na repulsão entre partículas causada pela dupla camada de íons adsorvidos na superfície. A estabilização estérea das nanopartículas está baseada na coordenação de moléculas orgânicas na superfície metálicas, que impedem a aglomeração, sendo muito usados polímeros orgânicos [46]. Surfactantes [47], líquidos iônicos [3,49] e ligantes [48] também são utilizados.

#### **3.3.1 Estabilização Eletrostática**

Compostos iônicos como haletos, carboxilatos ou poliânions dissolvidos, em um solvente como a água, podem gerar uma estabilização eletrostática das nanopartículas. A adsorção destes compostos juntamente com seu contra-íon na superfície da nanopartícula pode gerar uma dupla camada elétrica ao redor desta partícula. Isto resulta numa repulsão Coulombica entre as partículas prevenindo a agregação (Figura 10). Dispersões coloidais estabilizados por repulsão eletrostática são muito sensíveis a qualquer fenômeno capaz de romper a dupla camada, como a força iônica ou energia térmica. Assim, o controle desses parâmetros é essencial para garantir uma estabilização eletrostática eficaz.

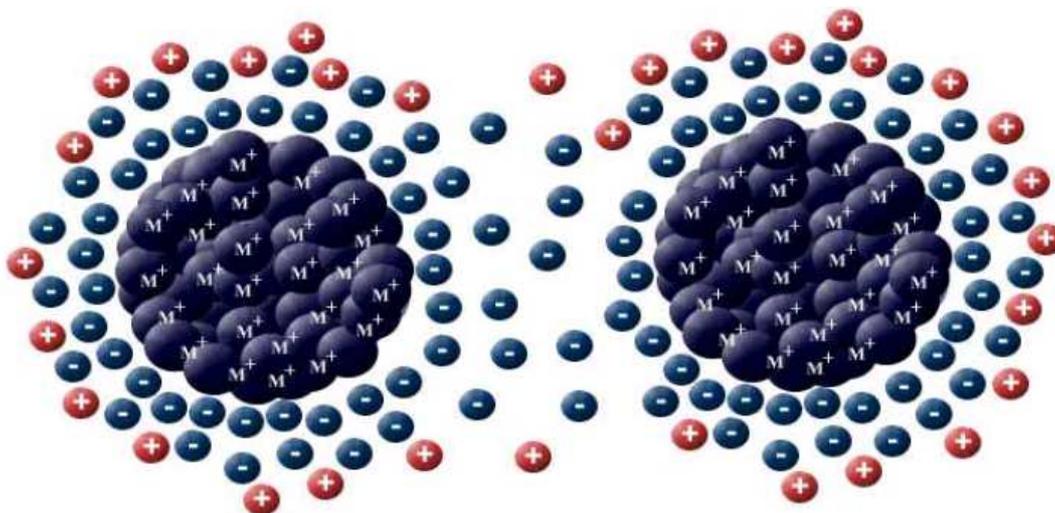


Figura 10. Representação da estabilização eletrostática de nanopartículas (extraído da referência 47).

### 3.3.2 Estabilização estérea

Outro método o qual pode ser usado para prevenir a coalescência é a utilização de polímeros e oligômeros [46]. Sua utilização envolve a cobertura da nanopartícula pela cadeia polimérica. Desta forma, diminui-se o espaço entre as partículas causando uma diminuição na entropia do sistema. Se existem cadeias poliméricas localizadas na superfície de duas nanopartículas, esta dupla camada acaba dificultando a coalescência (Figura 11). A proteção das nanopartículas estabilizadas desta forma depende do tamanho da cadeia usada e da quantidade de polímero usada. Esta estabilização se baseia nas interações hidrofóbicas que predominam entre a cadeia polimérica e a superfície da nanopartícula. Ao contrário da estabilização eletrostática, a qual é amplamente usada em meio aquoso, a estabilização estérea pode ser usada em solventes orgânicos.

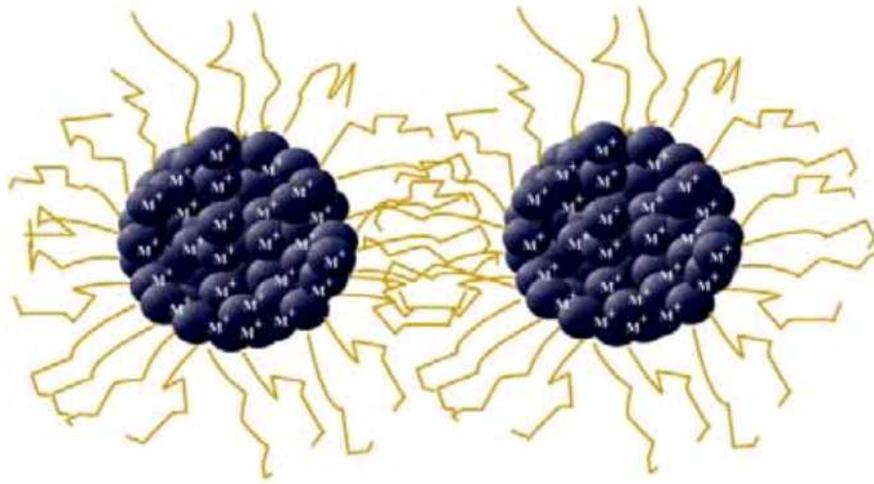


Figura 11. Representação da estabilização estérea de nanopartículas (extraído da referência 46).

### 3.3.3 Estabilização eletroestérea

As estabilizações estéreas e eletrostáticas podem ser combinadas mantendo as nanopartículas estáveis em dispersões [47]. Este tipo de estabilização pode ser obtido com o uso de surfactantes iônicos. Estes compostos possuem uma cabeça polar a qual pode gerar uma dupla camada elétrica e uma cadeia lipofílica a qual gera uma repulsão estérea, conforme esquematizado na Figura 12.

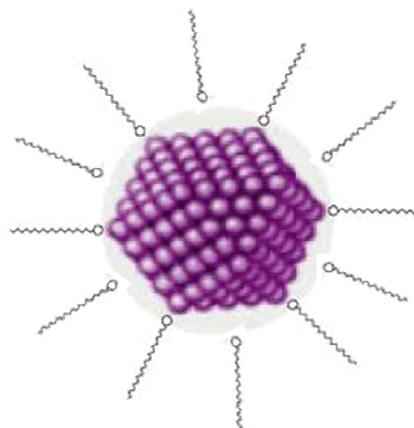


Figura 12. Representação da estabilização eletroestérea de nanopartículas.

### 3.3.4 Estabilização por ligante ou solvente

A estabilização por ligante ou solvente, ocorre pela coordenação destes na superfície da nanopartícula. Estes ligantes podem ser do tipo fosfinas, tióis, aminas ou monóxido de carbono [48]. Para isto o ligante deve ter afinidade com a superfície da nanopartícula [46], como mostrado na Figura 13.

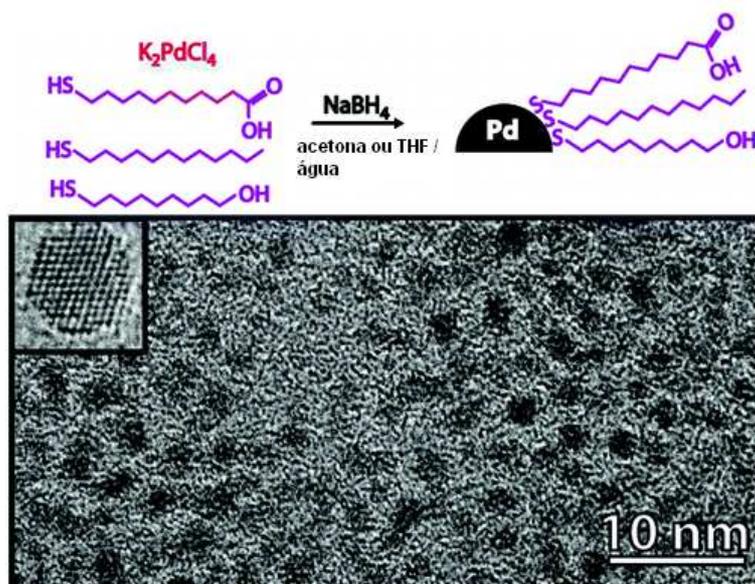


Figura 13. Exemplo da utilização de ligante na estabilização de nanopartículas de paládio (adaptado da referência 48).

### 3.3.5 Líquidos Iônicos

Líquidos iônicos são líquidos compostos inteiramente de íons. Uma melhor definição seria de compostos líquidos iônico-covalente [3]. A grande maioria destes compostos possui um ponto de fusão abaixo de  $100^{\circ}C$ , sendo líquido à temperatura ambiente. Líquidos iônicos têm sido usados como um meio de geração e estabilização de nanopartículas metálicas. Os métodos de síntese usando-se líquidos iônicos incluem a redução de compostos organometálicos com hidrogênio gasoso e transferência de dispersões

coloidais de nanopartículas preparadas em outros solventes. Os líquidos iônicos formam uma camada protetora, a qual é composta provavelmente de um núcleo catiônico, podendo ser, por exemplo, o imidazólio, mostrado na Figura 14, o qual fica próximo a superfície da nanopartícula, promovendo uma estabilização estérea e eletrostática contra a agregação ou aglomeração [49]. Foi verificado para nanopartículas de ouro que realmente o cátion imidazólio se coordena com a superfície do metal, como esquematizado na Figura 15, sendo que as cadeias ligadas ao cátion proporcionam uma estabilização estérea do sistema [50].

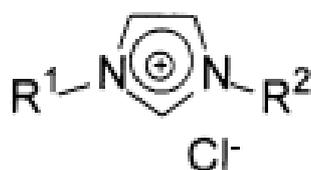


Figura 14. Representação do cátion imidazólio tendo cloreto como contra-íon.

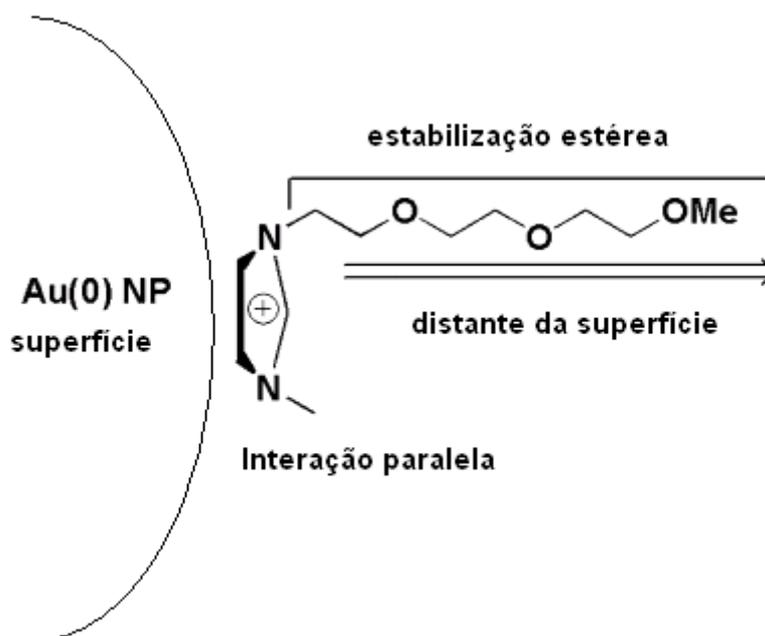


Figura 15. Representação da interação do cátion imidazólio com nanopartícula de ouro metálico (adaptado da referência 50).

### 3.4 Materiais a base de sílica contendo nanopartículas metálicas

Desde a primeira síntese das sílicas do tipo MCM em 1992 [51], pesquisas envolvendo novas sínteses de materiais mesoporosos têm sido exploradas, sendo isto indicado pelo grande número de publicações recentes. Em 1998 iniciou-se a descoberta de novos copolímeros em bloco não aniônicos como, por exemplo, o P123, os quais podem ser usados na síntese direta de sílicas mesoporosas altamente ordenadas como as SBA-15 [52]. Estas sílicas possuem canais ordenados em sua estrutura e uma grande estabilidade hidrotermal, características essenciais a sua aplicação. Basicamente, do ponto de vista da geometria, materiais com estruturas mesoporosas geralmente assumem a forma do surfactante usado como *template*. Porém, quando espécies inorgânicas estão envolvidas no processo, alguns parâmetros termodinâmicos podem interferir, diminuindo a dependência do surfactante. O mecanismo de formação detalhado de materiais mesoporosos pode ser bem complexo, estando relacionado às características do *template*, às espécies inorgânicas e também às interações orgânico-inorgânicas.

O tamanho de poro é um fator importante em se tratando de materiais mesoporosos, sendo este crucial para aplicações como em catálise. Numerosas rotas sintéticas têm sido reportadas visando-se modificar o tamanho de poro de materiais utilizando-se diferentes surfactantes ou moléculas que agem como agentes direcionadores [53,54].

Em materiais com poros mais largos, como o SBA 15 (Figura 16), já foram observados poros uniformes com comprimento de 1-2  $\mu\text{m}$ , isto porque a síntese deste tipo de sílica é impulsionada por uma energia de superfície desfavorável do plano basal e essas partículas primárias são alinhadas de ponta a ponta e lado a lado, formando estruturas na forma de fibras secundárias. A formação de fibra, como o SBA-15 depende principalmente da natureza dos copolímeros não-iônicos em bloco, do conjunto de espécies inorgânicas e das forças de cisalhamento.

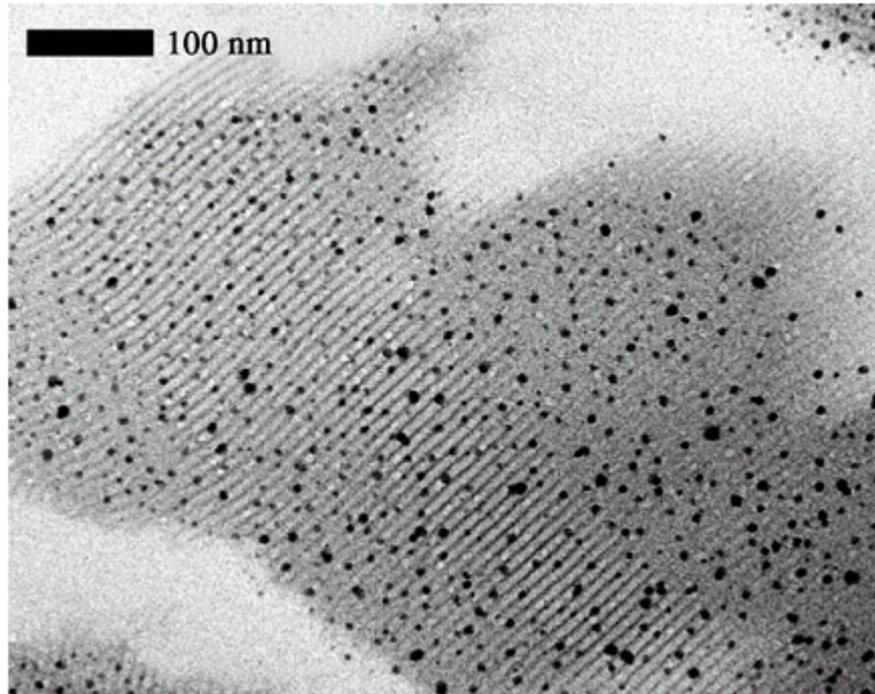


Figura 16. Nanopartículas de prata dispersas em canais de SBA-15. (Extraído da referência 55)

Trabalhos envolvendo a encapsulação de nanopartículas em matrizes amorfas, principalmente obtidas pelo método sol-gel de síntese, têm sido também reportados na literatura. Nanopartículas como as de ouro, mostraram-se resistentes às mudanças de ambiente, ou seja, a passagem da dispersão aquosa para o sólido, como reportado no trabalho de Laranjo e colaboradores [56]. Neste trabalho foi possível observar que as nanopartículas praticamente mantiveram seu diâmetro quando inseridas na matriz de sílica obtida pelo método sol-gel de síntese. O mesmo material foi submetido a um tratamento usando altas pressões o que fez com que se observasse neste momento um aumento no diâmetro médio das partículas. As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) das nanopartículas inseridas no xerogel e no xerogel compactado podem ser observadas na Figura 17.

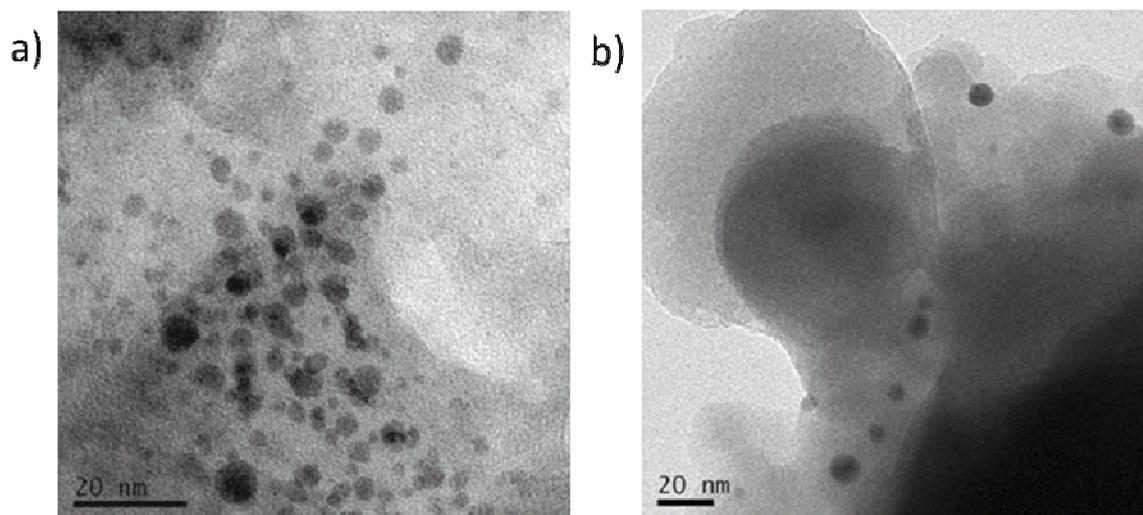


Figura 17. Imagem obtida por MET de nanopartículas de ouro: a) inserida no xerogel; b) no xerogel compactado (extraído da referência 56).

Nanopartículas de níquel também puderam ser sintetizadas após a síntese do suporte, usando o método sol-gel de síntese como reportado por Ikuhara e colaboradores [57]. Uma das grandes aplicações da sílica como suporte para as nanopartículas é na área de materiais com propriedades catalíticas [58,59]. Isto se deve ao fato de ocorrer uma separação mais rápida e eficiente dos produtos de reação, podendo inclusive fazer-se a reutilização das nanopartículas em uma nova reação. A utilização em matrizes a base de sílica obtidas de variadas formas, tem obtido grande atenção pela facilidade de preparação, sendo que as técnicas descritas incluem a formação das nanopartículas antes, durante e após a síntese do suporte [60]. Os métodos de síntese das nanopartículas após a síntese da matriz incluem a irradiação com laser, a redução com agentes redutores tais como borohidreto de sódio, citrato de sódio ou  $H_2$  gasoso [61]. A inserção das nanopartículas em uma matriz sólida visa aumentar a sua vida útil, sendo que as matrizes que servem de proteção podem ser sílica ou outro óxido como o de zircônia ou titânio [62]. Ramakrishnan e colaboradores [63] realizaram a intercalação de nanopartículas de Pd suportadas em sílica com argila. No trabalho de Wang e colaboradores [64] uma camada de óxido de zircônia foi colocada sobre a sílica como esquematizado na Figura 18 e o material obtido usado como catalisador em reações de hidrogenação.

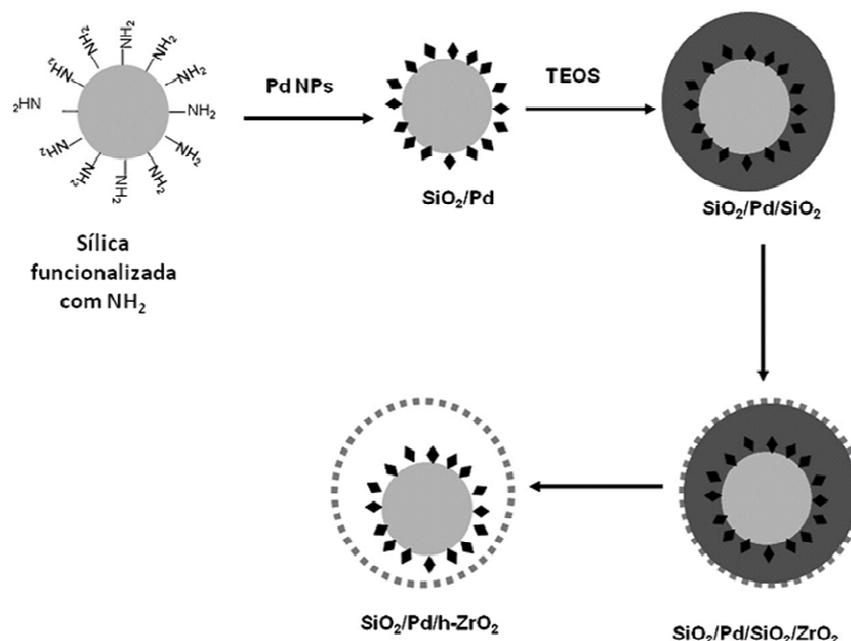


Figura 18. Representação esquemática da inserção de nanopartículas de paládio em matriz de sílica-óxido de zircônio (extraído da referência 64).

### 3.4.1 Estratégias de encapsulação de nanopartículas em materiais mesoporosos a base de sílica

Desde a descoberta das sílicas mesoporosas tem-se buscado a inserção de materiais metálicos, tais como as nanopartículas, neste tipo de material, visto sua potencial aplicação em áreas como catálise ou em sensores eletroquímicos. Dentre as estratégias de inserção das nanopartículas reportadas atualmente temos, por exemplo, a troca iônica, a impregnação incipiente, a encapsulação *in situ* e a funcionalização de superfícies.

#### 3.4.1.1 Troca iônica e impregnação incipiente

A troca iônica e a impregnação incipiente são usadas na inserção de nanopartículas metálicas em sílica visto que os métodos são fáceis de manipular. Porém, deve ser destacado que os processos de nucleação das nanopartículas, usando-se estas técnicas, não são fáceis de serem

controlados. Isto pode ser devido à grande mobilidade dos íons durante o tratamento térmico usado [65]. O controle termodinâmico tende a formar cristais mais largos e o controle dinâmico leva a multinucleação e partículas pequenas. Neste caso, a taxa de rampa de temperatura usada é crucial nesta competição. Um aumento na taxa de rampa de aquecimento pode levar à multinucleação e a formação de nanopartículas juntamente com os poros das sílicas mesoporosas [66]. Além disto, é importante que a troca iônica ou método de impregnação tenham controle sobre os parâmetros de síntese para que se obtenham nanopartículas metálicas altamente dispersas nos poros [66]. Um estudo mostrou que, com o método de impregnação, a morfologia das espécies de nanopartículas obtidas está relacionada a estrutura de poros das sílicas.

#### **3.4.1.2 Encapsulação *in situ***

Os métodos de encapsulação podem ser aplicados usando-se as dispersões de nanopartículas. Outra possibilidade é usar um sal metálico como precursor com posterior redução [19,67]. Com este método de formação pode obter-se também nanopartículas estáveis que podem ser adicionadas a precursores durante a síntese de sílicas. Neste caso, as nanopartículas metálicas são incorporadas à rede inorgânica da sílica. Além disso, juntamente com o metal podem ser incorporados surfactantes ou co-solventes, os quais influenciarão nas propriedades finais dos materiais obtidos. Após a obtenção das nanopartículas metálicas normalmente o surfactante usado é removido, tendo-se o cuidado de não se destruir a estrutura mesoporosa da sílica.

#### **3.4.1.3 Fixação de nanopartículas em superfícies funcionalizadas**

Devido à fraca interação entre os cátions metálicos e os silanóis da sílica, se torna difícil a síntese de nanopartículas pelo método de impregnação simples. Isto exige a funcionalização da superfície da sílica, como mostrado na

Figura 19, com grupos funcionais como tiol. Os grupos funcionais fixados podem agir como um ligante forte para ancorar os íons metálicos. Uma atenção especial deve ser dada quando tratamentos térmicos são usados no processo de redução dos íons metálicos, visto que pode ocorrer a difusão dos íons metálicos para fora dos poros formando partículas grandes na superfície do material. A sílica pode apresentar grupamentos Si-OH (silanol) livres na sua superfície numa densidade típica de 2-3 Si-OH por nm<sup>2</sup> [68]. Estes grupos silanóis livres permitem a imobilização de um enorme número de outros grupos funcionais. Desta forma, as paredes da sílica podem ser funcionalizadas com agentes tais como clorosilanos, sililaminas ou organoalcoxilanos. Adicionalmente, modificações diretas na superfície da sílica via enxerto permitem que outras funcionalizações sejam feitas criando novas funcionalidades. Estes métodos de síntese têm a vantagem de, geralmente, manter a textura original da sílica pura. Em algumas situações a funcionalização pode ser acompanhada por uma redução na porosidade da matriz, sendo que isto é altamente dependente do tamanho da espécie orgânica inserida na superfície. Outra dificuldade é a de se conseguir uma distribuição homogênea dos grupos orgânicos sobre a superfície da sílica devido a problemas de difusão dos reagentes através dos poros.

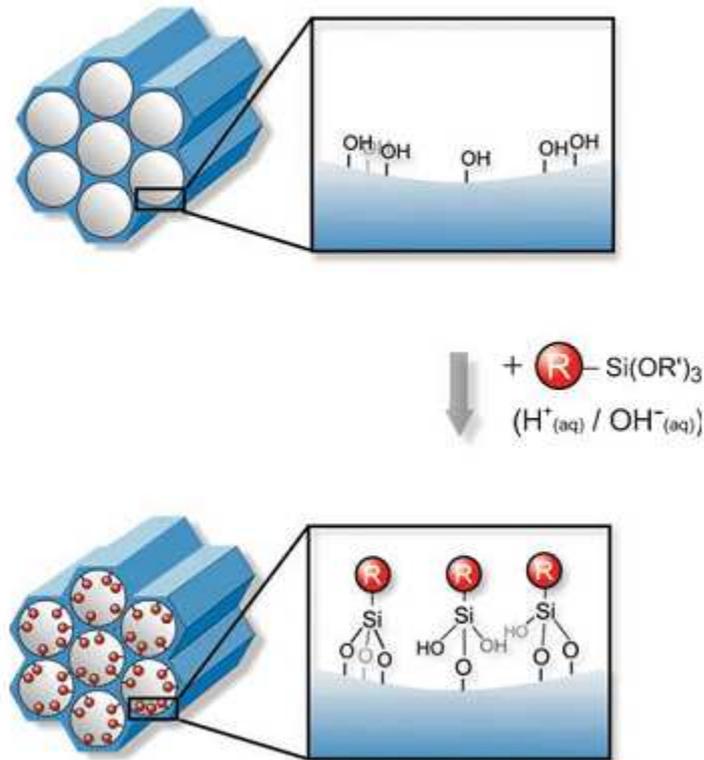
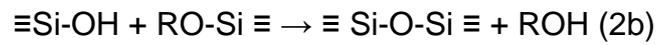
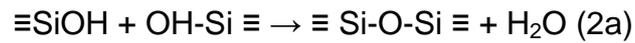


Figura 19. Representação esquemática da funcionalização de uma sílica organizada pelo método de enxerto (extraído da referência 68).

