

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA

Programa de Pós-Graduação em Química

DOUGLAS DOS SANTOS LOPES

**Investigação da atividade catalítica de
nanocatalisadores plasmônicos bifuncionais via
monitoramento SERS *in situ***

Versão corrigida da Tese conforme Resolução CoPGr 5890

O original se encontra disponível na Secretaria de Pós-Graduação do IQ-USP

São Paulo

Data do Depósito na SPG:

05/05/2023

DOUGLAS DOS SANTOS LOPES

**Investigação da atividade catalítica de
nanocatalisadores plasmônicos bifuncionais via
monitoramento SERS *in situ***

*Tese apresentada ao Instituto de Química da
Universidade de São Paulo para obtenção do
Título de Doutor em Ciências (Química)*

Orientadora: Profa. Dra. Paola Corio

São Paulo

2023

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Ficha Catalográfica elaborada eletronicamente pelo autor, utilizando o programa desenvolvido pela Seção Técnica de Informática do ICMC/USP e adaptado para a Divisão de Biblioteca e Documentação do Conjunto das Químicas da USP

Bibliotecária responsável pela orientação de catalogação da publicação:
Marlene Aparecida Vieira - CRB - 8/5562

L864i Lopes, Douglas dos Santos
 Investigação da atividade catalítica de
 nanocatalisadores plasmônicos bifuncionais via
 monitoramento SERS in situ / Douglas dos Santos
 Lopes. - São Paulo, 2023.
 161 p.

Tese (doutorado) - Instituto de Química da
Universidade de São Paulo. Departamento de Química
Fundamental.
Orientador: Corio, Paola

1. Monitoramento SERS. 2. Plasmons de Superfície.
3. Ressonancias de Plasmon de Superfície. 4.
Catálise Plasmônica. 5. Substratos Bifuncionais. I.
T. II. Corio, Paola, orientador.



Universidade de São Paulo
Instituto de Química

"Investigação da atividade catalítica de nanocatalisadores plasmônicos bifuncionais via monitoramento SERS in situ"

DOUGLAS DOS SANTOS LOPES

Tese de Doutorado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Ciências - no Programa de Química.

Profa. Dra. Paola Corio
(Orientadora e Presidente)

APROVADO(A) POR:

Prof. Dr. Henrique Eisi Toma
IQ - USP

Prof. Dr. Italo Odone Mazali
IQ - UNICAMP

Profa. Dra. Mónica Benicia Mamián López
UFABC

SÃO PAULO
16 de junho de 2023

AGRADECIMENTOS

Gostaria de expressar minha profunda gratidão a todas as pessoas que me apoiaram durante a realização deste trabalho.

Em primeiro lugar, à minha família, que sempre me incentivou a buscar meus sonhos e me deu todo o suporte necessário. Aos meus pais, Aurelina e Antônio, que me ensinaram os valores da educação e do esforço. Às minhas irmãs, Ana Carolina e Priscila, que me acompanharam com carinho e compreensão. E à minha companheira, Mayara, que esteve ao meu lado em todos os momentos, me dando amor, paciência e inspiração.

À minha orientadora Profa. Dra. Paola Corio, pela orientação competente, dedicada e amiga. Ao Prof. Dr. Rômulo A. Ando, pela colaboração valiosa e pelas sugestões construtivas. Sem a ajuda e o conhecimento deles, este trabalho não seria possível.

Ao Prof. Dr. Alexandre G. Brolo, pela oportunidade de colaborar com o seu grupo de pesquisa no Canadá e pelo aprendizado que me proporcionou.

Aos professores do Laboratório de Espectroscopia Molecular agradeço e reconheço a importância de cada um deles para a minha formação acadêmica e profissional.

Agradeço também aos meus amigos do Laboratório de Espectroscopia Molecular, que tornaram o ambiente de trabalho mais agradável e divertido. Em especial, à Ester, pela colaboração e companhia. À Rafaella, pelas conversas e conselhos que me ajudaram a superar os desafios.

Agradeço ainda à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo apoio financeiro que viabilizou a realização deste trabalho.

À Central Analítica, ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo e ao Laboratório de Espectroscopia Molecular pelas instalações e recursos disponibilizados para a execução deste trabalho.

Esta pesquisa utilizou instalações do Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano), do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM), uma Organização Social supervisionada pelo Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovações (MCTI). A equipe do Laboratório de Microscopia Eletrônica é reconhecida pela assistência durante os experimentos (TEM-FT-28086 e FT-20231148).

RESUMO

Lopes, D. S. **Investigação da atividade catalítica de nanocatalisadores plasmônicos bifuncionais via monitoramento SERS *in situ***. 2023. 161p. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Com o desenvolvimento da técnica de Espalhamento Raman Intensificado por Superfície (SERS) nos últimos anos, a altíssima seletividade em relação à interface metálica torna viável o monitoramento *in situ* de reações promovidas por catálise heterogênea na superfície de metais nanoestruturados. Importantes parâmetros cinéticos e reacionais podem ser avaliados em tempo real via monitoramento *in situ* SERS na superfície de nanocatalisadores plasmônicos bifuncionais. Quando considerados mecanismos de excitação e decaimento de Ressonâncias de Plasmons de Superfície (SPR), processos dinâmicos de catálise (convencional ou plasmon-induzida) podem ser monitorados *in situ* por SERS, como consequência direta de mecanismos de decaimento radiativos (intensificação do campo local), e podem ser dirigidos na superfície do metal plasmônico como consequência de mecanismos não radiativos (transferência de carregadores excitados e/ou aquecimento local). O presente trabalho demonstra a preparação e caracterização de substratos bifuncionais catalíticos/SERS-ativos baseados em diferentes metais plasmônicos e, por vezes, aliados a catalisadores convencionais. O desempenho catalítico desses substratos é avaliado por meio da obtenção de informações vibracionais de adsorbatos moleculares, coletadas *in situ* durante processos dinâmicos de catálise, empregando-se a técnica SERS como ferramenta central no monitoramento de transformações químicas ocorrendo na superfície metálica. De maneira abrangente, os resultados abordados e discutidos demonstram o potencial de substratos bifuncionais catalíticos/SERS-ativos para a ativação, modulação e melhoramento de processos fotocatalíticos na superfície metálica e demonstram, ainda, como o monitoramento SERS *in situ* pode fornecer informações seletivas e valiosas para desvendar características singulares da superfície metálica, mecanismos e caminhos alternativos de reação, bem como aplicações inventivas de sistemas plasmônicos envolvendo espécies químicas de interesse ambiental. Os resultados abordados contribuem para o avanço do conhecimento na área de catálise plasmônica e espectroscopia SERS, bem como para o desenvolvimento de metodologias de monitoramento *in situ* de processos dinâmicos de catálise e suas aplicações.

Palavras-chave: Monitoramento SERS, Plasmons de Superfície, Ressonâncias de Plasmon de Superfície, Catálise Plasmônica, Substratos Bifuncionais.

ABSTRACT

Lopes, D. S. **Investigation of the catalytic activity of bifunctional plasmonic nanocatalysts via *in situ* SERS monitoring.** 2023. 161p. PhD Thesis - Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Considering the development of the Surface Enhanced Raman Scattering (SERS) technique in recent years, the extremely high selectivity in relation to metallic interfaces allows for the *in situ* monitoring of reactions promoted by heterogeneous catalysis on the surface of nanostructured metals. Important kinetic and reaction parameters can be evaluated in real time via *in situ* SERS monitoring on the surface of bifunctional plasmonic nanocatalysts. Taking into consideration the mechanisms of excitation and decay of Surface Plasmon Resonances (SPR), dynamic processes of catalysis (conventional or plasmon-induced) can be monitored *in situ* via SERS, as a direct consequence of the radiative decay of SPR (local field enhancement), and can be driven over the surface of plasmonic metals as a consequence of the non-radiative decay of SPR (hot charge transfer and/or local heating). The present work demonstrates the preparation and characterization of bifunctional catalytic/SERS-active substrates based on different plasmonic metals and, at times, combined with conventional catalysts. The catalytic performance of these substrates is evaluated by obtaining vibrational information of molecular adsorbates, collected *in situ* during dynamic processes of catalysis, using the SERS technique as a central monitoring tool during chemical processes occurring on the metallic surface. Comprehensively, the results discussed demonstrate the potential of bifunctional catalytic/SERS-active substrates for activating, modulating, and enhancing photocatalytic processes on the metallic surface and show how the *in situ* SERS monitoring can provide selective and valuable information to unveil unique characteristics of the metallic surface, control and modulate alternative reaction pathways, as well as inventive applications of plasmonic systems involving chemical species of environmental interest. The results discussed herein contribute to the fields of plasmonic catalysis and SERS spectroscopy, as well as the development of methodologies for *in situ* monitoring of dynamic processes of catalysis and future applications.

Keywords: SERS Monitoring, Surface Plasmons, Surface Plasmon Resonance, Plasmonic Catalysis, Bifunctional Substrates.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1. Ordem de magnitude aproximada para seções de choque (σ / molécula) para vários processos possíveis em espectroscopia. Adaptado de Ref.[4].

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Diagramas de Jablonski simplificados ilustrando esquematicamente os processos de espalhamento Rayleigh e Raman (Stokes e anti-Stokes). Um espectro Raman ilustrativo típico de intensidade Raman como função do deslocamento Raman é mostrado na porção inferior da Figura. No processo de espalhamento Stokes o fóton se choca com uma molécula em seu estado vibracional fundamental ($v = 0$) que é promovida para um estado vibracional excitado ($v = 1$), produzindo um fóton espalhado de energia menor que o fóton incidente ($h\nu_0 - h\nu_s > 0$), enquanto o espalhamento anti-Stokes começa com a molécula já no estado vibracional excitado ($v = 1$) de S_0 e termina em $v = 0$, produzindo assim um fóton espalhado com uma energia maior que a energia incidente ($h\nu_0 - h\nu_{as} < 0$). A energia do fóton incidente ($h\nu_0$) não precisa estar em ressonância com uma transição específica na estrutura eletrônica da molécula. De fato, o fóton incidente pode ter uma energia abaixo da primeira transição possível. Se o estado virtual coincide com um estado eletrônico real da molécula (por exemplo, na subestrutura de S_1), o processo de espalhamento é dito ressonante.[6] Na Figura, a dependência das coordenadas atômicas da energia eletrônica não é mostrada e a posição de equilíbrio é assumida. Níveis de energia vibracional ($v = 0, v = 1, v = 2, \dots$) para o estado eletrônico fundamental (S_0) e o primeiro estado eletrônico excitado (S_1) são representados por linhas horizontais. Adaptado de *Edinburgh Instruments*.¹

Figura 1.2. Espectros Raman e SERS para moléculas de rodamina 6G (RH6G). O eixo de intensidade é o mesmo para ambos os espectros. O espectro Raman contempla o sinal de $\sim 7.8 \times 10^5$ moléculas de RH6G (solução de 100 μM em um volume de espalhamento de 13 μm^3 , objetiva de imersão de 100X) com 400 s de tempo de exposição. O espectro SERS, obtido em um coloide agregado de Ag, contempla o sinal de uma única molécula de RH6G sob as mesmas condições experimentais, mas com tempo de exposição de 0.05 s. Mais detalhes experimentais são reportados na Ref.[14]. Excitação: 633 nm. Potência: 3 mW. Adaptado de Ref.[8]. Copyright© 2009, Elsevier.

Figura 1.3. Representação esquemática da oscilação coletiva ressonante de elétrons da banda de condução em uma nanoestrutura induzida por radiação

eletromagnética incidente. As dimensões da nanoestrutura se encontram fora de escala para facilitar a visualização. Adaptado de Ref.[16]. *Copyright*© 2018, *Springer Nature Limited*.

Figura 1.4. (A) Distribuição de campo eletromagnético para uma nanoesfera de Au isolada de 60 nm de diâmetro (no vácuo). **(B)** Distribuição de campo para um dímero de nanoesfera de Au (60 nm de diâmetro) com um tamanho de inter-espaco de 2 nm (no vácuo). O campo eletromagnético local intensificado é expresso por $|E|^2/|E_0|^2$, onde $|E|^2$ e $|E_0|^2$ são a amplitude do campo eletromagnético local e incidente, respectivamente. As linhas tracejadas brancas desenhadas nas distribuições de campo eletromagnético indicam a direção ao longo da qual os campos eletromagnéticos locais são intensificados, conforme representado nos perfis $|E|^2/|E_0|^2 \times \text{Distância (nm)}$. Nas distribuições de campo eletromagnético \mathbf{E} é o campo eletromagnético e \mathbf{k} é o vetor de onda da luz incidente. Adaptado de Ref.[16]. *Copyright*© 2018, *Springer Nature Limited*.

Figura 1.5. Função dielétrica de diversos metais $\varepsilon_M(\omega)$. O componente real $\varepsilon_1(\omega)$ e imaginário $\varepsilon_2(\omega)$ da função dielétrica como função do comprimento de onda na região estendida do visível para diferentes metais é exibida. Adaptado de Ref.[8]. *Copyright*© 2009, *Elsevier*.

Figura 1.6. Principais mecanismos de excitação e relaxamento de SP. Os três principais efeitos induzidos pela excitação e relaxamento de SP são o aumento do campo eletromagnético, a excitação de carregadores excitados e o efeito térmico. Uma nanopartícula iluminada é usada como exemplo. Os diagramas esquemáticos mostram suas características no espaço, energia e tempo. **(A)** O redirecionamento da luz incidente pela excitação de SP leva a uma intensificação do campo eletromagnético próximo caracterizado por um comprimento de onda de ressonância específico para uma nanoestrutura específica (SPR). **(B)** Formação e relaxamento de carregadores excitados (elétrons e buracos quentes). Os fótons incidentes induzem mudanças na população dos estados eletrônicos, seguida da redistribuição de energia dos portadores excitados em diferentes escalas de tempo. As áreas vermelhas acima da energia de Fermi (E_f) representam as distribuições de elétrons excitados, e as áreas azuis abaixo de E_f

representam as distribuições de buracos excitados (as setas pretas na nanoestrutura representam as interações elétron-elétron). **(C)** A energia eletrônica se converte em energia térmica, o que leva ao aquecimento local. A energia E é expressa em eV. Adaptado de Ref.[16]. *Copyright*© 2018, *Springer Nature Limited*.

Figura 1.7. Investigação da redução por hidretos de PNTp a PATp, monitorada *in situ* por SERS. **(A)** Esquemas de reação mostrando a redução de PNTp a PATp (com constante de taxa de reação k_3) por hidrogênio atômico adsorvido formado na superfície Au-Pt-Au usando borohidreto (com constante k_1) e hidrogênio molecular (com taxa constante k_2), respectivamente. **(B)** Imagem de microscopia eletrônica de varredura (SEM) de substratos bifuncionais empregados Au-Pt-Au. **(C)** Espectros SERS como função do tempo de reação durante a redução catalítica de PNTp em substratos bifuncionais Au-Pt-AuNPs em solução aquosa de borohidreto de sódio a 10 °C. PNTp é convertido diretamente no produto PATp. **(D)** Espectros SERS registrados em diferentes tempos de reação: 0.66, 1.31, 5.31, 7.91 e 11.17 s (de baixo para cima). **(E)** Monitoramento SERS cinético da redução catalítica de PNTp em solução aquosa de borohidreto de sódio em diferentes valores de pH (10 °C). A reação segue a cinética de primeira ordem até pH 13.7. **(F)** Comparação da cinética da reação usando soluções de borohidreto de sódio recém-preparadas (vermelhas) e envelhecidas (cinza), respectivamente, em pH 13.7. Adaptado de Ref.[39]. *Copyright*© 2016, *Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.*

Figura 1.8. Ilustração esquemática de uma reação fotoquímica mediada pelo campo eletromagnético intensificado próximo. À esquerda, uma reação fotoquímica comum de uma molécula iniciada por uma excitação eletrônica do estado fundamental para um estado excitado para superar a energia de ativação. À direita, a intensificação do campo eletromagnético próximo resultante de SPR aumenta significativamente a probabilidade de excitação molecular para uma molécula próxima à nanoestrutura plasmônica. Essa interação aumentará a taxa e/ou o rendimento da reação fotoquímica, mas requer a sobreposição do espectro de absorção da nanoestrutura plasmônica com o da molécula. Adaptado de Ref.[16]. *Copyright*© 2018, *Springer Nature Limited*.

Figura 1.9. Ilustração esquemática de uma reação fotoquímica induzida por transferência de carregadores excitados (elétrons ou buracos quentes). Carregadores excitados via decaimento não-radiativo de SP podem ser transferidos para uma molécula próxima à superfície por meio de processo de transferência de carga (CT) e, em seguida, mediar a reação química, semelhante à fotocatalise. Nesse mecanismo, os espectros da nanoestrutura plasmônica e da molécula não precisam se sobrepor, mas a energia dos portadores excitados e a estrutura da banda eletrônica da molécula precisam corresponder apropriadamente em termos energéticos. Adaptado de Ref.[16]. Copyright© 2018, Springer Nature Limited.

Figura G3. Resumo gráfico para “Inibição da Hidrogenação Catalítica de p-Nitrotiofenol em Catalisadores Plasmônicos $Ag_xAu_{1-x}/Pd/TiO_2$ Contendo Ag Monitorada in situ por SERS”.

Figura 3.1. Imagens de TEM para **(A)** $Ag/PdNPs$, **(B)** $Ag_{0.75}Au_{0.25}/PdNPs$, **(C)** $Ag_{0.50}Au_{0.50}/PdNPs$, **(D)** $Ag_{0.25}Au_{0.75}/PdNPs$, e **(E)** $Au/PdNPs$ immobilizadas em TiO_2 anatase. As barras de escala em **(A)** (500 nm para a imagem de baixa magnificação e 100 nm para a imagem de alta magnificação) se aplicam a todas as imagens de TEM.

Figura 3.2. **(A)** Espectros UV-vis de extinção e **(B)** posição do pico de SPR como função fração molar de Ag (valor de x) em $Ag_xAu_{1-x}NPs$. Espectros de UV-vis de extinção para as diferentes $Ag_xAu_{1-x}NPs$ foram normalizados para facilitar a comparação.

Figura 3.3. Espectros UV-vis de extinção de **(A)** $AgNPs$, **(B)** $AuNPs$ monometálicas; e **(C)** $Ag_{0.75}Au_{0.25}NPs$, **(D)** $Ag_{0.50}Au_{0.50}NPs$ e **(E)** $Ag_{0.25}Au_{0.75}NPs$ bimetalicas antes (0 mol%, azul) e após (5 mol%, laranja) deposição de 5 mol% de Pd na superfície. Espectros UV-vis de extinção antes e após deposição de 5 mol% de Pd foram obtidos em condições idênticas. **(F)** Análise EDS de $Ag/PdNPs$, $Ag_{0.50}Au_{0.50}/PdNPs$ e $Au/PdNPs$.

Figura 3.4. **(A)** Diâmetro médio calculado de $Ag_xAu_{1-x}/Pd/TiO_2$ como função da fração molar de Ag (valor de x), segundo distribuições de tamanho exibidas na Figura S3.2. **(B)** Padrões DRX de $Ag_xAu_{1-x}/Pd/TiO_2$ como função da fração molar de Ag (valor

de x). Índices associados a TiO_2 anatase (arquivo de cartão ICSD nº 94566) e $\text{Ag}_x\text{Au}_{1-x}$ NPs (arquivo de cartão ICSD nº 52545 para Ag; nº 104385 para AgAu e nº 52700 para Au) são mostrados em preto e vermelho, respectivamente. **(C)** Padrões DRX de $\text{Ag}_x\text{Au}_{1-x}/\text{Pd}/\text{TiO}_2$ como função da fração molar de Ag. o pico de difração no ângulo de varredura igual a $\sim 44,5^\circ$, indexando o plano (200) de AgNPs, $\text{Ag}_x\text{Au}_{1-x}$ NPs e AuNPs é exibido em detalhe.

Figura 3.5. Espectros SERS *in situ* dependentes do tempo durante redução de PNTP catalisada por Pd sob atmosfera de H_2 na superfície de **(A)** $\text{Au}/\text{Pd}/\text{TiO}_2$ e **(B)** $\text{Ag}/\text{Pd}/\text{TiO}_2$. A barra de escala de intensidade “Int” considera a intensidade espectral normalizada e se aplica a todos os espectros SERS dependentes do tempo. Espectros SERS registrados em intervalos de tempo selecionados durante a hidrogenação catalítica de PNTP a PATP na superfície de **(C)** $\text{Au}/\text{Pd}/\text{TiO}_2$ e **(D)** $\text{Ag}/\text{Pd}/\text{TiO}_2$.

Figura 3.6. Espectros SERS *in situ* dependentes do tempo durante redução de PNTP catalisada por Pd sob atmosfera de H_2 na superfície de **(A)** $\text{Ag}_{0.75}\text{Au}_{0.25}/\text{Pd}/\text{TiO}_2$, **(B)** $\text{Ag}_{0.50}\text{Au}_{0.50}/\text{Pd}/\text{TiO}_2$ e **(C)** $\text{Ag}_{0.25}\text{Au}_{0.75}/\text{Pd}/\text{TiO}_2$. A barra de escala de intensidade “Int” considera a intensidade espectral normalizada e se aplica a todos os espectros SERS dependentes do tempo. Espectros SERS registrados em intervalos de tempo selecionados durante a hidrogenação catalítica de PNTP a PATP na superfície de **(D)** $\text{Ag}_{0.75}\text{Au}_{0.25}/\text{Pd}/\text{TiO}_2$, **(E)** $\text{Ag}_{0.50}\text{Au}_{0.50}/\text{Pd}/\text{TiO}_2$ e **(F)** $\text{Ag}_{0.25}\text{Au}_{0.75}/\text{Pd}/\text{TiO}_2$.

Figura 3.7. (A) Logaritmo natural da intensidade Raman em 1335 cm^{-1} [$\ln(\text{Int. em } 1335\text{ cm}^{-1})$] como função do tempo de reação de hidrogenação catalítica de PNTP em $\text{Ag}_x\text{Au}_{1-x}/\text{Pd}/\text{TiO}_2$. Na Figura a evolução da reação para as diferentes frações molares de Ag empregadas é exibida (valor de x). **(B)** Constantes de velocidade normalizadas como função da fração molar de Ag em $\text{Ag}_x\text{Au}_{1-x}/\text{Pd}/\text{TiO}_2$. As barras de erro correspondem ao desvio padrão de pelo menos três medidas.

Figura 3.8. Espectros SERS *in situ* dependentes do tempo durante tentativa de hidrogenação de PNTP sob atmosfera de H_2 na superfície de **(A)** Ag/TiO_2 , **(B)** $\text{Ag}_{0.50}\text{Au}_{0.50}/\text{TiO}_2$ e **(C)** Au/TiO_2 . A barra de escala de intensidade “Int” considera a

intensidade espectral normalizada e se aplica a todos os espectros SERS dependentes do tempo.

Figura 3.9. (A) Espectros SERS como função da fração molar de Ag empregando-se $\text{Ag}_x\text{Au}_{1-x}/\text{Pd}/\text{TiO}_2$, funcionalizados com PATP produzido *in situ* e medidos sob atmosfera de hidrogênio. Razões de intensidade Raman DMAB/(DMAB+PATP+PNTP) **(B)** $1435/1081\text{ cm}^{-1}$, **(C)** $1390/1080\text{ cm}^{-1}$ e **(D)** $1145/1080\text{ cm}^{-1}$ como função da fração molar de Ag nos catalisadores $\text{Ag}_x\text{Au}_{1-x}/\text{Pd}/\text{TiO}_2$. Na Figura, 'NO₂' faz referência a bandas Raman atribuídas a modos de vibração de PNTP, 'NH₂' a modos de vibração de PATP e 'N=N' a modos de vibração de DMAB. Os espectros foram normalizados em relação à banda em 1081 cm^{-1} . As barras de erro correspondem ao desvio padrão de pelo menos três medidas.

Figura 3.10. Espectros de fotoelétrons de raios X (XPS) de alta resolução de catalisadores **(A-B)** $\text{Ag}/\text{Pd}/\text{TiO}_2$ e **(C-D)** $\text{Au}/\text{Pd}/\text{TiO}_2$ nas regiões de **(A)** Ag 3d, **(B,D)** O 1s **(C)** e Au 4f. As linhas azul, laranja, roxa e amarela representam a deconvolução das diferentes contribuições no espectro XPS. A curva em vermelho corresponde ao envelope das diferentes contribuições ajustadas ao espectro XPS.

Figura 3.11. Espectros de fotoelétrons de raios X (XPS) de alta resolução de catalisadores na região de O 1s para **(A)** $\text{Ag}_{0.75}\text{Au}_{0.25}/\text{Pd}/\text{TiO}_2$, **(B)** $\text{Ag}_{0.50}\text{Au}_{0.50}/\text{Pd}/\text{TiO}_2$ e **(C)** $\text{Ag}_{0.25}\text{Au}_{0.75}/\text{Pd}/\text{TiO}_2$. As linhas azul, laranja, amarela e roxa representam a deconvolução das diferentes contribuições no espectro XPS. A curva em vermelho corresponde ao envelope das diferentes contribuições ajustadas ao espectro XPS.

Figura S3.1. Imagens de TEM e imagens de mapeamento elemental EDS correspondentes para **(A)** $\text{Ag}/\text{Pd}/\text{TiO}_2$, **(B)** $\text{Ag}_{0.50}\text{Au}_{0.50}/\text{Pd}/\text{TiO}_2$ e **(C)** $\text{Au}/\text{Pd}/\text{TiO}_2$. A barra de escala em **(A)** se aplica a todas as imagens TEM (20 nm).

Figura S3.2. Distribuições de tamanho de para **(A)** Ag/PdNPs , **(B)** $\text{Ag}_{0.75}\text{Au}_{0.25}/\text{PdNPs}$, **(C)** $\text{Ag}_{0.50}\text{Au}_{0.50}/\text{PdNPs}$, **(D)** $\text{Ag}_{0.25}\text{Au}_{0.75}/\text{PdNPs}$ e **(E)** Au/PdNPs imobilizadas em TiO_2 . Na Figura o diâmetro médio e desvio padrão são exibidos. N corresponde ao número de NPs contadas individualmente para compor a distribuição.

Figura G4. Resumo gráfico para “Descarboxilação Plasmon-Induzida Regiosseletiva de Ácidos Mercaptobenzóicos Desencadeada por Espécies Reativas de Oxigênio Distintas”.

Figura E4.1. Caracterização de AgNPs sintetizadas. **(A)** espectro UV-vis de extinção, **(B)** imagens de SEM e **(C)** distribuição de diâmetros de AgNPs. A barra de escala em **(B)** corresponde a 400 nm.

Figura E4.2. Caracterização de AuNPs sintetizadas. **(A)** espectro UV-vis de extinção, **(B)** imagens de SEM e **(C)** distribuição de diâmetros de AuNPs. A barra de escala em **(B)** corresponde a 400 nm.

Figura 4.1. Espectros SERS dependentes do tempo de AgNPs funcionalizadas com **(A)** 2-MBA e **(B)** 4-MBA imersas em solução de NaOH (pH 12). Excitação 633 nm. Potência: 1.0 mW. A barra de escala de intensidade “Int” considera a intensidade espectral normalizada e se aplica a todos os espectros SERS dependentes do tempo. Espectros SERS selecionados em períodos específicos durante a descarboxilação plasmon-induzida de **(C)** 2-MBA e **(D)** 4-MBA em AgNPs (painel inferior). O espectro SERS de TP é exibido como referência (painel superior).

Figura 4.2. Descarboxilação plasmon-induzida de 4-MBA em AgNPs como função **(A-B)** da potência do laser incidente, **(C-D)** do comprimento de onda de excitação e **(E-F)** do pH do meio reacional. **(A)** Espectros SERS como função da potência incidente (painel inferior). O espectro SERS de TP é exibido como referência (painel superior). Excitação 633 nm **(B)** Intensidade relativa da banda em 999 cm^{-1} , atribuída a TP, como função da potência. **(C)** Espectros SERS selecionados em períodos específicos durante 2 min de irradiação em 532 nm (verde) e 633 nm (vermelho). Potência: 5.0 mW. **(D)** Intensidade relativa da banda em 999 cm^{-1} , atribuída a TP, como função do comprimento de onda. **(E)** Espectros SERS obtidos após 1 e 10 s de irradiação laser em pH 2 (ácido), pH 7 (neuro) e pH 12 (básico). Excitação 633 nm. **(F)** Intensidade relativa da banda em 999 cm^{-1} , atribuída a TP, como função do pH após 1 e 10 s de irradiação laser.