### 3.4.2 O método sol-gel

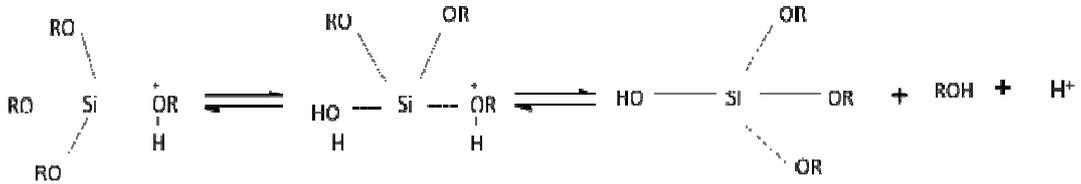
Entre os métodos de encapsulação das nanopartículas destaca-se o método sol-gel de síntese. Neste método as reações de gelificação são processadas à baixas temperaturas evitando, como descrito anteriormente, a migração dos cátions metálicos para a superfície da sílica. Além disso, existe a possibilidade de se obter materiais sob diferentes configurações como fibras, corpos cerâmicos, monolitos, filmes, membranas e pós. Para o método sol-gel, as principais reações de gelificação são: 1) hidrólise e 2) condensação, que estão representadas nas Equações 1, 2a e 2b para precursores do tipo tetraalcóxisilano [69]:



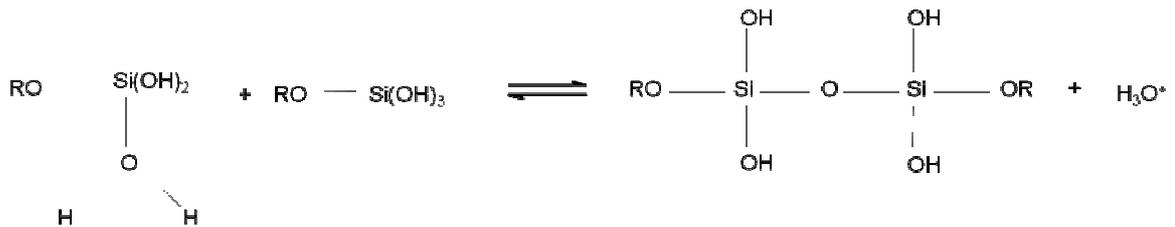
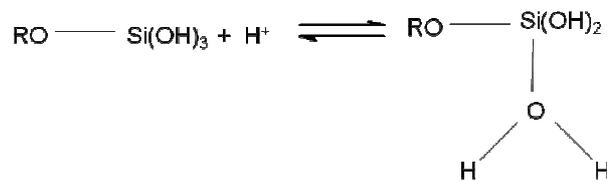
Sendo as reações de gelificação de alcóxidos de silício bastante lentas, comumente são adicionados catalisadores que geralmente são classificados em dois tipos: ácidos e básicos. Na gelificação em meio ácido de Bronsted, como reações principais, ocorre o ataque do ácido ao oxigênio ligado ao silício, Si – OH ou Si – OR, propiciando sua saída e, conseqüentemente, facilitando o ataque nucleofílico ao silício de grupos H<sub>2</sub>O, no caso de hidrólise, ou Si – OH para condensação [69]. Isto é melhor explicitado na Figura 20.

## CATÁLISE ÁCIDA

### Hidrólise

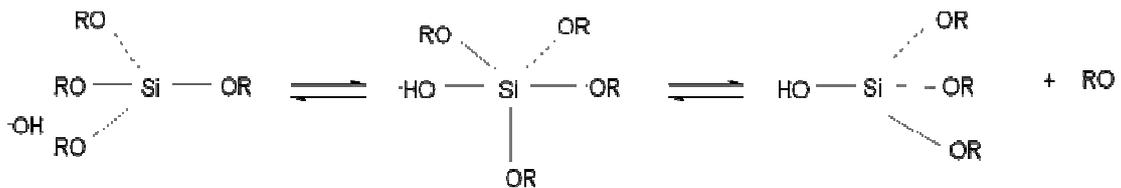


### Condensação



## CATÁLISE BÁSICA

### Hidrólise



### Condensação



Figura 20. Representação esquemática das reações envolvidas no método sol-gel de síntese.

Para obtenção, através de policondensação, de uma rede inorgânica de sílica tridimensional, não é absolutamente necessário que o silício faça quatro ligações. Se certo montante destes silícios constituintes são conectados por somente duas ou três ligações entre silícios e/ou oxigênios e são conectados por uma ou duas funções orgânicas adicionais que não participam da rede inorgânica, isto ainda é suficiente para obter-se uma robusta rede interconectada. Esta é uma forma de se obter materiais híbridos a base de sílica pelo método sol-gel de síntese [69]. Nestes casos, usa-se um ortossilicato de tetra alquila e organoalcoxilano como precursores para as reações de gelificação. A organofuncionalização da rede inorgânica é obtida ao mesmo tempo em que a rede é formada, ao contrário de uma pós-funcionalização. Os grupos orgânicos são imobilizados principalmente na superfície das sílicas. Isto é devido à hidrofobicidade dos grupos orgânicos e a rede polar de siloxano [70], além da baixa taxa de hidrólise e condensação dos componentes organosilanos em comparação com o precursor inorgânico puro, levando a uma participação retardada do processo de policondensação. Em comparação ao método de enxerto, o método de co-condensação geralmente leva a uma distribuição mais homogênea dos grupos funcionais orgânicos na rede de sílica. Além do mais uma diminuição na porosidade é menos pronunciada. O maior problema das organofuncionalizações é que uma alta concentração de reagentes organosilanos na reação leva a uma desestruturação da sílica [71]. Em casos extremos leva a produtos totalmente desordenados. Desta forma o conteúdo de orgânico normalmente nunca excede 40% em mol, sendo que os valores típicos normalmente são baixos (5-15% em mol).

### **3.4.3 Tipos de materiais híbridos**

Na síntese de materiais híbridos pelo método sol-gel dois tipos de procedimentos podem ser utilizados: a) o primeiro envolve a adição de precursores moleculares orgânicos não polimerizáveis que são solúveis no meio no qual se obtém sílica pura, mas que não participam diretamente das

reações de gelificação. O híbrido resultante apresenta o componente orgânico, representado pelos círculos escuros da Figura 21a, adsorvido à rede inorgânica por diferentes forças intermoleculares. Uma contribuição adicional para a adesão do componente orgânico pode ainda ser alcançada com a sua oclusão em poros fechados da rede da sílica, conforme também representado na Figura 21a. Esses materiais são também chamados de híbridos de classe I; b) o segundo processo utiliza, como precursores do componente orgânico, organossilanos polimerizáveis que apresentam grupo orgânico ligado diretamente ao silício, em ligação Si – C não hidrolisável possuindo como substituintes grupamentos alifáticos ou aromáticos, que pode conter diferentes grupos funcionais de interesse para serem incorporados através de ligação química à estrutura do híbrido, conforme representado na Figura 21b. Esses materiais, também conhecidos como híbridos de classe II, mostram uma maior estabilidade térmica do componente orgânico quando comparados aos híbridos de classe I [69].

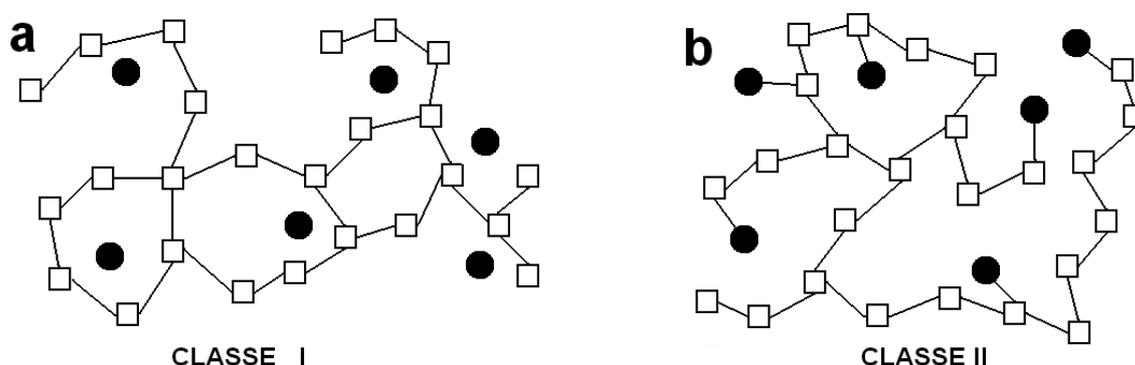


Figura 21. Representação dos tipos de materiais híbridos orgânicos-inorgânicos obtidos pelo método sol-gel: a) classe I; b) classe II (extraído da referência 69).

Pode-se ainda subdividir os híbridos de classe II em dois tipos distintos: i) aqueles formados a partir de precursores do componente orgânico que apresentem apenas um ponto de polimerização, e que resultarão em um híbrido com o componente orgânico preso à matriz inorgânica na forma

pendente, conforme representado na Figura 22, onde R representa o grupo orgânico; ii) híbridos formados a partir de precursores do componente orgânico que contenham dois ou mais pontos de polimerização. Nesse caso, o híbrido resultante apresenta o componente orgânico preso à rede inorgânica formando pontes, conforme representado na Figura 22.

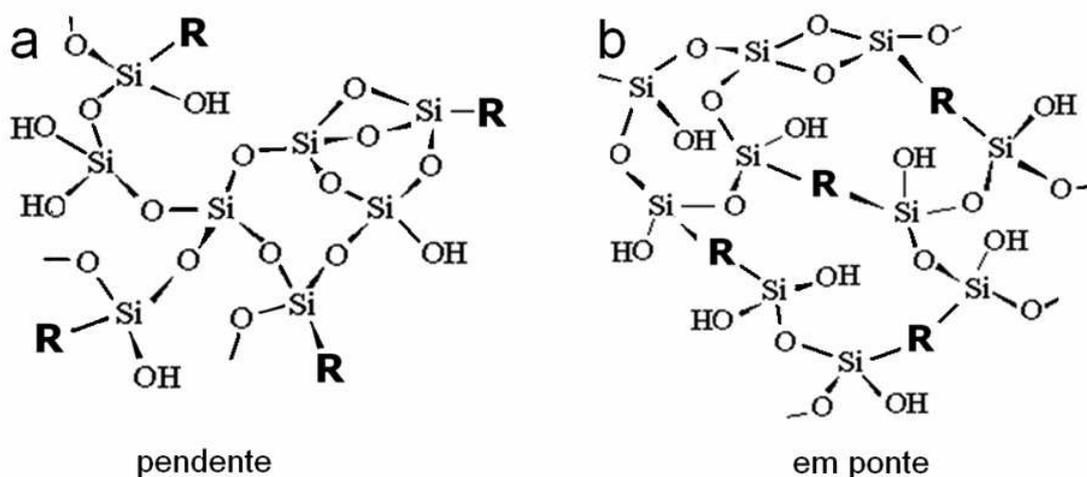


Figura 22. Representação das classes de materiais híbridos: a) pendente; b) em ponte (extraído da referência 69).

#### 3.4.4 Silsesquioxanos

Se no processo de gelificação não for adicionado o precursor do componente inorgânico, um tetraalcóxisilano, mas somente organosilanos como precursores do componente orgânico, tendo esses, três grupos alcóxidos ligados ao silício, resultará em um material híbrido com alto conteúdo orgânico. Esses materiais são conhecidos como silsesquioxanos, sendo que o grupo orgânico do organosilano pode estar ligado tanto na forma pendente ao silício como também formando ponte entre dois ou mais átomos de silício. O termo silsesquioxano se refere a estruturas com fórmula empírica  $\text{RSiO}_{3/2}$  onde R é um grupo orgânico que pode conter grupos funcionais específicos.

Os silsesquioxanos são estruturas oligoméricas, que nem sempre estarão completamente reticulados. O grau de reticulação dependerá do

tamanho da cadeia orgânica do grupo R dos precursores usados, como também da flexibilidade dessa cadeia e de seus efeitos eletrônicos [72]. Se for considerada uma reticulação completa, o valor encontrado na literatura, para a proporção oxigênio/silício é 1,5 [73,74], entretanto esse valor poderá aumentar na medida em que a reticulação não for completa e grupos siloxanos sejam substituídos por grupos silanóis. As estruturas dos silsesquioxanos têm sido reportadas como estruturas aleatórias, bidimensionais e tipo, gaiola como mostrado na Figura 23.

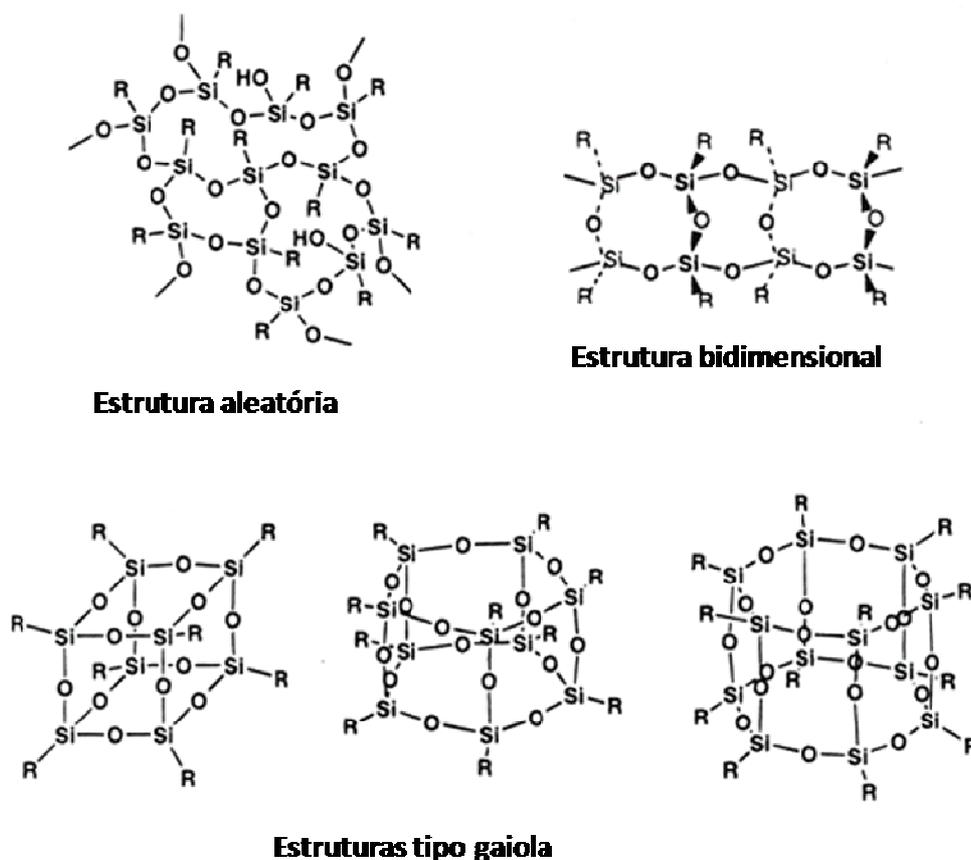


Figura 23. Representação de estruturas dos silsesquioxanos (extraído da referência 74).

#### 3.4.4.1 Silsesquioxanos carregados

Na última década, tem surgido uma nova classe de organoalcóxissilanos, que apresentam grupos orgânicos catiônicos em sua estrutura. Neste período, em nosso laboratório foram desenvolvidos novos procedimentos para a síntese de precursores organosilanos os quais não estão disponíveis comercialmente. Adicionalmente, o laboratório tem elaborado estudos de parâmetros para a síntese, como o catalisador, a quantidade de água, a quantidade de precursor orgânico total e a temperatura de gelificação. Conseqüentemente foram obtidos novos materiais com propriedades texturais e morfológicas planejadas. Esses organosilanos, quando gelificados na ausência de outros precursores moleculares como ortosilicato de tetraetila (TEOS), resultam em materiais oligoméricos com alto grau de conteúdo orgânico, conhecidos por silsesquioxanos catiônicos. Os silsesquioxanos neutros, como os vistos na Seção 3.4.4 são materiais bastante conhecidos, com inúmeras aplicações científicas e tecnológicas. Entretanto, os silsesquioxanos catiônicos, pelo fato de apresentarem grupos carregados na sua estrutura, apresentam novas propriedades, como solubilidade em solventes com elevada constante dielétrica como água, permitindo assim sua manipulação em meio aquoso, o que os torna interessantes e menos agressivos ao meio ambiente. Essa característica abre a perspectiva de poder utilizá-los como materiais para revestimentos, como por exemplo, na formação de filmes sobre superfícies de sílicas ou outras matrizes inorgânicas, usando água como solvente.

Foram reportados na literatura híbridos contendo precursores organosilanos catiônicos como os mostrados na Figura 24, tais como amônio quaternário, piridínio ou dabcosil ligados de modo pendente ou em ponte.

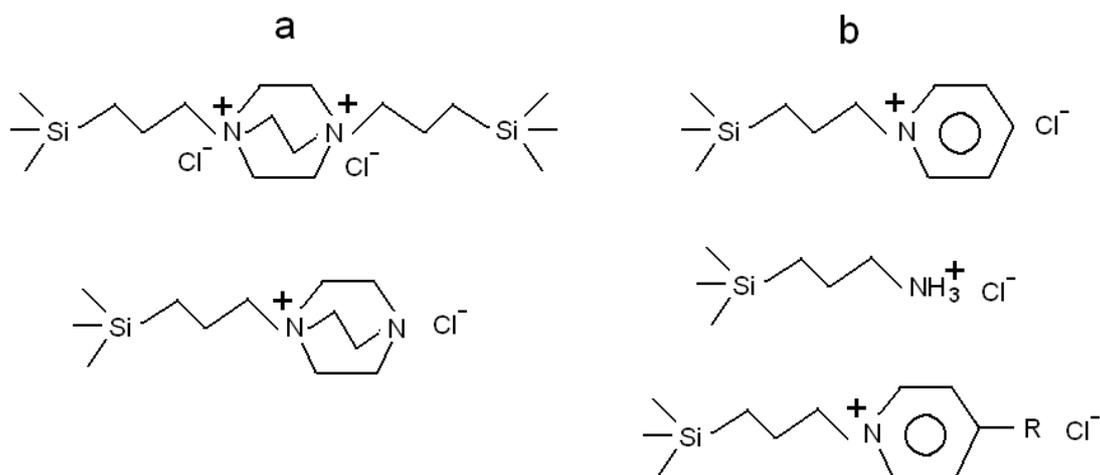


Figura 24. Precusores organosilanos catiônicos a) desenvolvidos no laboratório ou; b) síntese reproduzida em nosso laboratório.

Trabalhos envolvendo silsesquioxanos carregados contendo grupamentos piridínio têm sido publicados nos últimos anos. Sua solubilidade em água e a possibilidade de formar filmes sobre superfícies como alumina, vidro, celulose, fibras ou sílica gel são sua principal característica. O material que possui piridínio é um forte trocador aniônico sendo que a reação de troca não depende do pH da solução [75]. Sua aplicação envolve, sobretudo, a capacidade de utilização como adsorvente. Também são relatadas aplicações como substratos para adsorção de espécies eletroativas usadas em sensores eletroquímicos. Recentemente foi relatada a utilização do silsesquioxano carregado cloreto de 3-propilpiridínio (Figura 25) como agente estabilizante de nanopartículas de ouro as quais foram usadas na construção de um sensor eletroquímico para íons nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ) [76].

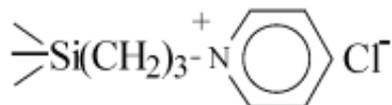


Figura 25. Representação esquemática do precursor cloreto de 3-propilpiridínio.

Foi reportada a possibilidade de se sintetizar estruturas lamelares de silsesquioxanos usando-se aminopropiltrimetóxisilano como precursor em meio altamente ácido [13] como mostrado na Figura 26. Os materiais híbridos obtidos na síntese usando-se diferentes montantes de componente inorgânico mostraram camadas de silsesquioxano contendo grupamentos catiônicos amôniopropil com distâncias basais de até 5,4 nm, contendo sílica amorfa no espaço interlamelar.



Figura 26. Representação do silsesquioxano cloreto de 3-amoniopropil (adaptado da referência 13).

Em 2003 [77] foi publicada a primeira síntese através do método sol-gel um silsesquioxano contendo o grupo 1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octano na forma pendente. Este silsesquioxano, cujo precursor é mostrado na Figura 27, apresenta carga em apenas um dos nitrogênios.

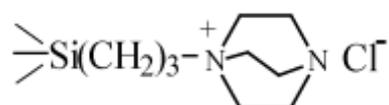


Figura 27. Representação esquemática do precursor cloreto de 3-n-propil-1-azonia-4-azabicyclo[2.2.2]octano.

O silsesquioxano produzido desta forma foi impregnado na superfície de sílica e sílica modificada com alumínio, mostrando uma grande afinidade por este último tipo de superfície [77]. Este material apresenta algumas propriedades interessantes como a sua solubilidade em água. Foi observado que a solubilidade deste polímero decresce com o decréscimo do conteúdo de orgânico. Isto pode ser interessante visto a possibilidade de preparação de

uma serie de híbridos insolúveis com uma potencial aplicação como adsorvente de metais [78]. Isto foi verificado realizando-se experimentos na adsorção de cádmio em solução aquosa, sendo que neste trabalho também foi verificado que a morfologia das partículas foi altamente influenciada pelo conteúdo de material orgânico presente. O material com baixo conteúdo de orgânico mostrou alta porosidade e maior capacidade de adsorção dos íons metálicos [79].

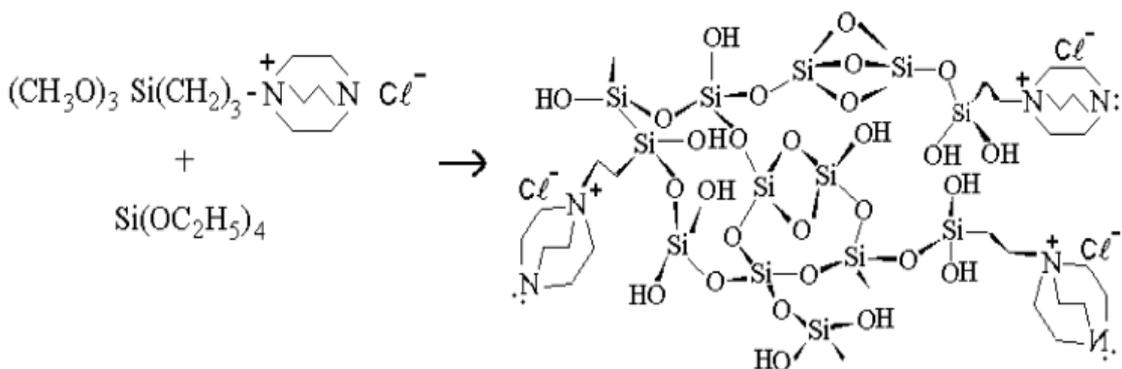


Figura 28. Representação da síntese do material híbrido usando o grupo 1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octano na forma pendente (extraído da referência 78).

Posteriormente, foram publicados trabalhos envolvendo o silsesquioxano ligado em ponte. Inicialmente, o precursor orgânico duplamente carregado com dois grupamentos hidrolisáveis, foi usado na síntese de xerogéis híbridos, aplicados como adsorvente do complexo aniônico hexacianoferrato. Seu comportamento foi avaliado por medidas de voltametria cíclica. Verificou-se a existência de uma relação entre o conteúdo de orgânico e a textura do material. Todas as amostras mostraram-se micro e mesoporosas, sendo sugerido que a estrutura porosa foi imposta pelo tamanho da cadeia orgânica ligada em ponte [80].

Materiais híbridos contendo o grupo carregado 1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octano foram preparados pelos métodos de enxerto e sol-gel e usados como adsorvente. Este material foi aplicado na adsorção de cromo (VI) [81]. Em outro trabalho, o silsesquioxano dabcosil foi enxertado sobre uma superfície de sílica modificada com óxido de alumínio. O material

resultante foi aplicado na adsorção do corante amarelo brilhante em solução aquosa [82].

A utilização do silsesquioxano contendo o grupo carregado 1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octano, o qual é mostrado na Figura 1, ligado em ponte à rede de sílica mostrou que o material apresenta boa estabilidade química a uma estrutura porosa imposta pelo tamanho da cadeia do grupo orgânico em ponte. A síntese de uma série de sílicas híbridas mostrou que este material pode ser obtido na forma de pó, filmes ou monolitos transparentes estáveis termicamente até 260°C. As amostras com alto teor de conteúdo orgânico mostraram propriedades como birrefringência indicando uma organização anisotrópica. A análise por difração de raios X revelou uma periodicidade de 1,43 nm, condizente com o tamanho do grupo orgânico em ponte. Sendo que foi proposto que a auto-organização do material híbrido foi imposta pelo grupamento catiônico como mostrado na Figura 29 [12]. O material híbrido contendo o grupo dabcosil foi usado na adsorção do corante amarelo brilhante, e este usado na preparação da pasta de carbono aplicando o material em voltametria cíclica na oxidação do ácido ascórbico [83].

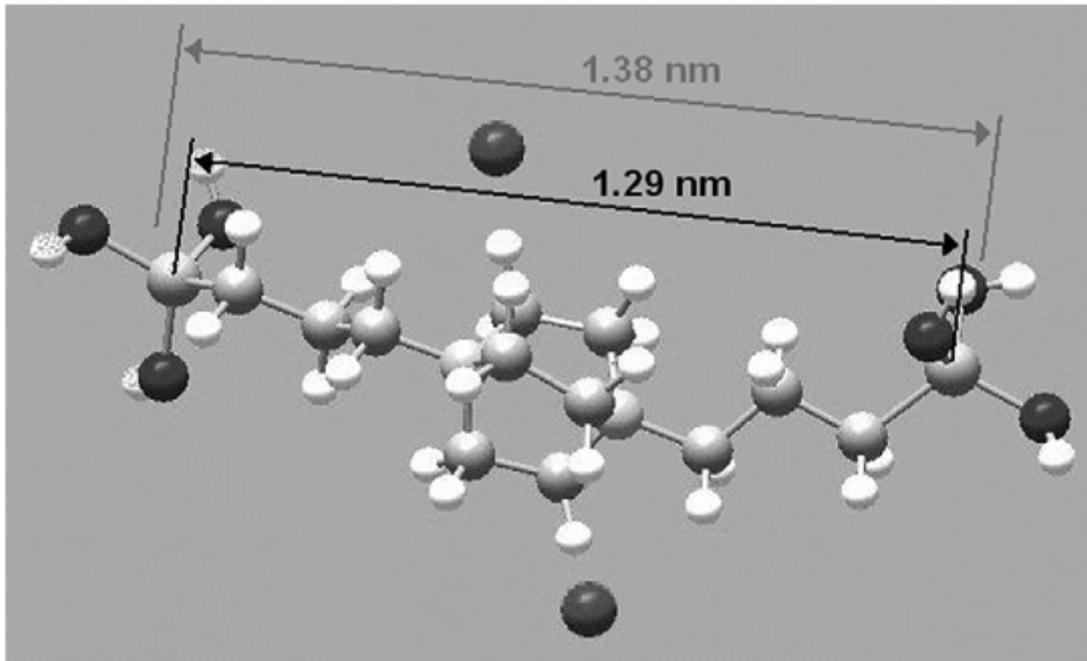


Figura 29. Representação da estrutura do dabcosil contendo o grupo carregado 1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octano (extraído da referência 12).

Um derivado do dabcosil resultante da mistura do silsesquioxano com ácido esteárico também foi relatado [84]. O material chamado de estearato de dabcosil foi utilizado como dispersante de nanotubos de carbono. Foi possível utilizar os nanotubos dispersos como agente de reforço, na síntese de cerâmicas pelo método sol-gel, observando-se uma boa dispersão na matriz cerâmica. Na Figura 30 temos a representação esquemática do possível mecanismo de dispersão dos nanotubos de carbono.

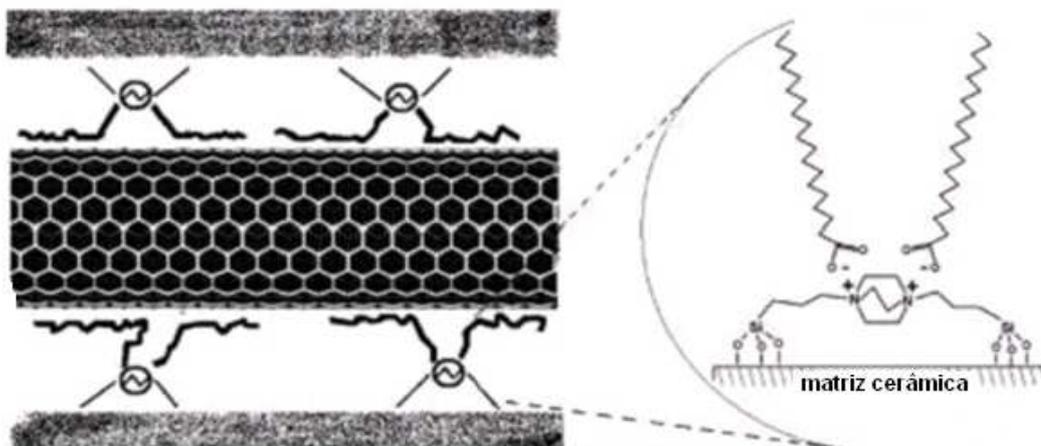


Figura 30. Representação esquemática do mecanismo de dispersão dos nanotubos de carbono (adaptado da referência 84).

## **PARTE EXPERIMENTAL**

---

## **4. PARTE EXPERIMENTAL**

### **4.1 Sínteses**

#### **4.1.1 Síntese do silsesquioxano dabcosil**

Na síntese do precursor do dabcosil foi utilizado o 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (dabco) o qual foi dissolvido em dimetilformamida. Após 3-cloropropiltrimetóxisilano foi adicionado numa relação estequiométrica de 1:2. A mistura foi agitada por 72h sob atmosfera de argônio a 90°C. O precursor tem forma de um precipitado branco o qual foi denominado  $(R_2\text{dabco})\text{Cl}_2$  o qual foi lavado com metanol e seco a 90°C por 2h. Na síntese do silsesquioxano dabcosil foram usados 3,057g de  $(R_2\text{dabco})\text{Cl}_2$  dissolvidos em 25 ml de formamida (Merck), 0,650 mL de  $\text{H}_2\text{O}$  e 0,1 mL de HF (48%). A solução resultante foi deixada para gelificar e evaporar o solvente por 30 dias a 40°C em placa de petri.

#### **4.1.2 Síntese do ácido cloroáurico ( $\text{HAuCl}_4$ )**

Na síntese do ácido cloroáurico foi usado 1g de ouro em pó, o qual foi dissolvido em uma mistura de 50 mL de HCl concentrado (12M) e 13 mL de  $\text{HNO}_3$  concentrado (16M). A mistura foi aquecida a 90°C com agitação. A solução resultante foi evaporada até chegar-se a um volume de 10 mL e filtrada através de um funil de vidro sinterizado, juntamente com 20 mL de água deionizada. A mistura foi resfriada e passada para um balão volumétrico aonde o volume foi ajustado a 100 mL. A solução de ácido cloroáurico resultante apresentou concentração de  $5 \cdot 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ .

### 4.1.3 Síntese das dispersões aquosas das nanopartículas de ouro para secagem, estocagem e re-dispersão

As dispersões de nanopartículas de ouro foram preparadas a 25°C por redução de 0,5 mL de  $\text{HAuCl}_4$   $5 \cdot 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$  em 20 mL de solução aquosa de dabcosil ( $8 \text{ gL}^{-1}$ ) com uma solução aquosa de borohidreto de sódio ( $\text{NaBH}_4$ )  $0,02 \text{ molL}^{-1}$  resultando numa dispersão vermelho escura (Au-dispersão-1).

### 4.1.4 Síntese das nanopartículas de ouro para inserção em matrizes sólidas obtidas pelo método sol-gel

Nesta síntese das dispersões aquosas de nanopartículas de ouro, preparadas a 25°C, foram usados 0,5 mL de  $\text{HAuCl}_4$   $5 \cdot 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$  e 5 mL de dabcosil nas concentrações de 2, 12 e  $16 \text{ gL}^{-1}$ , conforme demonstrado na Tabela 1. Como agente redutor foi utilizado 5 mL de uma solução aquosa de  $\text{NaBH}_4$   $0,02 \text{ molL}^{-1}$ .

Tabela 1. Concentrações de dabcosil usadas nas sínteses das dispersões de nanopartículas.

Dispersão aquosa	Concentração de dabcosil ( $\text{gL}^{-1}$ )
Au2	2
Au12	12
Au16	16

#### **4.1.5 Síntese dos xerogéis híbridos contendo nanopartículas de ouro**

Na síntese de materiais híbridos foram misturados 4 mL de etanol, 1 mL de tetraetilortosilicato (TEOS), 2 mL de dispersão aquosa contendo nanopartículas de ouro estabilizadas em dabcosil e 2 $\mu$ L de HF. A solução resultante foi deixada em repouso para gelificação e evaporação do solvente por 15 dias em temperatura ambiente. Estas amostras foram designadas pela letra S.

#### **4.1.6 Síntese das nanopartículas de ouro para imobilização em sílica e sílica-alumina**

Nesta síntese, as dispersões aquosas contendo as nanopartículas de ouro foram preparadas usando 0,5 ml de  $\text{HAuCl}_4$   $5 \cdot 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ , 5 mL de dabcosil na concentração de  $12 \text{ gL}^{-1}$  e 5 ml de  $\text{NaBH}_4$   $0,02 \text{ molL}^{-1}$  como agente redutor. Este material foi denominado dbAu.

#### **4.1.7 Formação de monocamada de óxido de alumínio sobre a superfície de sílica gel**

Sílica gel (Merck), com tamanho de partícula de 0,2 - 0,5 mm foi secada a  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  sob vácuo por 8 h. Após, 1,24 g de isopropóxido de alumínio foi dissolvido em 50 mL de tolueno e a sílica ativada (10 g) foi adicionada. A mistura foi agitada por 24 h sob atmosfera de argônio a  $105 \text{ }^\circ\text{C}$ . A sílica modificada foi filtrada e lavada com tolueno, álcool etílico, água destilada e éter etílico. O produto resultante, designado como  $\text{Al/SiO}_2$ , foi seco por 4 horas sob vácuo, a  $120 \text{ }^\circ\text{C}$ .

#### **4.1.8 Imobilização das nanopartículas de ouro em SiO<sub>2</sub> e Al/SiO<sub>2</sub>**

Às matrizes sólidas foram adicionados 4 mL de dispersão aquosa de nanopartículas de ouro para cada 1g de SiO<sub>2</sub> e Al/SiO<sub>2</sub>. As misturas foram agitadas por 1 hora e depois filtradas. Os sólidos resultantes foram secos sob vácuo, a 40 °C. O material resultante foi designado SiO<sub>2</sub>-Au e Al/SiO<sub>2</sub>-Au.

#### **4.1.9 Síntese das nanopartículas de paládio**

As dispersões contendo as nanopartículas de paládio foram preparadas utilizando-se 10 mL de solução aquosa do silsesquioxano dabcosil, na concentração de 16 gL<sup>-1</sup>. A essa solução foi adicionado 1 mL de solução aquosa de PdCl<sub>2</sub> 1.10<sup>-4</sup> molL<sup>-1</sup>. Como agente redutor foi usado 5 mL de solução aquosa de NaBH<sub>4</sub> 0,02 molL<sup>-1</sup>.

#### **4.1.10 Imobilização das nanopartículas de paládio sobre Al/SiO<sub>2</sub>**

A dispersão de nanopartículas de paládio (10 mL) foi colocada em contato com a sílica revestida com óxido de alumínio (1g) e mantida sob agitação por uma hora. O líquido sobrenadante foi retirado e o sólido contendo as nanopartículas suportadas foi seco em vácuo a 60°C. O material resultante foi designado Pd-Al/SiO<sub>2</sub>.

#### **4.1.11 Produção de filmes de dabcosil-nanopartículas de ouro sobre substratos de vidro**

Na produção dos filmes foram utilizadas lâminas de vidro usadas em microscópio óptico. Estas lâminas foram lavadas com água destilada e detergente para eliminação de impurezas sobre a superfície. Após a lavagem e

enxágüe, as lâminas foram secadas com um soprador térmico, e sobre uma das faces, colocada uma fita adesiva para que se formasse filme apenas sobre a face oposta. Foi preparada uma solução de dabcosil 16 gL<sup>-1</sup> para servir como amostra “branco”. A dispersão contendo as nanopartículas de ouro foi preparada usando 0,5 mL de H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub> 5.10<sup>-3</sup> molL<sup>-1</sup> e 5 mL de dabcosil na concentração de 16 gL<sup>-1</sup>. Como agente redutor foi utilizado 5 ml de uma solução aquosa de NaBH<sub>4</sub> 0,02 molL<sup>-1</sup>. Os filmes foram produzidos usando-se a técnica de *dip-coating*. As lâminas foram mergulhadas nas dispersões dez vezes com um intervalo de 16 minutos entre cada mergulho. Os filmes produzidos desta forma foram deixados secar ao ar e reservados para as análises.

## **4.2 Técnicas de caracterização**

### **4.2.1 Isotermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub>**

Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio à temperatura de -196 °C foram obtidas usando-se um equipamento Micromeritics Krypton Tristar II 3020. As amostras foram previamente aquecidas a 120 °C sob vácuo por 3 h. As áreas específicas foram calculadas pelo método de BET multiponto [85]. Curvas de distribuição de tamanho de poros foram obtidas usando-se o método BJH [86].

### **4.2.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)**

As análises de microscopia eletrônica de transmissão foram realizadas em microscópio JEOL JEM 2010 operando a 200 kV. As amostras foram dispersas em acetona com o auxílio do ultra-som e depositadas em uma grade de cobre revestida com carbono. As amostras sólidas foram trituradas e dispersas da mesma forma. As determinações de tamanho de partícula foram realizadas usando o software Quantikov [87].

### **4.2.3 Caracterização Espectroscópica no Ultravioleta-Visível (UV-Vis)**

As análises no UV-Vis das dispersões contendo as nanopartículas e dos xerogéis foram realizadas em um equipamento Shimadzu UV 1601PC. As medidas de absorvância dos xerogéis foram feitas usando-se ar para a obtenção da linha de base. As amostras sólidas obtidas por fixação das nanopartículas suportes de SiO<sub>2</sub>, Al/SiO<sub>2</sub> e na forma de filme sobre vidro foram analisadas por UV-vis usando o modo de reflectância difusa (DRS) em equipamento Varian Cary 5000.

### **4.2.4 Caracterização Espectroscópica no Infravermelho (FTIR)**

Pastilhas de amostras em forma de disco, com uma área de 5 cm<sup>2</sup>, foram aquecidas em temperaturas de 50 a 500°C sob vácuo (10<sup>-3</sup> Torr) por 1h. A cela utilizada neste trabalho [88], não permite que as amostras sejam expostas ao ambiente externo. O equipamento utilizado foi um Shimadzu IR Prestige 21. Os espectros foram obtidos com uma resolução de 4 cm<sup>-1</sup> e 50 scans.

### **4.2.5 Redução Catalítica de *p*-nitrofenol**

A redução catalítica do *p*-nitrofenol foi realizada em uma célula de quartzo padrão com caminho óptico de 1 cm e 3 mL de volume. A solução de *p*-nitrofenol na concentração de 1,07.10<sup>-4</sup> molL<sup>-1</sup> foi ajustada a pH 10 usando-se uma solução 0,5 molL<sup>-1</sup> de NaOH. A solução de *p*-nitrofenol foi misturada com uma solução aquosa 0,6 mol.L<sup>-1</sup> de NaBH<sub>4</sub> e adicionada a 10 mg de material contendo as nanopartículas de ouro suportadas. Os espectros de absorção foram obtidos em equipamento UV-Vis Shimadzu UV 1601 PC.

#### **4.2.6 Análises de Ressonância Magnética Nuclear no Estado Sólido (RMN $^{13}\text{C}$ e $^{29}\text{Si}$ )**

As análises de RMN de estado sólido foram realizadas em um espectrômetro Bruker 300/P usando MAS (ângulo mágico) com CP (polarização cruzada). Os experimentos de  $^{13}\text{C}$  foram obtidos com o comprimento de pulso de 1 ms com intervalos de 2 s, enquanto as medições de  $^{29}\text{Si}$  foram feitas utilizando comprimento de pulso de 2,5 ms e intervalos de 1 s.

#### **4.2.7 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS)**

As análises de XPS para amostras sólidas Au-dabcosil e dabcosil foram obtidas usando um espectrômetro hemisférico Specs Phoibos150 HSA3500. As áreas das curvas foram obtidas usando-se uma função Gaussiana. Estas foram usadas para quantificar a concentração atômica dos elementos estudados.

#### **4.2.8 Difração de Raios X**

Difratogramas de raios X das amostras em pó foram obtidos com um difratômetro Siemens modelo D500 usando Cu-K $\alpha$  como fonte de radiação.

#### **4.2.9 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

As análises de EDS foram realizadas usando uma sonda Noran acoplada ao Microscópio Eletrônico de Varredura JEOL JSM 5800. As imagens de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas fixando a amostra em um substrato de alumínio usando uma fita dupla face e recobertas com uma fina camada de carbono.

#### 4.2.10 Determinação da atividade catalítica das nanopartículas de paládio

As nanopartículas de paládio suportadas (Pd-Al/SiO<sub>2</sub>) foram usadas na descoloração dos azo corantes vermelho do congo, tartrazina, ponceau S e alaranjado G, cujas estruturas são mostradas na Figura 31. Para isto foram adicionados 2,5 mL de uma solução 0,075 mmolL<sup>-1</sup> dos azo corantes a uma cubeta contendo 10 mg de Pd-Al/SiO<sub>2</sub>. Então foram adicionados 0,5 mL de NaBH<sub>4</sub> 30 mmolL<sup>-1</sup> e a diminuição da absorvância dos corantes foi acompanhada no espectrofotômetro Pro-Análise V-1100.

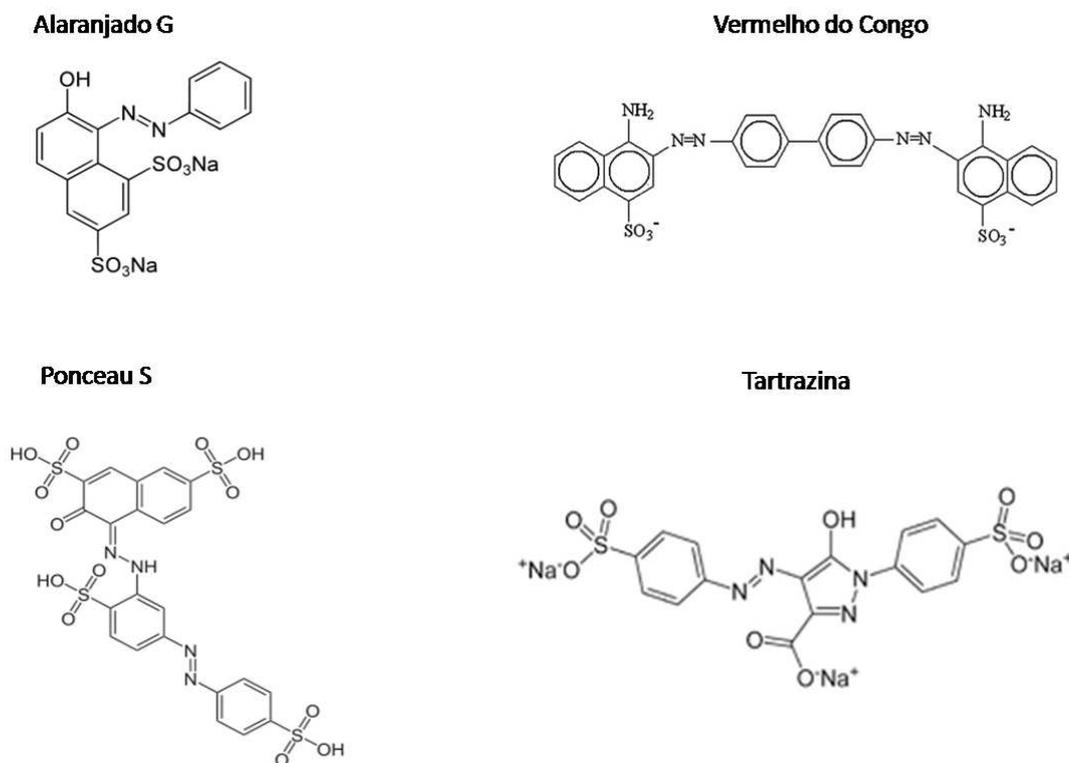


Figura 31. Estrutura molecular dos corantes usados nos testes catalíticos.

## **RESULTADOS E DISCUSSÕES**



## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Síntese de nanopartículas de ouro estabilizadas por dabcosil: secagem e estudos de re-dispersão

#### 5.1.1 Estudos por espectroscopia no UV-Vis e Microscopia Eletrônica de Transmissão

A dispersão de nanopartículas de ouro obtida, Au-dispersão-1, cuja imagem é mostrada na Figura 32a, foi muito estável por vários meses e exibe um espectro de absorção na região do visível com um máximo em 527 nm (Figura 33), típico de nanopartículas com diâmetro inferior a 20 nm [89]. A dispersão Au-dispersão-1 pode ser evaporada formando um sólido (Au-dabcosil) mostrado na Figura 32b, e pode ser completamente redispersa em água para formar Au-dispersão-2. As absorvâncias das dispersões foram medidas, sendo que a Au-dispersão-2 apresenta um espectro no visível com um máximo de absorvância idêntico ao da Au-dispersão-1 (Figura 33) sendo estável por mais de um ano, como mostrado no espectro da Figura 33, obtido para material re-disperso após 1 ano.

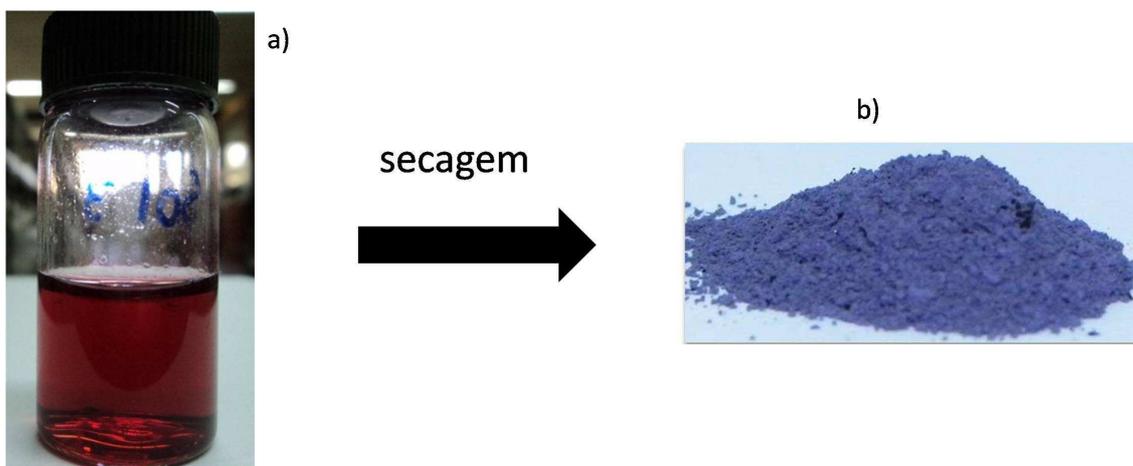


Figura 32. a) Imagem da dispersão de nanopartículas de ouro em água; b) pó obtido após o processo de secagem.

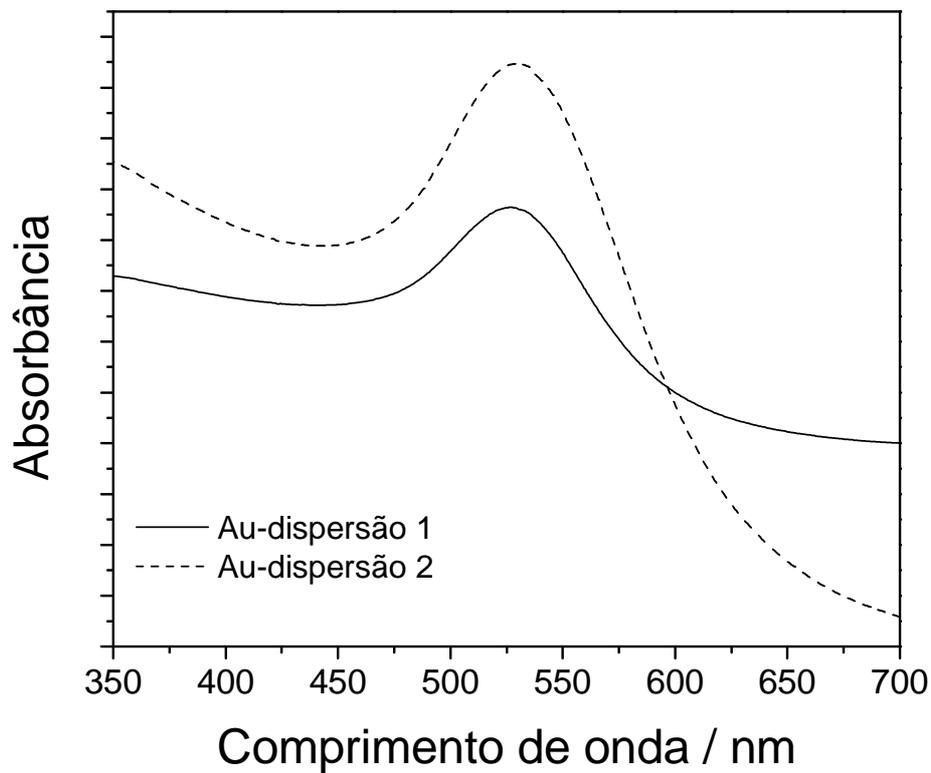


Figura 33. Espectro de absorção no visível das dispersões de nanopartículas (Au-dispersão 1) e re-dispersas (Au-dispersão 2).

As imagens típicas de MET da Au-dispersão 1 e da Au-dispersão 2 são apresentadas na Figura 34. São mostrados simultaneamente os diagramas de distribuição de tamanho de partícula utilizando 4 imagens. O tamanho médio das nanopartículas de ouro encontrada para as dispersões foram de  $9,3 \pm 4,7$  nm e  $9,3 \pm 3,8$  nm para Au-dispersão 1 e Au-dispersão 2, respectivamente. Estes resultados estão em concordância com a análise de absorção no visível, confirmando a elevada estabilidade das dispersões de nanopartículas de ouro, mantendo tamanho constante mesmo após um ano de estocagem.

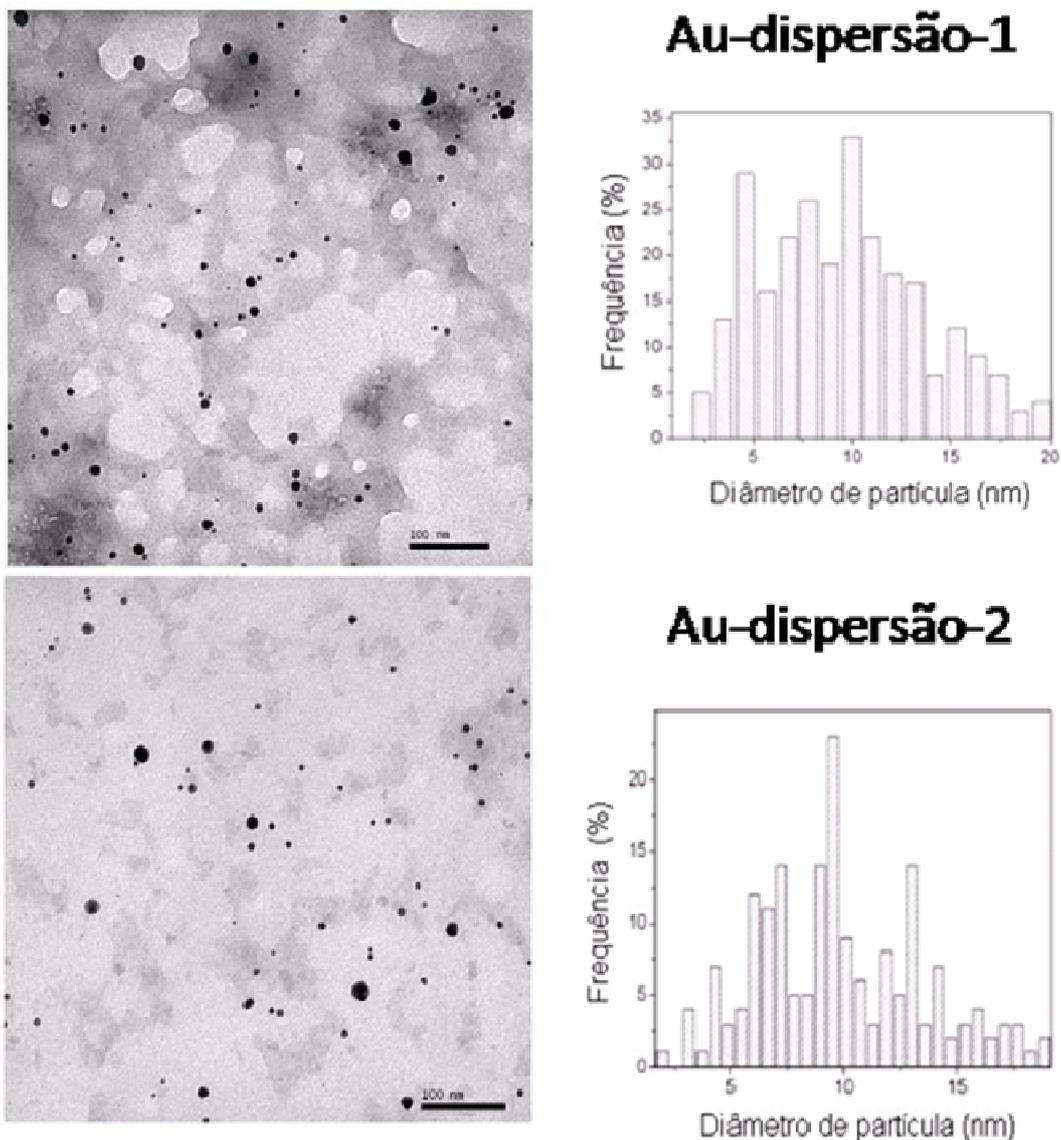


Figura 34. Imagens obtidas por MET e distribuição de tamanhos de partícula obtidos da Au-dispersão 1 e da Au-dispersão 2.

### 5.1.2 Estudos de RMN $^{13}\text{C}$ e $^{29}\text{Si}$ no estado sólido

O sólido resultante Au-dabcosil, obtido a partir da evaporação da Au-dispersão-1, foi analisado por RMN  $^{13}\text{C}$  e  $^{29}\text{Si}$ , sendo os resultados apresentados nas Figuras 35 e 36, respectivamente. O espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  de Au-dabcosil é praticamente o mesmo obtido para dabcosil silsesquioxano puro, indicando que sua estrutura não sofreu alterações durante a síntese, a

estabilização e o processo de secagem das nanopartículas [12]. Pode-se observar que o pico atribuído ao carbono do grupo metoxila hidrolisável (pico 3) diminui de intensidade na amostra Au-dabcosil, sugerindo que esta amostra está mais hidrolisada e possivelmente mais condensada que o dabcosil silsesquioxano puro. Esta hipótese é corroborada pelos resultados de RMN de  $^{29}\text{Si}$ , apresentado na Figura 36 e na Tabela 2. O espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$  de dabcosil silsesquioxano mostra três picos, característicos de  $T^1$  das espécies  $\text{C-Si}^*(\text{OR})_2(\text{OSi})$ ,  $T^2$   $\text{C-Si}^*(\text{OR})(\text{OSi})_2$  e  $T^3$   $\text{C-Si}(\text{OSi})_3$  em -50,0 -59,3 e -69,0 ppm, respectivamente [12], enquanto a amostra Au-dabcosil mostra apenas as espécies  $T^2$  e  $T^3$ , com -58,3 e -67,8 ppm, respectivamente. A letra T representa átomos de silício ligados a átomo de carbono. Os índices indicam o número de pontes siloxanos ligadas ao silício. É importante ressaltar que a amostra mais condensada Au-dabcosil exibe uma mudança de 1 ppm, em relação ao dabcosil silsesquioxano puro, sendo que isto também pode ser atribuído a calibração do equipamento.

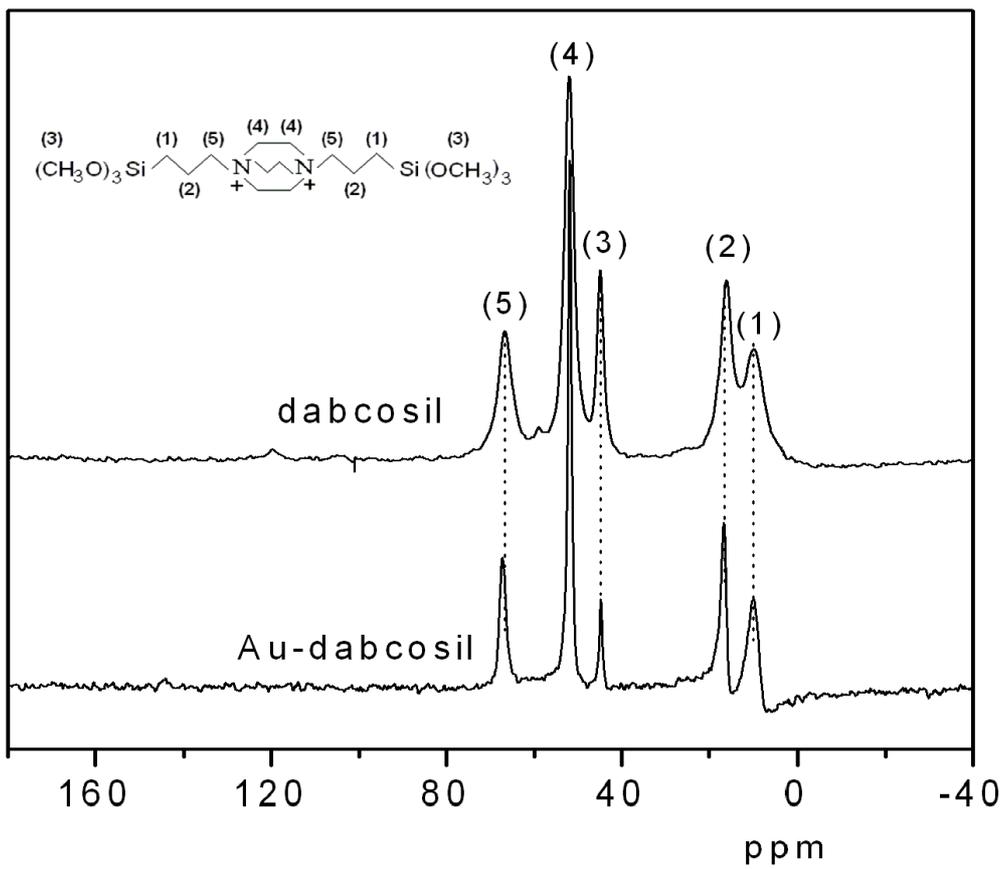


Figura 35. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  de dabcosil e do Au-dabcosil.