Figura 4.3. Dados cinéticos da reação de descarboxilação plasmon-induzida de regioisômeros de MBA em AgNPs imersas em solução de NaOH (pH 12). **(A)** Intensidade relativa da banda em 999 cm^{-1} , atribuída a TP, como função do tempo de irradiação em 633 nm. Potência: 1.0 mW. **(B)** Taxa de descarboxilação como função do regioisômero de MBA empregado, determinada pela inclinação da porção linear dos perfis de intensidade SERS x tempo na Figura 4.3A. As barras de erro representam o desvio padrão de pelo menos três medidas.

Figura 4.4. Espectros SERS dependentes do tempo de AuNPs funcionalizadas com **(A)** 2-MBA e **(B)** 4-MBA imersas em solução de NaOH (pH 12). Excitação 633 nm. Potência: 1.0 mW. A barra de escala de intensidade “Int” considera a intensidade espectral normalizada e se aplica a todos os espectros SERS dependentes do tempo. Espectros SERS selecionados em períodos específicos durante a descarboxilação plasmon-induzida de **(C)** 2-MBA e **(D)** 4-MBA em AuNPs (painel inferior). O espectro SERS de TP é exibido como referência (painel superior).

Figura 4.5. Descarboxilação plasmon-induzida de 2-MBA em AuNPs como função **(A-B)** da potência do laser incidente, **(C-D)** do comprimento de onda de excitação e **(E-F)** do pH do meio reacional. **(A)** Espectros SERS como função da potência incidente (painel inferior). O espectro SERS de TP é exibido como referência (painel superior). Excitação 633 nm **(B)** Intensidade relativa da banda em 999 cm^{-1} , atribuída a TP, como função da potência. **(C)** Espectros SERS selecionados em períodos específicos durante 2 min de irradiação em 532 nm (verde) e 633 nm (vermelho). Potência: 5.0 mW. **(D)** Intensidade relativa da banda em 999 cm^{-1} , atribuída a TP, como função do comprimento de onda. **(E)** Espectros SERS obtidos após 1 e 10 s de irradiação laser em pH 2 (ácido), pH 7 (neutro) e pH 12 (básico). Excitação 633 nm. **(F)** Intensidade relativa da banda em 999 cm^{-1} , atribuída a TP, como função do pH após 1 e 10 s de irradiação laser.

Figura 4.6. Dados cinéticos da reação de descarboxilação plasmon-induzida de regioisômeros de MBA em AuNPs imersas em solução de NaOH (pH 12). **(A)** Intensidade relativa da banda em 999 cm^{-1} , atribuída a TP, como função do tempo de irradiação em 633 nm. Potência: 1.0 mW. **(B)** Taxa de descarboxilação como função do regioisômero

de MBA empregado, determinada pela inclinação da porção linear dos perfis de intensidade SERS x tempo na Figura 4.6A. As barras de erro representam o desvio padrão de pelo menos três medidas.

Figura 4.7. Taxa da reação de descarboxilação plasmon-induzida como função da potência do laser para **(A-B)** 4-MBA adsorvido em AgNPs e **(C-D)** 2-MBA adsorvido em AuNPs em solução aquosa de NaOH (pH 12). Intensidade relativa da banda em 999 cm^{-1} , atribuída a TP, como função do tempo de irradiação para **(A)** 4-MBA em AgNPs e **(C)** 2-MBA em AuNPs. Taxa da reação de descarboxilação como função da potência incidida do laser para **(B)** 4-MBA em AgNPs e **(D)** 2-MBA em AuNPs. A taxa de descarboxilação foi determinada pela inclinação da porção linear nos primeiros instantes da reação. Barras de erro representam o desvio padrão de pelo menos três medidas.

Figura 4.8. Espectros SERS dependentes do tempo de AgNPs funcionalizadas com 4-MBA imersas em solução de NaOH (pH 12), empregando-se **(A)** SA como sequestrador de $^1\text{O}_2$, **(B)** SOD como sequestrador de $\text{O}_2^{\cdot-}$ e **(C)** TBA como sequestrador de $\cdot\text{OH}$. Excitação 633 nm. Potência: 1.0 mW. A barra de escala de intensidade “Int” considera a intensidade espectral normalizada e se aplica a todos os espectros SERS dependentes do tempo. **(D)** Espectros SERS selecionados em 0 e 60 s durante a descarboxilação plasmon-induzida de 4-MBA em AgNPs empregando-se SA, SOD e TBA. **(E)** Intensidade relativa da banda em 999 cm^{-1} , atribuída a TP, como função do tempo de irradiação. **(F)** Taxa de descarboxilação como função do sequestrador de ROS empregado, determinada pela inclinação da porção linear dos perfis de intensidade SERS x tempo na Figura 4.8E. A taxa de descarboxilação para 4-MBA em AgNPs em pH 12, na ausência de sequestradores ROS específicos, é representada pela linha tracejada como referência. As barras de erro representam o desvio padrão de pelo menos três medidas. A concentração final de SA, SOD e TBA em meio reacional foi determinada como sendo 1.0 M, 1 mg/mL e 2.0 M, respectivamente.

Figura 4.9. Espectros SERS dependentes do tempo de AuNPs funcionalizadas com 2-MBA imersas em solução de NaOH (pH 12), empregando-se **(A)** SA como sequestrador de $^1\text{O}_2$, **(B)** SOD como sequestrador de $\text{O}_2^{\cdot-}$ e **(C)** TBA como sequestrador

de $\cdot\text{OH}$. Excitação 633 nm. Potência: 1.0 mW. A barra de escala de intensidade “Int” considera a intensidade espectral normalizada e se aplica a todos os espectros SERS dependentes do tempo. **(D)** Espectros SERS selecionados em 0 e 60 s durante a descarboxilação plasmon-induzida de 2-MBA em AuNPs empregando-se SA, SOD e TBA. **(E)** Intensidade relativa da banda em 999 cm^{-1} , atribuída a TP, como função do tempo de irradiação. **(F)** Taxa de descarboxilação como função do sequestrador de ROS empregado, determinada pela inclinação da porção linear dos perfis de intensidade SERS x tempo na Figura 4.9E. A taxa de descarboxilação para 2-MBA em AuNPs em pH 12, na ausência de sequestradores ROS específicos, é representada pela linha tracejada como referência. As barras de erro representam o desvio padrão de pelo menos três medidas. A concentração final de SA, SOD e TBA em meio reacional foi determinada como sendo 1.0 M, 1 mg/mL e 2.0 M, respectivamente.

Figura 4.10. (A) Ilustração esquemática de reações de sequestradores seletivos de ROS empregadas em experimentos de fluorescência. **(B)** Espectros de emissão de fluorescência de soluções de TA (3 mM) após irradiação contínua em 633 nm de AgNPs (laranja) e AuNPs (amarelo). Um espectro de emissão representativo de uma solução de TA (3 mM) na ausência de irradiação é mostrado como referência (azul). Os espectros de emissão foram excitados por luz monocromática em 315 nm. **(C)** Intensidade relativa do pico de emissão em 425 nm de TA (sem irradiação), AgNPs (após irradiação) e AuNPs (após irradiação). O surgimento do pico de emissão em torno de 425 nm é atribuído à formação de TAOH **(2)** Espectros de emissão de fluorescência dependentes do tempo registrados a partir de uma solução de DMA (20 μM) antes e após irradiação contínua em 633 nm de **(D)** AgNPs e **(E)** AuNPs. Os espectros de emissão foram excitados por luz monocromática de 270 nm. **(F)** Intensidade relativa do pico de emissão em 430 nm em função do tempo de irradiação. A diminuição do pico fluorescente em torno de 430 nm é devido à formação de APO **(4)**.

Figura 4.11. Espectros SERS dependentes do tempo de AgNPs funcionalizadas com 4-MBA sob **(A)** ar, **(B)** O_2 anidro e **(C)** N_2 anidro. Excitação 633 nm. Potência: 1.0 mW. A barra de escala de intensidade “Int” considera a intensidade espectral normalizada e se aplica a todos os espectros SERS dependentes do tempo. **(D)**

Espectros SERS selecionados em 0 e 120 s durante a descarboxilação plasmon-induzida de 4-MBA em AgNPs ar, O₂ e N₂. **(E)** Intensidade relativa da banda em 999 cm⁻¹, atribuída a TP, como função do tempo de irradiação. **(F)** Taxa de descarboxilação como função do sequestrador da atmosfera gasosa empregada, determinada pela inclinação da porção linear dos perfis de intensidade SERS x tempo na Figura 4.11E. A taxa de descarboxilação para 4-MBA em AgNPs em pH 12, em solução aquosa de NaOH, é representada pela linha tracejada como referência. As barras de erro representam o desvio padrão de pelo menos três medidas.

Figura 4.12. Espectros SERS dependentes do tempo de AuNPs funcionalizadas com 2-MBA sob **(A)** ar, **(B)** O₂ anidro e **(C)** N₂ anidro. Excitação 633 nm. Potência: 2.0 mW. A barra de escala de intensidade “Int” considera a intensidade espectral normalizada e se aplica a todos os espectros SERS dependentes do tempo. **(D)** Espectros SERS selecionados em 0 e 120 s durante a descarboxilação plasmon-induzida de 2-MBA em AuNPs ar, O₂ e N₂. **(E)** Intensidade relativa da banda em 999 cm⁻¹, atribuída a TP, como função do tempo de irradiação. **(F)** Taxa de descarboxilação como função do sequestrador da atmosfera gasosa empregada, determinada pela inclinação da porção linear dos perfis de intensidade SERS x tempo na Figura 4.12E. A taxa de descarboxilação para 2-MBA em AuNPs em pH 12, em solução aquosa de NaOH, é representada pela linha tracejada como referência. As barras de erro representam o desvio padrão de pelo menos três medidas.

Figura 4.13. Ilustração esquemática da geração de ROS mediada por carregadores excitados em **(A)** AgNPs e **(B)** AuNPs para promover a descarboxilação catalítica de MBAs. **(i)** Excitação de carregadores excitados por radiação em 633 nm. **(ii)** A população de carregadores excitados após a decaimento segue uma distribuição de Fermi-Dirac. Blocos verdes e azuis são usados para representar a população de elétrons e buracos quentes, respectivamente. O nível de Fermi de Ag e Au, orbitais antiligantes 2π* de O₂ e o potencial padrão do par redox 'OH/OH⁻ são mostrados usando uma escala de energia de elétron-volt (eV) e referenciados ao nível de vácuo. O eixo de energia não está em escala para maior clareza.

Figura S4.1. Ilustração esquemática da geração de ROS mediada por carregadores excitados em AuNPs para promover a descarboxilação catalítica de MBAs. **(i)** Excitação de carregadores excitados por radiação em 633 nm. **(ii)** A população de carregadores excitados após a decaimento segue uma distribuição de Fermi-Dirac. Blocos verdes e azuis são usados para representar a população de elétrons e buracos quentes, respectivamente. O nível de Fermi de Au e o potencial padrão do par redox OH/OH^- são mostrados usando uma escala de energia de elétron-volt (eV) e referenciados ao nível de vácuo. O eixo de energia não está em escala para maior clareza.

Figura G5. Resumo gráfico para “Detecção baseada em SERS de um pesticida organoclorado através do acoplamento C-C induzido por plasmons de superfície”.

Figura 5.1. Imagens de SEM representativas para **(A)** AgNPs, **(B)** AgPd_{2.5 mol%}NPs, **(C)** AgPd_{5.0 mol%}NPs e **(D)** AgPd_{10 mol%}NPs. A inserção exibe imagens de SEM em alta magnificação. A barra de escala em **(A)** corresponde a 500 nm (na inserção corresponde a 100 nm) e se aplica a todas as imagens de SEM.

Figura 5.2. Distribuições de tamanhos para **(A)** AgNPs, **(B)** AgPd_{2.5 mol%}NPs, **(C)** AgPd_{5.0 mol%}NPs e **(D)** AgPd_{10 mol%}NPs. Na Figura o diâmetro médio e desvio padrão são exibidos. N corresponde ao número de NPs contadas individualmente para compor a distribuição.

Figura 5.3. Caracterização da deposição de Pd em AgPd_{x mol%}NPs. **(A)** Análise EDS de AgPd_{x mol%}NPs sintetizadas. Imagens HAADF-STEM e mapas elementares EDS correspondentes para **(B)** AgPd_{2.5 mol%}NPs, **(C)** AgPd_{5.0 mol%}NPs e **(D)** AgPd_{10 mol%}NPs. Cores do mapa EDS: Ag (vermelho); Pd (verde).

Figura 5.4. Caracterização das propriedades de superfície de AgPd_{x mol%}NPs. **(A)** Curvas de voltametria cíclica como função da carga de Pd em AgPd_{x mol%}NPs em solução 0.5 M de H₂SO₄. Taxa de varredura: 50 mV.s⁻¹. **(B)** Espectros de extinção eletrônica como função da carga de Pd em AgPd_{x mol%}NPs. A **(C)** intensidade de extinção e **(D)** a posição do pico de SPR variam como função da carga de Pd em AgPd_{x mol%}NPs.

Figura 5.5. (A) Ilustração esquemática da reação de acoplamento C—C cruzado de Suzuki-Miyaura induzida por SP para monocamada de 4-MPBA em superfícies de $\text{AgPd}_{x \text{ mol\%}}\text{NPs}$ imersas em solução de 4-IBN. **(B)** Espectros SERS *in situ* dependentes do tempo durante acoplamento de Suzuki-Miyaura para 4-MPBA adsorvido em $\text{AgPd}_{5.0 \text{ mol\%}}\text{NPs}$ sob solução 5 mM de 4-IBN durante exposição à iluminação laser em 633 nm. Potência: 1.0 mW. A barra de escala de intensidade “Int” considera a intensidade espectral normalizada. **(C)** Espectros SERS registrados em intervalos de tempo selecionados durante a reação de Suzuki-Miyaura. O espectro SERS de 4-MBPCN também é mostrado no painel superior como referência. **(D)** Evolução temporal das intensidades das bandas em 1280 e 2225 cm^{-1} (atribuídas a 4-MBPCN) relativas à banda em 1072 cm^{-1} (contribuição combinada de 4-MBPCN e 4-MPBA). **(E)** Espectros SERS de $\text{AgPd}_{5.0 \text{ mol\%}}\text{NPs}$ não-funcionalizadas (azul; sem 4-MPBA) e $\text{AgPd}_{5.0 \text{ mol\%}}\text{NPs}$ funcionalizadas (laranja; com 4-MPBA) imersas em solução 5mM de 4-IBN antes (0 s) e após (60 s) iluminação laser em 633 nm. Potência: 1.0 mW. O espectro SERS de 4-MBPCN também é mostrado no painel superior como referência.

Figura 5.6. (A) Espectros SERS dependentes da potência do laser incidida sobre 4-MPBA adsorvido em $\text{AgPd}_{5.0 \text{ mol\%}}\text{NPs}$ sob 5 mM 4-IBN. Tempo de integração: 0.5 s. As intensidades espectrais foram normalizadas pela banda Raman em 1072 cm^{-1} . **(B)** Evolução das intensidades relativas das bandas em 1285 e 2225 cm^{-1} (atribuídas ao 4-MBPCN) relativas à banda em 1072 cm^{-1} (contribuição combinada de 4-MBPCN e 4-MPBA) em função da potência do laser. **(C)** Espectros SERS de $\text{AgPd}_{5.0 \text{ mol\%}}\text{NPs}$ funcionalizados com 4-MPBA imersas em solução 5 mM de 4-IBN mantidas no escuro (azul, sem laser, em 0 h e 5 h) e mantidos sob irradiação laser de 633 nm (laranja, com laser, em 0 s e 60 s). Potência: 1.0 mW. O espectro SERS de 4-MBPCN em $\text{AgPd}_{5.0 \text{ mol\%}}\text{NPs}$ também é mostrado na parte superior para referência.

Figura 5.7. Evolução temporal da intensidade da banda em 2225 cm^{-1} (característica de 4-MBPCN) relativa àquela em 1072 cm^{-1} (contribuição de 4-MBPCN e 4-MPBA) como função **(A)** da solução 10 mM de 4-XBN empregada (X = Cl, Br e I); **(B)** da concentração final de NaOH, em mol.L^{-1} , em uma solução alcalina 5 mM de 4-IBN; e **(C)** da carga de Pd, em mol%, em $\text{AgPd}_{x \text{ mol\%}}\text{NPs}$ funcionalizadas com 4-MPBA em

solução 5 mM de 4-IBN. **(D)** Taxa da reação de Suzuki-Miyaura induzida por SP em função da carga de Pd em $\text{AgPd}_x \text{ mol\% NPs}$, determinada a partir da inclinação da porção linear inicial dos perfis de intensidade SERS x tempo na Figura 5.7C. **(E)** Espectros SERS de 4-MPBA adsorvido em $\text{AgPd}_x \text{ mol\% NPs}$ como função da carga de Pd em $\text{AgPd}_x \text{ mol\% NPs}$. **(F)** Intensidade SERS da banda 1072 cm^{-1} (atribuída ao modo híbrido $\delta_{\text{CC}} + \nu_{\text{CS}}$ de vibração de 4-MPBA) como função do conteúdo de Pd em $\text{AgPd}_x \text{ mol\% NPs}$.

Figura 5.8. **(A)** Ilustração esquemática da reação de protodeboronação induzida por SP de 4-MPBA a TP em superfícies de $\text{AgPd}_x \text{ mol\% NPs}$. **(B-E)** Espectro SERS *in situ* dependente do tempo da protodeboronação de 4-MPBA em **(B)** AgNPs, **(C)** $\text{AgPd}_{2.5} \text{ mol\% NPs}$, **(D)** $\text{AgPd}_{5.0} \text{ mol\% NPs}$ e **(E)** $\text{Ag}_{10} \text{ mol\% NPs}$ sob ar durante exposição a iluminação a laser em 633 nm. Potência: 1.0 mW. A barra de escala de intensidade “Int” considera a intensidade espectral normalizada. **(F)** Evolução temporal da intensidade da banda em 999 cm^{-1} (atribuída a TP) relativa àquela em 1072 cm^{-1} (contribuição combinada de TP e 4-MPBA) em função da carga de Pd em $\text{AgPd}_x \text{ mol\% NPs}$.

Figura 5.9. Espectros SERS *in situ* dependentes do tempo durante acoplamento de Suzuki-Miyaura para **(A)** monocamada de 4-MPBA e **(B)** monocamada de TP em $\text{AgPd}_{5.0\%} \text{ mol NPs}$ em solução 5 mM de 4-IBN. Excitação: 633 nm. Potência: 1.0 mW. A barra de escala de intensidade “Int” considera a intensidade espectral normalizada e se aplica a todos os espectros SERS dependentes do tempo. **(C)** Evolução temporal da intensidade da banda em 2225 cm^{-1} (atribuída a 4-MBPCN) relativa àquela em 1072 cm^{-1} (contribuição combinada de 4-MBPCN e 4-MPBA) para monocamada de 4-MPBA (laranja) e para monocamada de TP (azul) em $\text{AgPd}_{5.0} \text{ mol\% NPs}$.

Figura 5.10. Evolução temporal da intensidade da banda em 2225 cm^{-1} (atribuída a 4-MBPCN) relativa àquela em 1072 cm^{-1} (contribuição combinada de 4-MBPCN e 4-MPBA) como função **(A)** da concentração de NaOH em uma solução alcalina 5 mM de 4-CBN com potência de laser de incidida de 1.0 e 5.0 mW; e **(B)** da carga de Pd, em mol%, em $\text{AgPd}_x \text{ mol\% NPs}$ funcionalizadas com 4-MPBA em solução alcalina 5 mM de 4-CBN (NaOH 0.1 M). Potência: 5.0 mW. **(C)** Taxa da reação de Suzuki-Miyaura induzida

por SP em função da carga de Pd em $\text{AgPd}_x \text{ mol\% NPs}$, determinada a partir da inclinação da porção linear inicial dos perfis de intensidade SERS x tempo na Figura 5.10B.

Figura 5.11. (A) Ilustração esquemática da reação de acoplamento C—C cruzado de Suzuki-Miyaura induzida por SP para 4-MPBA adsorvido em superfícies $\text{AgPd}_x \text{ mol\% NPs}$ imersas em solução alcalina de diclobenil. (B) Espectros SERS *in situ* dependentes do tempo durante acoplamento Suzuki-Miyaura para 4-MPBA adsorvido em $\text{AgPd}_{5.0 \text{ mol\% NPs}}$ em solução 5.0 mM alcalina de diclobenil (0.1 M NaOH) durante exposição à iluminação laser em 633 nm. Potência: 5.0 mW. A barra de escala de intensidade “Int” considera a intensidade espectral normalizada. (C) Espectros SERS registrados em intervalos de tempo selecionados durante a reação de Suzuki-Miyaura. (D) Espectros SERS dependentes da potência do laser incidida sobre 4-MPBA adsorvido em $\text{AgPd}_{5.0 \text{ mol\% NPs}}$ sob solução 5.0 mM alcalina de dichlobenil (0.1 M NaOH). O espectro SERS calculado de 3-Cl-4-MBPCN em Ag também é mostrado no painel superior como referência. (E) Evolução das intensidades relativas das bandas em 1285 e 2225 cm^{-1} (atribuídas ao 4-MBPCN) relativas à banda em 1072 cm^{-1} (contribuição combinada de 4-MBPCN e 4-MPBA) em função da potência do laser.

Figura 5.12. Detecção baseada em SERS de dichlobenil através de acoplamento C—C cruzado de Suzuki-Miyaura induzido por SP. (A) Espectros SERS de 4-MPBA adsorvido em $\text{AgPd}_{5.0 \text{ mol\% NPs}}$ após 60 s de iluminação laser em 633 nm como função da concentração de diclobenil em solução alcalina. Potência: 5.0 mW. Um espectro SERS representativo 4-MPBA em $\text{AgPd}_{5.0 \text{ mol\% NPs}}$ é mostrado como referência. A intensidade espectral foi normalizada pela banda Raman de 1072 cm^{-1} para facilitar a comparação. (B) Intensidade SERS da banda em 2230 cm^{-1} (atribuída ao modo ν_{CN} de vibração de 3-Cl-4-MBPCN) como função da concentração de dichlobenil em solução alcalina (pH 14). Na Figura a banda Raman em 2230 cm^{-1} atribuída ao modo ν_{CN} de 3-Cl-4-MBPCN é mostrada em detalhe.

Figura S5.1. Distribuições de tamanho de AgNRs: (A) comprimento e (B) largura. Na imagem o tamanho médio e desvio padrão são exibidos. N corresponde ao número de AgNR contados individualmente para compor a distribuição.

Figura S5.2. Espectros SERS *in situ* dependentes do tempo durante acoplamento Suzuki-Miyaura para 4-MPBA adsorvidas em AgPd_{5.0 mol%}NPs sob solução 10 mM de **(A)** 4-CBN, **(B)** 4-BBN e **(C)** 4-IBN Excitação: 633 nm. Potência: 1.0 mW. A barra de escala de intensidade “Int” considera a intensidade espectral normalizada e se aplica a todos os espectros SERS dependentes do tempo.

Figura S5.3. Espectros SERS *in situ* dependentes do tempo durante acoplamento Suzuki-Miyaura para 4-MPBA adsorvidas em AgPd_{5.0 mol%}NPs sob solução alcalina 5 mM 4-IBN como função da concentração NaOH em meio reacional igual a **(A)** 0.0 M, **(B)** 0.1 M, **(C)** 0.2 M e **(D)** 0.5 M. Excitação: 633 nm. Potência: 1.0 mW. A barra de escala de intensidade “Int” considera a intensidade espectral normalizada e se aplica a todos os espectros SERS dependentes do tempo.

Figura S5.4. Espectros SERS *in situ* dependentes do tempo durante acoplamento Suzuki-Miyaura para 4-MPBA adsorvidas em AgPd_{x mol%}NPs sob solução 5 mM 4-IBN como função da carga superficial de Pd, de valor nominal igual a **(A)** 0.0 mol%, **(B)** 2.5 mol%, **(C)** 5.0 mol% e **(D)** 10 mol%. Excitação: 633 nm. Potência: 1.0 mW. A barra de escala de intensidade “Int” considera a intensidade espectral normalizada e se aplica a todos os espectros SERS dependentes do tempo.

Figura S5.5. Espectros SERS *in situ* dependentes do tempo durante acoplamento Suzuki-Miyaura para 4-MPBA adsorvidas em AgPd_{5.0 mol%}NPs sob solução alcalina 5 mM 4-CBN como função da concentração NaOH em meio reacional igual a **(A)** 0.0 M, e **(B)** 0.1 M. Excitação: 633 nm. Potência: 1.0 mW. A barra de escala de intensidade “Int” considera a intensidade espectral normalizada e se aplica a todos os espectros SERS dependentes do tempo.

Figura S5.6. Espectros SERS *in situ* dependentes do tempo durante acoplamento Suzuki-Miyaura para 4-MPBA adsorvidas em AgPd_{5.0 mol%}NPs sob solução alcalina 5 mM 4-CBN como função da concentração NaOH em meio reacional igual a **(A)** 0.1 M, **(B)** 0.2 M e **(C)** 0.5 M. Excitação: 633 nm. Potência: 5.0 mW. A barra de escala de intensidade “Int” considera a intensidade espectral normalizada e se aplica a todos os espectros SERS dependentes do tempo.

Figura S5.7. Espectros SERS *in situ* dependentes do tempo durante acoplamento Suzuki-Miyaura para 4-MPBA adsorvidas em AgPd_{x mol%}NPs sob solução alcalina 5 mM 4-CBN (0.1 M NaOH) como função da carga superficial de Pd, de valor nominal igual a **(A)** 0.0 mol%, **(B)** 2.5 mol%, **(C)** 5.0 mol% e **(D)** 10 mol%. Excitação: 633 nm. Potência: 5.0 mW. A barra de escala de intensidade “Int” considera a intensidade espectral normalizada e se aplica a todos os espectros SERS dependentes do tempo.