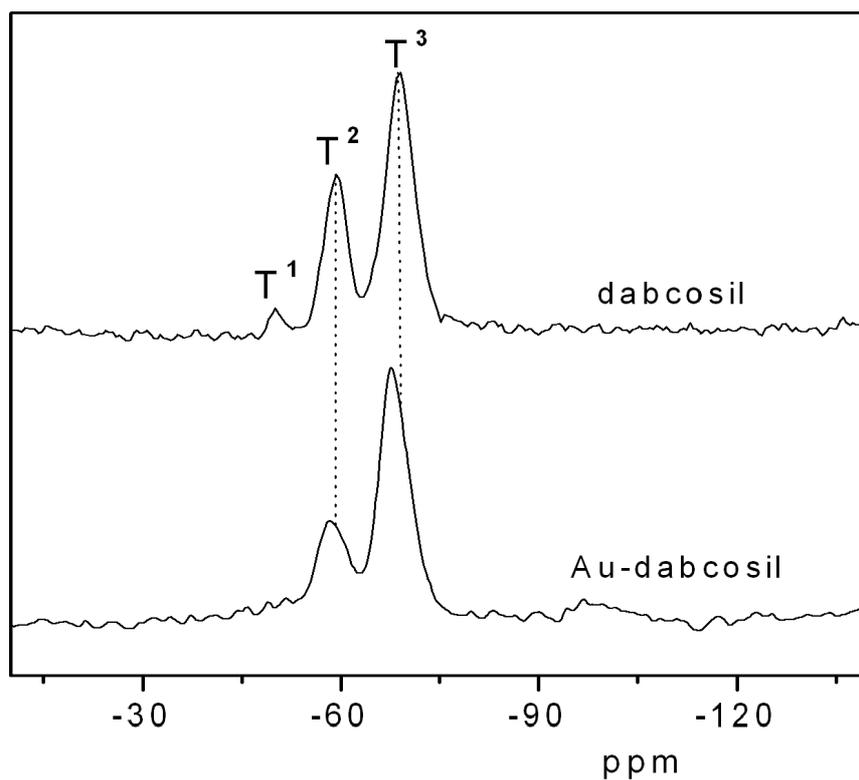


Figura 36. Espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$  de dabcosil e Au-dabcosil.

Tabela 2. Dados obtidos nas análises de CP MAS RMN de  $^{29}\text{Si}$

Amostra	Deslocamento Químico / ppm		Espécie Correspondente
Dabcosil	-50,0	T <sup>1</sup>	C-Si*(OR) <sub>2</sub> (OSi) <sup>a</sup>
	-59,3	T <sup>2</sup>	C-Si*(OR)(OSi) <sub>2</sub> <sup>a</sup>
	-69,0	T <sup>3</sup>	C-Si(OSi) <sub>3</sub>
Au-dabcosil	-58,3	T <sup>2</sup>	C-Si*(OR)(OSi) <sub>2</sub> <sup>a</sup>
	-67,8	T <sup>3</sup>	C-Si(OSi) <sub>3</sub>

<sup>a</sup> R representa H ou CH<sub>3</sub>.

### 5.1.3 Caracterização por XPS

As Figuras 37 e 38 mostram os espectros de XPS dos sólidos dabcosil e Au-dabcosil para os elementos Au e Cl respectivamente. As Figuras mostram as áreas selecionadas dos espectros de onde foram retiradas informações sobre a energia de ligação dos elétrons dos elementos presentes nas amostras. A área referente ao ouro (Figura 37) mostra duas bandas, Au 4f<sub>7/2</sub> e Au 4f<sub>5/2</sub>, com máximos em 87,7 e 84,1 eV, respectivamente. A deconvolução (Tabela 3) revela a presença de ouro metálico em maior proporção, numa relação de cerca de 3/1 de A<sup>0</sup>/Au<sup>+</sup> [90,91,92].

Com relação às energias de ligação do cloro, foi detectado cloro ligado a carbono, com energias de 199,9 eV para Cl 2p<sub>3/2</sub> e 201,5 eV para Cl 2p<sub>1/2</sub>. Este cloro provavelmente deve ser remanescente do reagente usado na síntese do dabcosil, o 3-cloropropiltrimetóxisilano, que não reagiu completamente. Por conseguinte, o elemento possui a mesma energia de ligação no dabcosil e no Au-dabcosil. Vale ressaltar que a ausência de picos atribuídos ao 3-cloropropiltrimetóxisilano no espectro de CP MAS RMN de <sup>13</sup>C, pode ser justificada pela baixa concentração do mesmo. Já para o cloreto inorgânico, Cl 2p<sub>3/2</sub> e Cl 2p<sub>1/2</sub>, com energias de ligação de 196,8 eV e 198,4 eV respectivamente no dabcosil, há um aumento de 0,8 eV para a amostra contendo nanopartículas de ouro, sugerindo uma interação entre os íons cloreto e as nanopartículas de ouro, o que poderia explicar a estabilização de nanopartículas pelo dabcosil silsesquioxano carregado.

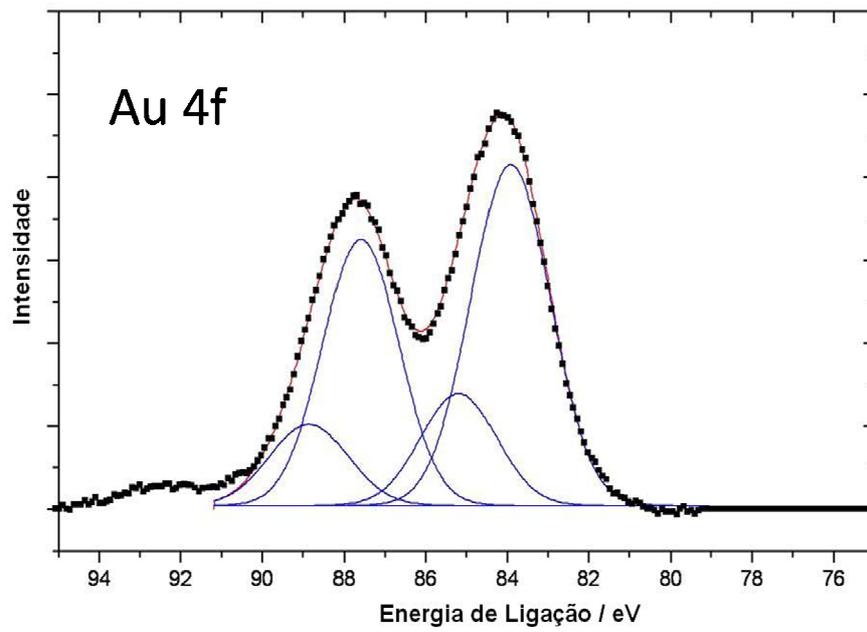


Figura 37. Espectro de XPS para o ouro da amostra Au-dabcosil.

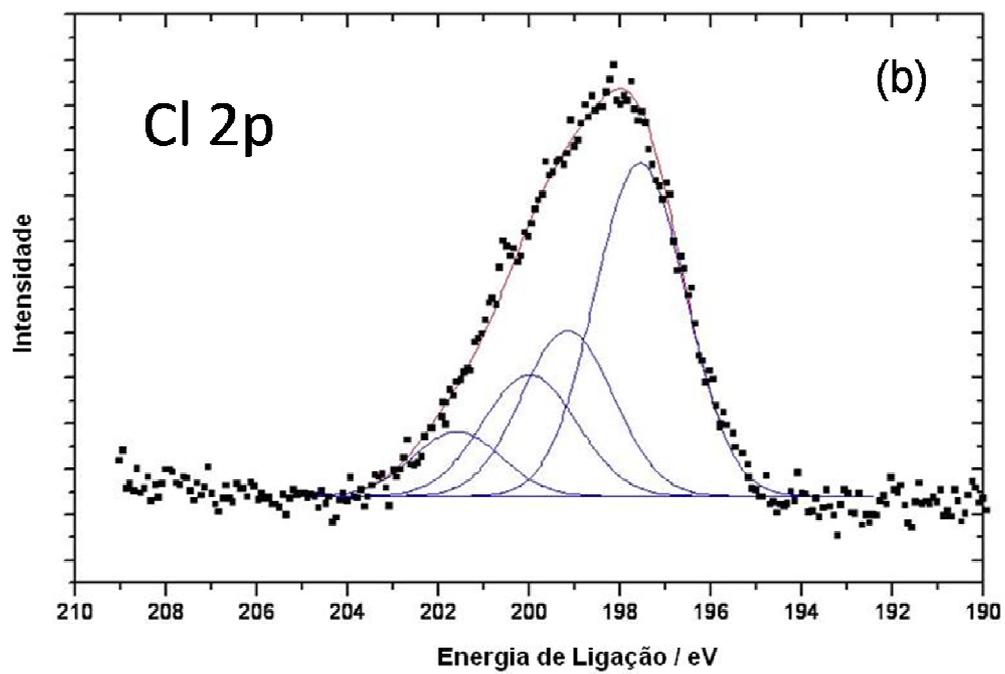
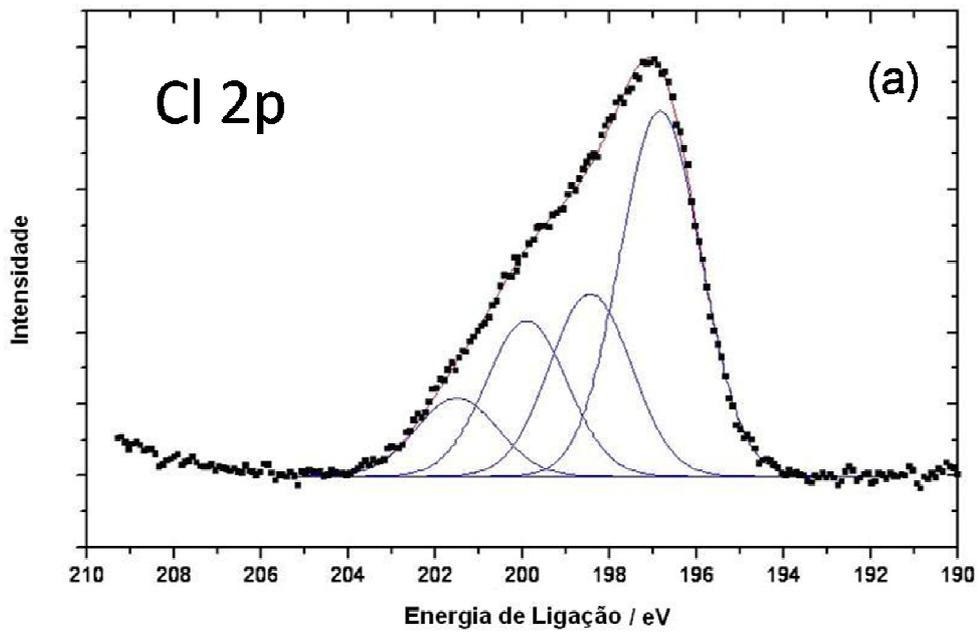


Figura 38. Espectros de XPS da amostra para o cloro das amostras: a) dabcosil e b) Au-dabcosil.

Tabela 3. Energias de ligação obtidas na análise XPS.

<b>Elemento</b>	<b>Dabcosil</b>	<b>Au-dabcosil</b>
	<b>Energias de Ligação / eV</b>	<b>Energias de Ligação / eV</b>
Cl 2p <sub>3/2</sub> (inorgânico)	196,8	197,6
Cl 2p <sub>1/2</sub> (inorgânico)	198,4	199,2
Cl 2p <sub>3/2</sub> (ligado a carbono)	199,9	199,9
Cl 2p <sub>1/2</sub> (ligado a carbono)	201,5	201,5
Au <sup>0</sup> 4f <sub>7/2</sub>		83,9
Au <sup>0</sup> 4f <sub>5/2</sub>		87,6
Au <sup>+</sup> 4f <sub>7/2</sub>		85,2
Au <sup>+</sup> 4f <sub>5/2</sub>		88,7

Esta interação pode ser ilustrada na Figura 39, onde é representada uma proposição de estabilização eletrostática das nanopartículas de ouro pelo silsesquioxano carregado cloreto de bis 1,4-(n-propil)-diazoniabicyclo[2.2.2]octano silsesquioxano [6]. No entanto, uma contribuição de estabilização estérica imposta pela cadeia de silsesquioxano, também representada na Figura 39, não pode ser descartada, como discutido a seguir.

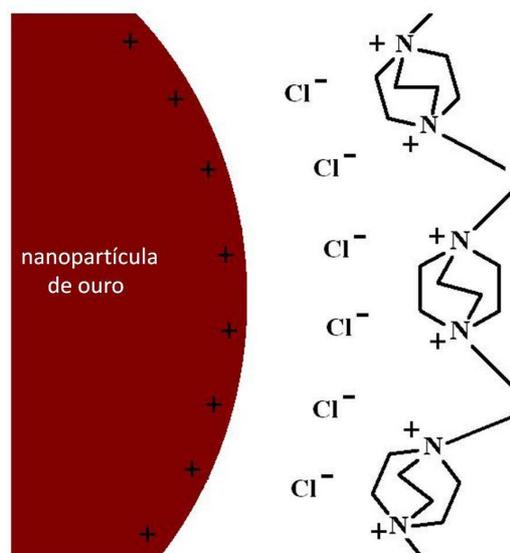


Figura 39. Representação dos efeitos de estabilização estérea e eletrostática das nanopartículas de ouro pelo dabcosil.

#### 5.1.4 Caracterização por difração de raios X

As estruturas do silsesquioxano dabcosil puro e do sólido Au-dabcosil foram caracterizadas por difração de raios X, como mostrado na Figura 40. Na região de  $2\theta$  abaixo de  $30^\circ$ , para ambas as amostras foram observados um pico largo, com  $2\theta$  próximo a  $22^\circ$ , pico característico de sílica amorfa e picos em  $6,2^\circ$  e  $12,5^\circ$ , os quais correspondem às distâncias interplanares de 1,43 e 0,71 nm. Estes dois picos estão relacionados à auto-organização do silsesquioxano imposta pela presença de grupos orgânicos carregados como anteriormente reportado [12]. Aparentemente, esses resultados confrontam a análise de XPS, pois sugerem que não deve ocorrer um rearranjo da estrutura, como representado na Figura 38, visto que os picos em  $6,2^\circ$  e  $12,5^\circ$  são idênticos na presença e na ausência das nanopartículas. Sugerindo assim que a estabilização possa ser somente estérea. Os picos de difração acima de  $30^\circ$  correspondem à estrutura cúbica de face centrada do ouro, de acordo com JPCDS cartão 65-2870. O diâmetro médio calculado usando a equação de Scherrer [93] para as nanopartículas de  $\text{Au}^0$  foi de 14,7 nm.

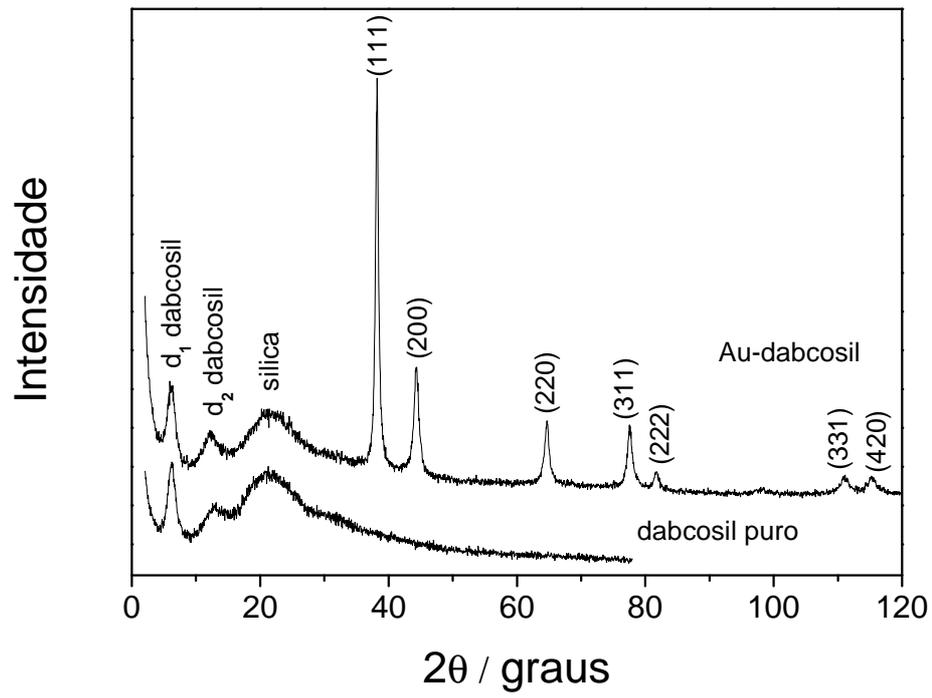


Figura 40. Difratoformas de raios X.

## 5.2 Xerogéis de sílica contendo nanopartículas metálicas de ouro

### 5.2.1 Caracterização por espectroscopia no UV-vis e microscopia eletrônica de transmissão

A cor das dispersões coloidais de ouro varia dependendo do tamanho das nanopartículas. A excitação coletiva da banda de condução das nanopartículas é conhecida como ressonância de plasmons de superfície (RPS). De acordo com a teoria de Mie [27], a ressonância de plasmon de superfície das dispersões coloidais é deslocada com aumento do tamanho das partículas. Os estudos de tamanho das nanopartículas e agregação do metal na RPS foram realizados através da observação das mudanças no espectro de absorção no visível das dispersões de nanopartículas em meio aquoso. A caracterização das nanopartículas em meio aquoso nos dá uma idéia preliminar de como será seu comportamento frente sua posterior inserção no sólido pelo método sol-gel de síntese. Foram usadas, na síntese em meio aquoso, concentrações de dabcosil de  $2 \text{ gL}^{-1}$  para amostra Au2,  $12 \text{ gL}^{-1}$  para a amostra Au12 e  $16 \text{ gL}^{-1}$  para a amostra Au16. Pode ser visto na Figura 41 uma mudança na absorção máxima com a variação da concentração do agente de estabilização. Uma diminuição na concentração dabcosil provoca um deslocamento batocrômico no máximo de absorção da banda de plasmon, com uma tendência ao aumento no tamanho das partículas, conforme mostrado na Tabela 4. Foram realizadas análises de microscopia eletrônica de transmissão (MET) das nanopartículas em dispersão aquosa. Seguindo a tendência descrita nos espectros de absorção no visível, pode-se observar nas medidas de MET e nas contagens realizadas, que existe uma tendência à diminuição do tamanho de nanopartícula quando se aumenta a concentração de dabcosil. Na Figura 42 são mostradas as micrografias obtidas com uma magnificação de 200.000x para as dispersões aquosas contendo as nanopartículas de ouro.

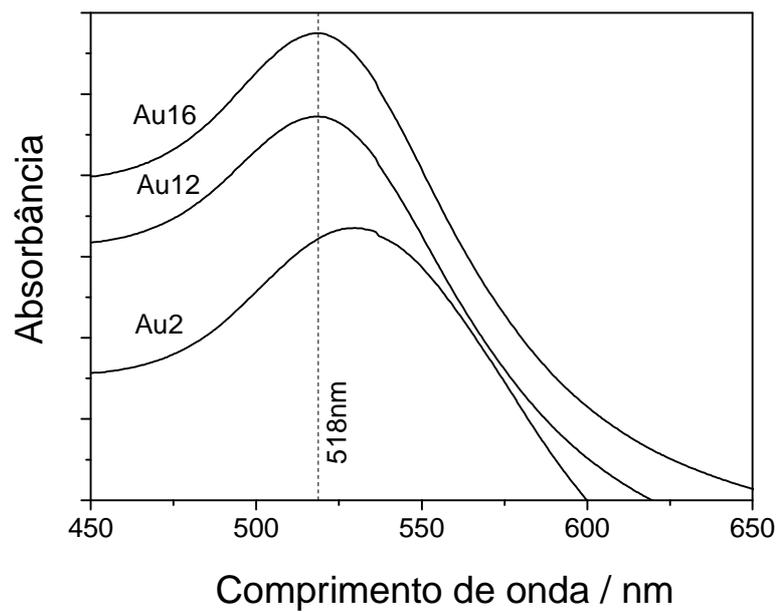


Figura 41. Espectro de absorção no visível das dispersões de nanopartículas de ouro obtidas com diferentes concentrações de dabcosil.

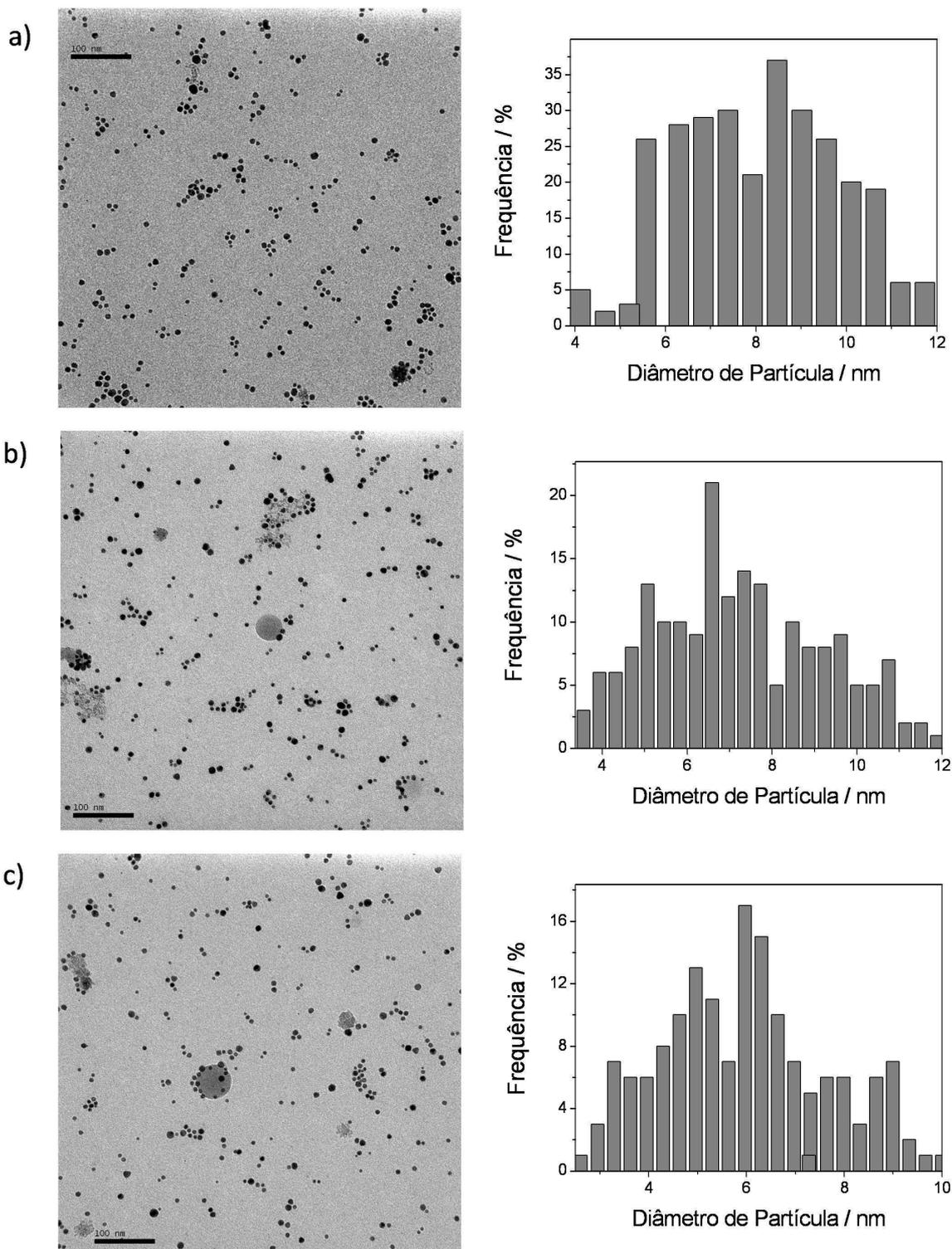


Figura 42. Imagens obtidas por MET com uma magnificação de 200.000x e distribuição de tamanhos das dispersões aquosas contendo as nanopartículas de ouro: a) Au<sub>2</sub>; b) Au<sub>12</sub>; c) Au<sub>16</sub>.

Conforme se sabe os valores de comprimento de onda no UV-Vis onde as nanopartículas metálicas absorvem podem, quando agregadas, ter valor um adicional no comprimento de onda do espectro de absorção óptica em relação às nanopartículas isoladas dispersas. De acordo com essa teoria, uma banda de comprimento de onda maior está associada ao modo longitudinal de oscilação do plasmon eletrônico ao longo dos eixos das cadeias de nanopartículas. Ainda de acordo com a teoria de Mie, nanopartículas metálicas com raio muito menor que o comprimento de onda da luz incidente irão absorver fortemente em certos comprimentos de onda por causa de RPS. Além disso, a posição e a intensidade das bandas de absorção são fortemente influenciadas pelo tamanho, formato das partículas e, pelas condições das partículas metálicas adjacentes [94]. A banda de RPS de esferas de ouro aparece em 525 nm. Porém, se partículas coloidais se agregam e a distância entre as partículas agregadas se torna menor comparada ao seu raio, bandas adicionais de ressonância irão aparecer em comprimentos de onda diferentes daqueles das partículas individuais. Conseqüentemente um deslocamento para o vermelho e um alargamento na banda de ressonância são observados durante a agregação. Os xerogéis contendo as nanopartículas metálicas de ouro são mostrados na Figura 43. O xerogéis SAu2, SAu12 e SAu16 foram obtidos usando-se as dispersões aquosas contendo as nanopartículas Au2, Au12 e Au16, respectivamente. As medidas de espectroscopia no visível mostram um deslocamento dos máximos de absorção para comprimentos de onda maiores em relação ao sistema líquido, como mostrado na Figura 44. Isso pode estar relacionado a um aumento no tamanho das nanopartículas. Além disso, quando as nanopartículas são incorporadas em uma matriz sólida pelo método sol-gel, a RPS pode variar dependendo da concentração de nanopartículas encapsuladas. Constatou-se também que ocorre um deslocamento para comprimentos de onda maiores nos máximos de absorbância dos espectros de visível durante o processo de gelificação [95]. Outro fator que deve ser levado em consideração é o aumento do índice de refração do meio em que as nanopartículas estão incorporadas, o que provoca uma mudança na banda de absorção para comprimentos de onda mais longos [96,97], bem como aumenta o espalhamento da luz incidente.

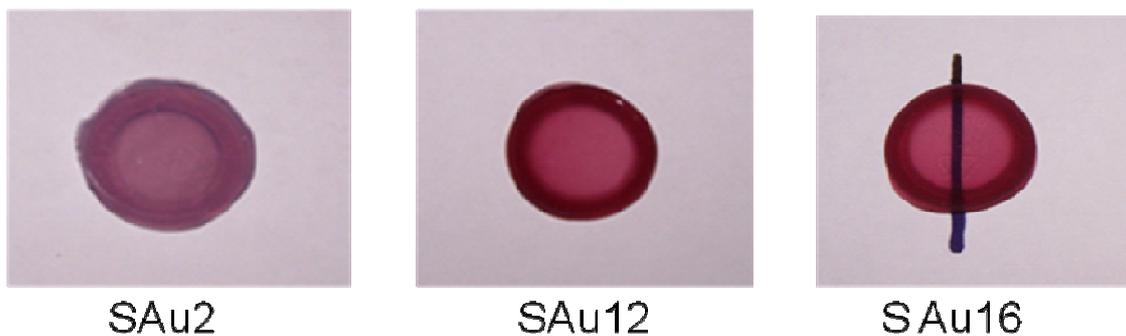


Figura 43. Imagens fotográficas dos xerogéis obtidos contendo as nanopartículas de ouro.