LISTA DE ABREVIATURAS

SERS	Espalhamento Raman Intensificado por Superfície
SP	Plasmons de Superfície
LSP	Plasmons de Superfície Localizados
SPR	Ressonâncias de Plasmons de Superfície
EM	Mecanismo Eletromagnético de Intensificação
CT	Transferência de Carga Quente
PNTP	<i>p</i> -nitrotiofenol
PATP	<i>p</i> -aminotiofenol
DMAB	<i>p,p</i> -dimercaptoazobenzeno
MBA	ácido mercaptobenzoico
TP	tiofenol
4-MPBA	ácido 4-mercaptofenilborônico
4-IBN	4-iodobenzonitrila
4-BBN	4-bromobenzonitrila
4-CBN	4-clorobenzonitrila
4-MBPCN	4-mercaptobifenilcarbonitrila
3-Cl-4-MBPCN	3-cloro-4-mercaptobifenil-2-carbonitrila
PVA	álcool polivinílico
SA	ascorbato de sódio
SOD	superóxido dismutase
TBA	<i>tert</i> -butanol
NPs	Nanopartículas
AuNPs	NPs de ouro
AgNPs	NPs de prata
AgNRs	Nanobastões de prata
Ag_xAu_{1-x}/Pd/TiO₂	NPs de AgAu recobertas por Pd e imobilizadas em TiO ₂
AgPd_{x mol%}NPs	AgNPs com conteúdo variável de Pd
ROS	Espécies Reativas de Oxigênio
OP	Pesticida Organoclorado

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	29
1.1	Espalhamento Raman	29
1.2	Espalhamento Raman Intensificado por Superfície (SERS)	34
1.3	Excitação e Decaimento de Ressonância de Plasmons de Superfície (SPR)	36
1.3.1	Excitação de SP	37
1.3.2	Decaimento de SP	43
1.4	Monitoramento SERS in situ de Processos Dinâmicos de Catálise	45
1.4.1	Substratos Bifuncionais (Catalisadores SERS-ativo)	46
1.4.2	Catalisadores Plasmônicos	49
2	OBJETIVOS	52
3	Inibição da Hidrogenação Catalítica de p-Nitrotiofenol em Catalisadores Plasmônicos $Ag_xAu_{1-x}/Pd/TiO_2$ Contendo Ag Monitorada in situ por SERS	53
3.1	MOTIVAÇÃO	53
3.2	SEÇÃO EXPERIMENTAL	56
3.2.1	Materiais e Métodos	56
3.2.2	Síntese de nanopartículas bimetálicas $Ag_xAu_{1-x}NPs$	57
3.2.3	Síntese de nanopartículas trimetálicas $Ag_xAu_{1-x}/PdNPs$	57
3.2.4	Imobilização de $Ag_xAu_{1-x}/PdNPs$ em TiO_2 ($Ag_xAu_{1-x}/Pd/TiO_2$)	58
3.2.5	Experimentos SERS e catalíticos	58
3.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	59
3.3.1	Síntese e Caracterização de $Ag_xAu_{1-x}/Pd/TiO_2$	59

3.3.2	Hidrogenação Catalítica de PNTp	63
3.3.3	Oxidação Plasmon-Mediada de PATP	66
3.3.4	Performance Catalítica de Ag _x Au _{1-x} /Pd/TiO ₂	68
3.4	CONCLUSÕES	72
3.5	MATERIAL SUPLEMENTAR	73
4	Descarboxilação Plasmon-Induzida Regiosseletiva de Ácidos Mercaptobenzóicos Desencadeada por Espécies Reativas de Oxigênio Distintas	75
4.1	MOTIVAÇÃO	75
4.2	SEÇÃO EXPERIMENTAL	78
4.2.1	Materiais e Métodos	78
4.2.2	Síntese de substratos catalíticos SERS-ativo	79
4.2.3	Construção de substratos catalíticos SERS-ativo	81
4.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	82
4.3.1	Descarboxilação plasmon-induzida em AgNPs	82
4.3.2	Descarboxilação plasmon-induzida em AuNPs	86
4.3.3	Mecanismo de descarboxilação plasmon-induzida de MBA em catalisadores plasmônicos	88
4.3.4	Mecanismo da geração plasmon-induzida de espécies reativas de oxigênio (ROS)	94
4.3.5	Regiosseletividade de catalisadores plasmonicos para descarboxilação plasmon-induzida	99
4.4	CONCLUSÕES	101
4.5	MATERIAL SUPLEMENTAR	102
5	Detecção baseada em SERS de um pesticida organoclorado através de acoplamento C—C induzido por plasmons de superfície	103
5.1	MOTIVAÇÃO	103

5.2	SEÇÃO EXPERIMENTAL	107
5.2.1	Materiais e métodos	107
5.2.2	Síntese de substratos catalíticos SERS-ativo	108
5.2.3	Caracterização eletroquímica de AgPd _{x mol%} NPs	109
5.2.4	Experimentos de reciclagem de atividade fotocatalítica	110
5.2.5	Experimentos fotocatalíticos em meios alcalinos	110
5.2.6	Detecção baseada em SERS de diclobenil	110
5.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	112
5.3.1	Síntese e Caracterização de AgPd _{x mol%} NPs	112
5.3.2	Monitoramento in situ do acoplamento Suzuki-Miyaura induzido por SP via SERS	116
5.3.3	Modulação do acoplamento Suzuki-Miyaura induzido por SP	118
5.3.4	Detecção baseada em SERS de diclobenil através do acoplamento Suzuki-Miyaura	124
5.4	CONCLUSÕES	129
5.5	MATERIAL SUPLEMENTAR	131
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	135
	REFERÊNCIAS	137
	SÚMULA CURRICULAR	160

1 INTRODUÇÃO

1.1 Espalhamento Raman

A espectroscopia se relaciona com luz e matéria e suas interações. Mais especificamente, a espectroscopia consiste na análise do espectro óptico gerado por uma amostra sob condições experimentais determinadas. Existem muitas formas de espectroscopia, a depender do tipo de amostra sob investigação e dos processos físicos que ocorrem durante a interação da luz com a matéria, a citar: absorção, emissão ou espalhamento.

A obtenção do espectro Raman é consequência do espalhamento inelástico de fótons provenientes de uma radiação monocromática que incidem em uma amostra de interesse.[1] Dada a interação entre o feixe monocromático incidente e o analito (que pode ser um sólido, um líquido ou um gás) parte da radiação é espalhada em todas as direções.[2] A inspeção do espectro de fótons espalhados pela amostra indica que a maior fração da luz espalhada possui comprimento de onda idêntico ao da radiação incidente, isto é, a maioria esmagadora dos fótons sofre espalhamento elástico, conhecido como espalhamento Rayleigh.[1–3] Cerca de 1 em 10^6 fótons espalhados apresentam um deslocamento de frequência em relação à energia da radiação monocromática incidente.[3,4] Esse fenômeno de espalhamento inelástico descoberto por Raman e colaboradores é comumente chamado de o “efeito Raman”. [5] Essa descoberta rendeu à C. V. Raman o prêmio Nobel de Física em 1930 “por seu trabalho sobre o espalhamento da luz e pela descoberta do efeito que leva seu nome”. Especificamente, fora observado por Raman e colaboradores o que chamamos de “espalhamento Raman anti-Stokes”, sendo comumente o fenômeno com menor contribuição para o espectro de fótons espalhados.[2,3] No contexto do espalhamento Raman anti-Stokes, fótons espalhados possuem energia superior aos fótons incidentes.[1,3] Na forma mais comum de espalhamento inelástico, o espalhamento Raman Stokes, a radiação espalhada apresenta menor frequência quando comparada à radiação monocromática incidente.[1,3] Estes deslocamentos na frequência da luz incidente sobre a amostra de interesse independem da energia da fonte excitante, de

forma que se outra fonte de luz com um espectro diferente for empregada, outras linhas Raman são obtidas para a mesma substância espalhadora, porém os deslocamentos observados em relação à radiação incidente são sempre os mesmos.[2] Dessa forma, os deslocamentos Raman são característicos da substância espalhadora em consideração.[2] Estes deslocamentos característicos de frequência coincidem exatamente com as frequências de bandas ativas no espectro infravermelho próximo de substâncias de interesse; e, portanto, correspondem à diferença de energia entre dois estados vibracionais do analito.[1,2] A Figura 1.1 ilustra os processos de espalhamento elástico (Rayleigh) e inelástico (Raman Stokes e Raman anti-Stokes) envolvendo simultânea absorção e emissão do fóton espalhado e correspondente deslocamento Raman resultante no espectro obtido.

No processo de espalhamento Raman Stokes, uma colisão ocorre entre a molécula em seu estado fundamental e um fóton de energia $h\nu_0$, que a leva a um estado intermediário ou virtual, sem necessidade de ser um estado estacionário eletrônico da molécula. Porém, o espalhamento de fótons Raman Stokes pode ser intensificado em diversas ordens de magnitude quando o comprimento de onda da radiação incidente é próximo ou coincide com uma banda eletrônica de absorção do analito.[6] Nesse caso, apenas vibrações acopladas ao grupo cromóforo são intensificadas.[6] Esse fenômeno é conhecido como o efeito Raman Ressonante.[6] Após colisão entre a molécula em seu estado fundamental e o fóton de energia $h\nu_0$, a molécula decai para um estado vibracional excitado, enquanto o fóton espalhado, $h\nu_s$, perde energia em relação ao fóton incidente ($\nu_0 > \nu_s$). A diferença em energia entre fóton incidente e espalhado (deslocamento Raman) corresponde a um quantum vibracional. Em contrapartida, no espalhamento Rayleigh, após interagir com a molécula, o fóton é espalhado sem sofrer mudança de frequência (espalhamento elástico) e a molécula retorna ao mesmo nível inicial de energia ($\Delta E = 0$). Por sua vez, no processo de espalhamento Raman anti-Stokes, o fóton encontra a molécula em um estado já excitado. Após a interação, a molécula decai para o estado fundamental, liberando a diferença de energia para o fóton que é espalhado com energia $h\nu_{as}$, de forma que $\nu_0 < \nu_{as}$. Entretanto, como a distribuição de Boltzmann governa a população dos estados excitados, as bandas anti-Stokes, no

espectro Raman, apresentam menor intensidade em relação às bandas Stokes (Figura 1.1).

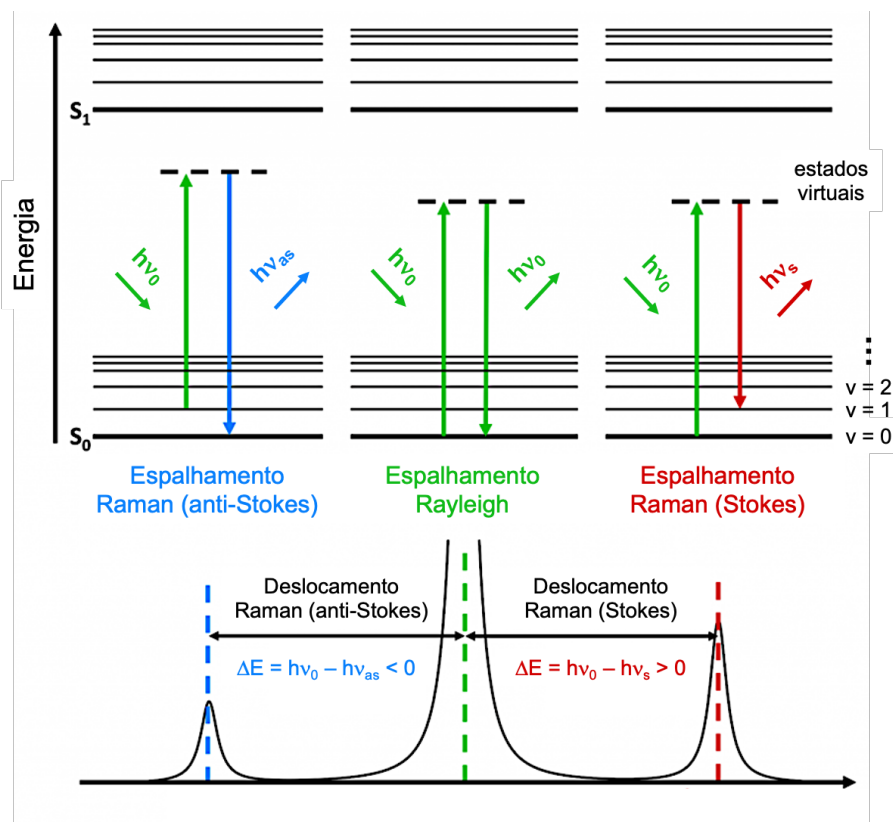


Figura 1.1. Diagramas de Jablonski simplificados ilustrando esquematicamente os processos de espalhamento Rayleigh e Raman (Stokes e anti-Stokes). Um espectro Raman ilustrativo típico de intensidade Raman como função do deslocamento Raman é mostrado na porção inferior da Figura. No processo de espalhamento Stokes o fóton se choca com uma molécula em seu estado vibracional fundamental ($v = 0$) que é promovida para um estado vibracional excitado ($v = 1$), produzindo um fóton espalhado de energia menor que o fóton incidente ($h\nu_0 - h\nu_s > 0$), enquanto o espalhamento anti-Stokes começa com a molécula já no estado vibracional excitado ($v = 1$) de S_0 e termina em $v = 0$, produzindo assim um fóton espalhado com uma energia maior que a energia incidente ($h\nu_0 - h\nu_{as} < 0$). A energia do fóton incidente ($h\nu_0$) não precisa estar em ressonância com uma transição específica na estrutura eletrônica da molécula. De fato, o fóton incidente pode ter uma energia abaixo da primeira transição possível. Se o estado virtual coincide com um estado eletrônico real da molécula (por exemplo, na subestrutura de S_1), o processo de espalhamento é dito ressonante.[6] Na Figura, a dependência das coordenadas atômicas da energia eletrônica não é mostrada e a posição de equilíbrio é assumida. Níveis de energia vibracional ($v = 0, v = 1, v = 2, \dots$) para o estado eletrônico fundamental (S_0) e o primeiro estado eletrônico excitado (S_1) são representados por linhas horizontais. Adaptado de *Edinburgh Instruments*.¹

A atividade de uma molécula, para que se possa observar o efeito Raman, está relacionada à variação de seu momento de dipolo induzido quando submetida ao campo eletromagnético da radiação incidente.[1,2] Classicamente, quando a molécula é inserida

¹ Disponível em: <<https://www.edinst.com/blog/what-is-raman-spectroscopy>>. Acesso em: 21 mar. 2023.

em um campo elétrico E , um momento de dipolo elétrico P é induzido no sistema, de forma que o centro de massa de cargas positivas é deslocado em um sentido e o centro de massa de cargas negativas é deslocado no sentido oposto. A magnitude do momento de dipolo induzido resultante é proporcional à magnitude do campo elétrico, e descrita por:

$$P = \alpha E$$

Equação 1.1

sendo α a polarizabilidade da molécula. A polarizabilidade se relaciona à habilidade de uma molécula ou átomo de formar um dipolo elétrico em resposta a um campo elétrico externo, e depende da distribuição de carga elétrica e estrutura molecular.

Com exceção do caso particular onde há simetria esférica, a magnitude do dipolo induzido depende da orientação do sistema com respeito ao campo elétrico. Portanto, sendo uma propriedade anisotrópica, o tensor α de segunda ordem pode ser descrito por uma matriz 3x3:

$$\alpha_{\rho\sigma} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix}$$

Equação 1.2

de forma que os índices ρ e σ correspondem aos eixos cartesianos x , y ou z .

Com a variação das distâncias internucleares, como consequência da vibração molecular, descrita por uma coordenada normal de vibração Q_k (representativa de vibrações moleculares fundamentais e caracterizada pelo movimento harmônico simples de diferentes átomos na mesma frequência), uma variação na polarizabilidade é também esperada. A variação da polarizabilidade $\alpha_{\rho\sigma}$ como função de modos vibracionais Q_k pode ser desenvolvida em série de expansão de Taylor:

$$\alpha_{\rho\sigma} = (\alpha_{\rho\sigma})_0 + \sum_k \left(\frac{\partial \alpha_{\rho\sigma}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k$$

Equação 1.3

onde $(\alpha_{\rho\sigma})_0$ representa a polarizabilidade intrínseca da molécula na posição de equilíbrio. Termos de ordem mais alta da série de Taylor foram desprezados considerando-se uma pequena variação de Q_k em relação à posição de equilíbrio.

Considerando-se o campo elétrico oscilante E_ρ da radiação incidente e o movimento oscilatório de vibrações moleculares representadas por Q_k , essas grandezas podem ser descritas por:

$$E_\rho(t) = E_{\rho,0} \cos(2\pi\nu_0 t)$$

Equação 1.4

$$Q_k(t) = Q_{k,0} \cos(2\pi\nu_V t)$$

Equação 1.5

sendo t o tempo e ν_0 e ν_V a frequência da radiação incidente e a frequência vibracional. Os parâmetros $E_{\rho,0}$ e $Q_{k,0}$ representam a amplitude de oscilação do campo elétrico incidente e a amplitude da vibração molecular em torno da posição de equilíbrio, respectivamente.

Considerando-se a expressão que descreve a natureza oscilatória do modo normal Q_k (Equação 1.5) na expansão em série de Taylor da polarizabilidade $\alpha_{\rho\sigma}$ (Equação 1.3) e o campo elétrico oscilatório incidente (Equação 1.4) a Equação 1.1 que descreve a magnitude do momento de dipolo elétrico induzido \mathbf{P} pode ser reescrita como:

$$\mathbf{P} = (\alpha_{\rho\sigma})_0 \mathbf{E}_{\rho,0} \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \sum_k \left(\frac{\partial \alpha_{\rho\sigma}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_{k,0} \mathbf{E}_{\rho,0} \{ \cos[2\pi(\nu_0 + \nu_V)t] + \cos[2\pi(\nu_0 - \nu_V)t] \}$$

Equação 1.6

O primeiro termo da Equação 1.6 contém somente a frequência ν_0 da radiação incidente e corresponde ao espalhamento Rayleigh (ν_0 , Figura 1.1). No segundo termo observam-se radiações espalhadas pelo momento de dipolo elétrico induzido oscilante com frequência $\nu_0 + \nu_V$, correspondente ao espalhamento Raman anti-Stokes (ν_{as} , Figura 1.1) e frequência $\nu_0 - \nu_V$, correspondente ao espalhamento Raman Stokes (ν_s , Figura 1.1). O termo atribuído ao espalhamento inelástico de fótons só tem contribuição na Equação 1.6 se a condição

$$\left(\frac{\partial \alpha_{\rho\sigma}}{\partial Q_k}\right)_0 \neq 0$$

Equação 1.7

for satisfeita, isto é, deve haver uma variação na polarizabilidade molecular como função da variação das distâncias internucleares em torno da posição de equilíbrio.

Em suma, a obtenção do espectro Raman, consequência de uma redução na energia do fóton incidente por um quantum vibracional da molécula espalhadora (espalhamento inelástico Stokes), permite a obtenção de informação dos modos vibracionais fundamentais característicos de uma molécula e, portanto, caracterização de um composto (que pode ser um sólido, líquido ou gás). Uma descrição fenomenológica e clássica do efeito Raman fora abordada, de forma que os princípios fundamentais que acarretam o espalhamento inelástico de fótons por osciladores moleculares harmônicos foram demonstrados. Embora uma descrição Quântica do efeito seja mais apropriada, os fundamentos fenomenológicos discutidos permitem satisfatoriamente uma generalização para o efeito SERS.

1.2 Espalhamento Raman Intensificado por Superfície (SERS)

O espalhamento Raman é fraco e, considerado-se que praticamente todos os materiais têm vibrações Raman-ativas, o solvente orgânico ou a matriz geralmente aparecem no espectro, o que dificulta a análise de amostras (diluídas) com a espectroscopia Raman convencional.[7] Considerando-se tais fatores, a técnica foi conhecida por muito tempo devido a sua baixa sensibilidade, o que dificulta e, muitas vezes, inviabiliza seu uso como técnica analítica para quantificação de amostras muito diluídas.[4,7,8] Valores aproximados da seção de choque (σ) para processos espectroscópicos de interesse geral são listados na Tabela 1.1. Nota-se que o efeito Raman é muito mais fraco se comparado a outras técnicas espectroscópicas como a fluorescência, por exemplo. Nesse contexto, as vantagens proporcionadas pelo Espalhamento Raman Intensificado por Superfície (*Surface Enhanced Raman Scattering*, SERS) são óbvias: torna-se possível combinar a alta especificidade e outras vantagens da técnica Raman com uma sensibilidade muito maior, possivelmente comparável à da fluorescência (e em alguns casos superando-a[9]).

SERS foi observado pela primeira vez em 1973 (primeira publicação: 1974) para piridina adsorvida em um eletrodo de prata rugoso, após sucessivos ciclos de oxidação e redução,[10] e interpretado em 1977.[11] O efeito SERS é caracterizado pela intensificação significativa dos sinais Raman de moléculas do analito de interesse em várias ordens de grandeza. A amplificação dos sinais em SERS se dá, majoritariamente, através da interação entre a radiação eletromagnética incidente e os substratos SERS metálicos, que produz grandes amplificações do campo próximo à superfície metálica através de excitações conhecidas, de maneira abrangente, como ressonâncias plasmônicas.[12] Para que o efeito possa ser aproveitado, é necessário que as moléculas de interesse estejam adsorvidas à superfície do metal ou muito próximas a ela, geralmente não mais distantes do que 10 nm.[8] Satisfeitas estas condições, a grande intensificação do sinal Raman via SERS permite a detecção de um número muito menor de moléculas (isto é, de soluções diluídas do analito) se comparada à implementação convencional da espectroscopia Raman. A Figura 1.2 ilustra como SERS pode ser explorado como uma ferramenta analítica capaz de aumentar a sensibilidade em experimentos empregando-se espectroscopia Raman, ao ponto de detectar uma única molécula em casos específicos.[13,14]

Tabela 1.1. Ordem de magnitude aproximada para seções de choque (σ / molécula) para vários processos possíveis em espectroscopia. Adaptado de Ref.[4]

Processo	Seção de choque para	σ / molécula
Absorção	Ultravioleta	10^{-18}
Absorção	Infravermelho	10^{-21}
Emissão	Fluorescência	10^{-19}
Espalhamento	Rayleigh	10^{-26}
Espalhamento	Raman	10^{-29}
Espalhamento	SERS	10^{-16}

Conforme mencionado brevemente, a excitação de ressonâncias plasmônicas em substratos metálicos permite a grande intensificação e concentração do campo próximo,

fato que acarreta uma grande amplificação do sinal Raman de espalhadores adsorvidos ou muito próximos à superfície metálica.[4,12] Em outras palavras, em comparação com a espectroscopia Raman convencional, SERS requer, adicionalmente, a presença de nanoestruturas metálicas como um componente integral. Portanto, para compreender o efeito SERS, é necessário considerar não apenas a interação entre luz e moléculas/matéria, mas também entre a luz e nanoestruturas metálicas.[4,8]

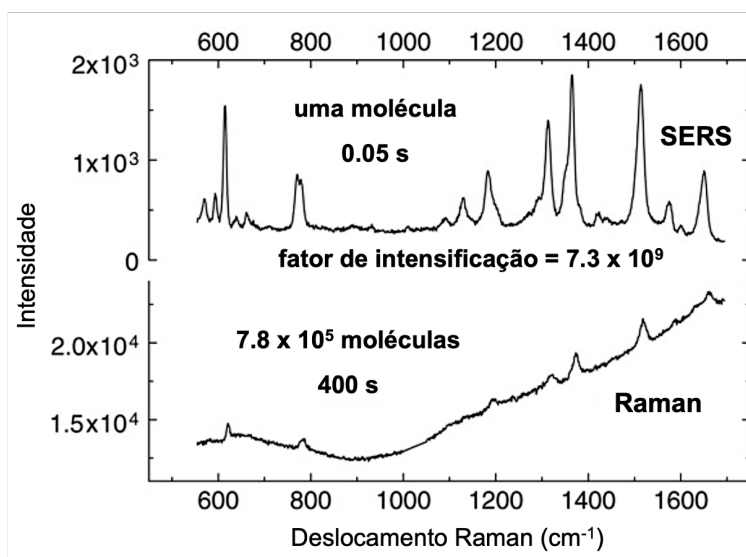


Figura 1.2. Espectros Raman e SERS para moléculas de rodamina 6G (RH6G). O eixo de intensidade é o mesmo para ambos os espectros. O espectro Raman contempla o sinal de $\sim 7.8 \times 10^5$ moléculas de RH6G (solução de 100 μM em um volume de espalhamento de 13 μm^3 , objetiva de imersão de 100X) com 400 s de tempo de exposição. O espectro SERS, obtido em um colóide agregado de Ag, contempla o sinal de uma única molécula de RH6G sob as mesmas condições experimentais, mas com tempo de exposição de 0.05 s. Mais detalhes experimentais são reportados na Ref.[14]. Excitação: 633 nm. Potência: 3 mW. Adaptado de Ref.[8]. Copyright© 2009, Elsevier.

1.3 Excitação e Decaimento de Ressonância de Plasmons de Superfície (SPR)

No sentido amplo, ressonâncias plasmônicas tornam SERS possível na superfície de substratos metálicos, graças a propriedades ópticas particulares, como consequência da presença de elétrons livres na banda de condução, e que consagram esses materiais como uma classe a parte de materiais dielétricos padrão.[8] Os elétrons livres no metal oscilam em um fundo de íons positivos de posição fixa, formando, em última instância, um plasma que pode ser chamado de “plasma de elétrons livres” ou “plasma de estado sólido”. [8,15] Modos quantizados de oscilação coletiva dos elétrons da banda de condução exibidos por certos metais na interface metal/dielétrico são conhecidos como Plasmons de Superfície (*Surface Plasmons*, SP).[8,16] A resposta óptica de SP ao

interagir efetivamente com a radiação externa governará, por meio de efeitos notáveis, as propriedades ópticas desses materiais, pelo menos na região visível do espectro, onde residem suas energias ressonantes características.[4,8,16] No caso particular de materiais nanoestruturados, SP são normalmente classificados como LSP (Plasmons de Superfície Localizados), nos quais os elétrons oscilam coerentemente e localmente dentro e nas proximidades de uma nanoestrutura.[8,16] Dada a interação da radiação incidente com modos de oscilação de SP, efeitos de excitação e decaimento estão diretamente ligados à obtenção do sinal Raman intensificado via SERS.

1.3.1 Excitação de SP

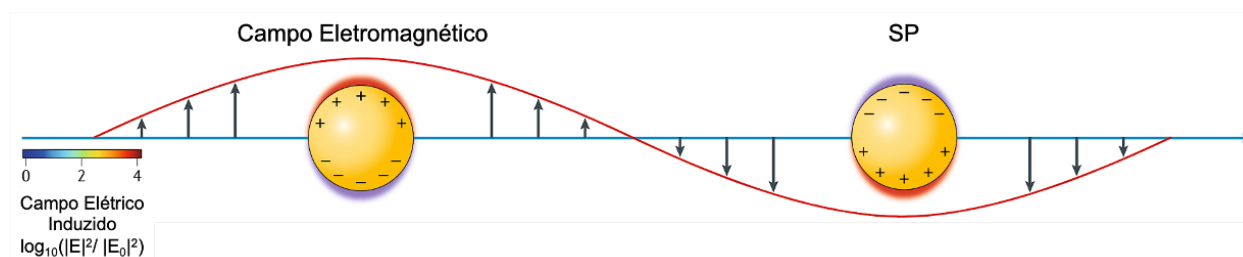


Figura 1.3. Representação esquemática da oscilação coletiva ressonante de elétrons da banda de condução em uma nanoestrutura induzida por radiação eletromagnética incidente. As dimensões da nanoestrutura se encontram fora de escala para facilitar a visualização. Adaptado de Ref.[16]. *Copyright*© 2018, Springer Nature Limited.