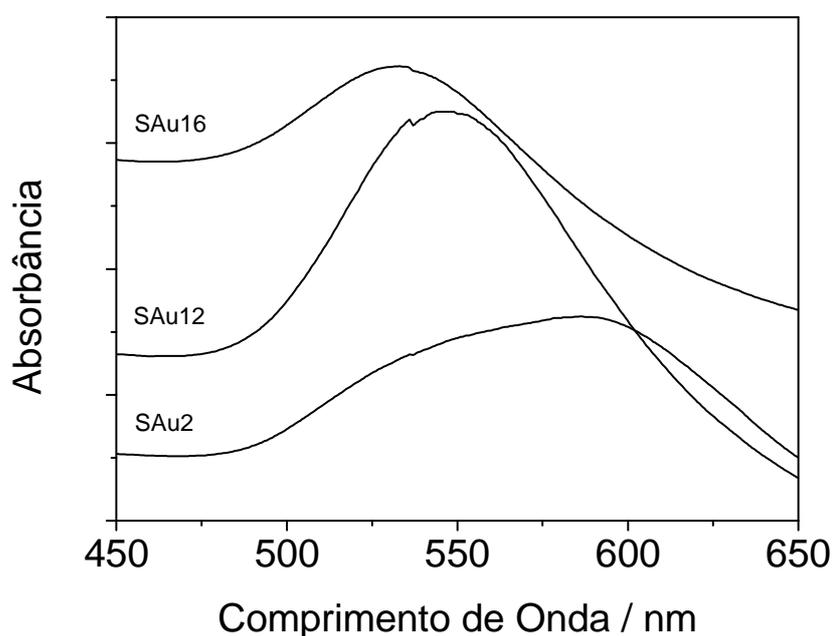


Figura 44. Espectro de absorção no visível dos monolitos contendo as nanopartículas de ouro.

As contagens realizadas com as micrografias obtidas por MET com uma magnificação de 400.000x e apresentadas na Figura 45 para as nanopartículas inseridas no xerogel, mostraram que ocorre uma tendência ao aumento das nanopartículas quando inserida na matriz sólida. Porém, não há uma grande diferença de tamanho entre as nanopartículas na dispersão aquosa e inseridas no sólido, como sumarizado na Tabela 4.

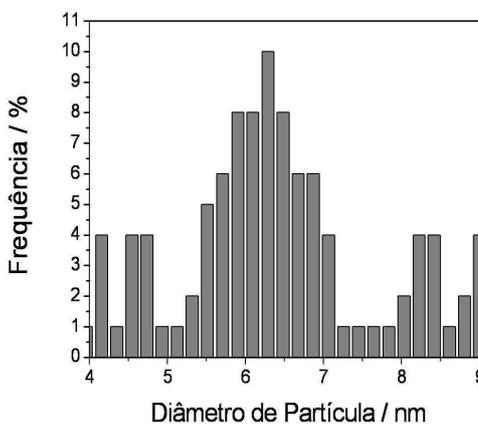
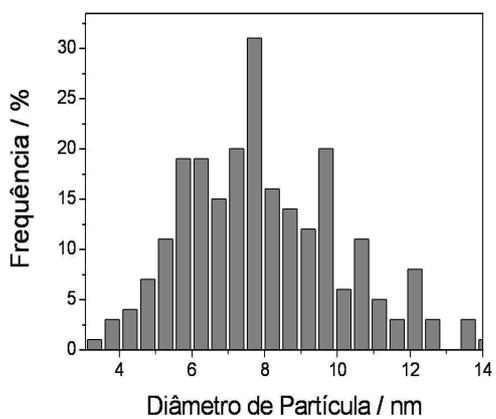
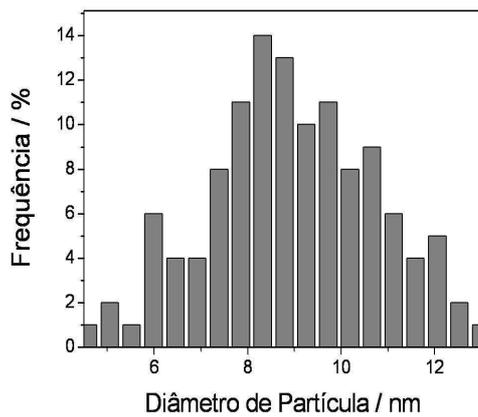
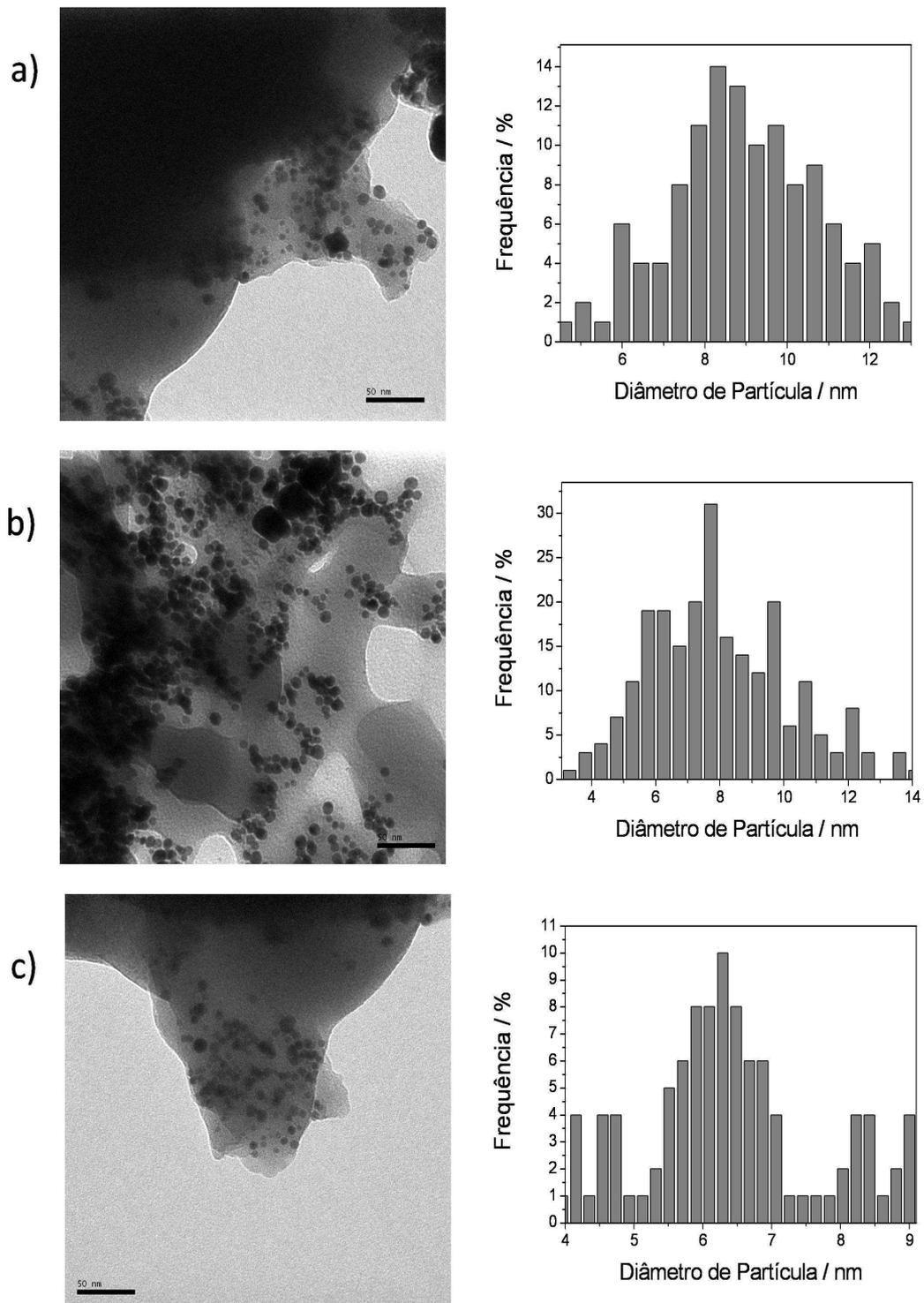


Tabela 4. Resultados obtidos das análises de MET e espectroscopia no UV-Vis.

Amostra	Cor	Comprimento de onda máximo na dispersão aquosa / nm	Comprimento de onda máximo no sólido / nm	Diâmetro das nanopartículas na dispersão aquosa	Diâmetro das nanopartículas no xerogel
Au2	Vermelho	531	586	8,4 ± 2,6	8,7 ± 2,2
Au12	Vermelho escuro	518	544	7,2 ± 2,2	7,9 ± 2,4
Au16	Vermelho escuro	519	533	6,0 ± 2,0	6,3 ± 1,8

### 5.2.2 Caracterização por isotermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub>

Foram feitas medidas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub>, a fim de se obter características texturais dos xerogéis híbridos contendo as nanopartículas de ouro. As isotermas mostram a relação entre a quantidade N<sub>2</sub> adsorvida pelo sólido com a pressão ao qual é submetido, na temperatura de -196 °C. A forma da isoterma depende do tipo de porosidade do sólido. As isotermas obtidas e mostradas nas Figuras 46, 47 e 48 são classificadas como do tipo IV, típicas de materiais mesoporosos. Os caminhos diferentes caracterizam uma histerese entre a adsorção e dessorção, em que o processo de evaporação é diferente do processo de condensação. Os resultados para o volume de poros mostram uma tendência ao aumento com a elevação da área específica, conforme mostrados na Tabela 5. Os valores de área específica das amostras dos xerogéis híbridos obtidos diminuem com o aumento da concentração de dabcosil utilizado como estabilizador das nanopartículas. Verificou-se que também ocorre uma diminuição na porosidade dos materiais obtidos. O poro faz parte da superfície do material, visto que possui uma considerável

superfície interna, é esperado que uma diminuição na porosidade faça com que haja uma diminuição nas áreas específicas. Este resultado é consistente com outros já relatados para materiais híbridos à base de sílica, obtidos pelo método sol-gel [13,98].

Tabela 5. Análise textural dos xerogéis híbridos.

Amostra	Área Específica ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	Volume de Poros ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )
<b>SAu2</b>	581±15	0,91±0,05
<b>SAu12</b>	549±15	0,72±0,05
<b>SAu16</b>	383±15	0,61±0,05

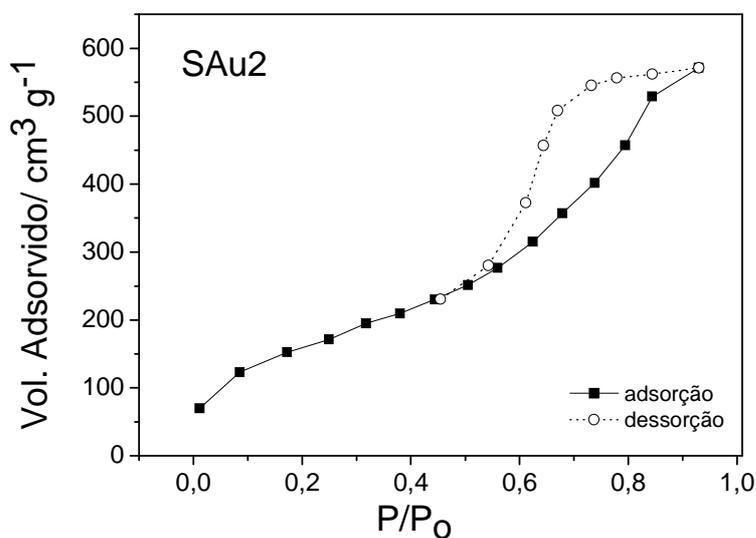


Figura 46. Isotermas de adsorção-desorção de  $\text{N}_2$  da amostra SAu2.

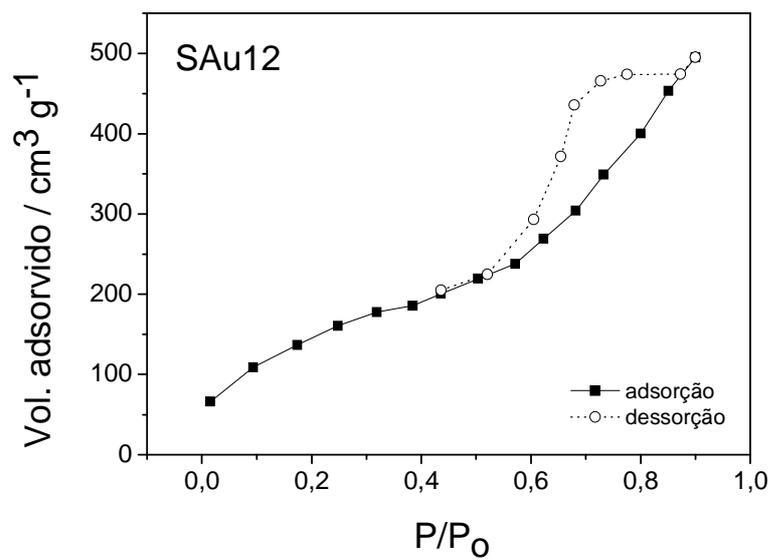


Figura 47. Isothermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> da amostra SAu12.

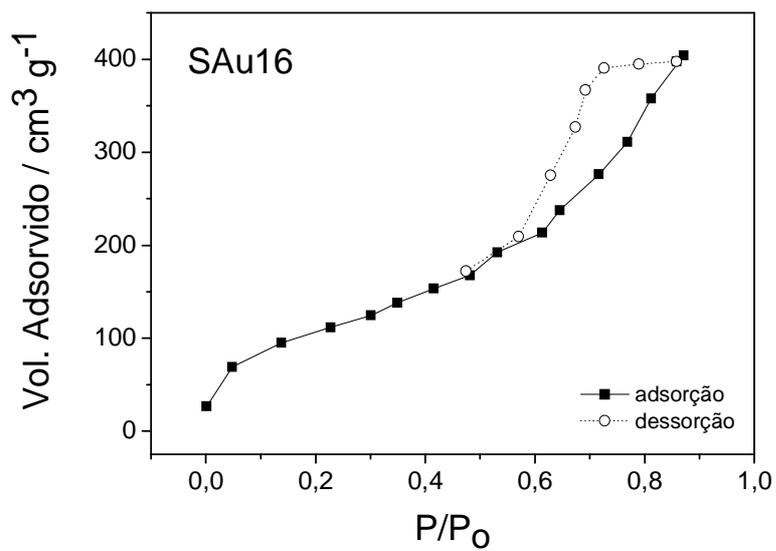


Figura 48. Isothermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> da amostra SAu16.

### 5.2.3 Caracterização por espectroscopia no Infravermelho

A análise de FTIR do material aquecido em diferentes temperaturas teve por objetivo avaliar a estabilidade térmica dos grupos funcionais presentes na amostra. Os espectros obtidos por FTIR da amostra SAu16, aquecida a diferentes temperaturas, são mostrados nas Figuras 48 , 49 e 50. Pode ser observado na Figura 49 em  $800\text{ cm}^{-1}$ , um sinal da estrutura dos anéis formados por unidades de  $\text{SiO}_4$  tetraédrico [99,100]. Em temperaturas entre 200 e  $450^\circ\text{C}$ , em  $947\text{ cm}^{-1}$  pode-se observar a ocorrência de uma banda de vibração atribuída a Si-O- [101]. Esta banda, apesar de também ser atribuída a estiramento Si-OH [102] está mais associada a estiramento Si-O quando o oxigênio está ligado a átomo mais pesado, como carbono [77] ou um metal [103]. O aparecimento desta banda na temperatura de  $200^\circ\text{C}$  como pode ser visto na Figura 49, pode ser indicativo de uma possível interação entre a sílica e o ouro presente na amostra. Nesse caso, o metal poderia ser a nanopartícula de ouro sugerindo novamente uma estabilização estérea. Em temperaturas acima de  $150^\circ\text{C}$  pode ser observada uma diminuição na banda em  $970\text{ cm}^{-1}$ , que é atribuída ao Si-OH. Note-se também o aparecimento de uma pequena banda em  $980\text{ cm}^{-1}$  quando o sistema é aquecido a temperaturas entre 200 e  $450^\circ\text{C}$ , que também pode ser atribuída ao estiramento de Si-OH de grupos silanol [104].

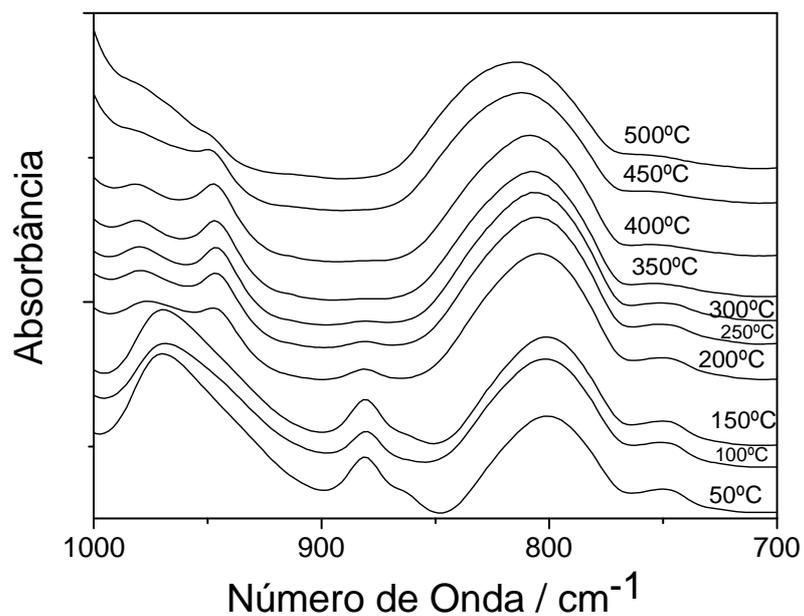


Figura 49. Espectro FTIR da amostra SAlu16 aquecida em diferentes temperaturas mostrando a região entre 1000 e 700 cm<sup>-1</sup>.

Os sinais em 1465 cm<sup>-1</sup> mostrados na Figura 50 correspondem a grupos propil (CH<sub>2</sub>) e também a grupos metóxi não hidrolisados (CH<sub>3</sub>) presentes no dabcosil [78].

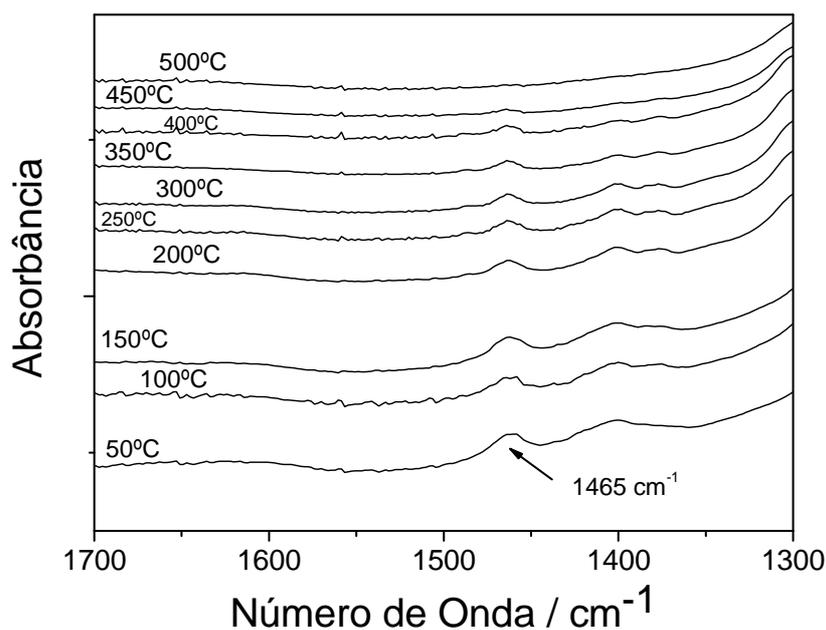


Figura 50. Espectro FTIR da amostra SAu16 aquecida em diferentes temperaturas mostrando a região entre 1700 e 1300  $\text{cm}^{-1}$ .

Na Figura 51, em  $3440 \text{ cm}^{-1}$  pode se observar uma banda larga nos espectros obtidos para a amostra aquecida até  $150^\circ\text{C}$ . Essa banda é devida ao estiramento O-H de água adsorvida na superfície. A partir de  $200^\circ\text{C}$  a água foi desorvida restando apenas estiramento SiO-H silanol livre ( $3745 \text{ cm}^{-1}$ ) e em ponte ( $3620 \text{ cm}^{-1}$ ). Com o aquecimento contínuo na temperatura de  $450^\circ\text{C}$  a desidroxilação da superfície ocorre, permanecendo apenas um pico agudo em  $3747 \text{ cm}^{-1}$  de silanol livre. Esse pico permanece no espectro mesmo com o aquecimento contínuo até  $500^\circ\text{C}$ , sendo que alguns autores relatam que ele pode permanecer até mesmo após tratamento acima de  $1000^\circ\text{C}$  [101].

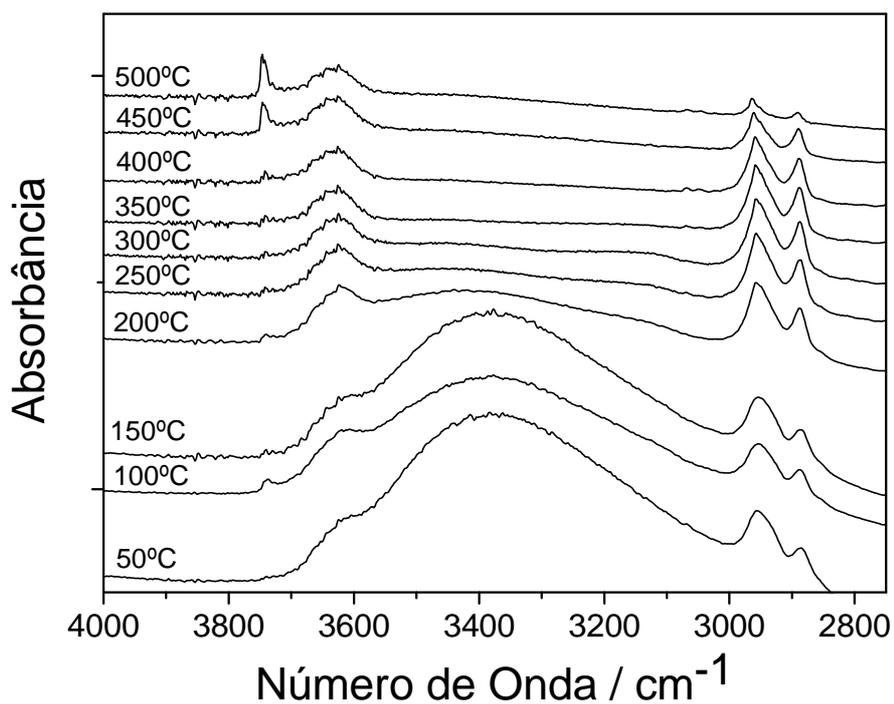


Figura 51. Espectro FTIR da amostra SAu16 aquecida em diferentes temperaturas, mostrando a região entre 4000 e 2800  $\text{cm}^{-1}$ .

O resultado final das análises nos mostrou que pelo aquecimento dos xerogéis, vários grupamentos se mantêm estáveis a temperaturas acima de 200°C, como se pode observar para os grupamentos do dabcosil. O mesmo aquecimento mostrou que as nanopartículas mantêm a coloração avermelhada característica até a mesma faixa de temperatura, mostrando sua estabilidade.

#### 5.2.4 Aplicação catalítica dos xerogéis contendo as nanopartículas na reação de redução do *p*-nitrofenol

A viabilidade de aplicação dos xerogéis como catalisadores foi estudada a partir da evolução da reação de redução do *p*-nitrofenol com borohidreto de sódio, mostrada na Figura 52.

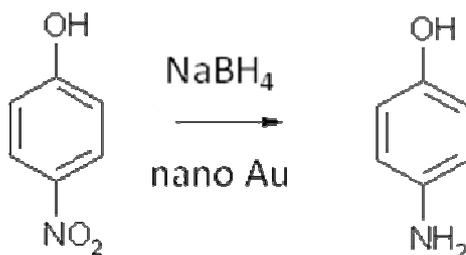


Figura 52. Representação da reação de redução do *p*-nitrofenol.

A reação de redução do *p*-nitrofenol catalisada pelas nanopartículas de ouro foi primeiramente reportada em 2001 [105] e tem sido usada como reação modelo para caracterizar a atividade catalítica de novos sistemas contendo as nanopartículas de ouro [106,107].

O processo de redução foi monitorado a partir dos espectros de UV-Vis em diferentes tempos *t*. A linha de base foi obtida usando-se água. A banda característica em 400 nm atribuída a *p*-nitrofenol diminui gradualmente com o tempo, enquanto um novo pico em 310 nm indica o aparecimento do novo produto reduzido, o *p*-aminofenol. Para as amostras SAu12 e SAu2, cujos espectros da reação de redução são mostrados nas Figuras 53 e 54, as reações foram concluídas no tempo de 948s e 1300s, respectivamente, a 25°C. A reação de redução do *p*-nitrofenol usando a amostra SAu16 foi concluída no tempo de 890s a 25°C, como mostrado na Figura 55. A reação na ausência do material híbrido contendo as nanopartículas de ouro não ocorre no mesmo tempo. O teste em branco usando xerogel sem as nanopartículas não se

completa antes de 4 horas de reação, visto que boa parte do hidrogênio é liberada sem que a reação se complete. Estes resultados demonstram claramente que a reação de redução ocorre devido à presença de material híbrido contendo as nanopartículas de ouro.

A reação de redução do *p*-nitrofenol pode ser tratada como sendo de pseudo-primeira ordem, já que se pressupõe ser independente da concentração de *p*-nitrofenol e um excesso de borohidreto de sódio é utilizado no sistema reacional, ou seja, a concentração de um dos reagentes é muito maior do que a do outro. Neste caso, em que o borohidreto de sódio está em grande excesso, há uma degeneração da ordem reacional, recaindo-se em uma cinética de pseudo-primeira ordem. Como apenas uma das concentrações varia apreciavelmente durante o experimento, a ordem cinética efetiva se reduz à ordem relativa a uma única substância [106,107]. A constante de pseudo-primeira ordem (*k*) a 25°C é calculada a partir da inclinação da reta obtida entre  $\ln (A_t/A_0)$  contra o tempo, onde  $A_t$  é a absorvância medida em intervalos fixos e  $A_0$  é a absorvância, no estágio inicial. O valor de *k* encontrado foi de  $8,26 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  para a amostra SAu16,  $3,51 \cdot 10^{-3}$  para a amostra SAu12 e  $1,71 \cdot 10^{-3}$  para a amostra SAu2. Esses resultados foram interpretados considerando-se que a diminuição no tamanho das nanopartículas deve causar um aumento em sua superfície (Tabela 6) além do aumento na sua população [108]. Em outros relatos de nanopartículas suportadas em polímeros, resinas, nanotubos de carbono, matrizes naturais e matrizes inorgânicas como alumina, sílica e argilas, foram obtidas constantes de cinética reacional variando de  $3,3 \cdot 10^{-5}$  a  $3,6 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  [109,110]. Os valores obtidos no presente trabalho estão nessa mesma faixa de valores, entretanto, tem-se que destacar que, no presente trabalho, a massa de metal catalisador usada não ultrapassa  $8,3 \cdot 10^{-9}$  mol de ouro na forma de nanopartículas por grama de material, tornando o sistema extremamente promissor para aplicações catalíticas.

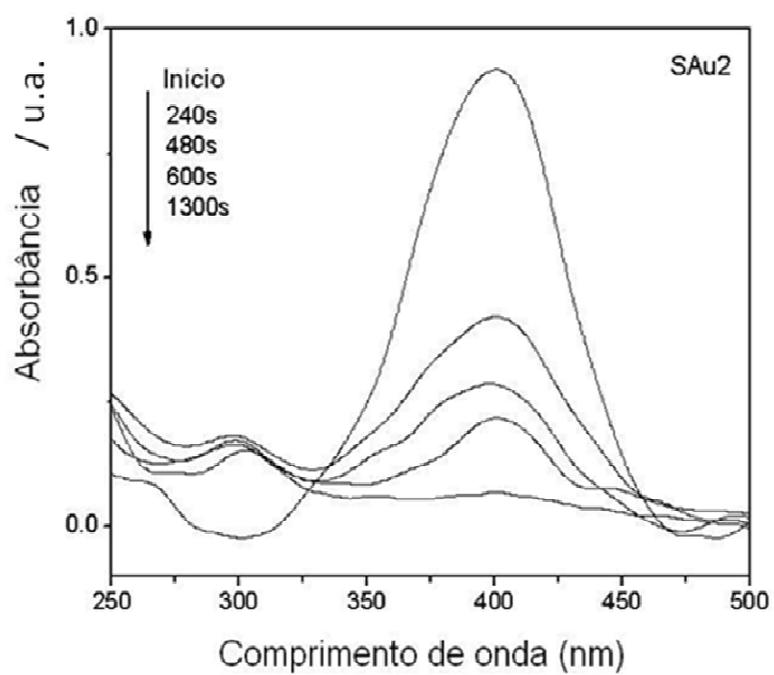


Figura 53. Espectros no UV-Vis da reação de redução do *p*-nitrofenol usando a amostra SAu2 como catalisador.

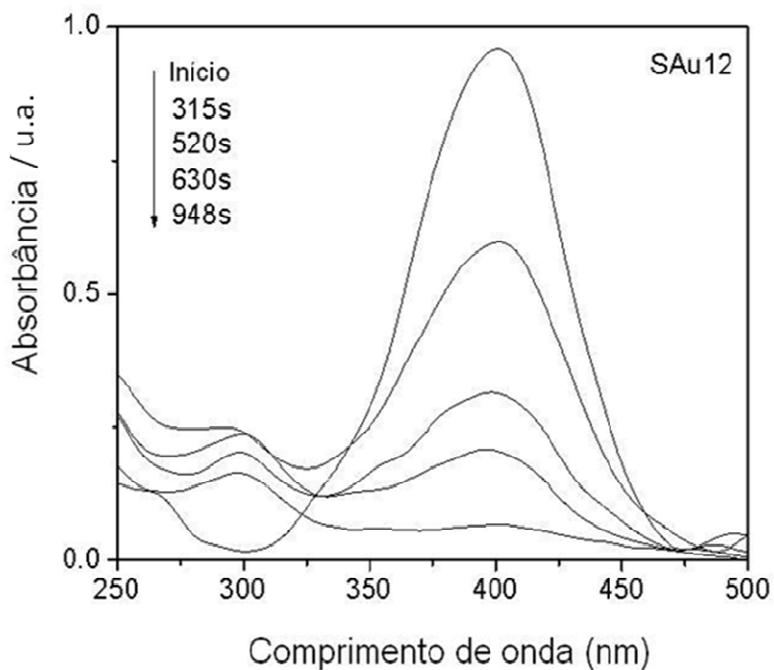


Figura 54. Espectros no UV-Vis da reação de redução do *p*-nitrofenol usando a amostra SAu12 como catalisador.

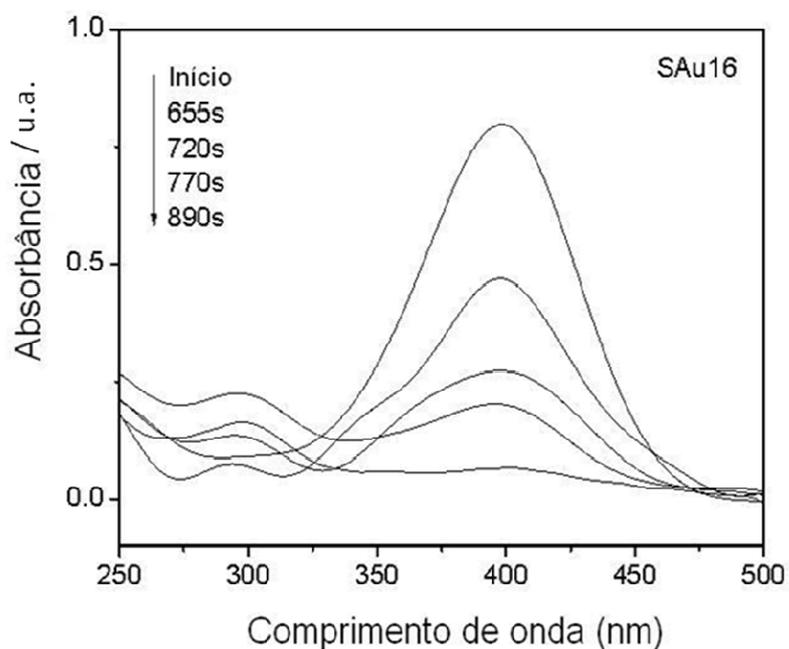


Figura 55. Espectros no UV-Vis da reação de redução do *p*-nitrofenol usando a amostra SAu16 como catalisador .

Os dados mostrados na Tabela 6 nos mostram que os tempos de reação alcançados, bem como as constantes de reação calculadas, estão diretamente relacionados aos tamanhos das nanopartículas observados. A diminuição no tamanho leva a um aumento na atividade reacional.

Tabela 6. Dados de atividade catalítica dos materiais obtidos para a reação de redução do *p*-nitrofenol.

<b>Amostra</b>	<b>Tamanho das nanopartículas (nm)<sup>a</sup></b>	<b>Tempo de reação (s)</b>	<b>Constante de pseudo-primeira ordem (k) a 25 °C</b>
SAu2	8,7 ± 2,2	1300	1,71 x 10 <sup>-3</sup>
SAu12	7,9 ± 2,4	948	3,51 x 10 <sup>-3</sup>
SAu16	6,3 ± 1,8	890	8,26 x 10 <sup>-3</sup>

<sup>a</sup> Obtida por MET.

### **5.3 Suporte de nanopartículas de ouro em matrizes de SiO<sub>2</sub> e Al/SiO<sub>2</sub>**

O silsesquioxano dabcosil é um material que apresenta interessantes propriedades, dentre elas a solubilidade em solventes de elevada constante dielétrica, como a água. Essa propriedade permite que esse silsesquioxano possa ser depositado na forma de filme sobre a superfície de matrizes sólidas. Já foi observado que silsesquioxanos iônicos apresentam maior afinidade pela superfície de alumina que de sílica [15,111]. Essa maior aderência dos silsesquioxanos iônicos pela superfície de óxido de alumínio em relação ao óxido de silício foi interpretada considerando-se a estabilidade das ligações Al-O-Si formadas [111,78].

#### **5.3.1 Caracterização por isotermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub>.**

As isotermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> obtidas para as diferentes matrizes são apresentadas na Figura 56 e mostram curvas que são características de materiais mesoporosos. Estas curvas mostram também, que não há uma mudança textural significativa após o recobrimento da sílica com óxido de alumínio, bem como após a fixação das nanopartículas de ouro.

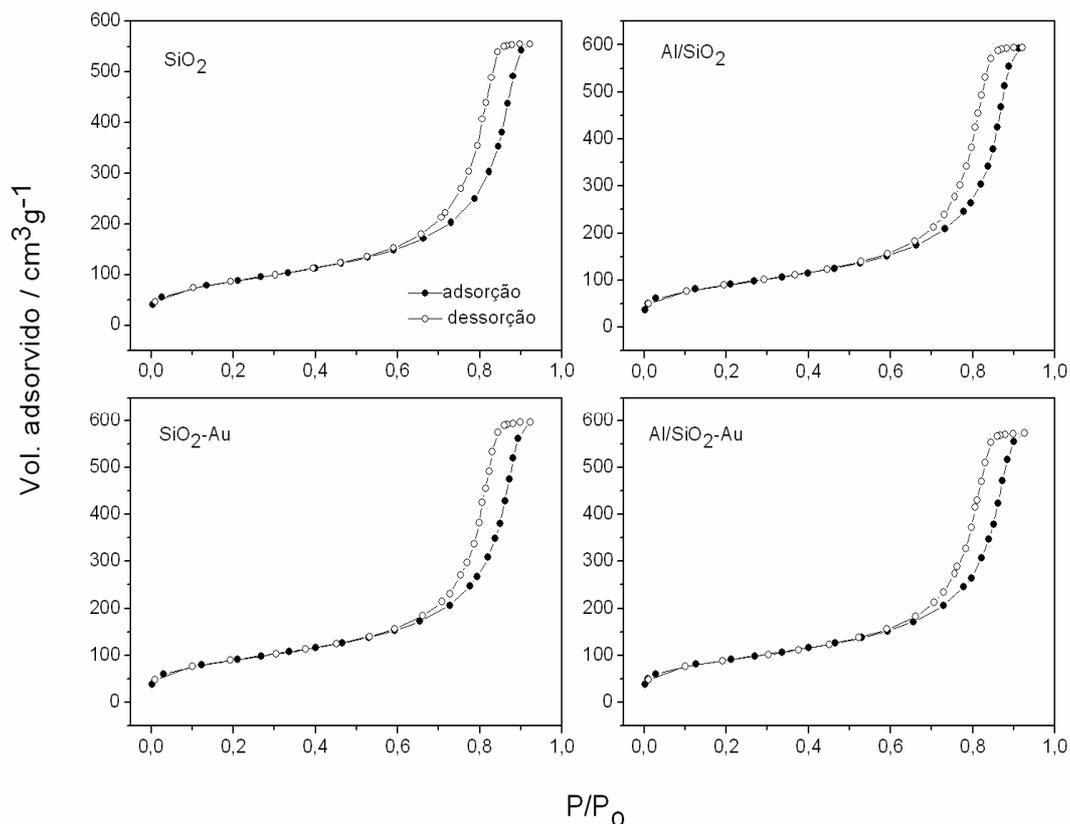


Figura 56. Isothermas de adsorção-dessorção de  $N_2$  para as diferentes matrizes de  $SiO_2$  e  $Al/SiO_2$ .

As áreas específicas obtidas pelo método BET [85] para sílica modificada com óxido de alumínio mostraram valores semelhantes em torno de  $310 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  como pode ser observado na Tabela 7. Esses resultados mostram que o óxido de alumínio foi depositado sobre a superfície da sílica sem a formação de aglomerados [112]. A distribuição de tamanho de poros também foi idêntica para todas as amostras como pode ser observado na Figura 57. A manutenção de tais características texturais do suporte é de grande importância, pois evita o fechamento parcial dos poros que poderia dificultar o acesso de espécies aos sítios catalíticos.

Tabela 7. Propriedades texturais dos materiais.

Amostra	Área específica ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	Volume de poros ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )
$\text{SiO}_2$	$314 \pm 10$	$0,91 \pm 0,05$
$\text{Al/SiO}_2$	$307 \pm 10$	$0,84 \pm 0,05$
$\text{SiO}_2\text{-Au}$	$313 \pm 10$	$0,91 \pm 0,05$
$\text{Al/SiO}_2\text{-Au}$	$307 \pm 10$	$0,84 \pm 0,05$

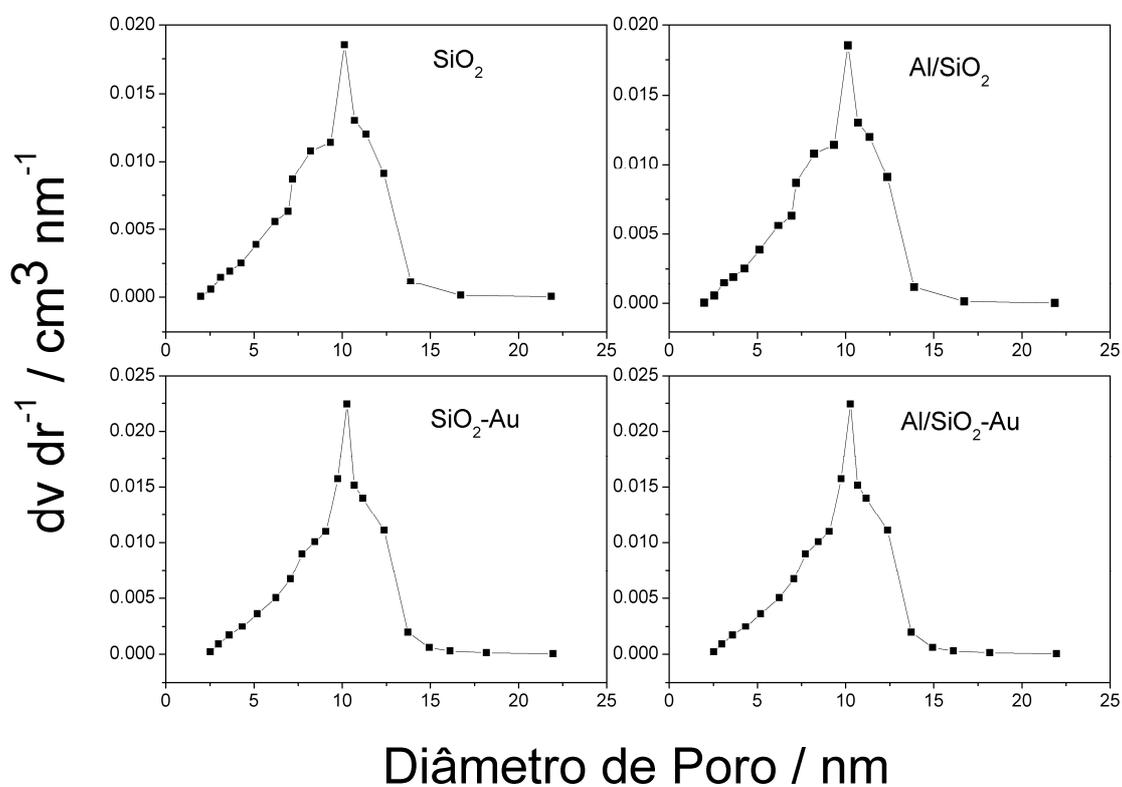


Figura 57. Distribuição de tamanho de poro obtida pelo método BJH.

### 5.3.2 Caracterização por espectroscopia no UV-Vis e MET

No espectro de absorção no visível obtido da amostra dbAu, que corresponde às nanopartículas metálicas dispersas em água, foi obtido um valor de absorbância máxima em 520 nm, (Figura 58). Na mesma Figura são apresentados os espectros obtidos para SiO<sub>2</sub> e Al/SiO<sub>2</sub> modificadas com nanopartículas de ouro.

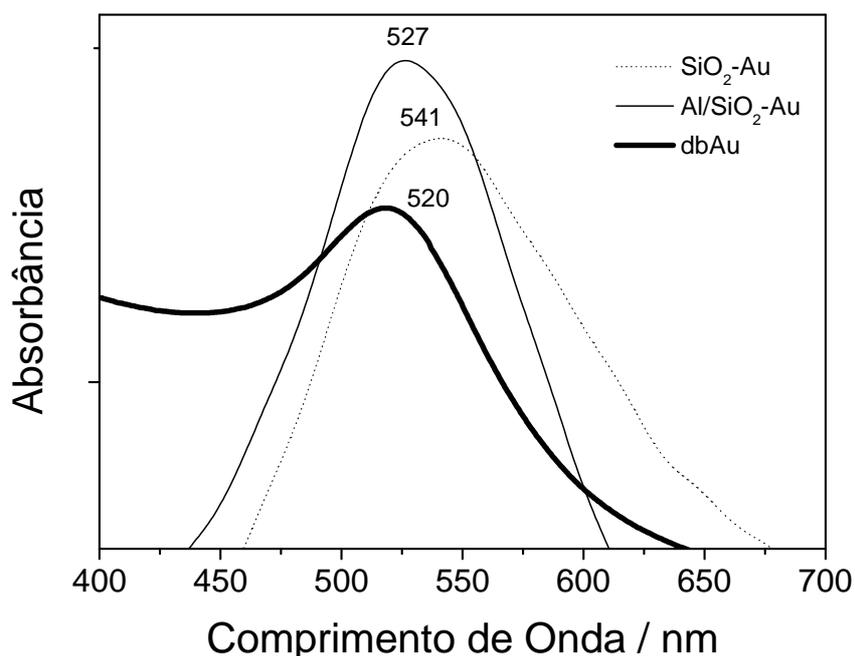


Figura 58. Espectro de absorção no visível das nanopartículas de ouro dispersas em água (dbAu) e espectro obtido por refletância difusa das nanopartículas suportadas em SiO<sub>2</sub> e Al/SiO<sub>2</sub>.

Na Figura 59 são apresentadas as imagens obtidas por MET, juntamente com a distribuição de tamanho de nanopartículas. A distribuição de tamanho de partículas obtido por MET para a dispersão aquosa das nanopartículas de ouro dbAu mostrou um valor de  $7,2 \pm 2,2$ . A mesma concordância foi encontrada para SiO<sub>2</sub> e Al/SiO<sub>2</sub> suportadas com nanopartículas de ouro. Para a amostra SiO<sub>2</sub>-Au foi obtido um valor em 541 nm (visível) para o máximo de absorbância e um tamanho médio de partícula de  $13,9 \pm 3,1$  nm (MET). Já para a amostra de Al/SiO<sub>2</sub>-Au foi obtido um valor

máximo de absorvância em 527 nm no visível, e, nas imagens por MET, o tamanho de partícula obtido foi de  $7,9 \pm 2,3$  nm. As imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão das nanopartículas mostram que a adesão na superfície das diferentes matrizes afeta o processo de coalescência das nanopartículas. Considerando-se as modificações feitas nas matrizes tem-se uma maior adesão quando se usa o material contendo alumina. Esta maior aderência aos substratos é responsável pela maior estabilidade das nanopartículas diminuindo sua capacidade de difusão e conseqüentemente, o processo de coalescência. Estes efeitos observados são decorrentes da maior estabilidade da interação Si-O-Al. A mudança nas dimensões das partículas leva a mudanças em suas propriedades físicas e químicas [113].

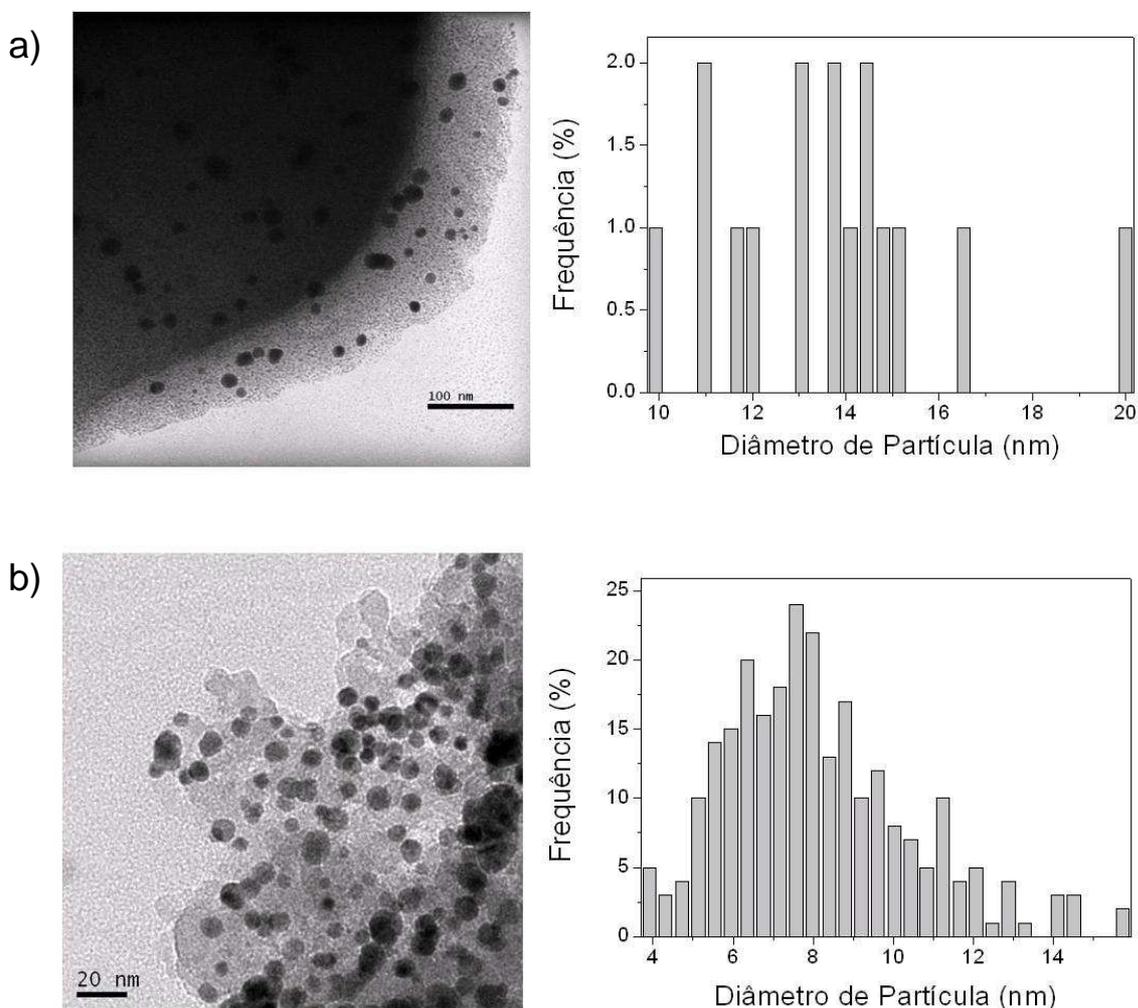


Figura 59. Imagens obtidas por MET e distribuição de tamanhos de nanopartículas de ouro obtidos para: a) SiO<sub>2</sub>-Au; b) Al/SiO<sub>2</sub>-Au.

### 5.3.3 Determinação da atividade catalítica dos materiais obtidos

Para avaliação da atividade catalítica nas nanopartículas de ouro suportadas, foi utilizada a reação de redução do *p*-nitrofenol para *p*-aminofenol usando NaBH<sub>4</sub> como agente redutor. O decorrer da reação foi acompanhado por medidas de UV-Vis como pode ser observado nas Figuras 60 e 61. Com o processo de redução, ocorre a diminuição gradual desse pico e o consequente aparecimento de um novo pico em 310 nm, característico do *p*-aminofenol. Semelhantemente aos ensaios catalíticos anteriores, descritos na seção 5.2.4, a reação pode ser dita como independente da concentração de borohidreto de sódio e pode ser tratada como sendo de pseudo-primeira ordem. As constantes para a reação foram calculadas pela inclinação da reta do gráfico de  $\ln(A_t/A_0)$  versus o tempo *t*, onde *A*<sub>0</sub> é a absorbância do *p*-nitrofenol medida em 400 nm e *A*<sub>*t*</sub> é a absorbância medida em diferentes intervalos de tempo. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 8 e indicam que o tamanho da nanopartícula exerce uma grande influência no decorrer da reação. As reações em branco, feitas usando apenas o suporte sem as nanopartículas, mostraram que as reações não se completam antes de 4 horas.

Tabela 8. Dados de atividade catalítica dos materiais obtidos para a reação de redução do *p*-nitrofenol usando as nanopartículas suportadas.

Amostra	K calculado a 25 °C	Tempo de reação (s)	Comprimento de onda de absorbância máxima (nm)	Tamanho de nanopartícula (nm) <sup>a</sup>
SiO <sub>2</sub> -Au	3,65.10 <sup>-3</sup>	1600	541	13,9±3,1
Al/SiO <sub>2</sub> -Au	8,47.10 <sup>-3</sup>	737	527	7,9±2,3
dbAu	-	-	520	7,2±2,2

<sup>a</sup> obtida por MET.

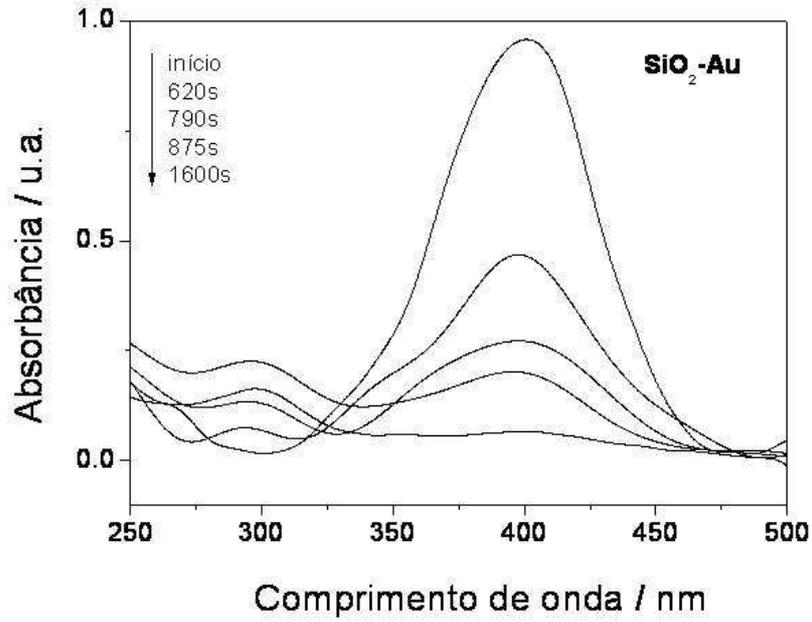


Figura 60. Acompanhamento da reação de redução do *p*-nitrofenol usando a amostra  $\text{SiO}_2\text{-Au}$  como catalisador.

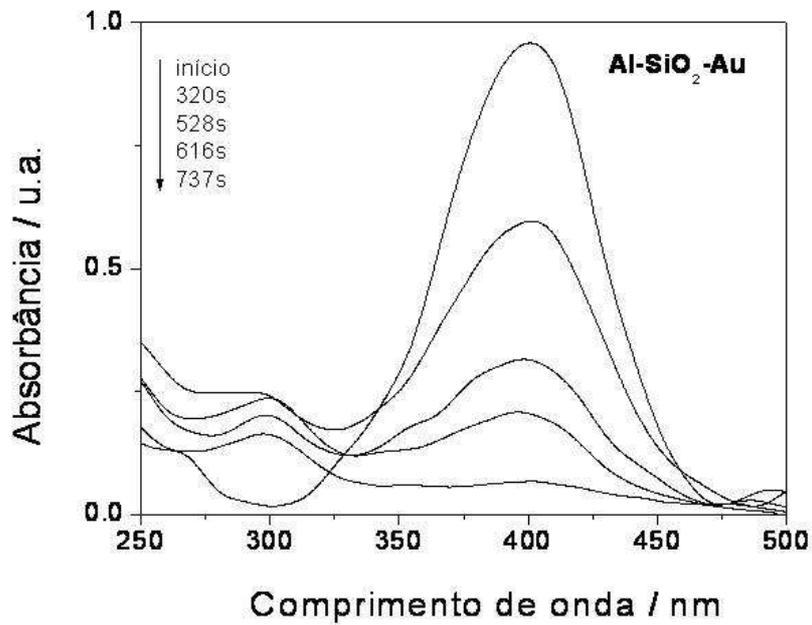


Figura 61. Acompanhamento da reação de redução do *p*-nitrofenol usando a amostra  $\text{Al/SiO}_2\text{-Au}$  como catalisador.

## **5.4 Filmes de nanopartículas de ouro-dabcosil em substrato de vidro**

Trabalhos anteriores do grupo relatam a produção de filmes do dabcosil sobre substratos a base de vidro [114]. Porém a formação de filmes contendo as nanopartículas metálicas como as de ouro amplia a possibilidade de utilização deste tipo de material em dispositivos ópticos ou eletroeletrônicos. Foi previamente verificado que as nanopartículas estabilizadas em dabcosil se aderem facilmente ao vidro formando uma camada de filme. Isto está relacionado à presença dos grupamentos Si-OH na superfície do vidro que podem ligar-se ao silsesquioxano dabcosil. A facilidade de produção dos filmes, visto que somente é necessário mergulhar o substrato de vidro na dispersão aquosa contendo as nanopartículas, nos levou a estudar esses sistemas.

### **5.4.1 Caracterização Espectroscópica no UV-Vis e Microscopia Eletrônica de Transmissão**

As nanopartículas de ouro em dispersão aquosa e na forma de filme sobre a superfície do vidro foram analisadas por espectroscopia no UV-Vis como mostrado nas Figuras 62 e 63. A amostra da dispersão de nanopartículas apresenta uma absorbância máxima locada em 521 nm. A amostra obtida na forma de filme sobre o vidro apresenta um máximo de absorbância locado em 530 nm. A diferença obtida nos máximos de absorbância pode ser explicada pela diferença no tamanho de partícula em cada sistema. Porém os dados obtido por MET, como discutido a seguir, não confirmam o aumento de tamanho de partícula. Desta forma esta diferença obtida pode ser explicada pela diferença nas técnicas de análise utilizadas. No caso da amostra na superfície do vidro foi usada a técnica de refletância difusa (DRS) onde no cálculo da absorbância é utilizada a soma da %T (transmitida) e da %R (refletida). Assim fenômenos como variação do índice de refração entre os meios estudados e interferência podem influenciar o resultado.