A incidência de radiação eletromagnética de amplitude E_0 e frequência angular ω pode forçar a oscilação ressonante de elétrons livre de condução na superfície de uma nanopartícula metálica homogênea (Figura 1.3). A oscilação periódica do campo $E(\omega)$ leva a uma separação transiente de cargas na nanopartícula metálica, dando origem a um dipolo elétrico induzido sobreposto a ela (P_M). No modelo mais simples, sendo a esfera metálica homogênea de raio r muito menor que o comprimento de onda da radiação incidente ($r/\lambda < 0.05$),[4] a aproximação eletrostática pode ser aplicada para avaliar o momento de dipolo elétrico induzido P_M na esfera metálica sob irradiação.[16,17] P_M é proporcional à amplitude do campo eletromagnético incidente (E_0) de acordo com a Equação 1.8:

$$P_M = 4\pi\epsilon_0\epsilon_m r^3 \frac{\epsilon_M(\omega) - \epsilon_m}{\epsilon_M(\omega) + 2\epsilon_m} E_0$$

Equação 1.8

onde ε_0 , ε_m e $\varepsilon_M(\omega)$ correspondem à permissividade no vácuo, a permissividade do meio no qual a nanopartícula metálica se encontra imersa e a função dielétrica da esfera metálica, respectivamente. O dipolo elétrico induzido \mathbf{P}_M na esfera metálica também pode ser expresso em termos de sua polarizabilidade α_M , segundo a Equação 1.9.

$$\mathbf{P}_M = \varepsilon_0 \varepsilon_m \alpha_M \mathbf{E}_0$$

Equação 1.9

Portanto, considerando-se as Equações 1.8 e 1.9, α_M pode ser definida como:

$$\alpha_M = 4\pi r^3 \frac{\varepsilon_M(\omega) - \varepsilon_m}{\varepsilon_M(\omega) + 2\varepsilon_m}$$

Equação 1.10

A Equação 1.10 demonstra que a polarizabilidade α_M da esfera metálica homogênea, com diâmetro muito menor que o comprimento de onda incidente, experimenta um aumento ressonante quando $\varepsilon_M(\omega) + 2\varepsilon_m$ tende a 0, isto é, quando a função dielétrica do metal $\varepsilon_M(\omega)$ equivale a, ou é próxima de, $-2\varepsilon_m$. Essa condição de oscilação ressonante dos elétrons livres da banda de condução é denominada Ressonância de Plasmons de Superfície (SPR).[18] O sinal do dipolo induzido localizado \mathbf{P}_M muda periodicamente com a frequência angular ω da onda eletromagnética incidente como força motriz externa da oscilação ressonante; e a esfera metálica passa então a emitir radiação na mesma frequência ω . Em outras palavras, a excitação de SPR acarreta o espalhamento elástico de fótons na superfície da esfera metálica.[12] Uma das principais consequências da excitação de SPR é o aumento do campo local nas proximidades da interface metal-meio dielétrico, decorrente da superposição do campo elétrico induzido sobre o campo elétrico incidente na presença da esfera metálica.[16]

No contexto de SERS, as nanoestruturas plasmônicas aumentam a seção de choque Raman efetiva de moléculas próximas ou adsorvidas à superfície metálica, permitindo que até mesmo os espectros Raman de moléculas individuais sejam detectados (Figura 1.2).[13,19] Isso se deve principalmente à intensificação do campo eletromagnético próximo à vizinhança da nanoestrutura como consequência da excitação de SPR. Este efeito é frequentemente denominado Mecanismo Eletromagnético de Intensificação (EM).[12,20,21]

A intensidade SERS detectada depende da intensificação do campo local ($\mathbf{E}_{loc}(\omega)$) em relação à radiação eletromagnética incidente (\mathbf{E}_0). O fator de intensificação do campo local, $M_{loc}(\omega)$, decorrente da excitação de SPR é definido pela razão das intensidades:

$$M_{loc}(\omega) = \frac{|\mathbf{E}_{loc}(\omega)|^2}{|\mathbf{E}_0|^2}$$

Equação 1.11

$M_{loc}(\omega)$ depende do comprimento de onda incidente e atinge seu valor máximo quando a radiação incidente acopla com a SPR da nanoestrutura plasmônica.[8,16,18,22] Deve também ser considerado o espalhamento inelástico de fótons, proporcionado pelo efeito Raman (Figura 1.1), de uma molécula próxima à superfície metálica onde o campo é intensificado por um fator de $M_{loc}(\omega)$. Evidentemente, mais fótons espalhados pela molécula podem ser observados com frequência angular ω_s (espalhamento Raman Stokes). Essa própria radiação com deslocamento de frequência (ω_s) também pode excitar SPR da nanoestrutura, resultando numa intensificação da radiação Raman por um fator de $M_{rad}(\omega_s)$:

$$M_{rad}(\omega_s) = \frac{|\mathbf{E}_{loc}(\omega_s)|^2}{|\mathbf{E}_0|^2}$$

Equação 1.12

de forma que $M_{rad}(\omega_s)$ está associado a etapa de emissão do fóton espalhado. Portanto, intensificações ideais em SERS, requerem que tanto a radiação incidente (ω) quanto a radiação Raman Stokes deslocada por um quantum vibracional (ω_s) estejam em ressonância com a SPR da nanoestrutura metálica. O deslocamento na frequência da radiação incidente causado pelo espalhamento Raman Stokes ($\omega - \omega_s$) é em geral muito menor se comparada à largura da linha de um modo de SPR. Portanto, na maioria dos casos, o processo Raman se beneficia tanto da intensificação da emissão quanto da intensificação da excitação. Nesse caso, o fator de EM de SERS, EF , pode ser aproximado para:

$$EF = \frac{|\mathbf{E}_{loc}(\omega)|^2}{|\mathbf{E}_0|^2} \times \frac{|\mathbf{E}_{loc}(\omega_s)|^2}{|\mathbf{E}_0|^2} \approx \frac{|\mathbf{E}_{loc}(\omega)|^4}{|\mathbf{E}_0|^4}$$

Equação 1.13

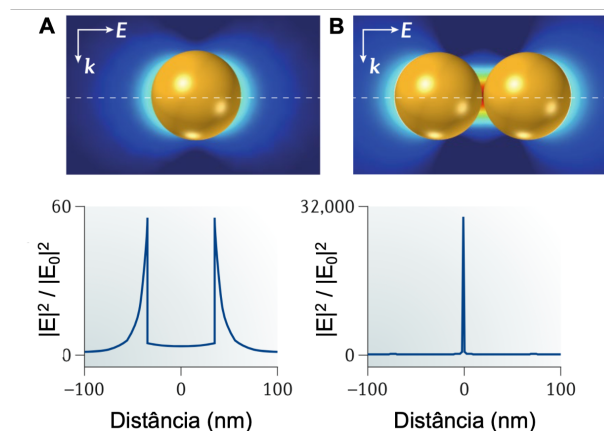


Figura 1.4. (A) Distribuição de campo eletromagnético para uma nanoesfera de Au isolada de 60 nm de diâmetro (no vácuo). **(B)** Distribuição de campo para um dímero de nanoesfera de Au (60 nm de diâmetro) com um tamanho de inter-espaco de 2 nm (no vácuo). O campo eletromagnético local intensificado é expresso por $|E|^2/|E_0|^2$, onde $|E|^2$ e $|E_0|^2$ são a amplitude do campo eletromagnético local e incidente, respectivamente. As linhas tracejadas brancas desenhadas nas distribuições de campo eletromagnético indicam a direção ao longo da qual os campos eletromagnéticos locais são intensificados, conforme representado nos perfis $|E|^2/|E_0|^2 \times$ Distância (nm). Nas distribuições de campo eletromagnético E é o campo eletromagnético e k é o vetor de onda da luz incidente. Adaptado de Ref.[16]. Copyright© 2018, Springer Nature Limited.

A Equação 1.13 é a conhecida aproximação $|E|^4$ para o fator de intensificação de SERS.[12,18,21] Por exemplo, quando a intensidade do campo local intensificado é de $10^2|E_0|$, o fator de intensificação SERS EF pode atingir $\sim 10^8$. Isto significa dizer que mesmo intensificações moderadas do campo local acarretam enormes intensificações do sinal SERS. Normalmente, os fatores de intensificação eletromagnética são maiores nas arestas pontiagudas, pontas e nano-espacos entre nanopartículas acopladas. Regiões altamente localizadas em uma superfície SERS-ativa, com fatores de intensificação extraordinariamente grandes, são denominadas *hotspots*, que contribuem para a maior parte do sinal SERS detectado (Figura 1.4).[12,16] No entanto, a probabilidade de ocorrência de regiões *hotspot* é muito menor do que regiões de intensificação média ou sem intensificação alguma.[12,16] Outros efeitos não eletromagnéticos, incluindo Mecanismo Químico de Intensificação (CM) por transferência ressonante de carga, podem contribuir para a intensificação total do sinal SERS, e suas contribuições variam de molécula para molécula.[12,16] CM envolve a transferência ressonante de carga entre a molécula sondada e a superfície metálica em qualquer direção, o que altera a população do estado eletrônico da molécula prova e,

portanto, sua polarizabilidade, levando a um aumento ou diminuição no sinal de espalhamento Raman.[12,16]

Considerando-se a intensificação por EM, o impressionante aumento do sinal Raman de moléculas na superfície de nanoestruturas não pode, contudo, ser obtido de qualquer superfície metálica. Conforme discutido, para que haja acoplamento com um modo de SPR é necessário que $\varepsilon_M(\omega) \approx -2\varepsilon_m$ (veja Equação 1.10). Baseado no modelo clássico de Drude, a função dielétrica de metais $\varepsilon_M(\omega)$ depende da frequência angular e pode ser expressa como uma função complexa, de maneira genérica, pela Equação 1.14.[8]

$$\varepsilon_M(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$$

Equação 1.14

O componente real da função dielétrica $\varepsilon_1(\omega)$ caracteriza a polarização do metal como função da frequência, enquanto a parte imaginária $\varepsilon_2(\omega)$ está associada à processos de dissipação por absorção óptica. A Figura 1.5 exhibe as propriedades ópticas (parte real e imaginária da função dielétrica) para diferentes metais.[8] Característica comum a todos os metais exibidos na Figura 1.5, a parte real da função dielétrica $\varepsilon_1(\omega)$ decai consistentemente de valores próximos a 0 na região do ultravioleta para valores negativos na região do visível e do infravermelho próximo do espectro. O valor negativo de $\varepsilon_1(\omega)$, associado ao índice de refração dessa classe de materiais, é responsável pela refletividade característica dos metais. Considerando-se o componente imaginário da função dielétrica dos diferentes metais $\varepsilon_2(\omega)$, responsável pela dissipação da luz incidente por absorção, nota-se que Ag, Au, Cu e Li distinguem-se de outros metais na região do visível (Figura 1.5). Estes metais apresentam valores baixos para a parte imaginária da função dielétrica na região do visível (Ag a partir de ~350 nm, Au e Cu a partir de ~600 nm). É importante ressaltar que valores de $\varepsilon_2(\omega)$ para os metais ilustrados na Figura 1.5 nunca atingem valores nulos ou negativos (isto é, nenhum metal é puramente reflexivo). Considerando-se a condição de excitação ressonante ($\varepsilon_M(\omega) \approx -2\varepsilon_m$), e os dados exibidos na Figura 1.5, é possível deduzir que um modo de SPR será excitado quando cumprida as condições de $\varepsilon_1(\omega) \approx -2\varepsilon_m$ e $\varepsilon_2(\omega)$ positiva e muito pequena.[4,8,16,18] Para os metais da tríade do Cu (Ag, Au e Cu) essas condições são satisfeitas na região visível do espectro, resultando em sua ampla aplicação em SERS.

É interessante notar que, enquanto a condição de ressonância é determinada principalmente pela parte real de $\varepsilon_M(\omega)$, é na verdade sua parte imaginária que limita o quão grande a ressonância pode ser, isto é, correlaciona-se com a fração de fótons que podem efetivamente ser espalhados elasticamente pela superfície metálica.

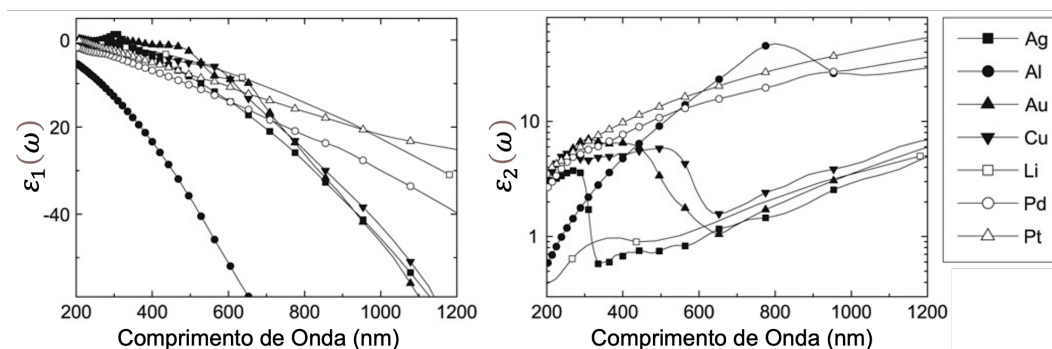


Figura 1.5. Função dielétrica de diversos metais $\varepsilon_M(\omega)$. O componente real $\varepsilon_1(\omega)$ e imaginário $\varepsilon_2(\omega)$ da função dielétrica como função do comprimento de onda na região estendida do visível para diferentes metais é exibida. Adaptado de Ref.[8]. Copyright© 2009, Elsevier.

A excitação ressonante de SP foi demonstrada como tendo papel central para o mecanismo de EM em SERS, de forma que mesmo intensificação locais moderadas do campo incidente acarretam grande intensificação do sinal SERS detectado, como consequência do fator de intensificação aproximado de $|E|^4$. Devido a componentes real e imaginária da função dielétrica (modelo de Drude), o acoplamento da radiação eletromagnética incidente na região do visível com uma SPR somente é esperado para Ag, Au e Cu. Esse mecanismo de intensificação, porém, contempla apenas uma fração dos efeitos esperados para a excitação de SPR. Caminhos de decaimento não-radiativos também se dão após a interação entre a radiação incidente e a nanoestrutura metálica plasmônica.

1.3.2 Decaimento de SP

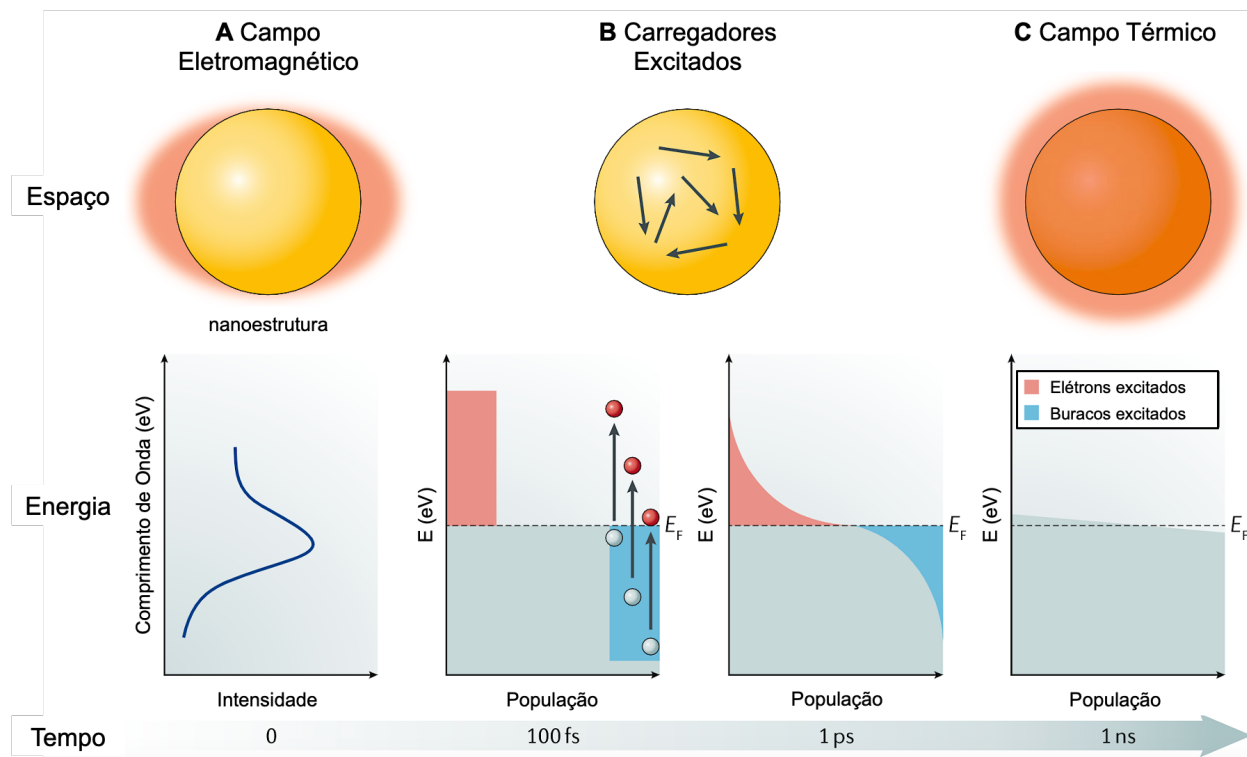


Figura 1.6. Principais mecanismos de excitação e relaxamento de SP. Os três principais efeitos induzidos pela excitação e relaxamento de SP são o aumento do campo eletromagnético, a excitação de carregadores excitados e o efeito térmico. Uma nanopartícula iluminada é usada como exemplo. Os diagramas esquemáticos mostram suas características no espaço, energia e tempo. **(A)** O redirecionamento da luz incidente pela excitação de SP leva a uma intensificação do campo eletromagnético próximo caracterizado por um comprimento de onda de ressonância específico para uma nanoestrutura específica (SPR). **(B)** Formação e relaxamento de carregadores excitados (elétrons e buracos quentes). Os fótons incidentes induzem mudanças na população dos estados eletrônicos, seguida da redistribuição de energia dos portadores excitados em diferentes escalas de tempo. As áreas vermelhas acima da energia de Fermi (E_F) representam as distribuições de elétrons excitados, e as áreas azuis abaixo de E_F representam as distribuições de buracos excitados (as setas pretas na nanoestrutura representam as interações elétron-elétron). **(C)** A energia eletrônica se converte em energia térmica, o que leva ao aquecimento local. A energia E é expressa em eV. Adaptado de Ref.[16]. Copyright© 2018, Springer Nature Limited.

Uma vez excitada SPR em uma nanoestrutura, a relaxação radiativa que gera o espalhamento elástico de fótons na superfície metálica e consequente intensificação do campo local (principal fenômeno responsável pelo mecanismo eletromagnético de intensificação SERS; para maiores detalhes veja 1.3.1 Excitação de SP) não é o único mecanismo de decaimento de SP. SPR podem decair, além da reemissão instantânea de fótons, por caminhos não-radiativos que envolvem a absorção da radiação eletromagnética incidente na frequência ω . [16,23–25] O processo de relaxamento não-radiativo de SP ocorre em diferentes escalas de tempo, e os principais mecanismos de

decaimento de SP são exibidos na Figura 1.6.[16,23–25] Após o instantâneo espalhamento elástico de fótons pela superfície metálica e contínua irradiação do material, numa escala de tempo que varia de 1 a 100 fs, parte dos fótons provenientes de uma fonte de excitação são absorvidos por SP, e pares quentes elétron-buraco excitados são produzidos por interações fóton-elétron e amortecimento de Landau (isto é, amortecimento do modo coletivo de oscilações em um plasma; em um sistema de SP, o processo de amortecimento de Landau representa a absorção direta de um fóton assistido pelo momento de SP, criando um buraco quente e um elétron quente).[18,25] Esses carregadores excitados primários formados por amortecimento de Landau apresentam valores de energia que variam da energia do nível de Fermi E_f a $E_f + \hbar\omega$ (onde $\hbar = h/2\pi$, h é a constante de Planck e ω corresponde à frequência da radiação eletromagnética incidente, geralmente em unidades de eV) no caso de elétrons quentes. Simultaneamente, buracos quentes possuem energias correspondentes que variam de $E_f - \hbar\omega$ a E_f (Figura 1.6B, de 0 a 100 fs).[16,24,25] Durante um curto período, os pares elétron-buraco quentes, descritos por uma distribuição altamente não-termal, decaem pela reemissão de fótons (caminho radiativo) ou pela multiplicação de portadores excitados por meio de interações elétron-elétron (caminho não-radiativo). Ou seja, a energia proveniente da incidência de fótons sobre a nanoestrutura é rapidamente convertida em energia para promoção de elétrons (energia eletrônica) durante o processo de decaimento não-radiativo de SPR.[26] Então, em uma escala de tempo de 100 fs a alguns picossegundos (Figura 1.6, de 100 fs a 1 ps), os portadores carregados excitados transferem sua energia para elétrons de baixa energia por meio de interações elétron-elétron inelásticas, de modo que a distribuição de energia final de elétrons e buracos assume uma distribuição do tipo Fermi-Dirac.[16,27] A distribuição de carregadores excitados após interação elétron-elétron inelástica é ilustrada na Figura 1.6B (em 1 ps). Finalmente, os pares elétron-buraco excitados relaxam, liberando energia térmica por meio de interações elétron-fóton em uma escala de tempo relativamente longa, de centenas de picossegundos a nanossegundos, através do efeito denominado usualmente por aquecimento plasmônico (Figura 1.6C, 1 ps a 1 ns).[16,27] Ao se empregar nanoestruturas, a região aquecida é tão pequena que a inércia térmica do sistema é também muito pequena, levando a uma dinâmica de aquecimento e

resfriamento muito rápida. Uma consequência interessante dessa dinâmica é o confinamento adicional do perfil de temperatura na vizinhança de nanoestruturas sob iluminação de pulso curto.

Sumariamente, os efeitos induzidos pela excitação e decaimento de SP podem ser genericamente listados como (1) intensificação eletromagnética do campo próximo, (2) excitação de carregadores excitados (elétrons e buracos quentes) e (3) efeitos de aquecimento plasmônico local. Esses efeitos diferem em escalas de tempo, espaço e energia e possuem importantes consequências no que tange a implementação de SERS para o monitoramento de processos catalisados por metais.[16,24,28]

1.4 Monitoramento SERS *in situ* de Processos Dinâmicos de Catálise

A técnica SERS foi discutida como sendo uma importante ferramenta para superar a limitação, no que tange a baixa sensibilidade, enquanto, na mesma medida, se aproveita das vantagens da espectroscopia Raman vibracional, como a obtenção de um espectro característico que permite a identificação de uma amostra.[4,8] Com o desenvolvimento da técnica SERS nos últimos anos, a obtenção do sinal Raman significativamente intensificado na superfície metálica torna viável o monitoramento *in situ* de reações promovidas por catálise heterogênea na superfície de metais nanoestruturados. Importantes parâmetros cinéticos e reacionais podem ser avaliados em tempo real via monitoramento *in situ* SERS na superfície de nanocatalisadores plasmônicos bifuncionais, como por exemplo a identificação de reagentes, intermediários e produtos de reação, informações estas que podem ser de grande relevância na identificação dos mecanismos de reação, por exemplo.[12,29–35] Na implementação mais direta de monitoramento *in situ* de reações via SERS, estratégias sintéticas podem ser utilizadas para que seja possível a obtenção do sinal Raman intensificado de superfícies metálicas contendo catalisadores convencionais, permitindo a investigação de sistemas clássicos, porém estudados através de uma técnica altamente sensível e seletiva à superfície (veja 1.4.1 Substratos Bifuncionais (Catalisadores SERS-ativo)).[36] Por outro lado, é importante ressaltar que os diferentes efeitos decorrentes da excitação e decaimento de SP geralmente ocorrem simultaneamente na superfície do metal e as suas propriedades podem ser influenciadas pela presença de adsorbatos moleculares.

Mecanismos de decaimento de excitações de SPR também podem, portanto, auxiliar a ocorrência de reações em superfícies metálicas plasmônicas (veja 1.4.2 Catalisadores Plasmônicos).[16]

1.4.1 Substratos Bifuncionais (Catalisadores SERS-ativo)

Conforme discutido, não é possível obter o sinal SERS de adsorbatos moleculares diretamente de qualquer superfície catalítica metálica, como Pd ou Pt, por exemplo, visto que a função dielétrica do metal determina as condições para SPR. A observação do efeito SERS está condicionada à fabricação de substratos plasmonicamente ativos para intensificação do sinal Raman de espalhadores moleculares por meio de campos próximos intensificados na interface metal-solução ou metal-ar, (para maiores detalhes veja 1.3 Excitação e Decaimento de Ressonância de Plasmons de Superfície (SPR)).[12,20,21,37] No geral, Ag, Au e Cu são comumente empregados como substratos SERS. Adicionalmente, a rugosidade da superfície do metal ou o tamanho de nanopartículas em dispersão coloidal deve estar na escala de várias dezenas de nanômetros.[12,18] A implementação de SERS é, a princípio, limitada por uma falta de generalidade material, que impossibilita o monitoramento de processos reacionais em superfícies catalíticas convencionais; e pela dimensão nanométrica dos substratos, visto que o emprego de metais plasmônicos como catalisadores requer o uso de nanopartículas (NPs) tipicamente pequenas (< 10 nm) não adequadas para SERS devido à sua pequena seção de choque de espalhamento no estado monomérico.[38]

Uma estratégia para expandir a generalidade material de SERS, de forma a obter o sinal Raman intensificado de superfícies que não exibem satisfatória resposta plasmônica, é “tomar emprestada” a alta atividade SERS de substratos nanoestruturados de Ag, Au e/ou Cu, considerando-se que NPs de metais plasmônicos podem ser recobertas completa ou incompletamente por um filme fino de outros materiais não ativos em SERS.[31,36] Levando-se em conta que o efeito de intensificação deve ter alcance, embora de forma atenuada, para moléculas localizadas próximas a nanopartículas SERS-ativas ou superfícies nanoestruturadas plasmônicas (dentro de 1 a 10 nm de distância da superfície metálica), espectros SERS intensos de adsorbatos em diversos materiais alternativos podem ser diretamente obtidos.[31,36] No contexto do monitoramento *in situ* de processos de catálise heterogênea, o sinal SERS de adsorbatos

reagentes, intermediários ou produtos de reação pode ser obtido de superfícies catalíticas convencionais.[16,31] Ao aliar atividade catalítica convencional e atividade SERS para a mesma plataforma, obtém-se um substrato convencionalmente denominado como bifuncional.

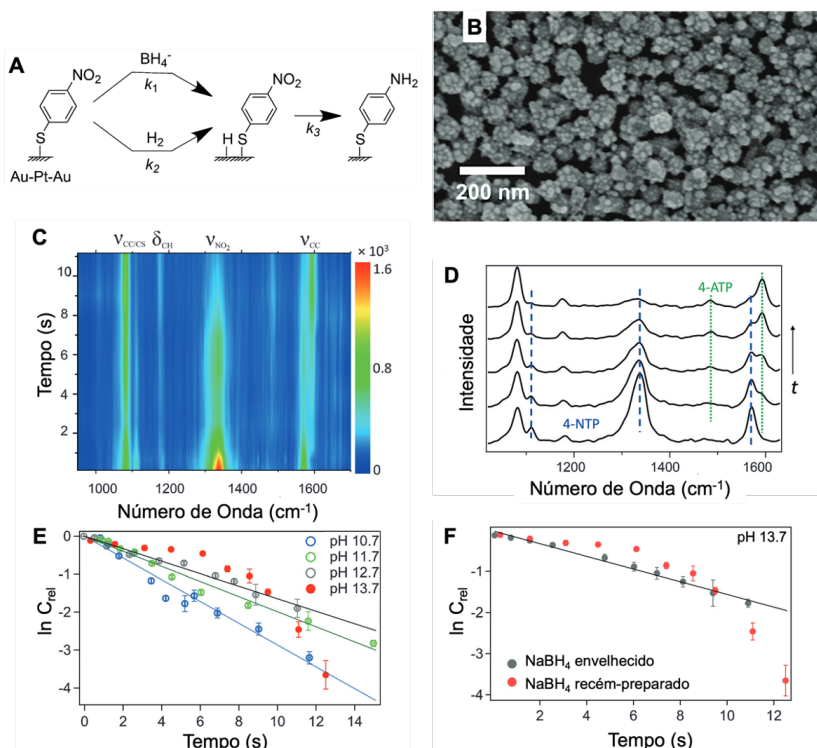


Figura 1.7. Investigação da redução por hidretos de Pntp a Patp, monitorada *in situ* por SERS. **(A)** Esquemas de reação mostrando a redução de Pntp a Patp (com constante de taxa de reação k_3) por hidrogênio atômico adsorvido formado na superfície Au-Pt-Au usando borohidreto (com constante k_1) e hidrogênio molecular (com taxa constante k_2), respectivamente. **(B)** Imagem de microscopia eletrônica de varredura (SEM) de substratos bifuncionais empregados Au-Pt-Au. **(C)** Espectros SERS como função do tempo de reação durante a redução catalítica de Pntp em substratos bifuncionais Au-Pt-AuNPs em solução aquosa de borohidreto de sódio a 10 °C. Pntp é convertido diretamente no produto Patp. **(D)** Espectros SERS registrados em diferentes tempos de reação: 0.66, 1.31, 5.31, 7.91 e 11.17 s (de baixo para cima). **(E)** Monitoramento SERS cinético da redução catalítica de Pntp em solução aquosa de borohidreto de sódio em diferentes valores de pH (10 °C). A reação segue a cinética de primeira ordem até pH 13.7. **(F)** Comparação da cinética da reação usando soluções de borohidreto de sódio recém-preparadas (vermelhas) e envelhecidas (cinza), respectivamente, em pH 13.7. Adaptado de Ref.[39]. Copyright© 2016, Wiley-VCH Verlag GmbH&Co.

A hidrogenação catalítica de *p*-nitrotiofenol (Pntp) a *p*-aminotiofenol (Patp) tem sido extensivamente investigada como uma reação modelo em substratos bifuncionais, usualmente contendo Pd ou Pt como componente catalisador.[29–31,33,40–42] A Figura 1.7 exibe resultados obtidos por Schlucker e colaboradores[39] durante a investigação da cinética e do mecanismo de reação para a hidrogenação catalítica de Pntp a Patp,

e configura um excelente exemplo de como o monitoramento SERS *in situ* pode auxiliar na determinação de importantes parâmetros reacionais. Dois caminhos de reação são possíveis para a redução de PNTP em meio aquoso contendo borohidreto de sódio: (1) borohidreto de sódio em solução aquosa leva à formação de Pt—H (hidrogênio atômico adsorvido à superfície), ou (2) borohidreto de sódio sofre hidrólise para gerar hidrogênio molecular, H₂, que pode ser dissociado na superfície de Pt para gerar Pt—H. Na competição entre os dois mecanismos, o produto de hidrogenação é o mesmo, PATP (Figura 1.7A). A cinética de reação foi estudada em substratos bifuncionais compostos de um núcleo Au, uma casca Pt e muitas pequenas partículas de Au protuberâtes na casca Pt (Au-Pt-Au) (Figura 1.7B). Espectros SERS coletados durante o processo de hidrogenação catalítica permitem a obtenção de informações quantitativas para avaliação da conversão de PNTP a PATP (Figuras 1.7C e 1.7D). Bandas características do reagente em 1330 cm⁻¹ (estiramento simétrico NO₂) e 1570 cm⁻¹ (modo do anel fenólico de PNTP) gradualmente diminuem de intensidade, enquanto a banda em 1590 cm⁻¹, atribuída ao modo do anel de PATP, cresce com o aumento do tempo de reação, caracterizando a conversão catalítica. A concentração relativa de PNTP pode ser indiretamente determinada pela área de suas bandas vibracionais, observadas nos espectros SERS, como função do tempo de reação e permitem a caracterização da cinética reacional (Figuras 1.7E e 1.7F). Considerando-se que a hidrólise de NaBH₄, para gerar H₂, em solução aquosa depende do pH, os autores estudaram a cinética de reação como função do valor de pH do meio reacional (Figura 1.7E). A reação seguiu uma cinética de primeira ordem até valor de pH igual a 13,7, a partir do qual passa a seguir uma cinética de ordem zero. Para valores de pH > 13, espera-se que a solução de NaBH₄ seja mais estável e sua hidrólise para gerar hidrogênio molecular é significativamente retardada. Portanto, a alteração da cinética de reação a partir de pH 13,7, quando a redução observada passa a seguir uma cinética de ordem zero, indica que a redução catalítica é dirigida exclusivamente por hidretos provenientes diretamente de NaBH₄. A hipótese foi confirmada pelos autores, ao comparar a cinética de reação em solução aquosa fresca e envelhecida de borohidreto de sódio (Figura 1.7F). Borohidreto de sódio envelhecido por 48 horas em pH 13,7 potencialmente pode conter mais H₂ do que a solução de hidreto recém-preparada, de forma que a redução catalítica de PNTP, se

empregada a solução “velha” de borohidreto de sódio, passa a exibir uma cinética de primeira ordem em vez de ordem zero. O trabalho de Schlucker e colaboradores[39] ilustra, de maneira clara, como o monitoramento SERS *in situ*, e consequente análise cinética dos espectros como função do tempo adquiridos da superfície de substratos bifuncionais, permite diferenciar as químicas de redução de hidreto e de H_2 , em um contexto específico; e permite, adicionalmente, determinação indubitável do mecanismo de reação, em um contexto geral, configurando a técnica SERS como uma importante ferramenta no estudo de processos dinâmicos de catálise heterogênea.

1.4.2 Catalisadores Plasmônicos

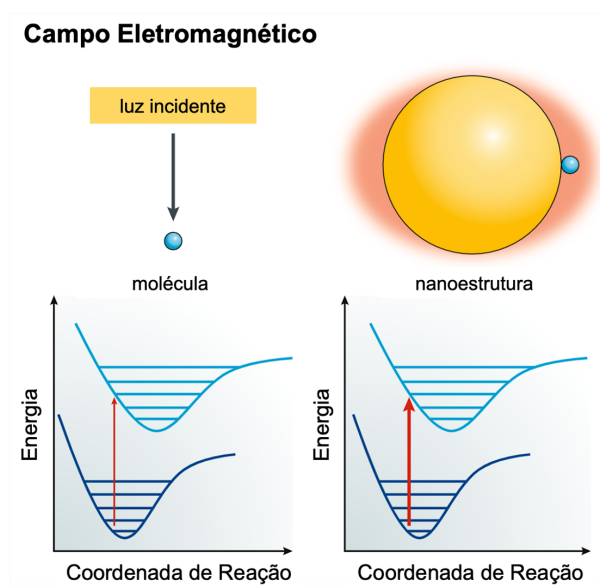


Figura 1.8. Ilustração esquemática de uma reação fotoquímica mediada pelo campo eletromagnético intensificado próximo. À esquerda, uma reação fotoquímica comum de uma molécula iniciada por uma excitação eletrônica do estado fundamental para um estado excitado para superar a energia de ativação. À direita, a intensificação do campo eletromagnético próximo resultante de SPR aumenta significativamente a probabilidade de excitação molecular para uma molécula próxima à nanoestrutura plasmônica. Essa interação aumentará a taxa e/ou o rendimento da reação fotoquímica, mas requer a sobreposição do espectro de absorção da nanoestrutura plasmônica com o da molécula. Adaptado de Ref.[16]. Copyright© 2018, Springer Nature Limited.

Conforme discutido brevemente, o próprio decaimento de SPR pode induzir e/ou dirigir processos catalíticos na superfície de materiais plasmônicos nanoestruturados. Considerando-se, primeiramente, a imensa intensificação do campo próximo proveniente do espalhamento elástico de fótons da radiação incidente, processos fotoquímicos podem ser mediados pelo campo próximo na superfície do metal plasmônico, estando estes associados à excitação eletrônica de moléculas reagentes adsorvidas ou próximas

à superfície metálica (Figura 1.8).[16,43–45] O campo eletromagnético próximo intensificado permite um aumento dramático na absorção de luz, devido ao aumento no número disponível de fótons por unidade de volume nesses *hotspots* ópticos, resultando em uma maior probabilidade de excitação do reagente ou substrato. Portanto, a capacidade das nanoestruturas plasmônicas de aumentar a intensidade da luz na superfície do metal permite (i) aumentar drasticamente a eficiência das reações fotoquímicas fornecendo mais fótons por unidade de volume e (ii) controlar essas reações em pequenos volumes até a escala nanométrica.[16]

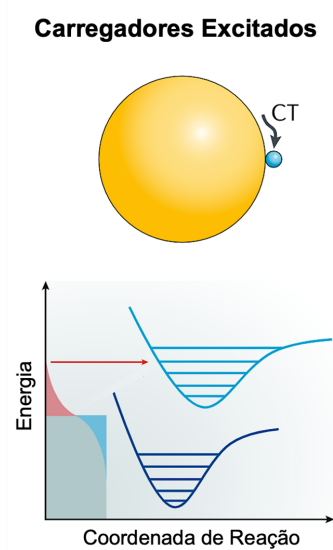


Figura 1.9. Ilustração esquemática de uma reação fotoquímica induzida por transferência de carregadores excitados (elétrons ou buracos quentes). Carregadores excitados via decaimento não-radiativo de SP podem ser transferidos para uma molécula próxima à superfície por meio de processo de transferência de carga (CT) e, em seguida, mediar a reação química, semelhante à fotocatalise. Nesse mecanismo, os espectros da nanoestrutura plasmônica e da molécula não precisam se sobreporem, mas a energia dos portadores excitados e a estrutura da banda eletrônica da molécula precisam corresponder apropriadamente em termos energéticos. Adaptado de Ref.[16]. *Copyright*© 2018, *Springer Nature Limited*.

Reações plasmon-induzidas também podem ser mediadas por elétrons ou buracos excitados, gerados por decaimento não-radiativo de SP, com distribuição de energia $E_f \pm \hbar\omega$. Durante o processo de excitação e redistribuição de energia, carregadores excitados podem ser injetados do metal plasmônico em receptores moleculares próximos por dois caminhos diferentes: (1) Um processo coerente onde o carregador excitado injetado é um elétron (ou buraco) primário que absorveu um fóton e não interagiu com outros elétrons. (2) Um processo incoerente onde o elétron quente excitado sofre interação elétron-elétron para assumir uma distribuição eletrônica do tipo

Fermi-Dirac antes da transferência de carga quente a um acceptor molecular.[16,24] Esse processo de transferência de carga quente (CT) permite a formação de espécies reativas e induz a ocorrência de reações químicas (Figura 1.9).

Por fim, é sabido que a temperatura pode ter grande influência sobre as taxas de reação detectadas, conforme definido pela lei de Arrhenius. Dessa forma, é possível explorar o calor produzido pelo decaimento não-radiativo de SP excitados (aquecimento plasmônico) para controlar e acelerar uma reação química.[16,24,27,46] O emprego de energia térmica gerada pelo decaimento de SP possui vantagens, se comparado ao aquecimento macroscópico de amostras, como, por exemplo, alcançar o superaquecimento do solvente (acima do ponto de ebulição) sob condições de pressão ambiente, melhorar a dinâmica de aquecimento devido à redução da inércia térmica do sistema, além de permitir o controle de uma reação química em escala nanométrica, possibilitando a formação de produtos em um local específico.[24]

Considerando-se a excitação e decaimento de SPR, processos dinâmicos de catálise (convencional ou plasmon-induzida) podem ser monitorados *in situ* por SERS, como consequência direta de mecanismos de decaimento radiativos (intensificação do campo local), e podem ser dirigidos na superfície do metal plasmônico como consequência de mecanismos não radiativos (transferência de carregadores excitados e aquecimento local).[31] A obtenção do sinal SERS característico de adsorbatos moleculares e sua alta sensibilidade são propriedades extremamente importantes da técnica e podem auxiliar significativamente na elucidação de mecanismos e da cinética das reações de interesse.

2 OBJETIVOS

O presente trabalho objetiva, de maneira abrangente, a preparação de substratos bifuncionais catalíticos/SERS-ativos a serem implementados em reações dirigidas (ou mediadas) por SP; e monitoradas *in situ* na superfície de catalisadores heterogêneos empregando-se a técnica SERS. O desempenho catalítico de substratos bifuncionais preparados será aferido por meio da obtenção de informações vibracionais coletadas *in situ* e em tempo real, como forma de desvendar reagentes, intermediários e produtos, bem como, potencialmente, a cinética e o mecanismo de reação. A atividade catalítica será também otimizada sob a óptica de importantes parâmetros reacionais com foco no melhoramento da taxa, do rendimento e da seletividade de reações plasmon-catalisadas. Dessa forma, os objetivos específicos incluem:

- Síntese e caracterização de substratos catalíticos SERS-ativos (substratos bifuncionais e catalisadores plasmônicos) baseados em diferentes metais plasmônicos a partir de metodologia de crescimento de semente objetivando maior controle da dispersão de tamanhos e morfologia.
- Investigar o papel de SP na ativação de diferentes substratos e reagentes; e na mediação de processos fotocatalíticos para os diversos tipos de reações modelo e suas diferentes aplicações.
- Monitorar a evolução de processos catalíticos na superfície metálica, como forma de identificar os intermediários e os produtos de reação, empregando-se espectroscopia SERS *in situ* em tempo real.
- Otimizar parâmetros reacionais relevantes no contexto de reações induzidas por SP, como a intensidade e comprimento de onda da radiação incidente, bem como a carga do catalisador com foco na investigação da influência destes parâmetros experimentais na taxa, rendimento e seletividade das reações plasmon-catalisadas.
- Elucidar e modular o mecanismo de reação através da obtenção de informações vibracionais colhidas *in situ* na superfície metálica catalítica.

3 Inibição da Hidrogenação Catalítica de *p*-Nitrotiofenol em Catalisadores Plasmônicos $\text{Ag}_x\text{Au}_{1-x}/\text{Pd}/\text{TiO}_2$ Contendo Ag Monitorada *in situ* por SERS

3.1 MOTIVAÇÃO

O monitoramento *in situ* de processos dinâmicos de catálise e a caracterização de adsorbatos durante reações químicas podem ser importantes para a compreensão e o desenvolvimento de catalisadores eficientes de alto desempenho. Ao contrário de outras técnicas, o espalhamento Raman intensificado por superfície (SERS) fornece vantagens cruciais para o rastreamento em tempo real de reações interfaciais, oferecendo informações vibracionais características e seletivas da interface metálica com altíssima sensibilidade e potencial detecção de moléculas únicas,[11,13,20] e tornou-se um método versátil e uma poderosa ferramenta para o monitoramento *in situ* de reações catalisadas por nanopartículas metálicas.[31,47,48]

Substratos plasmonicamente ativos são necessários para a intensificação do sinal Raman de moléculas-prova, adsorvidas à superfície metálica.[49] Devido à sua forte interação com a luz visível, como resultado da excitação de ressonâncias plasmons de superfície (SPR), os metais plasmônicos, como Ag, Au e Cu, podem concentrar a radiação eletromagnética em escalas menores que o comprimento de onda incidente e permitir grandes intensificações de campo local.[12,16,20] Isso significa, no entanto, que o sinal SERS não pode ser obtido diretamente de catalisadores convencionais como nanopartículas (NPs) de Pt ou Pd. Além disso, as NPs de metais SERS-ativos (Ag, Au e Cu) são geralmente maiores que 20 nm,[50] enquanto a atividade catalítica é tipicamente detectada quando estas NPs são menores que 10 nm.[41,51] A integração de atividades SERS e catalítica em um único componente, como forma de se obter um substrato bifuncional, pode ser empregada como uma estratégia para superar a limitação material do SERS, concretizada por meio da combinação de metais plasmônicos SERS-ativo e catalisadores metálicos clássicos.[36,52] Nanoestruturas bifuncionais têm sido empregadas em catálise para a investigação da redução de *p*-nitrotiofenol (PNTP) a *p*-aminotiofenol (PATP) como uma reação modelo, contexto no qual o monitoramento

SERS *in situ* demonstrou ser adequado para caracterizar a cinética[29,39] e o mecanismo[33,53] desta transformação química.

As nanoestruturas com atividade plasmônica também podem assistir ou mediar transformações químicas, condicionada à irradiação ressonante, por meio de catálise induzida por SPR.[24,54] Após a excitação ressonante de SPR, a oscilação coletiva dos elétrons da banda de condução de NPs metálicas, em sua frequência de plasma, pode decair via caminhos não-radiativos para gerar pares elétron-buraco excitados.[16,24] O relaxamento não-radiativo de SPR e conseqüente geração de carregadores excitados permite a ocorrência de um processo de transferência de carga na interface metal-molécula junto à geração de aquecimento local na vizinhança e superfície do metal, ambos atuando como uma fonte de energia eficiente para induzir reações químicas.[16,24] O acoplamento oxidativo de *p*-aminotiofenol (PATP) para *p,p*-dimercaptoazobenzeno (DMAB) por $^3\text{O}_2$ ativado tem sido amplamente utilizada como uma reação modelo para sondar a atividade catalítica mediada por SPR de NPs plasmônicas.[32,55] No caso de reações mediadas por SPR, o processo dinâmico pode ser facilmente monitorado por SERS *in situ*, uma vez que as NPs plasmônicas atuam tanto como catalisador quanto como substrato SERS, portanto, possuindo bifuncionalidade.

Embora vários exemplos de sucesso no monitoramento *in situ* SERS das reações de PNTP a PATP e PATP a DMAB promovidas por substratos bifuncionais tenham sido descritos,[30,41,56–58] o *design* de catalisadores SERS-ativos híbridos que exibem alta atividade e seletividade para ambas as reações propostas ainda pode ser desafiador. Para esses sistemas, o desempenho catalítico e a atividade SERS podem ser modulados por tamanho,[59] morfologia[60–62] e efeitos eletrônicos.[63,64] Variações de composição em catalisadores ativos em SERS também desempenham um papel importante e podem afetar o caminho de reação, taxa e seletividade do produto.[65–67]

No presente trabalho, o papel da razão Ag/Au em nanopartículas trimetálicas de $\text{Ag}_x\text{Au}_{1-x}/\text{PdNPs}$ imobilizadas em TiO_2 ($\text{Ag}_x\text{Au}_{1-x}/\text{Pd}/\text{TiO}_2$) na hidrogenação de PNTP catalisada por Pd e no acoplamento oxidativo de PATP mediado por SPR são investigados (Figura G3).[35] O monitoramento SERS *in situ* demonstrou que o desempenho catalítico é altamente dependente da proporção de Ag para Au e é afetado

principalmente pela formação de espécies de óxidos de Ag na superfície dos nanomateriais. Especificamente, enquanto a presença de Ag oxidada pode inibir a hidrogenação catalítica de PNTF em Ag/Pd/TiO₂, a oxidação de PATF a DMAB sob atmosfera de hidrogênio é muito favorecida pela formação de óxidos de Ag na superfície. Estas conclusões fornecem um exemplo concreto de como a Ag oxidada afeta a atividade catalítica de substratos bifuncionais e pode orientar o *design* racional de catalisadores SERS-ativos.

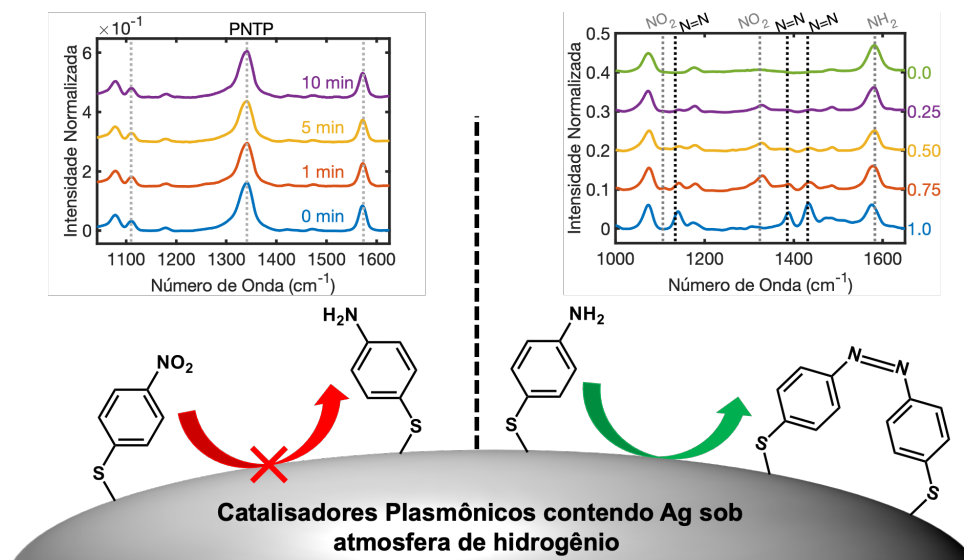


Figura G3. Resumo gráfico para “Inibição da Hidrogenação Catalítica de p-Nitrotiofenol em Catalisadores Plasmônicos Ag_xAu_{1-x}/Pd/TiO₂ Contendo Ag Monitorada in situ por SERS”.

3.2 SEÇÃO EXPERIMENTAL

3.2.1 Materiais e Métodos

HAuCl₄.3H₂O (hidrogênio tetracloroaurato trihidratado, > 99%, Sigma-Aldrich), AgNO₃ (nitrato de prata, anidro, >99%, Sigma-Aldrich), C₆H₅Na₃O₇.2H₂O (citrato trissódico dihidratado, >99%, Sigma-Aldrich), [-CH₂CHOH-]_n (álcool polivinílico, >99%, Sigma-Aldrich), O₂NC₆H₄SH (*p*-nitrotiofenol, 80%, Sigma-Aldrich), NaBH₄ (borohidreto de sódio, grânulos, 99,9%, Sigma-Aldrich), PdCl₂ (cloreto de paládio(II), 99%, Sigma-Aldrich), TiO₂ (óxido de titânio(IV), nanopó anatase, 99,7%, Sigma-Aldrich), C₆H₈O₆ (ácido L-ascórbico, 99%, Sigma-Aldrich) foram usados sem purificações adicionais. Água Milli-Q (18.2 MΩ.cm) foi utilizada em todos os experimentos. Todas as vidrarias foram lavadas com água régia e água Milli-Q antes do uso.

Os espectros de extinção eletrônica foram obtidos a partir da suspensão coloidal de NPs em um espectrômetro Shimadzu UV-vis-NIR, modelo UV-3101PC. Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) e espectros de raios-X de energia dispersiva (EDS) foram adquiridos com um microscópio MET JEOL JEM 2100 e o tamanho médio dos NPs foi obtido contando-se individualmente pelo menos 300 NPs. As medidas de Difração de Raios-X (XRD) foram realizadas com um Bruker D8 Advance 3kW, equipado com um tubo de radiação de cobre, goniômetro de 250 mm, um monocromador de grafite e um detector de cintilação. Os espectros de Fotoelétrons de Raios-X (XPS) foram adquiridos com um Scienta-Omicron ESCA+, equipado com uma fonte Al K α . Os espectros XPS foram calibrados considerando a energia de ligação das ligações C-C do carbono adventício em 248.8 eV. A análise dos dados foi realizada empregando uma função Voigt para ajuste de pico com o software CasaXPS. Os espectros SERS foram obtidos através de um espectrômetro Raman inVia Reflex da Renishaw, modelo A-9803-0413, acoplado a um microscópio óptico Leica e equipado com um detector CCD. O feixe de laser (linha de 632.8 nm de He-Ne, Renishaw RL633) foi focado na amostra usando uma objetiva de ultralonga distância de trabalho e magnificação de 20x (ULDW). Espectros SERS obtidos foram analisados e tratados empregando-se linha-base por método dos mínimos quadrados e normalizados pela banda Raman em 1080 cm⁻¹ com o software MATLAB. Os experimentos foram realizados em condições ambiente.

3.2.2 Síntese de nanopartículas bimetálicas $\text{Ag}_x\text{Au}_{1-x}\text{NPs}$

AuNPs foram sintetizados usando citrato de sódio como agente redutor e estabilizante.[68] Em um procedimento típico para AuNPs, solução de HAuCl_4 (0.5 mL, 25 mM) foi injetada em uma solução de citrato de sódio (75 mL, 2.2 mM) em ebulição. A cor da solução mudou de amarelo para cinza azulado e depois vermelho após 10 min. A mistura reacional foi resfriada a 90 °C, e então duas adições sequenciais de solução de HAuCl_4 (0.5 mL, 25 mM) foram realizadas e deixadas para reagir por 30 min cada, sob agitação vigorosa para promover o crescimento de AuNPs. A suspensão coloidal de AuNPs obtida foi deixada para resfriar à temperatura ambiente.

A preparação de $\text{Ag}_x\text{Au}_{1-x}\text{NPs}$ do tipo liga metálica foi realizada através do mesmo procedimento sintético, substituindo parcialmente o volume de solução de HAuCl_4 (25 mM) por um volume adequado de solução de AgNO_3 (25 mM) em cada etapa de crescimento para render 0.5 mL de precursor metálico. Para as razões molares nominais de $\text{Ag}_{0.75}\text{Au}_{0.25}\text{NPs}$, $\text{Ag}_{0.50}\text{Au}_{0.50}\text{NPs}$ e $\text{Ag}_{0.25}\text{Au}_{0.75}\text{NPs}$, o volume de solução de AgNO_3 injetado em cada etapa foi de 0.375, 0.250 e 0.125 mL, respectivamente. As suspensões coloidais de $\text{Ag}_x\text{Au}_{1-x}\text{NPs}$ obtidas foram deixadas para resfriar à temperatura ambiente.

AgNPs foram preparados empregando NaBH_4 como agente redutor e PVA como estabilizantes.[69] Em um procedimento típico para AgNPs, PVA (5 mL, 1% m/m) e solução de AgNO_3 (10 mL, 5 mM) foram injetados sequencialmente, dentro de um intervalo de 5 min, em uma solução resfriada em banho de gelo de NaBH_4 (30 mL, 2.2 mM) sob agitação vigorosa. A solução adquiriu prontamente uma coloração amarela clara e foi deixada reagir por 2 min. Em seguida, a mistura reacional foi colocada em banho de óleo pré-aquecido a 50 °C e agitada por 2 h para promover o crescimento de AgNPs. A suspensão coloidal AgNPs obtida foi deixada para resfriar à temperatura ambiente.

3.2.3 Síntese de nanopartículas trimetálicas $\text{Ag}_x\text{Au}_{1-x}/\text{PdNPs}$

Para a síntese de $\text{Ag}_x\text{Au}_{1-x}/\text{PdNPs}$, Ag/PdNPs e Au/PdNPs, ácido ascórbico (34 mg/mL) e solução de Na_2PdCl_4 (3.75 mM) foram adicionados gota a gota e sequencialmente a 30 mL de suspensão coloidal contendo AgNPs, AuNPs ou $\text{Ag}_x\text{Au}_{1-x}\text{NPs}$ em frasco Erlenmeyer à temperatura ambiente. Volumes específicos (0.2 mL para $\text{Ag}_x\text{Au}_{1-x}\text{NPs}$ e AuNPs; 0.45 mL para AgNPs) de ácido ascórbico e solução de Na_2PdCl_4

foram adicionados para produzir 5 mol% de revestimento nominal de Pd sobre a superfície de $\text{Ag}_x\text{Au}_{1-x}/\text{PdNPs}$. As suspensões coloidais contendo $\text{Ag}_x\text{Au}_{1-x}/\text{PdNPs}$ obtidas foram agitadas por alguns segundos antes de serem deixadas à temperatura ambiente por 12 h.

3.2.4 Imobilização de $\text{Ag}_x\text{Au}_{1-x}/\text{PdNPs}$ em TiO_2 ($\text{Ag}_x\text{Au}_{1-x}/\text{Pd}/\text{TiO}_2$)

Em um procedimento típico para substratos bifuncionais $\text{Ag}_x\text{Au}_{1-x}/\text{Pd}/\text{TiO}_2$, suspensão coloidal Ag/PdNPs , $\text{Ag}_x\text{Au}_{1-x}/\text{PdNPs}$ ou Au/PdNPs (30 mL) foi adicionada gota a gota a TiO_2 anatase (54 mg, previamente tratado a 200 °C por 3 h), seguido por injeção rápida de solução de HCl (0.081 mL, 2 M). A suspensão foi vigorosamente agitada por 2 h para promover a imobilização do $\text{Ag}_x\text{Au}_{1-x}/\text{PdNPs}$ sobre a superfície de TiO_2 . As suspensões contendo $\text{Ag}_x\text{Au}_{1-x}/\text{Pd}/\text{TiO}_2$ foram centrifugadas a 7830 rpm por 15 min e secas a 60 °C por 24 h.

3.2.5 Experimentos SERS e catalíticos

Para experimentos SERS/catalíticos, solução etanólica de PNTP (2 mL, 0.4 mM) foi rapidamente adicionada a $\text{Ag}_x\text{Au}_{1-x}/\text{Pd}/\text{TiO}_2$ (20 mg) em um frasco de vidro. A suspensão foi mantida sob agitação vigorosa por 2 h, e os catalisadores $\text{Ag}_x\text{Au}_{1-x}/\text{Pd}/\text{TiO}_2$ funcionalizados com PNTP foram centrifugados a 7830 rpm por 15 min e lavados três vezes com água Milli-Q. Após secagem ao ar, 3 mg dos catalisadores funcionalizados foram distribuídos uniformemente sobre uma cápsula de alumina porosa que integra uma cela de espectrômetro infravermelho de transformada de Fourier de refletância difusa (DRIFTS) que permite fluxo de gases e aquecimento (DiffusIR, Pike Technologies). A cela de reação foi selada com uma tampa de aço composta por uma janela de vidro que permite a transmissão da radiação do laser incidente (633 nm, He-Ne). Um balão de borracha foi purgado três vezes e preenchido com gás hidrogênio antes de ser conectado à cela de reação por meio de um tubo flexível. O reator foi fixado em um espectrômetro Raman InVia Reflex e os espectros SERS resolvidos no tempo foram obtidos em condições ambiente.

3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.3.1 Síntese e Caracterização de $\text{Ag}_x\text{Au}_{1-x}/\text{Pd}/\text{TiO}_2$

Nanopartículas bimetálicas do tipo liga metálica ($\text{Ag}_x\text{Au}_{1-x}\text{NPs}$) e nanopartículas monometálicas (AgNPs e AuNPs), cobertas por uma submonocamada de Pd ($\text{Ag}_x\text{Au}_{1-x}/\text{PdNPs}$) e imobilizadas em titânia anatase ($\text{Ag}_x\text{Au}_{1-x}/\text{Pd}/\text{TiO}_2$) foram escolhidas como substratos SERS-ativos e catalíticos. Para além das propriedades catalíticas de TiO_2 , o óxido inorgânico pode interagir fortemente com nanocatalisadores em sua superfície, e espécies ativadas de hidrogênio podem ser facilmente espalhadas (*spillover*) para sua superfície.[32] A Figura 3.1 exibe imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) para os substratos $\text{Ag}_x\text{Au}_{1-x}/\text{Pd}/\text{TiO}_2$ preparados, composto de $\text{Ag}_x\text{Au}_{1-x}/\text{PdNPs}$ esféricas de tamanho relativamente uniforme, distribuídas sobre o sólido inorgânico.