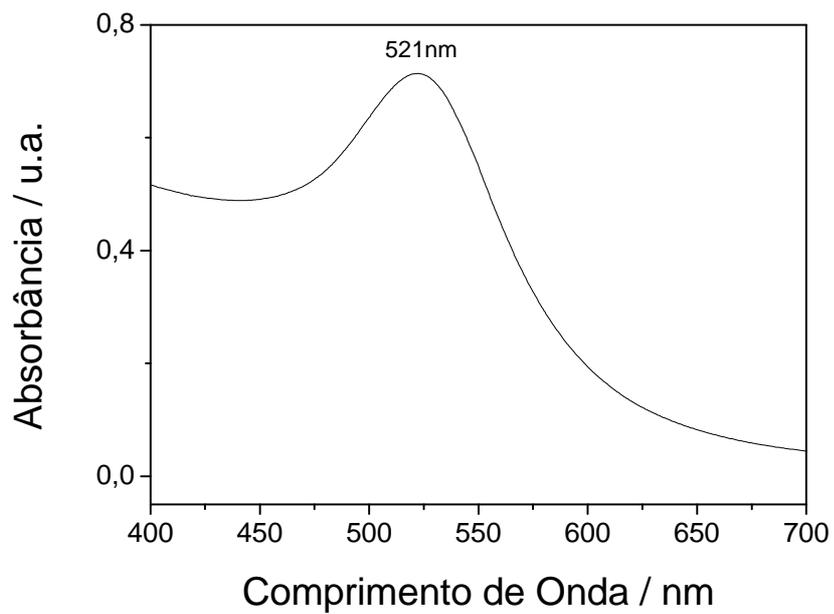


Figura 62. Espectro de absorção no visível da dispersão aquosa das nanopartículas de ouro.

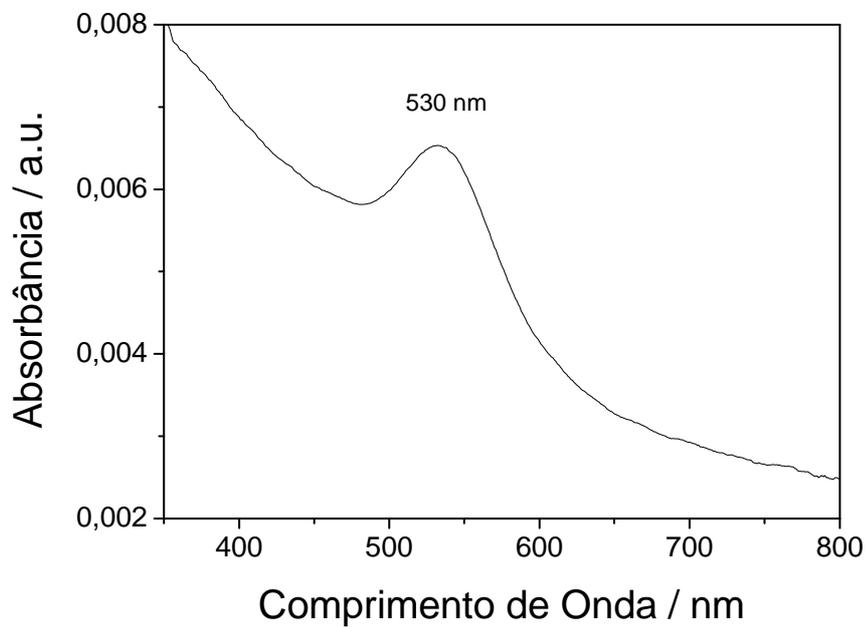


Figura 63. Espectro de refletância difusa no visível de filme de nanopartículas de ouro sobre vidro.

A dispersão aquosa de nanopartículas foi analisada por microscopia eletrônica de transmissão como mostrado na Figura 64. A imagem mostrada foi obtida numa magnificação de 500.000x. A avaliação do diâmetro das nanopartículas foi realizada usando 4 micrografias. O resultado nos forneceu um valor de diâmetro médio de  $4,4 \pm 1,3$  nm. Este diâmetro de partícula está diretamente relacionado à concentração de agente estabilizante utilizado, sendo que um aumento na concentração de agente estabilizante faz com que ocorra um decréscimo no tamanho de partícula como já discutido anteriormente. Os valores de absorvância e os valores de diâmetro de partícula estão coerentes com os valores encontrados e discutidos em trabalhos anteriores.

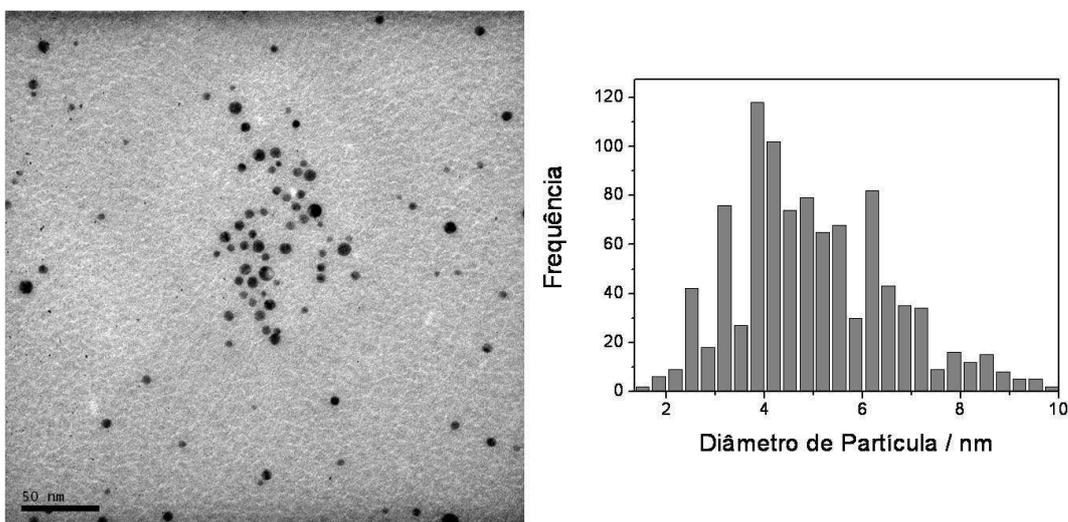


Figura 64. Imagem de MET e distribuição de tamanho das nanopartículas na dispersão aquosa.

Os filmes sobre substrato de vidro, como mostrados na Figura 65, foram analisados por microscopia eletrônica de transmissão. Para isto pedaços do filme foram retirados do substrato de vidro e depositados sobre uma grade própria para MET de cobre recoberta com carbono. Na Figura 66 podemos ver a imagem de microscopia eletrônica de transmissão obtida a 250.000x juntamente com os valores de diâmetro obtidos na contagem das nanopartículas. O valor obtido pela análise de 4 imagens foi de  $4,8 \pm 1,3$  nm. Isto nos mostra que as nanopartículas não sofrem variação de tamanho quando no

filme sobre vidro. A manutenção do tamanho de partículas em diferentes meios, na dispersão aquosa e depois no filme, é de extrema importância visto que as propriedades do material, tão dependentes do tamanho, como as ópticas ou catalíticas, por exemplo, se mantêm inalteradas aumentando suas possibilidades de aplicação tecnológica.

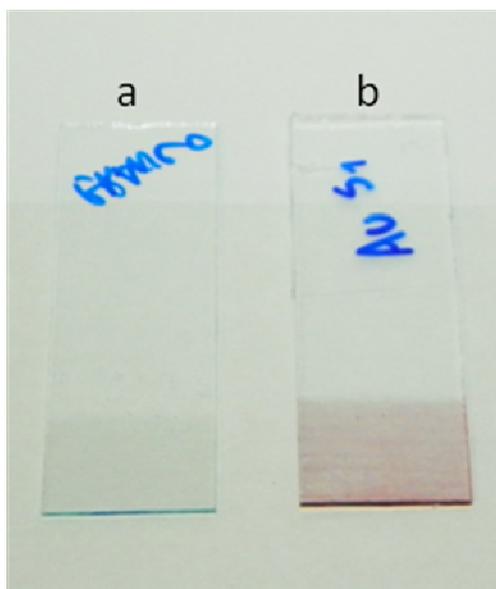


Figura 65. Imagem dos filmes sobre substrato de vidro: a) filme de dabcosil (branco); b) filme de nanopartículas de ouro.

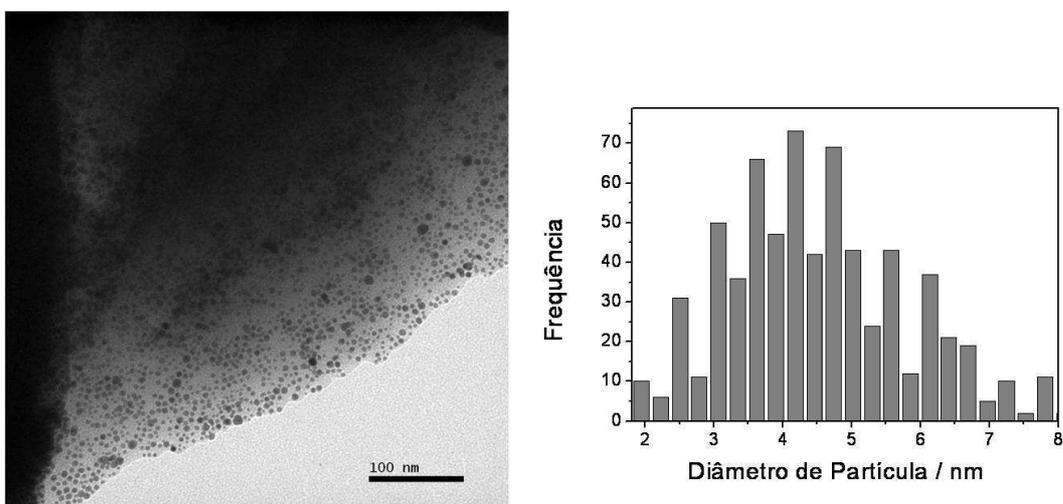


Figura 66. Imagem de MET e distribuição de tamanho das nanopartículas no filme.

### 5.4.2 Caracterização por XPS

Os filmes obtidos foram analisados por Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS). O resultado da análise para o ouro presente na amostra é mostrado na Figura 67. Os valores de energia de ligação obtidos através das análises de XPS mostram duas bandas,  $Au4f_{7/2}$  e  $Au4f_{5/2}$ , com máximos em 88,5 e 84,9, respectivamente. Não foi possível fazer a deconvolução dessas bandas. Entretanto, comparando-as com aquelas obtidas para nanopartículas de ouro na forma de pó (Seção 5.1.3, Figura 37) observa-se que os valores máximos para os filmes são 0,8 eV maiores que os valores obtidos para o pó. Esse resultado é um indicativo de que as nanopartículas na forma de filmes apresentam maior proporção de ouro oxidado que na forma de pó.

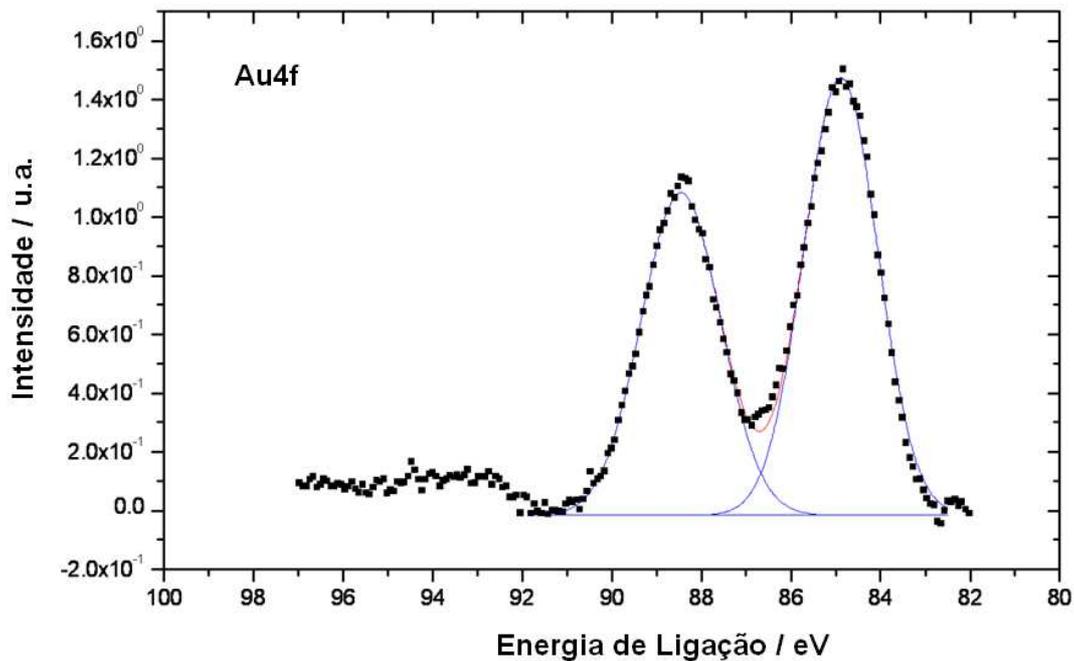


Figura 67. Espectro de XPS do ouro presente no filme.

Na análise do Cl 2p do dabcosil mostrado na Figura 68 podem ser observadas duas bandas: a primeira banda com máximo em 198,5 eV é atribuída ao cloreto enquanto que a segunda banda com máximo em 200,1 eV é atribuída ao Cl ligado a carbono. As concentrações atômicas obtidas pelo ajuste das curvas foram de 66,7% para o cloreto e 33,3% para cloro ligado a carbono, possivelmente resíduos do reagente cloropropiltrimetoxisilano.

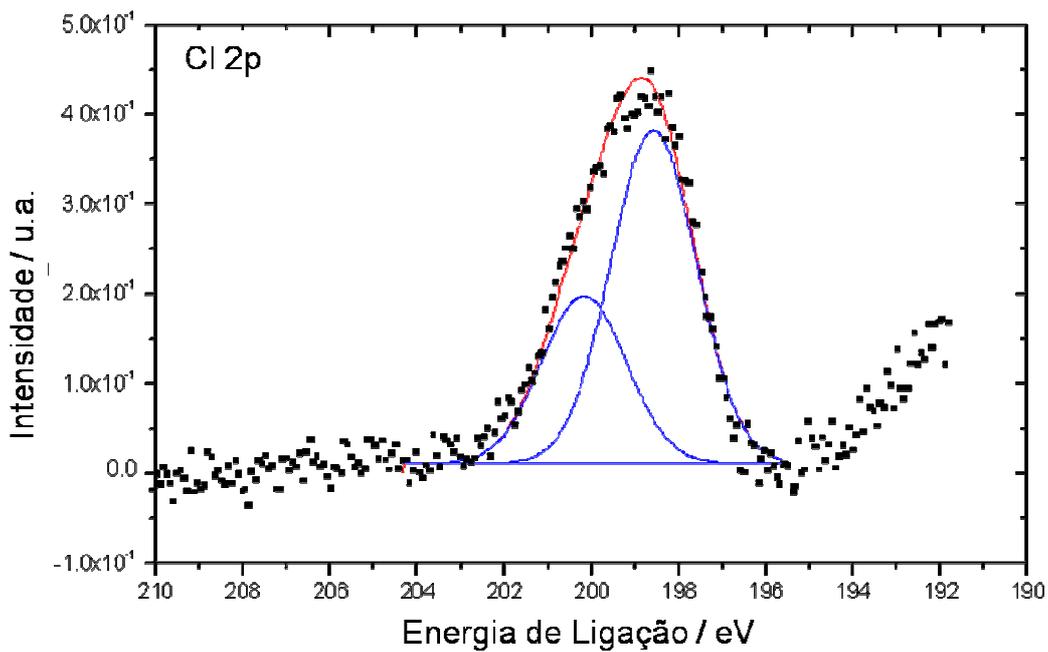


Figura 68. Espectro de XPS do cloreto do dabcosil no filme.

## **5.5 Síntese de nanopartículas de paládio estabilizadas por dabcosil**

A síntese de nanopartículas de paládio também foi realizada usando-se o dabcosil silsesquioxano como dispersante e controlador de tamanho. Esse sistema foi imobilizado em sílica revestida com alumina e aplicado como catalisador na reação de descoloração de azo corantes. A remoção de coloração de sistemas aquáticos causada pela presença de corantes que contém grupos azo aromáticos é muito importante sob o ponto de vista ambiental, pois a maioria desses corantes são tóxicos, mutagênicos ou carcinogênicos [115,116]. Além disso, a presença desses corantes em águas naturais inibe a difusão da luz do sol e conseqüentemente reduz os processos fotossintéticos das plantas aquáticas [117,118]. Desta forma a utilização de meios para se realizar a descoloração destes corantes é de extrema importância, sendo um destes as reações de decomposição catalítica.

### **5.5.1 Caracterização das nanopartículas de paládio por UV-Vis e MET**

A redução total do Pd(II) foi observada por espectroscopia no UV-Vis como mostrado na Figura 69. Pode-se observar que a solução de PdCl<sub>2</sub> mostra duas bandas de absorção, em 276 e 430 nm atribuídas à transferência de carga entre ligante e metal e transição d-d, em aquo-complexos de Pd(II) [119,120]. O desaparecimento dessas duas bandas de absorção indicam a redução do PdCl<sub>2</sub> à paládio metálico sendo um indicativo de formação de nanopartículas de paládio.

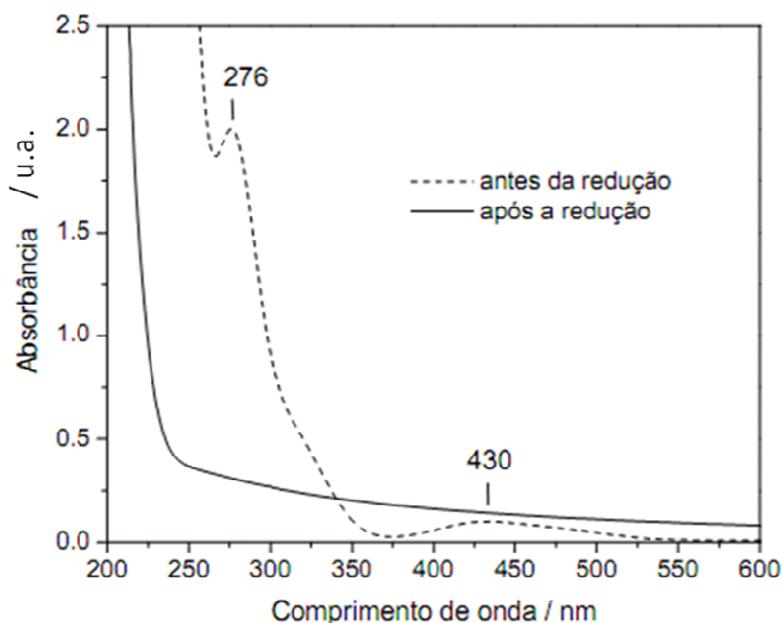


Figura 69. Espectros no UV-Vis da solução precursora de  $\text{PdCl}_2$  e da dispersão coloidal contendo nanopartículas de paládio.

A dispersão coloidal contendo as nanopartículas de paládio foi submetida à análise por microscopia eletrônica de transmissão. Uma típica imagem obtida está apresentada na Figura 70, juntamente com o gráfico de distribuição de tamanho de partículas obtido. Pode-se observar que as nanopartículas de paládio estão altamente dispersas e apresentam tamanhos menores que 5 nm. O diâmetro médio obtido foi de 2,6 nm com desvio padrão de 1,0 nm. Comparativamente aos resultados obtidos para as nanopartículas de ouro usando-se a mesma concentração de agente estabilizante, os tamanhos obtidos foram menores, mostrando uma maior interação entre as nanopartículas de paládio e o dabcosil.

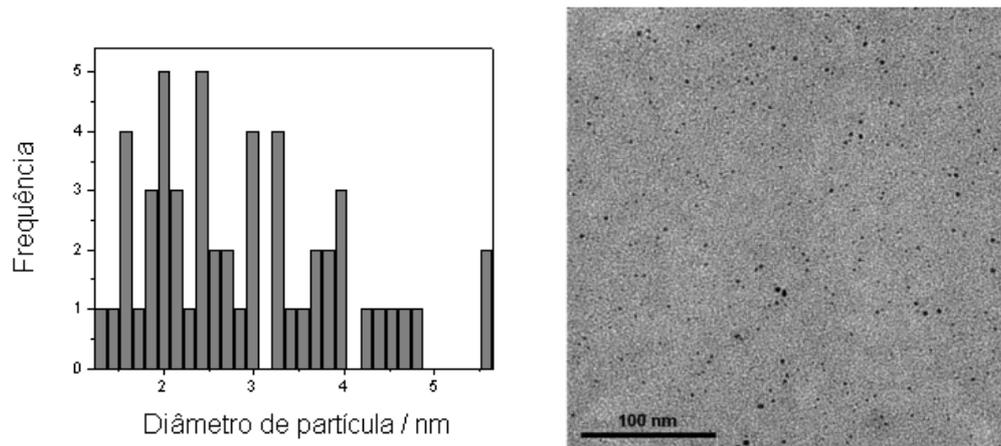


Figura 70. Imagem obtida por microscopia eletrônica de transmissão e curva de distribuição de tamanho das nanopartículas de paládio.

### 5.5.2 Caracterização por isotermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub>

Como suporte para imobilização das nanopartículas de paládio foi utilizada sílica gel comercial modificada com óxido de alumínio. As caracterizações do suporte antes e depois da deposição das nanopartículas foram feitas usando-se isotermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> como mostrado na Figura 71. A partir das isotermas foram calculadas as áreas específicas da sílica pura, da sílica modificada com óxido de alumínio e da sílica com óxido de alumínio contendo as nanopartículas de paládio. Os valores encontrados pelo método BET [85] para SiO<sub>2</sub>, Al/SiO<sub>2</sub> e Pd-Al/SiO<sub>2</sub> foram de 314, 307 e 313 ± 10 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> respectivamente. As distribuições de tamanho de poro obtidas pelo método BJH [86] são mostradas na Figura 72. Pode se considerar que não houve variação nos valores de área específica e de distribuição de tamanho de poro obtidos.

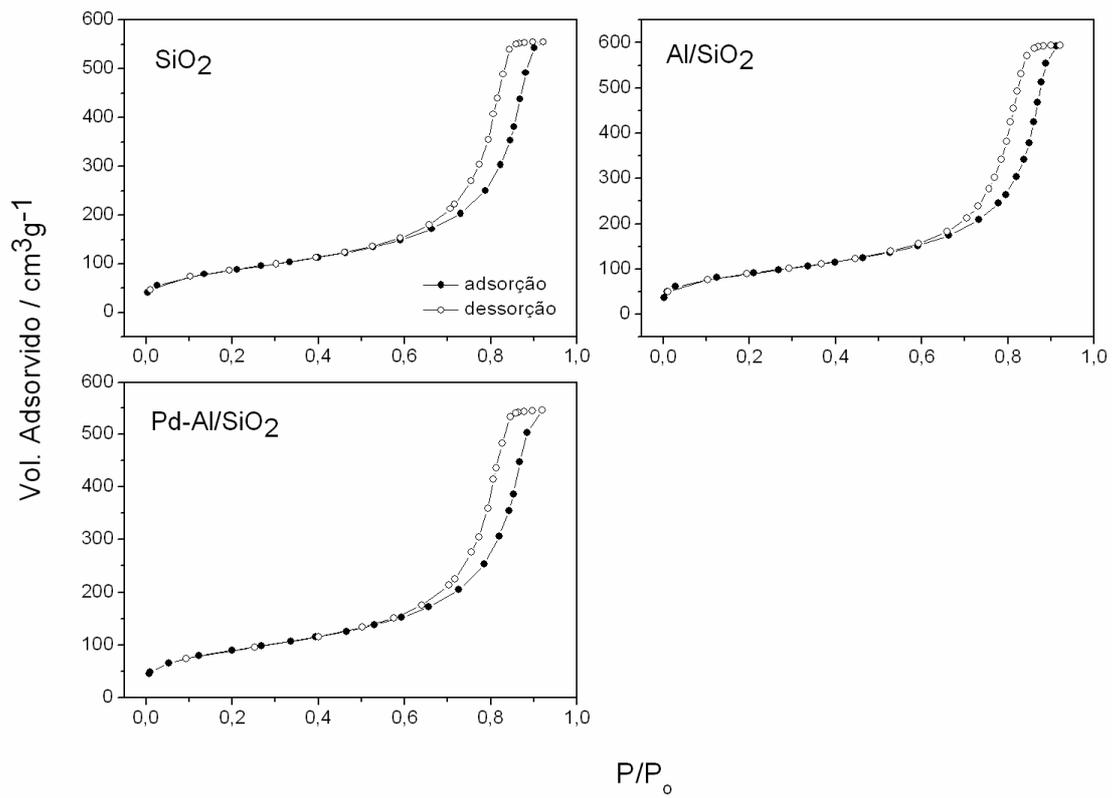


Figura 71. Isothermas de adsorção-dessorção de  $\text{N}_2$  das diferentes amostras.

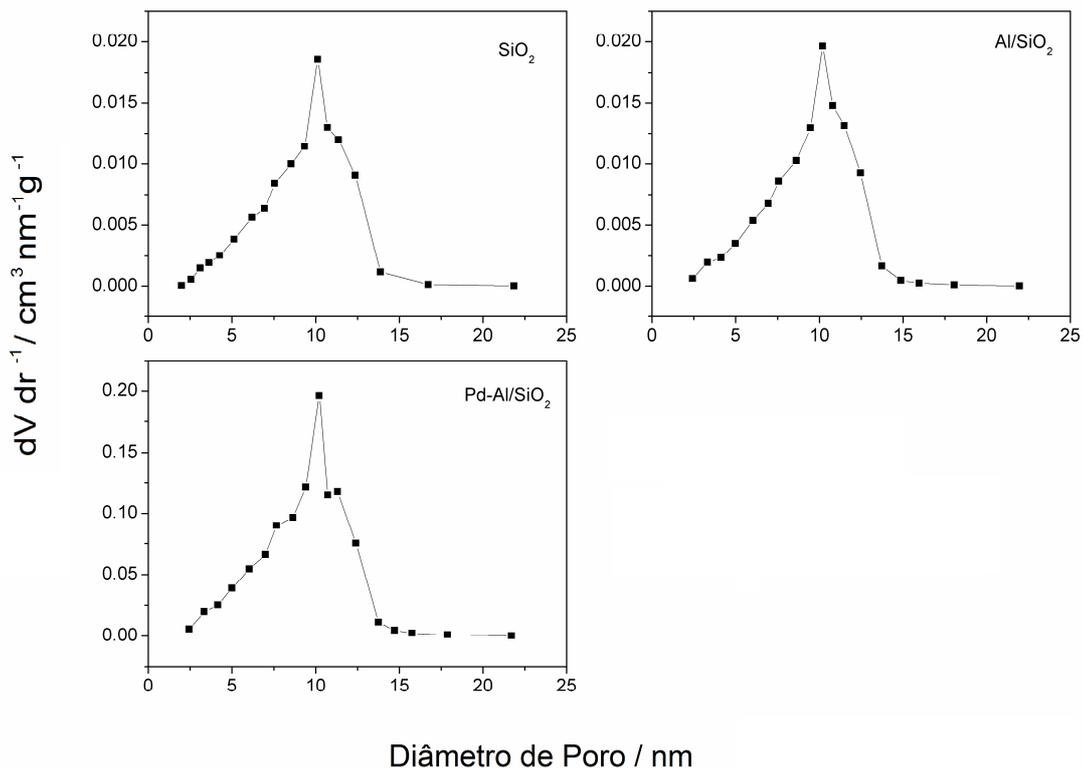


Figura 72. Distribuições de tamanho de poro obtidas pelo método BJH.

### 5.5.3 Caracterização por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

Os teores de paládio e de alumínio presentes na amostra foram estimados através de EDS usando-se uma média de 5 pontos analisados. Foram encontrados percentuais em massa de paládio de  $0,30 \pm 0,15\%$  e  $4,18 \pm 0,43\%$  de alumínio. Fazendo-se uma relação entre o volume de 1mL de solução de  $PdCl_2 10^{-4} mol L^{-1}$ , usados na síntese das nanopartículas, pode-se dizer que, teoricamente, temos uma dispersão com no máximo  $10^{-7}$  mols de paládio na dispersão inicial em forma de nanopartículas. Considerando-se que foram usados 10 mL desta dispersão para 1g de Al/SiO<sub>2</sub> podemos dizer que, teoricamente se todo paládio for ficar aderido a superfície da sílica, teremos  $6,25 \cdot 10^{-8}$  mol de paládio na forma de nanopartículas suportadas.