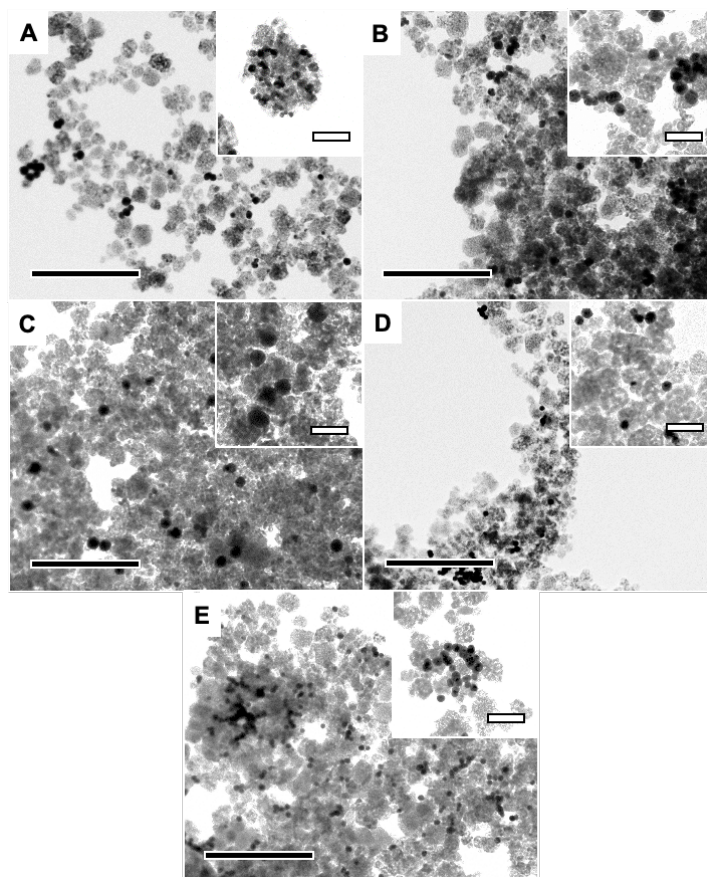


Figura 3.1. Imagens de TEM para (A) Ag/PdNPs , (B) $\text{Ag}_{0.75}\text{Au}_{0.25}/\text{PdNPs}$, (C) $\text{Ag}_{0.50}\text{Au}_{0.50}/\text{PdNPs}$, (D) $\text{Ag}_{0.25}\text{Au}_{0.75}/\text{PdNPs}$, e (E) Au/PdNPs imobilizadas em TiO_2 anatase. As barras de escala em (A) (500 nm para a imagem de baixa magnificação e 100 nm para a imagem de alta magnificação) se aplicam a todas as imagens de TEM.

A composição de $\text{Ag}_x\text{Au}_{1-x}$ NPs foi controlada pela modulação da razão $\text{Ag}^+/\text{AuCl}_4^-$ durante a síntese para formar AgNPs, $\text{Ag}_{0.75}\text{Au}_{0.25}$ NPs, $\text{Ag}_{0.50}\text{Au}_{0.50}$ NPs, $\text{Ag}_{0.25}\text{Au}_{0.75}$ NPs e AuNPs com espectros UV-vis de extinção característicos que apresentaram uma única posição de máximo de SPR como função da composição (Figura 3.2A). O pico de extinção é deslocado linearmente para o vermelho como função da diminuição na fração molar de Ag em substratos $\text{Ag}_x\text{Au}_{1-x}$ NPs, de 398 nm (para AgNPs) a 522 nm (para AuNPs), conforme exibido na Figura 3.2B. Essas observações corroboram com a formação bem-sucedida de $\text{Ag}_x\text{Au}_{1-x}$ NPs bimetálicas do tipo liga metálica, bem como a formação de AgNPs e AuNPs monometálicas.[70–74]

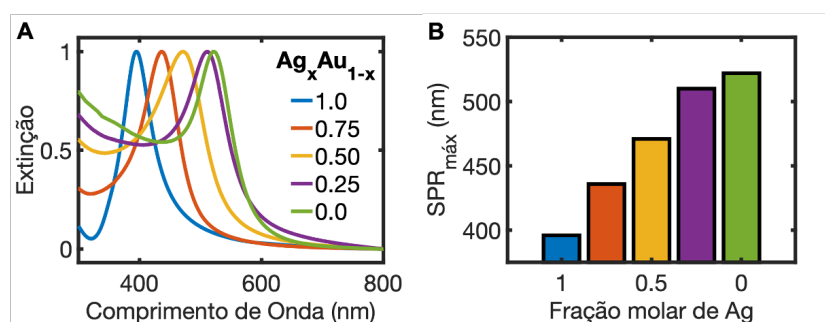


Figura 3.2. (A) Espectros UV-vis de extinção e (B) posição do pico de SPR como função fração molar de Ag (valor de x) em $\text{Ag}_x\text{Au}_{1-x}$ NPs. Espectros de UV-vis de extinção para as diferentes $\text{Ag}_x\text{Au}_{1-x}$ NPs foram normalizados para facilitar a comparação.

A deposição de Pd foi realizada através da redução química de PdCl_4^{2-} na presença de suspensões coloidais contendo $\text{Ag}_x\text{Au}_{1-x}$ NPs. As Figuras 3.3A e 3.3B mostram que o processo de cobertura da superfície de AgNPs e AuNPs com Pd levou à diminuição da intensidade do pico SPR e leve alargamento do espectro UV-vis de extinção, tais mudanças ópticas são reportadas como sendo características da cobertura de NPs monometálicas com Pd.[48,75,76] Devido ao fato de a parte imaginária da função dielétrica de Pd ser relativamente grande, quando comparada com aquelas de Ag e Au, na faixa de comprimento de onda visível, espera-se certo grau amortecimento de SPR no espectro de extinção.[48,77] Efeitos ópticos idênticos foram também observados para $\text{Ag}_x\text{Au}_{1-x}$ NPs bimetálicas antes e após deposição de Pd na superfície (Figuras 3.3C a 3.3E).

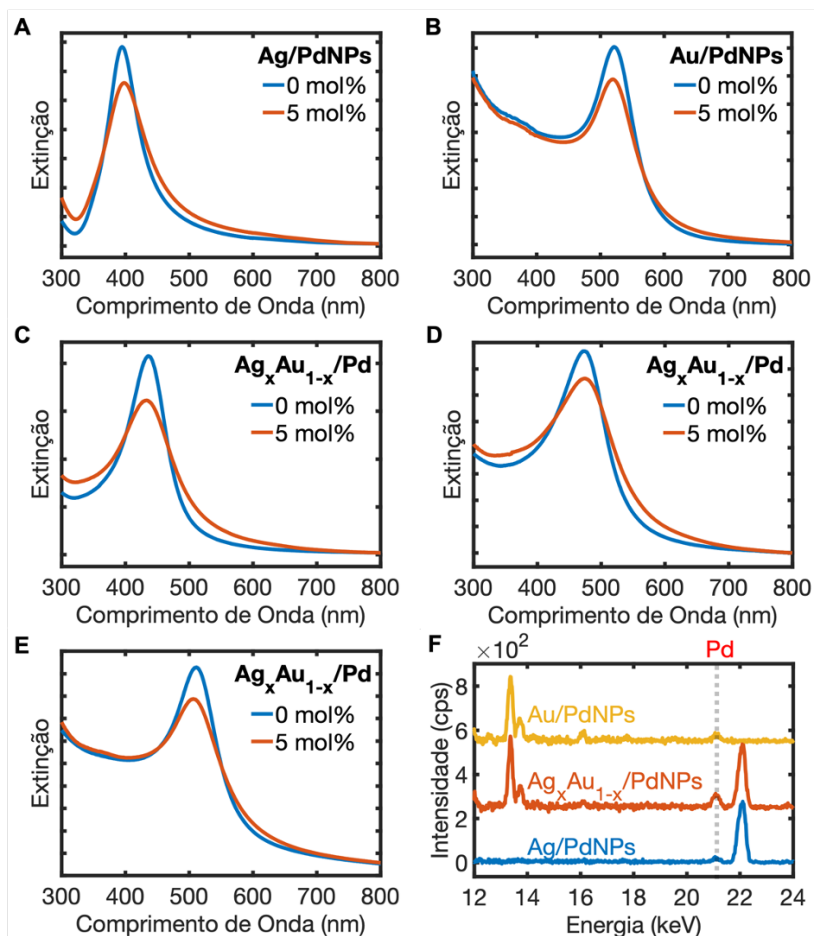


Figura 3.3. Espectros UV-vis de extinção de (A) AgNPs, (B) AuNPs monometálicas; e (C) $\text{Ag}_{0.75}\text{Au}_{0.25}$ NPs, (D) $\text{Ag}_{0.50}\text{Au}_{0.50}$ NPs e (E) $\text{Ag}_{0.25}\text{Au}_{0.75}$ NPs bimetálicas antes (0 mol%, azul) e após (5 mol%, laranja) deposição de 5 mol% de Pd na superfície. Espectros UV-vis de extinção antes e após deposição de 5 mol% de Pd foram obtidos em condições idênticas. (F) Análise EDS de Ag/PdNPs, $\text{Ag}_{0.50}\text{Au}_{0.50}$ /PdNPs e Au/PdNPs.

A redução de Pd sobre $\text{Ag}_x\text{Au}_{1-x}$ NPs foi ainda investigada pela obtenção de mapeamentos elementares empregando-se análise de espectroscopia de raios-X de dispersão de elétrons (EDS), que auxiliou na constatação da presença de Pd na superfície de substratos catalíticos SERS-ativo preparados e auxiliou na corroboração com a formação de $\text{Ag}_x\text{Au}_{1-x}$ NPs bimetálicas do tipo liga metálica (espectros EDS são exibidos na Figura 3.3F e mapeamento elementar é exibido na Figura S3.1 em Material Suplementar). Análise elementar de EDS também indicou que a composição elementar de $\text{Ag}_x\text{Au}_{1-x}$ /PdNPs é semelhante às razões molares empregadas para a preparação das NPs imobilizadas em TiO_2 , de forma que a composição de Ag/PdNPs, $\text{Ag}_{0.50}\text{Au}_{0.50}$ /PdNPs e Au/PdNPs foi determinada como sendo igual a Ag/Pd_{6.7 mol%}NPs, $\text{Ag}_{0.43}\text{Au}_{0.57}$ /Pd_{5.5 mol%}NPs e Au/Pd_{3.7 mol%}NPs, respectivamente.

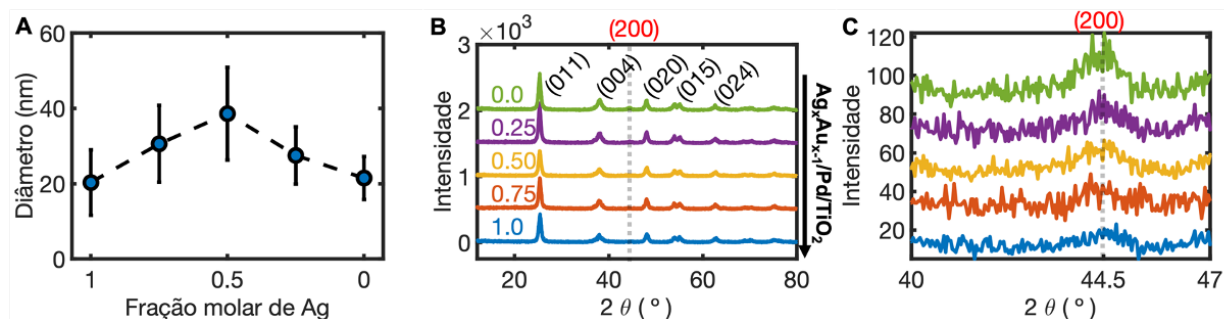


Figura 3.4. (A) Diâmetro médio calculado de Ag_xAu_{1-x}/Pd/TiO₂ como função da fração molar de Ag (valor de x), segundo distribuições de tamanho exibidas na Figura S3.2. (B) Padrões DRX de Ag_xAu_{1-x}/Pd/TiO₂ como função da fração molar de Ag (valor de x). Índices associados a TiO₂ anatase (arquivo de cartão ICSD n° 94566) e Ag_xAu_{1-x}NPs (arquivo de cartão ICSD n° 52545 para Ag; n° 104385 para AgAu e n° 52700 para Au) são mostrados em preto e vermelho, respectivamente. (C) Padrões DRX de Ag_xAu_{1-x}/Pd/TiO₂ como função da fração molar de Ag. o pico de difração no ângulo de varredura igual a ~44,5°, indexando o plano (200) de AgNPs, Ag_xAu_{x-1}NPs e AuNPs é exibido em detalhe.

O processo de incorporação de Ag_xAu_{1-x}/PdNPs em TiO₂ para formar os substratos catalíticos Ag_xAu_{1-x}/Pd/TiO₂, representados na Figura 3.1, foi obtido pela formação de uma carga superficial dependente do pH na presença de suspensão coloidal de Ag_xAu_{1-x}/PdNPs (veja Seção Experimental). As imagens de TEM mostram que, para todas as amostras, foi obtida uma distribuição homogênea de NPs sobre a superfície do óxido com poucos agregados menores, importantes para a formação de *hotspots*. As distribuições de tamanho de partícula, representadas na Figura 3.4A como função da fração molar de Ag (e em detalhe na Figura S3.2), mostram que o diâmetro de Ag_xAu_{1-x}/PdNPs imobilizadas em TiO₂ aumentam de 20 ± 9 nm para 39 ± 10 nm à medida que a fração molar de Ag diminui de 1 para 0.50 (de Ag/Pd/TiO₂ para Ag_{0.50}Au_{0.50}/Pd/TiO₂); depois sendo o diâmetro médio reduzido gradualmente a 22 ± 6 nm à medida que a carga de Ag diminuiu ainda mais de 0.50 a 0 (em Au/Pd/TiO₂). Finalmente, os substratos bifuncionais preparados foram analisados por difração de pó de raios X (XRD) (Figura 3.4B). Picos típicos de XRD associados à fase anatase de TiO₂ foram observados em todas as amostras (2θ = 25°, 48° e 54°).[78] Picos de difração de baixa intensidade em ângulos 2θ iguais a 44,5°, 64,6° e 77,6° foram detectados, indexando os planos (200), (220) e (311) de AgNPs, Ag_xAu_{x-1}NPs (liga metálica) e AuNPs recobertas de Pd (o pico de difração no ângulo de varredura em ~44,5° é exibido em detalhe na Figura 3.4C). Ângulos de reflexão de Ag_xAu_{1-x}NPs são idênticos aos homólogos substratos monometálicos AgNPs e AuNPs devido ao fato de as constantes de rede serem muito semelhantes para ambos os metais.[73,74] Em geral, os resultados apontam para a

preparação bem-sucedida de $\text{Ag}_x\text{Au}_{1-x}/\text{Pd}/\text{TiO}_2$ como substratos catalíticos e SERS-ativo.

3.3.2 Hidrogenação Catalítica de PNTP

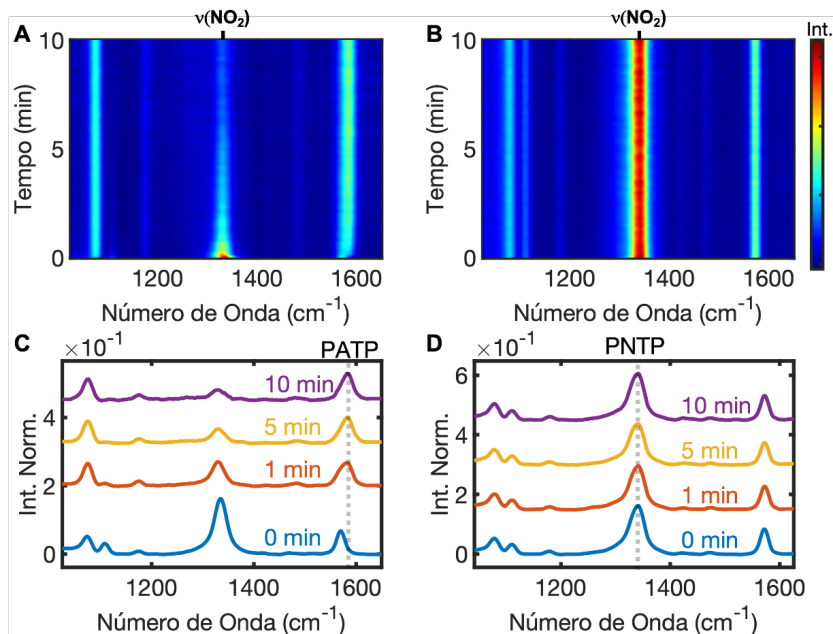


Figura 3.5. Espectros SERS *in situ* dependentes do tempo durante redução de PNTP catalisada por Pd sob atmosfera de H_2 na superfície de (A) $\text{Au}/\text{Pd}/\text{TiO}_2$ e (B) $\text{Ag}/\text{Pd}/\text{TiO}_2$. A barra de escala de intensidade “Int” considera a intensidade espectral normalizada e se aplica a todos os espectros SERS dependentes do tempo. Espectros SERS registrados em intervalos de tempo selecionados durante a hidrogenação catalítica de PNTP a PATP na superfície de (C) $\text{Au}/\text{Pd}/\text{TiO}_2$ e (D) $\text{Ag}/\text{Pd}/\text{TiO}_2$.

A influência da razão Ag/Au em substratos $\text{Ag}_x\text{Au}_{1-x}/\text{Pd}/\text{TiO}_2$ no desempenho catalítico foi estudada por SERS *in situ*, através da investigação da hidrogenação de PNTP a PATP, catalisada por Pd, como uma reação modelo à temperatura ambiente. Por quimissorção, a superfície dos catalisadores $\text{Ag}_x\text{Au}_{1-x}/\text{Pd}/\text{TiO}_2$ foi funcionalizada com PNTP, que foi reduzido *in situ* com a introdução de uma atmosfera de hidrogênio. A Figura 3.5 (0 min) apresenta os espectros SERS da monocamada PNTP, contendo três bandas Raman características em 1110 cm^{-1} , 1335 cm^{-1} e 1570 cm^{-1} (atribuídas aos modos de vibração de estiramento antissimétrico e simétrico de NO_2 e o modo de vibração do anel fenil)[79] para $\text{Au}/\text{Pd}/\text{TiO}_2$ e $\text{Ag}/\text{Pd}/\text{TiO}_2$. Características espectrais idênticas foram observadas nos espectros SERS para a monocamada de PNTP em $\text{Ag}_x\text{Au}_{1-x}/\text{Pd}/\text{TiO}_2$ (Figura 3.6, 0 min).

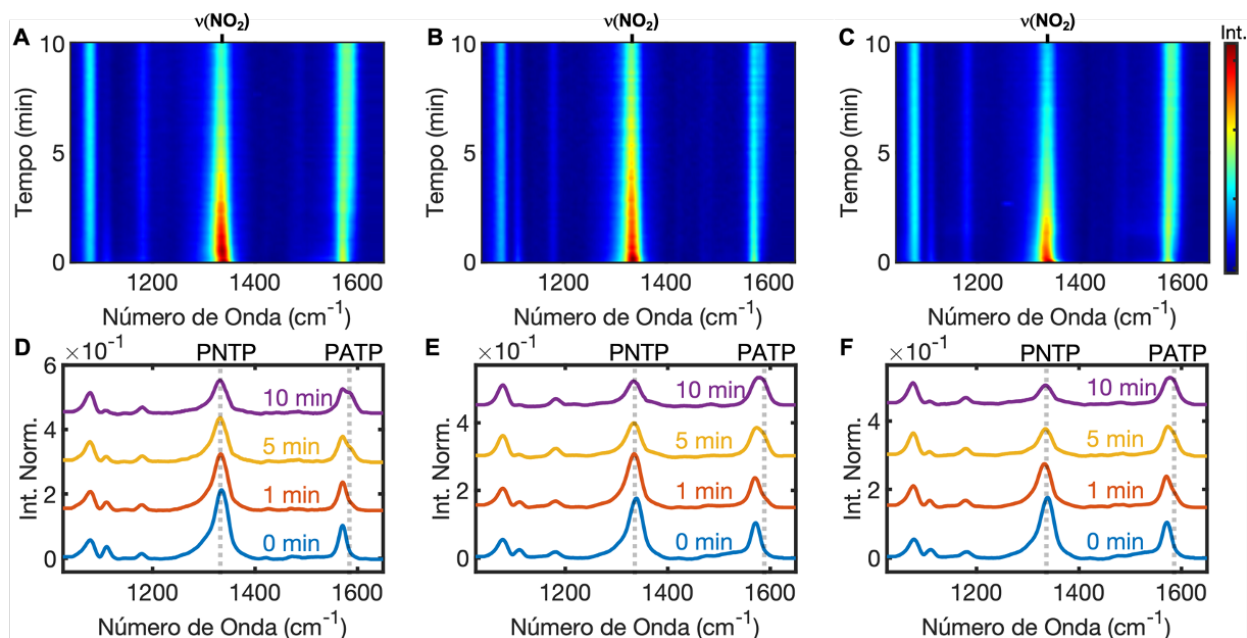


Figura 3.6. Espectros SERS *in situ* dependentes do tempo durante redução de PNTP catalisada por Pd sob atmosfera de H₂ na superfície de (A) Ag_{0.75}Au_{0.25}/Pd/TiO₂, (B) Ag_{0.50}Au_{0.50}/Pd/TiO₂ e (C) Ag_{0.25}Au_{0.75}/Pd/TiO₂. A barra de escala de intensidade “Int” considera a intensidade espectral normalizada e se aplica a todos os espectros SERS dependentes do tempo. Espectros SERS registrados em intervalos de tempo selecionados durante a hidrogenação catalítica de PNTP a PATP na superfície de (D) Ag_{0.75}Au_{0.25}/Pd/TiO₂, (E) Ag_{0.50}Au_{0.50}/Pd/TiO₂ e (F) Ag_{0.25}Au_{0.75}/Pd/TiO₂.

Depois de iniciada a reação catalítica, os espectros SERS dependentes do tempo foram registrados em intervalos de 10 s por um período total 10 min, conforme ilustrado nas Figuras 3.5 e 3.6. Considerando-se o substrato catalítico e plasmônico Au/Pd/TiO₂, as intensidades das bandas Raman de PNTP diminuem gradualmente com o aumento do tempo de reação, facilmente evidenciado pela banda Raman próxima de 1335 cm⁻¹ (Figuras 3.5A e 3.5C). Simultaneamente, uma banda característica do anel fenólico de PATP emerge nos espectros SERS dependentes do tempo com número de onda igual a 1585 cm⁻¹ (Figuras 3.5A e 3.5C).[29,41] Estas observações indicam que PNTP pode ser hidrogenado a PATP com sucesso na superfície de Au/Pd/TiO₂. Observações similares atestam que a conversão catalítica de PNTP a PATP também pode ser detectada sobre Ag_xAu_{1-x}/Pd/TiO₂, porém em taxas significativamente mais baixas quando comparadas à redução na superfície de Au/Pd/TiO₂ (Figura 3.6). Curiosamente, a formação de PATP não foi detectada sobre Ag/Pd/TiO₂, embora moléculas de PNTP tenham formado uma monocamada na superfície do metal (Figuras 3.5B e 3.5D). Após 10 min sob atmosfera

de gás hidrogênio, os espectros SERS permaneceram essencialmente inalterados, indicando que a hidrogenação catalítica de PNTTP é inibida em Ag/Pd/TiO₂.

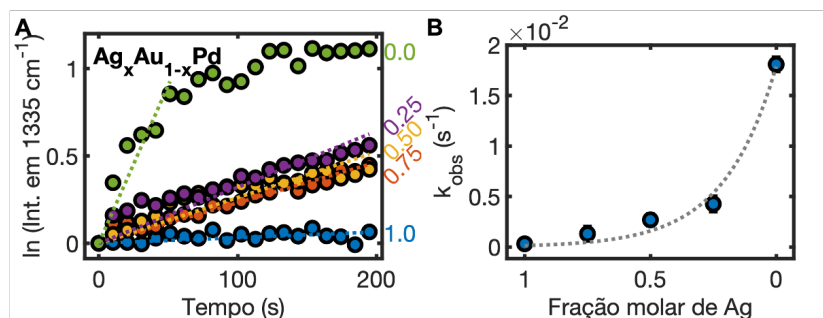


Figura 3.7. (A) Logaritmo natural da intensidade Raman em 1335 cm⁻¹ [ln(Int. em 1335 cm⁻¹)] como função do tempo de reação de hidrogenação catalítica de PNTTP em Ag_xAu_{1-x}/Pd/TiO₂. Na Figura a evolução da reação para as diferentes frações molares de Ag empregadas é exibida (valor de x). (B) Constantes de velocidade normalizadas como função da fração molar de Ag em Ag_xAu_{1-x}/Pd/TiO₂. As barras de erro correspondem ao desvio padrão de pelo menos três medidas.

É reportado que a hidrogenação catalítica de PNTTP para formar PATP em superfícies de metais nobres segue uma cinética de primeira ordem.[29,39] Além disso, a intensidade integrada da banda Raman em 1335 cm⁻¹ (atribuída ao estiramento simétrico de NO₂ de moléculas de PNTTP adsorvidas quimicamente) pode ser usada para investigar a evolução da redução de PNTTP a PATP [ln(Int. em 1335 cm⁻¹)] e calcular constantes de taxa de reação (k_{obs}).[29] A Figura 3.7 exhibe as constantes de velocidade como função da relação Ag/Au em substratos Ag_xAu_{1-x}/Pd/TiO₂, calculada com base na intensidade integrada monitorada da banda Raman em 1335 cm⁻¹. Esses resultados mostram que a hidrogenação catalítica de PNTTP a PATP é altamente dependente das variações composicionais de Ag_xAu_{1-x}/PdNPs immobilizadas em TiO₂, de forma que as constantes de velocidade calculadas exibiram crescimento exponencial como função da diminuição da fração molar de Ag nos catalisadores plasmônicos. Conforme explicitado anteriormente, o substrato Ag/Pd/TiO₂ não possibilitou a hidrogenação catalítica de PNTTP a PATP. Substratos trimetálicos Ag_xAu_{1-x}/Pd/TiO₂ demonstraram-se ativos para esta reação e as constantes de velocidade aumentaram gradualmente de 1.31 x 10⁻³ s⁻¹ (para Ag_{0.75}Au_{0.25}/Pd/TiO₂) a 4.27 x 10⁻³ s⁻¹ (para Ag_{0.25}Au_{0.75}/Pd/TiO₂). No geral, Au/Pd/TiO₂ foi o substrato bifuncional que exibiu a maior atividade catalítica dentre todos os materiais preparados, com valor de k_{obs} calculado para hidrogenação de PNTTP de 18.1 x 10⁻³ s⁻¹. Monitoramento SERS *in situ* também foi usado para monitorar a redução catalítica de PNTTP sobre Ag_xAu_{1-x}/TiO₂, isto é, sem a presença de Pd na superfície de

$\text{Ag}_x\text{Au}_{1-x}\text{NPs}$ bimetálicas, sob condições de hidrogenação idênticas (Figura 3.8). Como esperado, substratos $\text{Ag}_x\text{Au}_{1-x}/\text{TiO}_2$ não foram capazes de catalisar a conversão de PNTF a PATP. Esses resultados demonstram que o hidrogênio molecular não pôde ser ativado nas superfícies $\text{Ag}_x\text{Au}_{1-x}\text{NPs}$ bimetálicas ou AgNPs e AuNPs monometálicas,[29,33] nas condições experimentais empregadas, e que o componente superficial de Pd na forma de uma submonocamada é crucial para a ativação dissociativa de H_2 e consequente hidrogenação de moléculas de PNTF na monocamada.

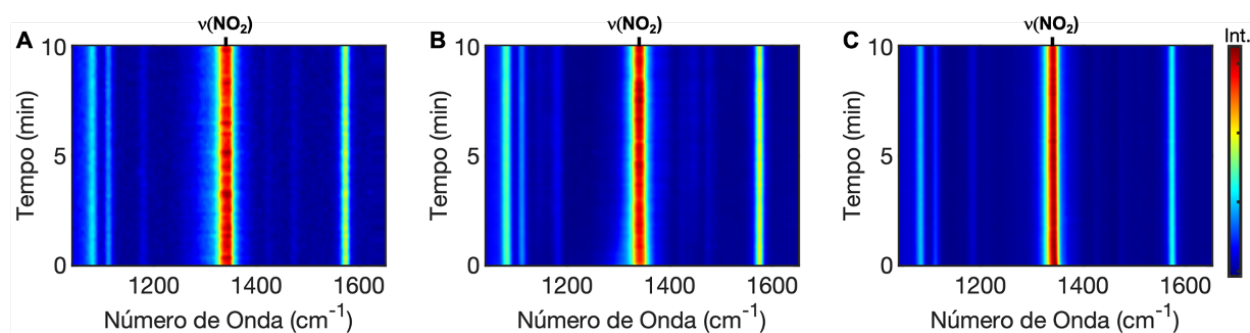


Figura 3.8. Espectros SERS *in situ* dependentes do tempo durante tentativa de hidrogenação de PNTF sob atmosfera de H_2 na superfície de (A) Ag/TiO_2 , (B) $\text{Ag}_{0.50}\text{Au}_{0.50}/\text{TiO}_2$ e (C) Au/TiO_2 . A barra de escala de intensidade “Int” considera a intensidade espectral normalizada e se aplica a todos os espectros SERS dependentes do tempo.

3.3.3 Oxidação Plasmon-Mediada de PATP

Como forma de aprofundar a avaliação e caracterização do papel das variações composicionais na atividade catalítica de substratos $\text{Ag}_x\text{Au}_{1-x}/\text{Pd}/\text{TiO}_2$, o acoplamento oxidativo, mediado por SPR, de PATP a DMAB foi escolhida como uma reação modelo à temperatura ambiente. Através da hidrogenação de PNTF catalisada por Pd, moléculas de PATP quimisorvidas foram produzidas *in situ* na superfície de substratos $\text{Ag}_x\text{Au}_{1-x}/\text{Pd}/\text{TiO}_2$ e $\text{Au}/\text{Pd}/\text{TiO}_2$ após a introdução de uma atmosfera de hidrogênio. Dado que a hidrogenação de PNTF foi demonstrada como sendo inibida em $\text{Ag}/\text{Pd}/\text{TiO}_2$, moléculas de PATP foram quimisorvidas diretamente na superfície dos catalisadores plasmônicos para formar uma monocamada. A transformação de PATP para DMAB foi realizada e monitorada por SERS sob uma atmosfera de hidrogênio, e a potência do laser incidente serviu como fonte de excitação de SPR e permitiu sondar a conversão através sinal SERS do produto de acoplamento oxidativo.

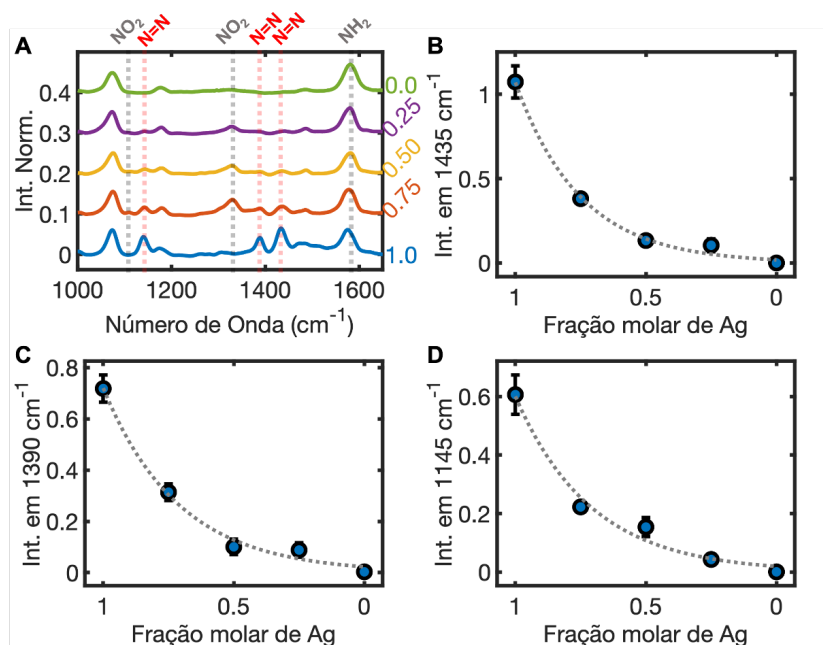


Figura 3.9. (A) Espectros SERS como função da fração molar de Ag empregando-se $\text{Ag}_x\text{Au}_{1-x}/\text{Pd}/\text{TiO}_2$, funcionalizados com PATP produzido *in situ* e medidos sob atmosfera de hidrogênio. Razões de intensidade Raman DMAB/(DMAB+PATP+PNTP) (B) 1435/1081 cm^{-1} , (C) 1390/1080 cm^{-1} e (D) 1145/1080 cm^{-1} como função da fração molar de Ag nos catalisadores $\text{Ag}_x\text{Au}_{1-x}/\text{Pd}/\text{TiO}_2$. Na Figura, 'NO₂' faz referência a bandas Raman atribuídas a modos de vibração de PNTP, 'NH₂' a modos de vibração de PATP e 'N=N' a modos de vibração de DMAB. Os espectros foram normalizados em relação à banda em 1081 cm^{-1} . As barras de erro correspondem ao desvio padrão de pelo menos três medidas.

Os espectros SERS dos catalisadores $\text{Ag}/\text{Pd}/\text{TiO}_2$ funcionalizados com PATP e $\text{Ag}_x\text{Au}_{1-x}/\text{Pd}/\text{TiO}_2$ e $\text{Au}/\text{Pd}/\text{TiO}_2$ funcionalizados com PATP produzidos *in situ* como função da fração molar de Ag são exibidos na Figura 3.9A. Os espectros SERS dos materiais $\text{Ag}_x\text{Au}_{1-x}/\text{Pd}/\text{TiO}_2$ funcionalizados contêm três conjuntos de bandas Raman: (i) os sinais em 1081 e 1335 cm^{-1} que podem ser atribuídos aos modos de vibração de estiramento CS e NO₂ de PNTP, respectivamente;[29,41,79] (ii) os sinais em 1081 e 1584 cm^{-1} que podem ser atribuídos aos modos A₁ de PATP;[32,41,80] e (iii) os sinais em 1081, 1145, 1390 e 1435 cm^{-1} que podem ser atribuídos aos modos A_g de DMAB.[32,63,67] Os espectros SERS de $\text{Ag}/\text{Pd}/\text{TiO}_2$ e $\text{Au}/\text{Pd}/\text{TiO}_2$ exibem conjuntos de bandas atribuídos apenas aos modos de vibração de DMAB e PATP, respectivamente. Os resultados indicam que PATP produzido *in situ* (via hidrogenação catalítica de PNTP) pode ser convertido seletivamente a DMAB por acoplamento oxidativo mediado por SPR em catalisadores $\text{Ag}_x\text{Au}_{1-x}/\text{Pd}/\text{TiO}_2$. Embora a conversão de PNTP a PATP tenha sido inibida na superfície $\text{Ag}/\text{Pd}/\text{TiO}_2$, a conversão seletiva de PATP em DMAB pode ocorrer com sucesso nestes catalisadores plasmônicos. Curiosamente, nenhuma formação de

DMAB é detectada em Au/Pd/TiO₂ após a irradiação laser incidente sob atmosfera de hidrogênio.

A conversão do produto de oxidação mediada por SPR pode ser atestada qualitativamente monitorando-se as razões de intensidade DMAB/(DMAB+PATP+PNTP) 1435/1081 cm⁻¹. [32,55,67] A Figura 3.9B apresenta a razão de intensidades Raman 1435/1081 cm⁻¹ como função da fração molar de Ag. As razões de intensidade de DMAB/(DMAB+PATP+PNTP) variam drasticamente à medida que a fração molar de Ag varia em Ag_xAu_{1-x}/PdNPs immobilizadas em TiO₂. Neste caso, o rendimento de DMAB aumentou exponencialmente com o aumento da fração molar de Ag em nanocatalisadores Ag_xAu_{1-x}/Pd/TiO₂, e tendências semelhantes foram observadas para outros modos vibracionais atribuídos a DMAB (Figuras 3.9C e 3.9D). Especificamente, as razões de intensidade 1435/1081 cm⁻¹ corresponderam a 0.38, 0.13 e 0.10 para Ag_{0.75}Au_{0.25}/Pd/TiO₂, Ag_{0.50}Au_{0.50}/Pd/TiO₂ e Ag_{0.25}Au_{0.75}/Pd/TiO₂, respectivamente. Ag/Pd/TiO₂ apresentou o maior rendimento de produto entre todos os catalisadores preparados, com uma razão de intensidade correspondente 1435/1081 cm⁻¹ a 1.07. Finalmente, as Au/PdNPs immobilizadas em TiO₂ não apresentaram nenhuma atividade para a oxidação de PATP, conforme explicitado anteriormente.

3.3.4 Performance Catalítica de Ag_xAu_{1-x}/Pd/TiO₂

Com base nos resultados discutidos até o presente momento, foi demonstrado que a razão Ag/Au possui grande influência na atividade catalítica de materiais SERS-ativo bifuncionais Ag_xAu_{1-x}/Pd/TiO₂. Especificamente, a presença de Ag nos catalisadores SERS-ativos diminui rapidamente as taxas de hidrogenação de PNTP catalisada por Pd, e até mesmo inibe a reação em substratos Ag/Pd/TiO₂. Por outro lado, à medida que o teor de Ag aumenta nos substratos catalíticos e ativos em SERS, a conversão do produto de acoplamento oxidativo de PATP mediado por SPR, é altamente otimizada, de forma que formação máxima de DMAB é alcançada para o material Ag/Pd/TiO₂.

As variações observadas no desempenho catalítico em relação à hidrogenação de PNTP e em relação à oxidação de PATP podem ser explicadas pela formação de espécies de óxidos e hidróxidos de Ag na superfície metálica como resultado do aquecimento local induzido por SPR [67] ou produzido durante a fabricação de NPs

contendo Ag.[55] Esses óxidos de Ag podem passivar a superfície das NPs e inibir a adsorção de hidrogênio e o transbordamento (*spillover*) de espécies ativadas de hidrogênio em sítios ativos de Pd.[81,82] Isto leva, conseqüentemente, a uma diminuição drástica na atividade catalítica de hidrogenação sobre os catalisadores Ag/PdNPs e Ag_xAu_{1-x}/PdNPs suportados em TiO₂. Além disso, a formação de óxido/hidróxido de Ag na superfície das NPs também pode promover e facilitar a oxidação de PATP, mesmo em atmosfera redutora de H₂. O mecanismo é reportado como perpassando, em um primeiro momento, pela ativação de ³O₂, sendo o oxigênio molecular um acceptor de elétrons quentes gerados pela excitação e decaimento não-radiativo de SPR, na superfície de NPs plasmônicas. Devido à exposição ao laser e conseqüente aquecimento local induzido por SPR, ³O₂ pode produzir espécies metálicas oxidadas na superfície de NPs plasmônicas. A Ag oxidada na superfície, então, é capaz de promover seletivamente a transformação de PATP a DMAB via acoplamento oxidativo.[55,58] A conversão de PATP em DMAB ainda pode ocorrer sob uma atmosfera de hidrogênio, uma vez que a oxidação de PATP por óxidos/hidróxidos de Ag é energeticamente favorável e altamente seletiva.[32]

Como forma de investigar de maneira mais profunda o papel de Ag oxidada na inibição da hidrogenação de PNTTP e na promoção da oxidação de PATP, os catalisadores Ag/Pd/TiO₂ e Au/Pd/TiO₂ foram analisados por espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS), conforme exibido nos espectros de alta resolução presentes na Figura 3.10. Os picos XPS de Ag 3d para o material Ag/Pd/TiO₂ preparado foram deconvoluídos e resultaram em duas séries de componentes: picos com energias de ligação de 368.2 e 374.4 eV atribuídos à Ag metálica[83–85], e picos em 367.8 e 373.9 eV que podem ser atribuídos à forma oxidada de Ag[83–85] (Figura 3.10A). Esses resultados apontam para a oxidação parcial de Ag/PdNPs suportadas em TiO₂ preparadas como substratos bifuncionais. Além disso, a diferença na energia de ligação entre Ag não-oxidada e oxidada (0.3 eV) sugere a formação de Ag₂O na superfície, uma vez que os deslocamentos na energia ligação são geralmente maiores para indicar a formação de AgO (0.8-1.0 eV).[83,86]

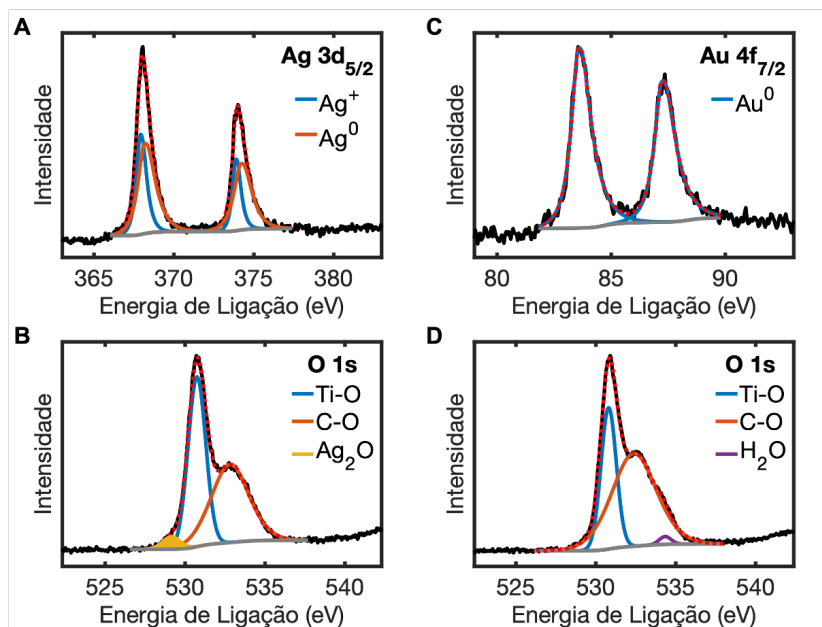


Figura 3.10. Espectros de fotoelétrons de raios X (XPS) de alta resolução de catalisadores **(A-B)** Ag/Pd/TiO₂ e **(C-D)** Au/Pd/TiO₂ nas regiões de **(A)** Ag 3d, **(B,D)** O 1s **(C)** e Au 4f. As linhas azul, laranja, roxa e amarela representam a deconvolução das diferentes contribuições no espectro XPS. A curva em vermelho corresponde ao envelope das diferentes contribuições ajustadas ao espectro XPS.

Características espectrais na região O 1s do espectro XPS corroboram ainda mais com a formação de Ag oxidada na superfície de catalisadores Ag/Pd/TiO₂ (Figura 3.10B). O espectro de O 1s de alta resolução adquirido é amplo e complexo, como consequência da contribuição de várias espécies oxigenadas presentes na amostra. O pico bem definido e intenso em 530.7 eV é atribuído à energia de ligação O 1s para TiO₂. [87,88] Um pico largo com energia de ligação correspondente de 532.8 eV pode ser originário de moléculas de citrato, bem como produtos de oxidação de citrato ou outras espécies de carbono oxidado. [83,89] Para além, um pico de baixa intensidade pode ser observado com uma energia de ligação correspondente a 529.1 eV. A posição do pico de baixa intensidade concorda com os dados tabulados para a energia de ligação de O 1s para Ag₂O, [83,84,90] de forma que o conjunto de dados obtidos e discutidos corroboram de maneira indubitável com a formação de óxidos de Ag de superfície em catalisadores SERS-ativo Ag/Pd/TiO₂.

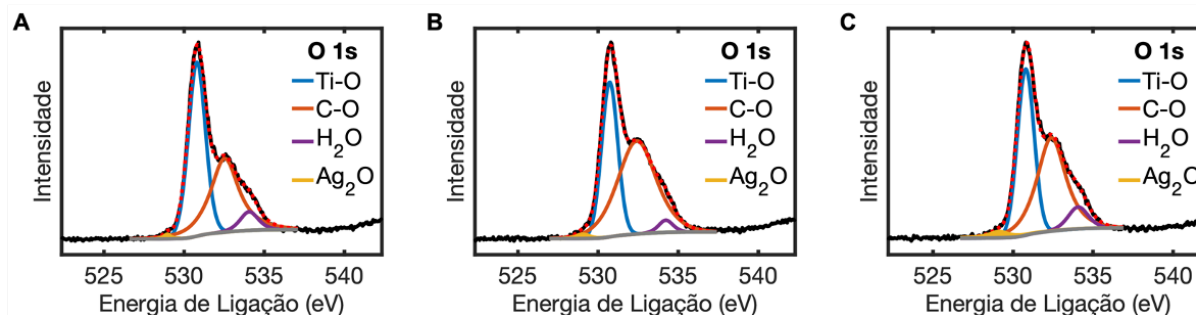


Figura 3.11. Espectros de fotoelétrons de raios X (XPS) de alta resolução de catalisadores na região de O 1s para **(A)** $\text{Ag}_{0.75}\text{Au}_{0.25}/\text{Pd}/\text{TiO}_2$, **(B)** $\text{Ag}_{0.50}\text{Au}_{0.50}/\text{Pd}/\text{TiO}_2$ e **(C)** $\text{Ag}_{0.25}\text{Au}_{0.75}/\text{Pd}/\text{TiO}_2$. As linhas azul, laranja, amarela e roxa representam a deconvolução das diferentes contribuições no espectro XPS. A curva em vermelho corresponde ao envelope das diferentes contribuições ajustadas ao espectro XPS.

Por comparação, os dados de XPS para as regiões Au 4f e O 1s de $\text{Au}/\text{Pd}/\text{TiO}_2$ não indicam a presença de óxidos na superfície metálica dos materiais bifuncionais (Figura 3.10C e 3.10D). A energia de ligação Au 4f_{7/2} de 83.7 eV é idêntica ao valor reportado para Au metálico em Au/PdNPs . [78,85] A região O 1s deconvoluída exibiu picos em 534.3, 532.5 e 530.8 eV atribuídos a moléculas de água adsorvidas, citrato ou produtos da oxidação do citrato e TiO_2 , respectivamente. [87,89,91] Por outro lado, picos de baixíssima intensidade com energia de ligação característica atribuída a Ag_2O foram também detectados para os catalisadores trimetálicos ativos em SERS $\text{Ag}_x\text{Au}_{1-x}/\text{Pd}/\text{TiO}_2$ (Figura 3.11), e indicam a contribuição dessas espécies oxidadas na superfície de NPs na modulação da atividade catalítica discutida no presente trabalho.

3.4 CONCLUSÕES

Em resumo, o efeito das variações composicionais em substratos bifuncionais $\text{Ag}_x\text{Au}_{1-x}/\text{Pd}/\text{TiO}_2$ na modulação da atividade catalítica para a hidrogenação de PNTP, catalisada por Pd, e o acoplamento oxidativo, mediado por SPR, de PATP foi investigado empregando-se monitoramento SERS *in situ*. Ag/PdNPs , $\text{Ag}_x\text{Au}_{1-x}/\text{PdNPs}$ e Au/PdNPs imobilizadas em TiO_2 exibiram forma esférica, dimensões relativamente uniformes e distribuição homogênea sobre a superfície do óxido inorgânico. Monitoramento SERS *in situ* demonstrou que tanto a hidrogenação de PNTP quanto a atividade catalítica de oxidação de PATP dependem significativamente da proporção de Ag e Au em substratos bifuncionais. As taxas de hidrogenação de PNTP aumentaram exponencialmente com a diminuição da fração molar de Ag em materiais $\text{Ag}_x\text{Au}_{1-x}/\text{Pd}/\text{TiO}_2$, e exibe máximo valor de constante de velocidade observada para $\text{Au}/\text{Pd}/\text{TiO}_2$. Adicionalmente, a formação de PATP foi inibida em $\text{Ag}/\text{Pd}/\text{TiO}_2$. Por outro lado, a conversão catalítica de PATP a DMAB aumentou exponencialmente com o aumento da fração molar de Ag, e a transformação não pôde ser detectada em $\text{Au}/\text{Pd}/\text{TiO}_2$ sob atmosfera redutora de hidrogênio. Neste caso, o maior rendimento de DMAB foi detectado sobre a superfície de $\text{Ag}/\text{Pd}/\text{TiO}_2$. As variações na atividade catalítica podem ser explicadas pela formação de óxidos de Ag na superfície de catalisadores bifuncionais, capazes de inibir a adsorção de hidrogênio sobre os sítios ativos de Pd e favorecer energeticamente a oxidação de PATP. Ag_2O superficial foi detectado em todos os catalisadores $\text{Ag}_x\text{Au}_{1-x}/\text{Pd}/\text{TiO}_2$ contendo Ag, enquanto nenhum óxido de superfície pôde ser detectado para $\text{Au}/\text{Pd}/\text{TiO}_2$, auxiliando na confirmação do papel de Ag oxidada na modulação da atividade catalítica. Com base neste estudo, o papel da Ag oxidada na atividade catalítica de substratos bifuncionais é esclarecido e pode orientar o *design* racional de catalisadores SERS-ativos de alta performance.

3.5 MATERIAL SUPLEMENTAR

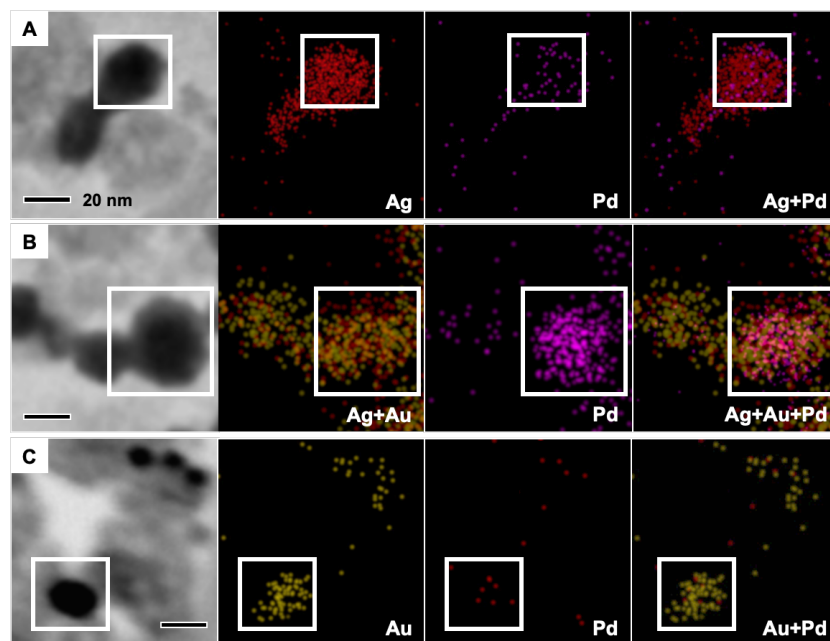


Figura S3.1. Imagens de TEM e imagens de mapeamento elemental EDS correspondentes para **(A)** Ag/Pd/TiO₂, **(B)** Ag_{0.50}Au_{0.50}/Pd/TiO₂ e **(C)** Au/Pd/TiO₂. A barra de escala em **(A)** se aplica a todas as imagens TEM (20 nm).

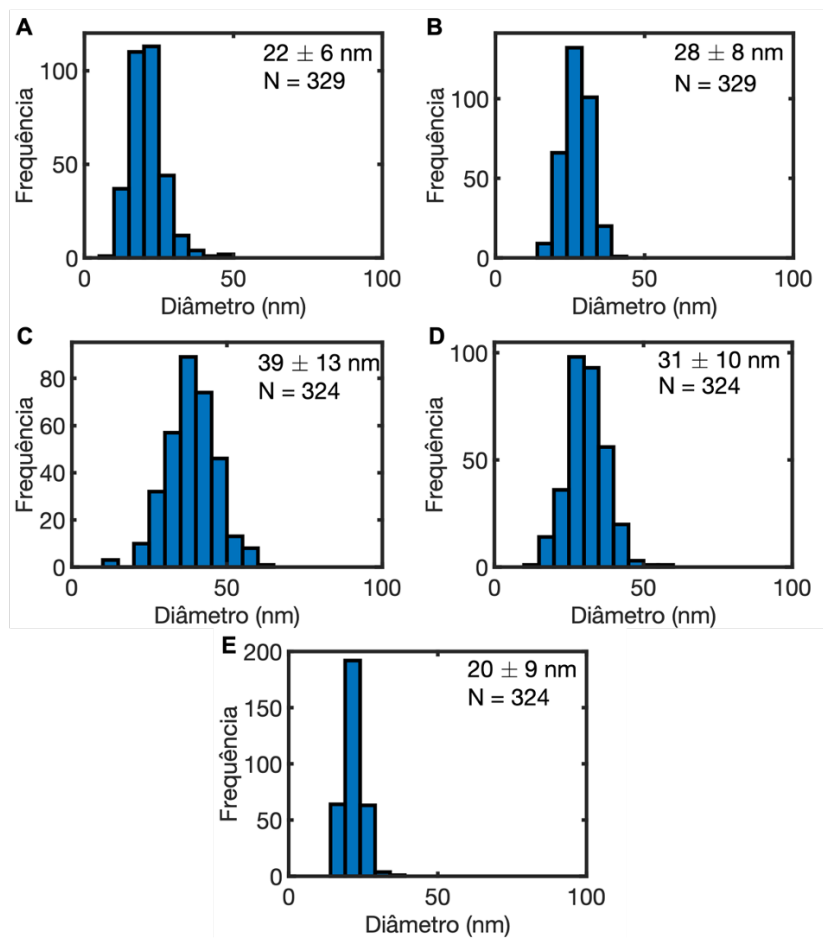


Figura S3.2. Distribuições de tamanho de para **(A)** Ag/PdNPs, **(B)** $Ag_{0.75}Au_{0.25}$ /PdNPs, **(C)** $Ag_{0.50}Au_{0.50}$ /PdNPs, **(D)** $Ag_{0.25}Au_{0.75}$ /PdNPs e **(E)** Au/PdNPs imobilizadas em TiO_2 . Na Figura o diâmetro médio e desvio padrão são exibidos. N corresponde ao número de NPs contadas individualmente para compor a distribuição.