#### 5.5.4 Determinação da atividade catalítica das nanopartículas de paládio suportadas

Para verificar se a superfície das nanopartículas de paládio está disponível para reação, o que viabilizaria sua utilização como catalisador heterogêneo, foi escolhida a reação de redução do azo corantes em presença de  $\text{NaBH}_4$  [120]. A reação de redução quebra as ligações  $\text{N}=\text{N}$ , com consequente descoloração, possibilitando assim acompanhar o andamento da reação [120].

A reação foi feita na ausência e presença de nanopartículas de paládio, sendo acompanhada pela diminuição das bandas de absorbância indicadas na Tabela 8. O aumento da velocidade da reação na presença do catalisador Pd-Al/SiO<sub>2</sub> pode ser claramente observado no gráfico apresentado na Figura 73 para o corante vermelho congo. Pode se observar que na ausência de catalisador a reação ocorre mais lentamente, indicando que a redução do corante é catalisada pelas nanopartículas de paládio. Visto que a concentração de borohidreto de sódio é muito maior que a concentração de corante utilizada ela pode ser dita como constante e a reação de descoloração assumida como sendo de primeira ordem em relação ao azo corantes. Foram calculadas as constantes das reações de descoloração usando-se os valores obtidos pela inclinação da reta obtida usando-se os valores de  $\ln$  das absorbâncias em função do tempo. Os valores obtidos e mostrados na Tabela 8 ficaram na ordem de  $10^{-3}$ , o que está de acordo com outros valores obtidos na literatura [120]. Foi observado que os valores das constantes diminuem de acordo com o número de ligações duplas presentes na molécula dos corantes. Para as reações de descoloração usando-se apenas Al/SiO<sub>2</sub> sem as nanopartículas de paládio, as reações não se completaram antes de 3 horas. Na Figura 74 temos o acompanhamento das reações, demonstrando que o tamanho da molécula e o número de ligações  $\text{N}=\text{N}$  são interferentes nos tempos de reação obtidos.

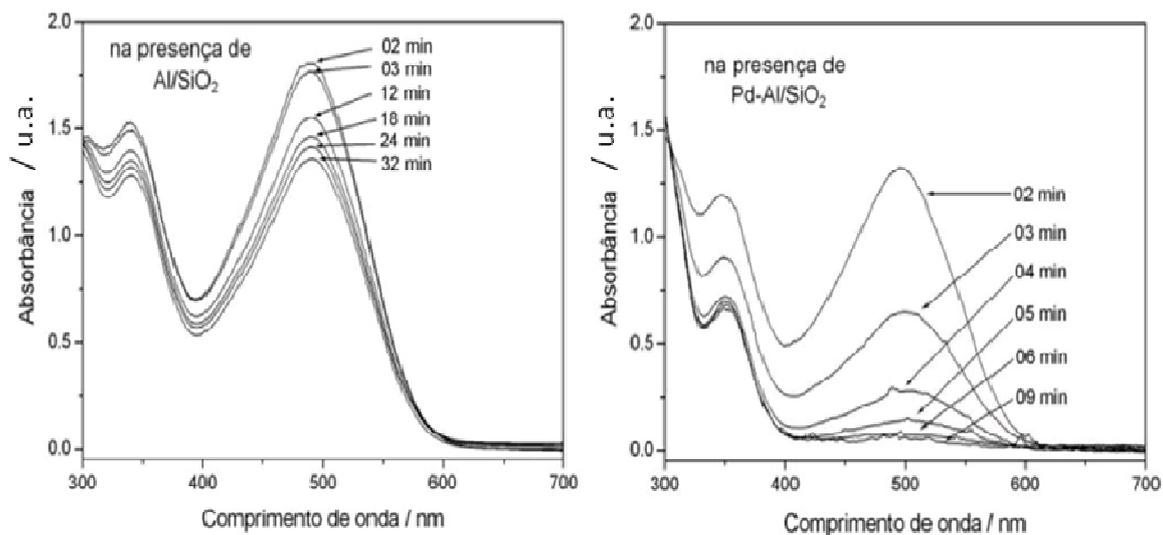


Figura 73. Espectros de absorção UV-Vis obtidos durante a redução do corante vermelho congo, em diferentes tempos de reação.

**Tabela 8.** Valores usados e obtidos nas reações de descoloração dos azo corantes.

Corante	Comprimento de onda Absorbância / nm	Constante Reacional a 25°C / s <sup>-1</sup>	Número de ligações duplas N=N
Alaranjado G	480	4,01x10 <sup>-3</sup>	1
Ponceau S	510	2,86x10 <sup>-3</sup>	1
Tartrazina	425	1,68x10 <sup>-3</sup>	1
Vermelho Congo	495	1,57x10 <sup>-3</sup>	2

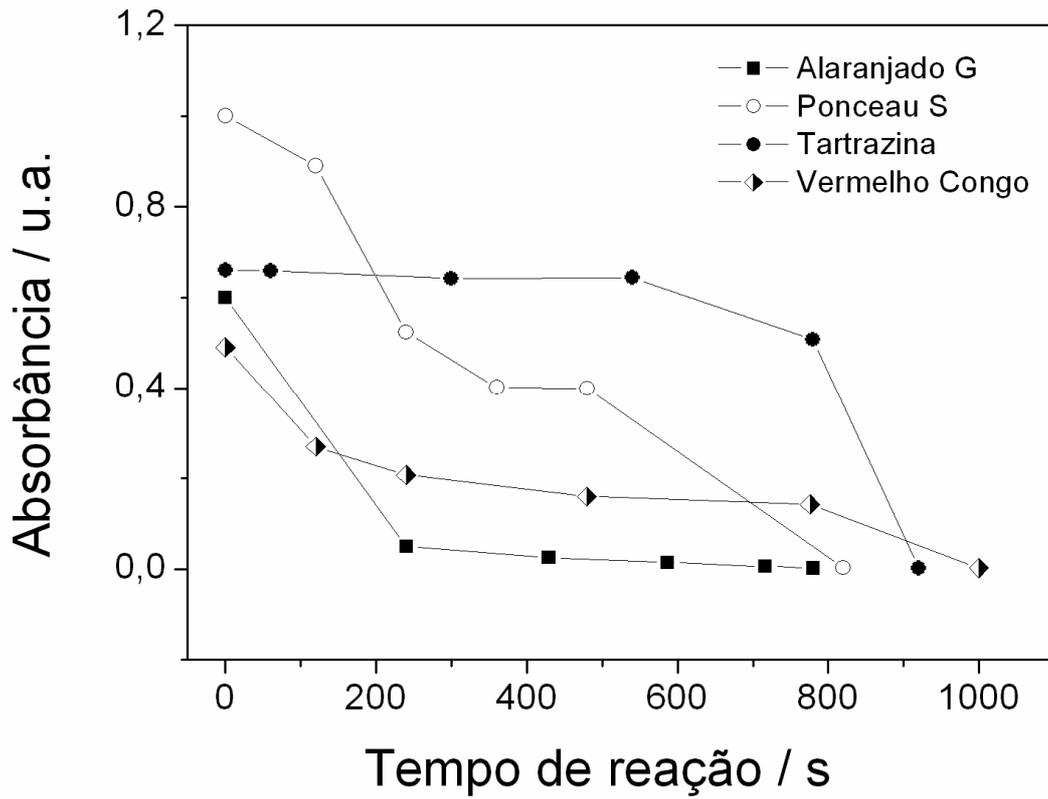


Figura 74. Evolução da reação de descoloração dos corantes com o tempo.

## **CONCLUSÕES**



## 6. CONCLUSÕES

No presente estudo foram sintetizadas nanopartículas de metais nobres como ouro e paládio usando-se um silsesquioxano contendo o grupo iônico cloreto de 1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octano, designado como dabcosil. O dabcosil se mostrou um efetivo agente de estabilização e dispersão de nanopartículas metálicas.

Foi possível sintetizar nanopartículas de ouro dispersas em meio aquoso, como também na forma de pó. Esse pó pode ser re-disperso em água obtendo-se nanopartículas com propriedades morfológicas e ópticas semelhantes às da dispersão original.

O tamanho das nanopartículas metálicas depende da concentração de agente estabilizante dabcosil. O aumento na concentração de dabcosil causa uma diminuição no tamanho de nanopartícula.

As nanopartículas metálicas podem ser inseridas em matrizes sólidas à base de sílica usando-se o método sol-gel de síntese. Essas matrizes contendo nanopartículas de ouro se mostraram promissoras para aplicações catalíticas na reação de redução do *p*-nitrofenol, sendo que uma diminuição no tamanho das nanopartículas produziu um aumento na velocidade de reação.

Nanopartículas metálicas de ouro foram imobilizadas em matrizes sólidas usando-se o método enxerto. Das matrizes de sílica e sílica recoberta com óxido de alumínio estudadas, foi verificada uma melhor aderência do dabcosil na matriz contendo alumina.

Nanopartículas de ouro enxertadas na superfície de sílica recoberta com óxido de alumínio foram também aplicadas na reação de redução catalítica de *p*-nitrofenol, sendo que quanto menor o tamanho das nanopartículas maior foi a velocidade da reação.

A comparação entre a síntese das nanopartículas de ouro e as nanopartículas de paládio usando-se a mesma concentração de dabcosil como

agente de estabilização, mostrou que as nanopartículas de paládio apresentam menor tamanho.

Nanopartículas de paládio enxertadas na superfície de sílica recoberta com óxido de alumínio mostraram-se promissoras na reação de descoloração catalítica de azo corantes.

Nanopartículas metálicas estabilizadas com dabcosil mostram-se também promissoras para obtenção de filmes finos. Filmes de nanopartículas de ouro sobre superfície de vidro foram obtidos, mantendo as características morfológicas e ópticas das nanopartículas da dispersão original.

## 7. REFERÊNCIAS

1. Bonnemann, H.; Richards, R.M.; *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, *10*, 2455.
2. Ott, L.S.; Finke, R.G.; *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 1075.
3. Dupont, J.; de Souza, R.F.; Suarez, P.A.Z; *Chem. Rev.* **2002**, *201*, 3667.
4. Taubert, A.; Li, Z.; *Dalton Trans.* **2007**, 723.
5. Migowski, P.; Dupont, J.; *Chem-A. Eur. J.* **2007**, *13*, 32.
6. Ma, Z.; Yu, J.; Daí, S.; *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 261.
7. Khatri, O.P.; Adachi, K.; Murase, K.; Okazaki, K.; Torimoto, T.; Tanaka, N.; Kuwabata, S.; Sugimura, H.; *Langmuir* **2008**, *24*, 7785.
8. Bharathi, S.; Lev, O.; *Chem. Commun.* **1997**, *23*, 2303.
9. Shin, J.Y.; Lee, B.S.; Jung, Y.; Kim, S.J.; Lee, S.G.; *Chem. Commun.* **2007**, *24*, 5238.
10. Flavel, B.S.; Nussio, M.R.; Quinton, J.S.; Shapter, J.G.; *J. Nanoparticle Res.* **2009**, *11*, 2013.
11. Kobayashi, Y.; Correa-Duarte, M.A.; Liz-Marzan, L.M.; *Langmuir* **2001**, *17*, 6375.
12. Arenas, L.T.; Pinheiro, A.C.; Ferreira, J.D.; Livotto, P.R.; Pereira, V.P.; Gallas, M.R.; Gushikem, Y.; Costa, T.M.H.; Benvenutti, E.V.; *J. Colloid Interface Sci.* **2008**, *318*, 96.
13. da Trindade, C.M.; Stoll, C.G.; Pereira, A.S.; Costa, T.M.H.; Benvenutti, E.V.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2009**, *20*, 737.
14. Arenas, L.T.; Dias, S.L.P.; Moro, C.C.; Costa, T.M.H.; Benvenutti, E.V.; Lucho, A.M.S.; Gushikem, Y.; *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, *297*, 244.

15. Gushikem, Y.; Benvenuti, E.V.; Kholin, Y.V.; *Pure Appl. Chem.* **2008**, *80*, 1593.
16. Daniel, M.C.; Astruc, D.; *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, 293.
17. Ghosh, S.K.; Pal, T.; *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4797.
18. Innocenzi, P.; Kozuka, H.; Sakka, S.; *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **1994**, *1*, 305.
19. Vreugdenhil, A.J.; Pilatzke, K.K.; Parnis, J.M.; *J. Non-Cryst. Solids* **2006**, *352*, 3879.
20. Hah, H.H.; Koo, S.M.; Lee, S.H.; *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2003**, *26*, 467.
21. Muraza, O.; Rebrov, E.O.; Murcia, A.B.; de Croon, M.H.J.M.; Schouten, J.C.; *Appl. Catal. A* **2009**, *368*, 87.
22. Barbadillo, M.; Casero, E.; Petit-Domínguez, M.D.; Vázquez, L.; Pariente, F.; Lorenzo, E.; *Talanta* **2009**, *80*, 797.
23. Gu, F.; Wang, S.F.; Kai, L.M.; Junho, G.Z.; Yuan, D.X.R.; *J. Phys. Chem. B*, **2004**, *24*, 8119.
24. Jeon, H.; Chul, S.; Oh, Y.S.; *Biomaterials* **2003**, *24*, 4921.
25. The Official Web Site of Nobel Prize. Disponível em <[http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/physics/laureates/1965/feynm-an-bio.html](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1965/feynm-an-bio.html)>. Acesso em 18 Jan. 2012.
26. Site da Universidade Federal do Rio de Janeiro. Disponível em <[http://www.ufrj.br/detalha\\_noticia.php?codnoticia=4340](http://www.ufrj.br/detalha_noticia.php?codnoticia=4340)>. Acesso em 19 Jan. 2012.
27. Mie, G.; *Ann. Phys.* **1908**, *25*, 377
28. Link, S.; El-Sayed, M.A.; *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 8410.

29. Alvarez, M.M.; Khoury, J.T.; Schaff, T.G.; Shafigullin, M.M.; Vezmar, I.; Whetten, R.L.; *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 3706.
30. Nath, S.; Jana, S.; Pradhan, M.; Pal, T.; *J. Colloid Interface Sci.* **2010**, *341*, 333.
31. Cushing, B.L.; Kolesnichenko, V.L.; O'Connor, C.J.; *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 3893.
32. Belyakova, O.A.; Slovokhotov, Y.L.; *Russ. Chem. Bull., Int. End.* **2003**, *52*, 2299.
33. Anker, J.N.; Hall, W.P.; Lyandres, O.; Shah, N.C.; Zhao, J.; Van Duyne, R.P.; *Nature Mater.* **2008**, *7*, 442.
34. Sievers, T.K.; Kurth, D.G.; *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2008**, *13*, 86.
35. Bruss, A.J.; Gelesky, M.A.; Machado, G.; Dupont, J.; *J. Mol. Catal. A*, **2006**, *252*, 212.
36. Garcia, M.A.; *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2011**, *44*, 1.
37. Willets, K.A.; Van Duyne, R.P.; *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2007**, *58*, 97.
38. Jones, M.R.; Osberg, K.D.; Mcfarlane, R.J.; Langille, M.R.; Mirkin, C.D.; *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 3736.
39. Rosi, N.L.; Mirkin, C.A.; *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1547.
40. Kelly, K.L.; Coronado, E.; Zhao, L.L.; Schatz, G.C.; *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 668.
41. Teo, B.K.; Sloane, N.J.A.; *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 4545.
42. Toma, H.E.; Zamarion, V.M.; Toma, S.H.; Araki, K.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2010**, *21*, 1158.
43. Yuan, H.; Cai, R.X.; Pang, D.W.; *Chin. Chem. Lett.* **2003**, *14*, 1163.
44. Brust, M.; Fink, J.; Bethell, D.; Schiffrin, D.J.; Kiely, C.; *Chem. Commun.* **1995**, 1655.

45. Muellegger, S.; Schoefberger, W.; Rashidi, M.; Lengauer, T.; Klappenberger, F.; Diller, K.; Kara, K.; Barth, J.; Rauls, E.; Schmidt, W.; Koch, R.; *ACS Nano* **2011**, *8*, 6480.
46. Zhang, F.; Lees, E.; Amin, F.; Gil, P.R.; Yang, F.; Mulvaney, P.; Parak, W.J.; *Small* **2011**, *7*, 3113.
47. Rufier, C.; Reufer, M.; Dietsch, H.; Schurtenberger, P.; *Langmuir* **2011**, *27*, 6622.
48. Cargnello, M.; Wieder, N.L.; Canton, P.; Montini, T.; Giambastiani, G.; Benedetti, A.; Gorte, R.J.; Fornasiero, P.; *Chem. Mater.*, **2011**, *23*, 3961.
49. Dupont, J.; Scholten, J.D.; *Chem. Soc. Rev.*; **2010**, *39*, 1780.
50. Schrekker, H.S.; Gelesky, M.A.; Stracke, M.P.; Schrekker, C.M.L.; Machado, G.; Teixeira, S.R.; Rubim, J.C.; Dupont, J.; *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, *316*, 189.
51. Kresge, T.; Leonowicz, M.E.; Roth, W.J.; Vartuli, J.C.; Beck, J.S.; *Nature* **1992**, *359*, 710.
52. Zhao, D.; Feng, J.; Huo, Q.; Melosh, N.; Fredrickson, G.H.; Chmelka, B.F.; Stucky, G.D.; *Science* **1998**, *279*, 548.
53. Cai, Q.; Luo, Z.; Pang, W.; Fan, Y.; Chen, X.; Cui, F.; *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 258.
54. Nooney, R.I.; Thirunavukkarasu, D.; Chen, Y.; Josephs, R.; Ostafin, A.E.; *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 4721.
55. Sun, J.; Ma, D.; Zhang, H.; Liu, X.; Han, X.; Bao, X.; Weinberg, G.; Pfänder, N.; Su, D.; *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15756.
56. Laranjo, M.T.; Kist, T.B.L.; Benvenuti, E.V.; Gallas, M.R.; Costa, T.M.H.; *J. Nanopart. Res.* **2011**, *13*, 4987.

57. Ikuhara, Y.H.; Saito, T.; Takahashi, S.; Sasaki, Y.; Hirayama, T.; *J. Am. Ceram. Soc.*, **2012**, *95*, 524.
58. Huberta, C.; Biléa, E.G.; Denicourt-Nowicki, A.; Roucoux, A.; *Appl. Catal. A* **2011**, *354*, 215.
59. Fihri, A.; Cha, D.; Bouhrara; Almana, N.; Polshettiwar, E.G.; *ChemSusChem* **2012**, *5*, 85.
60. Pina-Zapardiel, R.; Montero, I.; Esteban-Cubillo, A.; Moya, J.S.; Kaplan, W.D.; Paramasivam, T.; Pecharromán, C.; *J. Nanopart. Res.* **2011**, *13*, 5239.
61. Fouada, O.A.; Makhoulouf, S.A.; Ali, G.A.M.; El-Sayed, A.Y.; *Mater. Chem. Phys.* **2011**, *128*, 70.
62. Wang, Z.W.; Wang, X.V.; Zeng, D.Y.; Chen, M.S.; Wan, H.L.; *Catal. Today* **2011**, *160*, 144.
63. Ramakrishnan, A.; Dumbuya, K.; Ofili, J.; Steinrück, H.; Gottfried, J.M.; Schwieger, W.; *Appl. Clay Sci.* **2011**, *51*, 8.
64. Wang, Y.; Biradar, A.V.; Asefa, T.; *ChemSusChem* **2012**, *5*, 132.
65. Besson, S.; Gacoin, T.; Ricolleau, C.; Boilot, J.P.; *Chem. Commun.* **2003**, 360.
66. Shin, H.J.; Ryoo, R.; Liu, Z.; Terasaki, O.; *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1246.
67. El Hamzaoui, J.M.; Bernard, R.; Chahadih, A.; Chassagneux, R.; Bois, L.; Capoen, B.; Bouzaoui, M.; *Mater. Res. Bull.* **2011**, *46*, 1530.
68. Hoffmann, F.; Froba, M.; *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 608.
69. Benvenuto, E.V.; Moro, C.C.; Costa, T.M.H.; Gallas, M.R.; *Quim. Nova* **2009**, *32*, 1926.
70. Cagnol, F.; Grosso, D.; Sanchez, C.; *Chem. Commun.* **2004**, 1742.

71. Nicole, L.; Boissiere, C.; Grosso, D.; Hesemann, P.; Moreau, J.; Sanchez, C.; *Chem. Commun.* **2004**, 2312.
72. Shea, K.J.; Loy, D.A.; *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3306.
73. Boury, B.; Ben, F.; Corriu, R.J.P.; Delord, P.; Nobili, M.; *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 730.
74. Li, N.; Wang, L.; Ni, H.; Pittman Jr., C.U.; *J. Inorg. Organomet. Polym.* **2002**, *11*, 123.
75. Muxel, A.A.; de Jesús, D.A.; Alfaya, R.V.S.; Alfaya, A.A.S.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2007**, *18*, 572.
76. de Menezes, E.W.; Nunes, M.R.; Arenas, L.T.; Dias, S.L.P.; Garcia, I.T.S.; Gushikem, Y.; Costa, T.M.H.; Benvenuti, E.V.; *J. Solid State Electrochem.*, 2012. No prelo.
77. Arenas, L.T.; Langaro, A.; Gushikem, Y.; Moro, C.C.; Benvenuti, E.V.; Costa, T.M.H.; *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2003**, *28*, 51.
78. Arenas, L.T.; Aguirre, T.A.S.; Langaro, A.; Gushikem, Y.; Benvenuti, E.V.; Costa, T.M.H.; *Polymer* **2003**, *44*, 5521.
79. Arenas, L.T.; Vagheti, J.C.P.; Moro, C.C.; Lima, E.C.; Benvenuti, E.V.; Costa, T.M.H.; *Mater. Lett.* **2008**, *58*, 895.
80. Arenas, L.T.; Dias, S.L.P.; Moro, C.C.; Costa, T.M.H.; Benvenuti, E.V.; Lucho, A.M.S.; Gushikem, Y.; *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, *297*, 244.
81. Arenas, L.T.; Lima, E.C.; dos Santos, A.A.; Vagheti, J.C.P.; Costa, T.M.H.; Benvenuti, E.V.; *Col. Surf. A: Phys. Eng. Aspects* **2007**, *97*, 240.
82. Gay, D.S.F.; Fernandes, T.H.M.; Amavisca, C.V.; Cardoso, N.F.; Benvenuti, E.V.; Costa, T.M.H.; Lima, E.C.; *Desalination* **2010**, *258*, 128.

83. Arenas, L.T.; Gay, D.S.F.; Moro, C.C.; Dias, S.L.P.; Azambuja, D.S.; Costa, T.M.H.; Benvenuti, E.V.; Gushikem, Y.; *Micropor. Mesopor. Mater.* **2008**, *112*, 273.
84. Silva, P.R.; Almeida, V.O.; Machado, G.B.; Benvenuti, E.V.; Costa, T.M.H.; Gallas, M.R.; *Langmuir* **2012**, *28*, 1447.
85. Brunauer, S.; Emmett, P.H.; Teller, E.; *J. Amer. Chem. Soc.* **1938**, *60* 309.
86. Barrett, E.P.; Joyner, L.G.; Halenda, P.P.; *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 373.
87. Pinto, L.C.M.; Quantikov - Um Analisador Microestrutural Para o Ambiente Windows. PhD Thesis, Universidade de São Paulo, IPEN, **1996**.
88. Foschiera, J.L.; Pizzolato, T.M.; Benvenuti, E.V.; *J. Brasil. Chem. Soc.* **2001**, *12*, 159.
89. Yguerabide, Y.; Yguerabide, E.; *Anal. Biochem.* **1998**, *262*, 156.
90. NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database. Disponível em <<http://srdata.nist.gov/xps/selectEnergyType.aspx>>. Acesso em 09 Jan. 2012.
91. Ma, S.; Li, G.; Wang, X.; *Chem. Engineer. J.* **2010**, *156*, 532.
92. Delannoy, L.; Fajerweg, K.; Lakshmanan, P.; Potvin, C.; Méthivier, C.; Louis, C.; *Appl. Catal. B* **2010**, *94*, 117.
93. Scherrer, P.; *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen*, **1918**, 98.
94. Rechberger, W.; Hohenau, A.; Leitner, A.; Krenn, J.R.; Lamprecht, B.; Aussenegg, F.R.; *Opt. Commun.* **2003**, *220*, 137.
95. Vreugdenhil, A.J.; Pilatzke, K.K.; Parnis, J.M.; *J. Non-Cryst. Solids* **2006**, *352*, 3879.
96. Medda, S.K.; De, S.; De, G.; *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 3278.
97. Mulvaney, P.; *Langmuir* **1996**, *12*, 788.

98. Grando, S.R.; Pessoa, C.M.; Gallas, M.R.; Costa, T.M.H.; Rodembusch, F.S.; Benvenuti, E.V.; *Langmuir* **2009**, *25*, 13219.
99. Costa, T.M.H.; Gallas, M.R.; Benvenuti, E.V.; Jornada, J.A.H.; *J. Non-Cryst. Solids* **1997**, *220*, 197.
100. Lencka, M.M.; Riman, R.E.; *J. Am. Cer. Soc.* **1993**, *76*, 2649.
101. Gillis-D'Hamers, I.; Vrancken, K.C.; Vansant, E.F.; De Roy, G.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1992**, *88*, 2047.
102. Zelazowska, E.; Rysiakiewicz-Pasek, E.; Borczuch-Laczka, M.; Cholewa-Kowalska, K.; *Optical Mater.* **2011**, *33*, 1931.
103. Kurihara, L.A.; Fujiwara, S.T.; Alfaya, R.V.S.; Gushikem, Y.; Alfaya, A.A.S.; de Castro, S.C.; *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, *274*, 579.
104. Morrow, B.A.; McFarlan, A.J.; *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 1395.
105. Pradhan, N.; Pal, A.; Pal, T.; *Langmuir* **2001**, *17*, 1800.
106. Chen, X.; *J. Colloid Interface Sci.* **2008**, *322*, 414.
107. Kuroda, K.; Ishida, T.; Haruta, M.; *J. Mol. Cat. A* **2009**, *298*, 7.
108. Panigrahi, S.; Basu, S.; Praharaj, S.; Pande, S.; Jana, S.; Pal, A.; Ghosh, S.K.; Pal, T.; *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 4596.
109. Praharaj, S.; Nath, S.; Ghosh, S.K.; Kundu, S.; Pal, T.; *Langmuir* **2004**, *20*, 9889.
110. Tang, J.; Tang, D.; Su, B.; Huang, J.; Qiu, B.; Chen, G.; *Biosens. Bioelectron.* **2011**, *26*, 3219.
111. Alfaya, R.V.S.; Y. Gushikem, *J. Colloid Interface Sci.* **1999**, *213*, 438.
112. Cónsul, J.M.D.; Baibich, I.M.; Benvenuti, E.V.; Thiele, D.; *Quim. Nova*, **2005**, *28*, 393.
113. Yacamã, M.J.; Wing, C.G.; Miki, M.; Yang, D.Q.; Piyakis, K.N.; Sacher, E.; *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 9703.

114. Pereira, M.B.; Michels, A.F.; Gay, D.S.F.; Benvenuti, E.V.; Costa, T.M.H.; Horowitz, F.; *Opt. Mater.* **2010**, *35*, 1170.
115. Gregory, A.R.; Elliot, S.; Kluge, P.; *J. Appl. Toxicology* **1991**, *1*, 308.
116. Mckay, G.; Otterburn, M.S.; Aga, D.A.; *Water, Air, Soil Pollut.* **1985**, *24*, 307.
117. Pavan, F.A.; Dias, S.L.P.; Lima, E.C.; Benvenuti, E.V.; *Dyes Pigm.* **2008**, *76*, 64.
118. Gong, R.; Li, M.; Yang, C.; Sun, Y.; Chen, J.; *J. Hazard. Mater.* **2005**, *121*, 247.
119. Harada, T.; Ikeda, S.; Miyazaki, M.; Sakata, T.; Mori, T.; Matsumura, M.; *J. Mol. Catal. A* **2007**, *268*, 59.
120. Xu, L.; Wu, X.C.; Zhu, J.J.; *Nanotechnology* **2008**, *19*, 1.