4 Descarboxilação Plasmon-Induzida Regiosseletiva de Ácidos Mercaptobenzóicos Desencadeada por Espécies Reativas de Oxigênio Distintas

4.1 MOTIVAÇÃO

Aplicações envolvendo nanopartículas (NPs) metálicas plasmônicas são baseadas nas propriedades ópticas singulares advindas da fotoexcitação de plasmons de superfície localizados (LSP), que emergem de modos de oscilação coletiva dos elétrons da banda de condução em nanomateriais metálicos, especialmente aqueles da tríade de cobre (Au, Ag e Cu).[16,24] Tais propriedades ópticas únicas podem ser investidas na transformação eficiente de substâncias para fotocatalise em NPs metálicas.[24,31,92–94]

Os LSP podem ser excitados ressonantemente por radiação eletromagnética externa e decair através de caminhos radiativos e não-radiativos.[16,92] O decaimento radiativo de ressonância de plasmons de superfície (SPR) leva a um espalhamento de fótons, resultando em um campo eletromagnético intensificado na superfície de NPs.[12,16] Alternativamente, SPR pode decair rapidamente por meio da excitação de pares elétron-buraco, com energia significativamente maior do que a que poderia ser alcançada por meio de excitação térmica.[95] Esses elétrons inicialmente excitados se termalizam e se equilibram rapidamente por meio de interação elétron-elétron em escalas de tempo variando de femtossegundos a nanossegundos, descritas por uma distribuição de Fermi-Dirac dependente do tempo.[93,95,96] Como tal, o decaimento não-radiativo de SPR possibilita mecanismos únicos de transformação química induzidos por carregadores excitados via processos de transferência carga a adsorbatos moleculares na interface metal-molécula.[24,25,97] O exemplo mais proeminente é a fotoativação do oxigênio tripleto ($^3\text{O}_2$) adsorvido em superfícies de NPs plasmônicas, que gera dubleto transiente, uma espécie oxidativa altamente reativa que desencadeia reações de oxidação seletivas, como por exemplo o acoplamento oxidativo de 4-aminotiofenol.[32,55,93] Recentemente, a geração plasmon-induzida do radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$), um poderoso agente oxidante, foi relatada como tendo um papel fundamental na

promoção da descarboxilação fotocatalítica do ácido 4-mercaptobenzóico (4-MBA) adsorvido a superfícies de Au (111).[98] A avaliação do adsorbato molecular envolvido em processos de transferência de carga durante transformações químicas plasmon-induzidas pode fornecer informações valiosas no que tange o mecanismo dessa classe de processos fotocatalíticos. Além disso, estudos demonstram que espécies reativas derivadas do oxigênio molecular podem desempenhar um papel importante no desencadeamento de processos fotocatalíticos induzidos por SPR.[55,58,99]

Espécies reativas de oxigênio (ROS) são radicais livres altamente reativos (ou espécies semelhantes a radicais livres) derivadas do oxigênio molecular e incluem oxigênio singlete ($^1\text{O}_2$), ânion superóxido ($\text{O}_2^{\cdot-}$), radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2).[100] Tais agentes oxidantes ativos podem, conseqüentemente, causar estresse oxidativo no meio celular, levando à oxidação de tecidos gordurosos, proteínas, DNA e outros componentes celulares.[101] Convencionalmente, ROS são produzidas a partir da interação da luz com fotossensibilizadores orgânicos.[102] Recentemente, no entanto, foi demonstrada que a geração de ROS pode ser alcançada com sucesso mediante iluminação laser de NPs de metais plasmônicos, por meio da assistência da excitação ressonante de LSP,[103–105] e as principais ROS, como oxigênio singlete,[104,106,107] superóxido,[104,108–110] e radical hidroxila,[104,110–112] já foram reportadas como tendo sido produzidas através da excitação de plasmons de NPs metálicas. Portanto, NPs, cujas SPR foram excitadas por irradiação laser, podem gerar ROS reativas o suficiente para desencadear processos fotocatalíticos plasmon-induzidos.[55,98,99]

No presente trabalho, o papel de ROS, geradas pela excitação de SPR, na descarboxilação fotocatalítica de regioisômeros do ácido mercaptobenzóico (MBA) é investigado *in situ* na superfície de catalisadores plasmônicos (Figura G4).[34] A reação plasmon-induzida exibiu notável regioseletividade, visto que AgNPs são capazes de promover exclusivamente a remoção fotocatalítica de grupos carboxilato de moléculas de 4-MBA adsorvidas, enquanto apenas moléculas de 2-MBA podem ser empregadas com sucesso para gerar tiofenol (TP) como o produto de descarboxilação em AuNPs. Experimentos controlados de sequestro de ROS indicaram que a clivagem catalítica da ligação C—C em AgNPs e AuNPs é iniciada principalmente por $^1\text{O}_2$ e $\cdot\text{OH}$,

respectivamente, produzidos devido ao decaimento não radiativo de SPR. Elétrons quentes energéticos em AgNPs podem produzir $^1\text{O}_2$ a partir de $^3\text{O}_2$ via transferência de energia de Dexter, enquanto buracos quentes gerados abaixo do nível Fermi de AuNPs são reativos o suficiente para oxidar OH^- e promover a formação de $\cdot\text{OH}$ reativo. O emprego de AgNPs e AuNPs como fotocatalisadores permite a comparação sistemática da taxa de reação, rendimento e seletividade para substratos plasmônicos com propriedades ópticas bem conhecidas. Os resultados obtidos auxiliam na compreensão de como diferenças intrínsecas nos níveis eletrônicos e interações metal-molécula permitem a modulação da regioseletividade em transformações plasmon-induzidas. Essas conclusões podem contribuir com estudos futuros de modulação e otimização da seletividade catalítica em nanocatalisadores baseados em SPR.

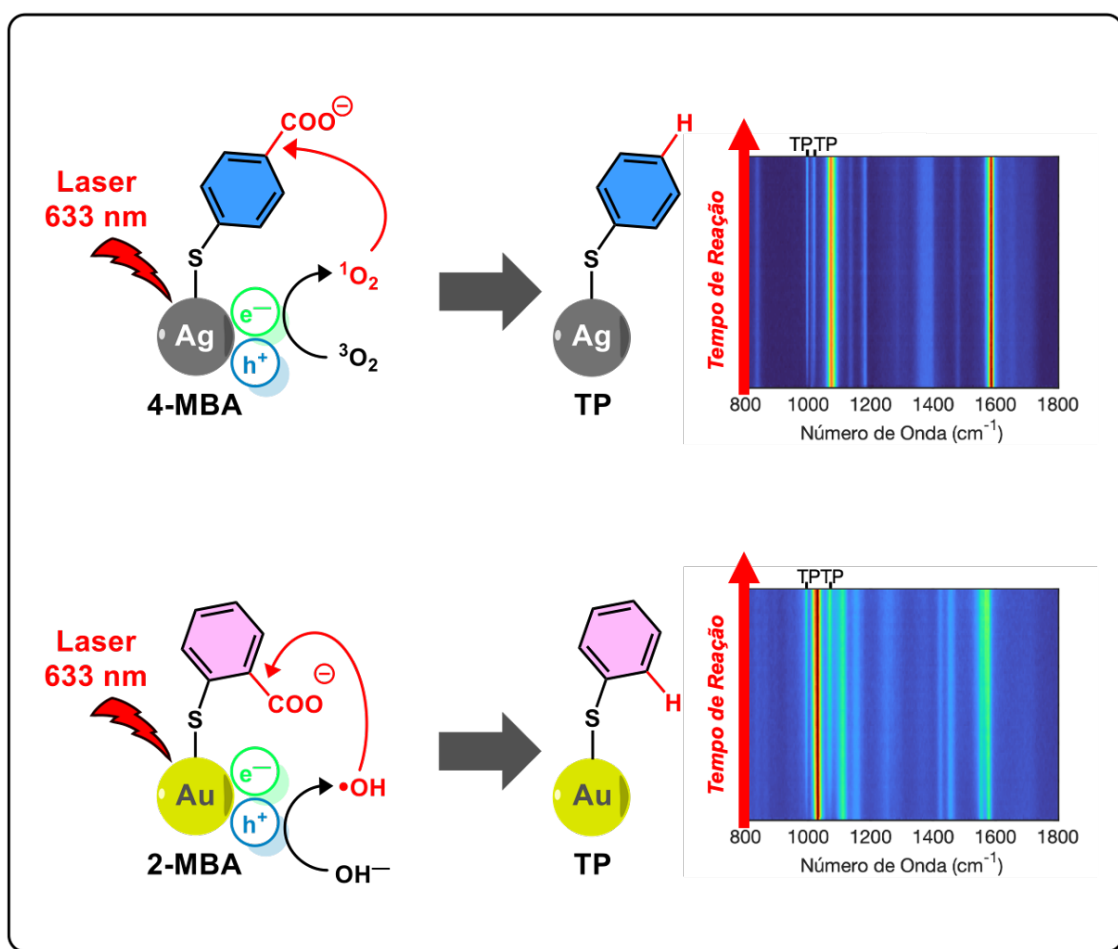


Figura G4. Resumo gráfico para “Descarboxilação Plasmon-Induzida Regioseletiva de Ácidos Mercaptobenzóicos Desencadeada por Espécies Reativas de Oxigênio Distintas”.

4.2 SEÇÃO EXPERIMENTAL

4.2.1 Materiais e Métodos

$\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (ácido tetracloroáurico(III) tri-hidratado, >99%, Sigma-Aldrich), AgNO_3 (nitrato de prata anidro, >99%, Sigma-Aldrich), $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (citrato de sódio di-hidratado, >99%, Sigma-Aldrich), NaBH_4 (borohidreto de sódio, grânulos, 99.99%, Sigma-Aldrich), $\text{HSC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$ (ácido 4-mercaptobenzoico, 99%, Sigma-Aldrich; ácido 3-mercaptobenzoico, 95%, Sigma-Aldrich; ácido 2-mercaptobenzoico, 97%, Sigma-Aldrich) foram utilizados sem purificação adicional. Água Milli-Q (18.2 M Ω .cm) foi empregada em experimentos. Toda a vidraria foi previamente lavada com água régia e água Milli-Q antes do uso.

Espectros eletrônicos de extinção foram obtidos de suspensões coloidais contendo NPs em um espectrômetro UV-vis-NIR Shimadzu, modelo UV-3101PC. Medidas de fluorescência foram performadas em um espectrofluorímetro Shimadzu RF-5301PC, com comprimentos de onda de excitação em 270 e 315 nm. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (SEM) foram obtidas em um microscópio SEM Zeiss LEO 440. O diâmetro médio foi calculado pela contagem individual de pelo menos 300 NPs. Experimentos catalíticos em ar, atmosfera de O_2 e atmosfera de N_2 foram realizados em um estágio Linkam THMS600 que permite o fluxo de gases. As amostras foram posicionadas no porta amostras e o estágio foi selado com uma tampa contendo uma janela de vidro que permite a transmissão da radiação laser incidente. Espectros SERS e experimentos catalíticos induzidos pelo laser foram realizados empregando-se um *ultra-high throughput spectrometer* (UHTS) da Witec, modelo 600-VIS, acoplado a um microscópio óptico Raman Witec alpha300-R. O feixe de radiação laser (633 nm, REO 14309) foi focado nas amostras através de uma lente objetiva (Zeiss Epiplan-Neofluar 10x/0.25 DIC M27) e um módulo *true power*. Espectros SERS obtidos foram analisados e tratados empregando-se linha-base por método dos mínimos quadrados e normalizados pela banda Raman em 1080 cm^{-1} com o software MATLAB. Os experimentos foram realizados em condições ambiente.

4.2.2 Síntese de substratos catalíticos SERS-ativos

4.2.2.1 Síntese de nanopartículas de Ag (AgNPs)

AgNPs foram sintetizadas através de metodologia de crescimento de semente utilizando-se citrato de sódio como agente redutor e estabilizante.[113] Em um procedimento típico para a síntese de AgNPs, solução de citrato de sódio (20 mL, 35 mM) foi adicionada a 75 mL de água Milli-Q e aquecida a 70 °C sob agitação magnética. Após 10 min, solução de AgNO_3 (1.70 mL, 60 mM) e solução recém preparada de NaBH_4 (2.00 mL, 25 mM) foram sequencialmente adicionadas à mistura reacional. A mistura final prontamente adquiriu coloração marrom, indicando a formação de sementes de Ag (Ag-4 nm) empregadas para a síntese de AgNPs. A suspensão coloidal obtida foi agitada magneticamente por mais 1 h e deixada para resfriar à temperatura ambiente.

A suspensão contendo sementes de Ag-4 nm (10 mL) foi diluída em 75 mL de água Milli-Q, seguido da adição de solução de citrato de sódio (2.00 mL, 35 mM). A mistura reacional foi submetida à ebulição sob refluxo. Iniciada a ebulição, solução de AgNO_3 (1.70 mL, 60 mM) foi injetada na mistura reacional sob agitação vigorosa como forma de promover o crescimento e formação de sementes de Ag (Ag-20 nm) para a preparação de AgNPs. A suspensão coloidal obtida foi agitada magneticamente por mais 1 h e deixada para resfriar à temperatura ambiente.

A suspensão contendo sementes de Ag-20 nm (10 mL) foi diluída em 75 mL de água Milli-Q, seguido da adição de solução de citrato de sódio (2.00 mL, 35 mM). A mistura reacional foi aquecida a 90 °C sob refluxo antes de duas adições consecutivas de solução de AgNO_3 (1.70 mL, 60 mM) que foram deixadas para reagir por 1 h cada sob agitação vigorosa como forma de promover o crescimento e formação de AgNPs. A suspensão coloidal contendo AgNPs foi deixada para resfriar à temperatura ambiente.

AgNPs preparadas de acordo com o protocolo sintético supracitado exibiram pico de SPR em 420 nm. Imagens SEM indicam a formação de AgNPs esféricas com diâmetro médio de 40 ± 10 nm (Figura E4.1).

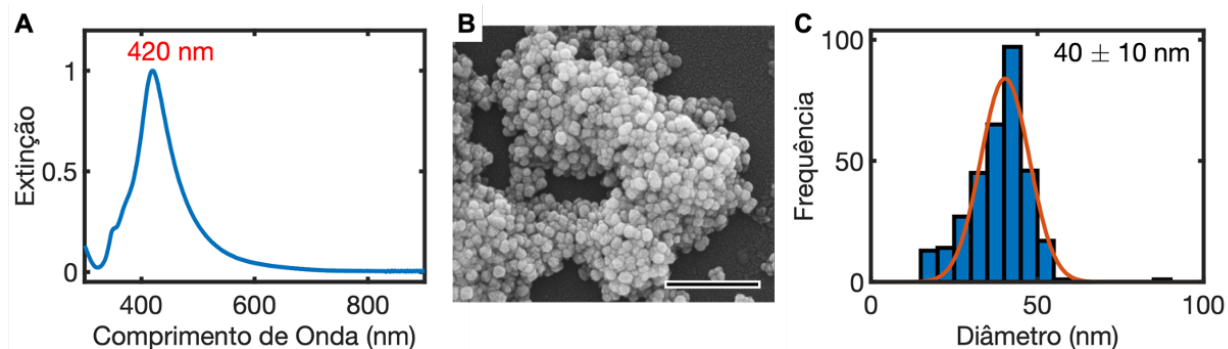


Figura E4.1. Caracterização de AgNPs sintetizadas. **(A)** espectro UV-vis de extinção, **(B)** imagens de SEM e **(C)** distribuição de diâmetros de AgNPs. A barra de escala em **(B)** corresponde a 400 nm.

4.2.2.2 Síntese de nanopartículas de Au (AuNPs)

AuNPs foram sintetizadas através de metodologia de crescimento de semente utilizando-se citrato de sódio como agente redutor e estabilizante.[68] Em um procedimento típico para a síntese de AuNPs, solução de HAuCl_4 (0.50 mL, 25 mM) foi adicionada a uma solução de citrato de sódio (75 mL, 2.2 mM) em ebulição sob agitação vigorosa. A cor da mistura reacional variou de amarelo claro para cinza azulado e então para vermelho, indicando a formação de sementes de Au (Au-10 nm) empregadas na preparação de AuNPs.

A mistura reacional foi resfriada para 90 °C antes de duas adições consecutivas de solução de HAuCl_4 (0.50 mL, 25 mM) deixadas para reagir por 30 min cada sob agitação vigorosa para promover o crescimento de AuNPs. A suspensão coloidal foi deixada para resfriar à temperatura ambiente.

No mesmo balão, a mistura reacional resfriada foi diluída através da extração de 27.5 mL de suspensão coloidal e subsequente adição de 26.5 mL de água Milli-Q e solução de citrato de sódio (1.00 mL, 60 mM). Após diluição, a mistura reacional foi novamente aquecida a 90 °C e três adições sequenciais de solução de HAuCl_4 (0.50 mL, 25 mM) foram realizadas e deixadas para reagir por 30 min cada sob vigorosa agitação como forma de promover crescimento adicional de AuNPs. O procedimento de diluição e crescimento de AuNPs foi repetido cinco vezes. A suspensão coloidal final contendo AuNPs foi deixada para resfriar à temperatura ambiente.

AuNPs preparadas de acordo com o protocolo sintético supracitado exibiram pico de SPR em 538 nm. Imagens SEM indicam a formação de AgNPs esféricas com diâmetro médio de 55 ± 6 nm (Figura E4.2).

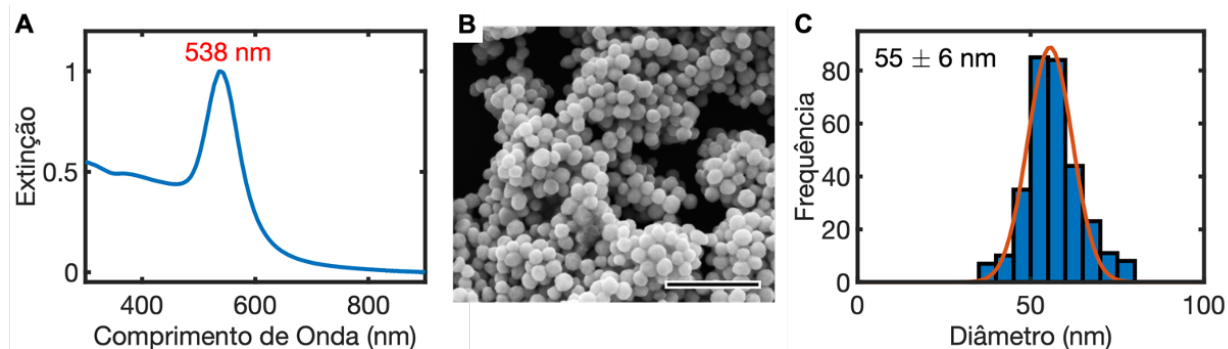


Figura E4.2. Caracterização de AuNPs sintetizadas. **(A)** espectro UV-vis de extinção, **(B)** imagens de SEM e **(C)** distribuição de diâmetros de AuNPs. A barra de escala em **(B)** corresponde a 400 nm.

4.2.3 Construção de substratos catalíticos SERS-ativo

Substratos catalíticos e SERS-ativo funcionalizados foram preparados conforme descrito: soluções etanólicas (50 μ L, 10 mM) de cada um dos ácidos mercaptobenzoicos estudados (2-, 3- e 4-MBA) foram adicionados a 1.5 mL de suspensão coloidal de AgNPs ou AuNPs e deixados à temperatura ambiente para permitir a formação de uma monocamada. Então, as suspensões coloidais contendo NPs funcionalizadas com regioisômeros de MBA foram centrifugadas a 5000 rpm por 5 min e lavadas três vezes com água Milli-Q para remover moléculas adsorvidas fisicamente à superfície metálica, antes de serem concentradas a um volume final de 10 μ L. Suspensões coloidais concentradas e funcionalizadas foram depositadas sobre um *wafer* de Si (1 cm x 1 cm, superfície 001) e secas à temperatura ambiente para formar os substratos finais. Substratos catalíticos SERS-ativos foram imersos em solução aquosa de pH 12 (ajustado empregando-se solução aquosa 0.1 M de NaOH) e imediatamente utilizados após o preparo. Os substratos foram alocados sob o microscópio Raman confocal e o sinal SERS foi coletado utilizando-se uma lente objetiva com magnificação de 10x.

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.3.1 Descarboxilação plasmon-induzida em AgNPs

AgNPs foram empregadas como substratos catalíticos e SERS-ativos (veja Figura E4.1, Seção Experimental) na investigação *in situ* da reação de descarboxilação plasmon-induzida de regioisômeros de MBA em meio alcalino (Figuras 4.1A e 4.1B). Uma monocamada de MBA foi formada na superfície dos catalisadores de AgNPs através do estabelecimento de ligação Metal–S.[114,115] A presença de bandas atribuídas a modos de torção de ângulo e estiramento de ligação do grupo COO^- (δ_{COO^-} em $\sim 850 \text{ cm}^{-1}$ e ν_{COO^-} em $\sim 1400 \text{ cm}^{-1}$) corroboram com a presença de moléculas de 2- e 4-MBA dissociadas adsorvidas à superfície de AgNPs (Figuras 4.1C e 4.1D, em 0 s).[114,116,117]

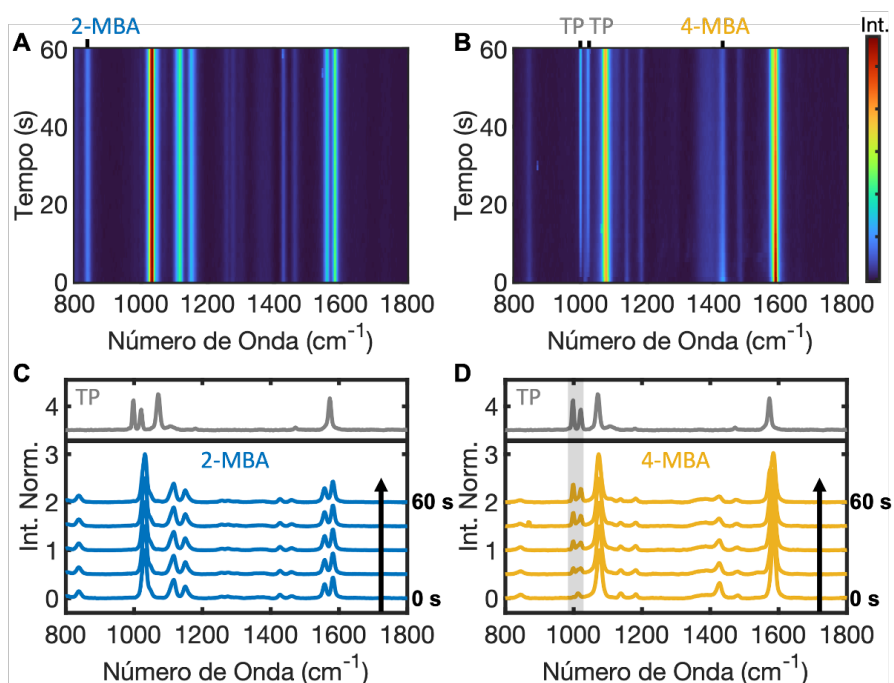


Figura 4.1. Espectros SERS dependentes do tempo de AgNPs funcionalizadas com (A) 2-MBA e (B) 4-MBA imersas em solução de NaOH (pH 12). Excitação 633 nm. Potência: 1.0 mW. A barra de escala de intensidade “Int” considera a intensidade espectral normalizada e se aplica a todos os espectros SERS dependentes do tempo. Espectros SERS selecionados em períodos específicos durante a descarboxilação plasmon-induzida de (C) 2-MBA e (D) 4-MBA em AgNPs (painel inferior). O espectro SERS de TP é exibido como referência (painel superior).

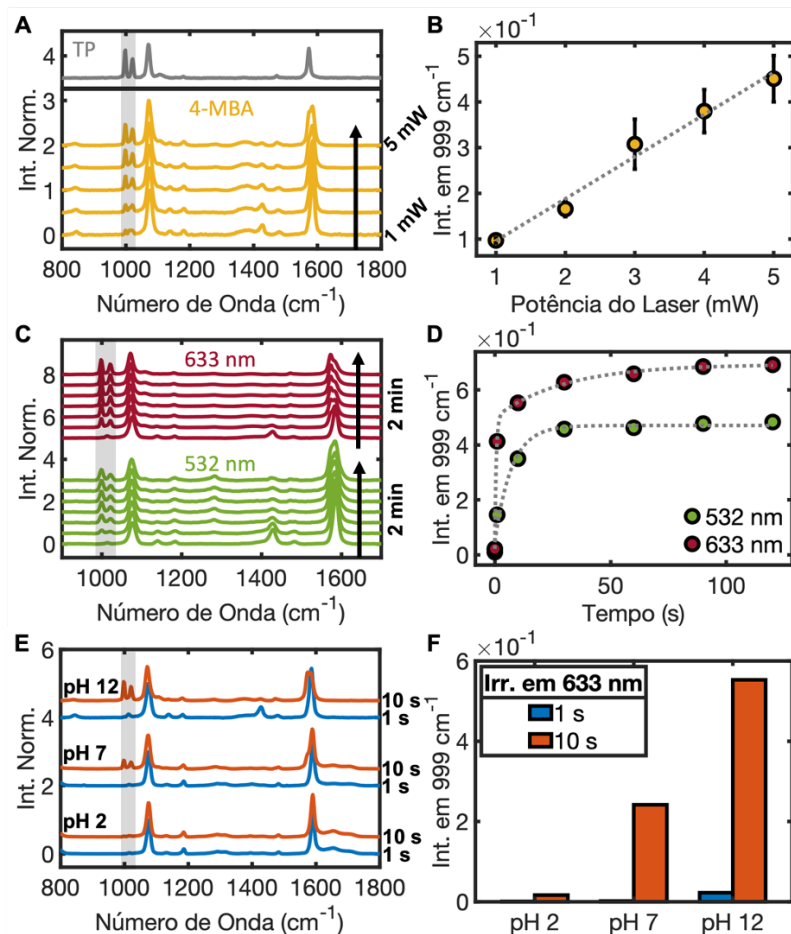


Figura 4.2. Descarboxilação plasmon-induzida de 4-MBA em AgNPs como função (A-B) da potência do laser incidente, (C-D) do comprimento de onda de excitação e (E-F) do pH do meio reacional. (A) Espectros SERS como função da potência incidente (painel inferior). O espectro SERS de TP é exibido como referência (painel superior). Excitação 633 nm (B) Intensidade relativa da banda em 999 cm^{-1} , atribuída a TP, como função da potência. (C) Espectros SERS selecionados em períodos específicos durante 2 min de irradiação em 532 nm (verde) e 633 nm (vermelho). Potência: 5.0 mW. (D) Intensidade relativa da banda em 999 cm^{-1} , atribuída a TP, como função do comprimento de onda. (E) Espectros SERS obtidos após 1 e 10 s de irradiação laser em pH 2 (ácido), pH 7 (neutro) e pH 12 (básico). Excitação 633 nm. (F) Intensidade relativa da banda em 999 cm^{-1} , atribuída a TP, como função do pH após 1 e 10 s de irradiação laser.

Espectros SERS dependentes do tempo de AgNPs funcionalizadas em solução aquosa de NaOH exibem mudanças dinâmicas como função do tempo de irradiação com laser em 633 nm para alguns regioisômeros de MBA (Figuras 4.1A e 4.1B). Especificamente, ainda que a série temporal de espectros SERS de 2-MBA permaneça inalterada durante o período de experimento (Figuras 4.1A e 4.1C), os sucessivos espectros SERS de 4-MBA em AgNPs exibem uma diminuição de intensidade progressiva da banda atribuída ao estiramento COO^- , em 1430 cm^{-1} , [114,116,117] com concomitante surgimento de duas novas bandas em 999 e 1020 cm^{-1} (Figura 4.1B e

4.1D). Comparando-se o primeiro e último espectro SERS de 4-MBA obtido, nota-se que as novas bandas Raman observadas durante irradiação contínua em 633 nm podem ser atribuídas a características espectrais de TP (Figuras 4.1D, painel superior), que indicam que houve descarboxilação de moléculas de 4-MBA adsorvidas na superfície de AgNPs através de fotocatalise plasmon-induzida.[98,118–120]

A reação de descarboxilação de MBA para formar TP sobre a superfície de AgNPs exibiu dependência com a densidade de potência incidida e com o comprimento de onda de excitação, aspectos característicos de fotocatalise plasmon-induzida (Figuras 4.2A a 4.2D).[27,93,121–124] Experimentos catalíticos realizados como função da potência indicam que o rendimento de TP aumenta linearmente na faixa de 1 a 5 mW, determinada pelo crescimento monotônico do pico Raman em 999 cm^{-1} (Figura 4.2B). No contexto de reações plasmon-induzidas, o rendimento é tipicamente proporcional à potência de excitação, cujo comportamento linear sugere que o mecanismo principal é baseado em contribuições não-térmicas para o aumento da taxa de reação, como transferência de carregadores excitados.[27,93,121] A taxa de reação é também afetada pelo comprimento de onda da radiação incidente, visto que AgNPs funcionalizadas com 4-MBA sofrem descarboxilação plasmon-induzida a maiores taxa e rendimento após irradiação em 633 nm quando comparada à excitação em 532 nm (Figura 4.2D). A dependência da formação *in situ* de TP com o comprimento de onda se relaciona com a correspondência entre a energia da fonte de excitação e a posição da SPR.[67,95,110,118,125] Ao induzir a agregação de AgNPs o surgimento de modos plasmônicos dipolares acoplados é esperado.[21,126–128] Tais modos se encontram deslocados para o vermelho quando comparados aos modos plasmonicos de AgNPs isoladas em suspensão coloidal (420 nm) (ver Figura E4.1).[21,126–128] A intensidade e posição do máximo de SPR de modos acoplados aumentam como função da densidade de agregados de AgNPs, como consequência da diminuição da distância interpartícula.[129,130] Os resultados cinéticos, exibidos na Figuras 4.2C e 4.2D, sugerem que a excitação em 633 nm está mais próxima da ressonância dos modos de plasmon acoplados de AgNPs agregadas em comparação à excitação em 532 nm, e acarreta na maior reatividade detectada.[118]

A reação descarboxilação de 4-MBA plasmon-induzida em AgNPs também exibe dependência com o pH do meio reacional, que se relaciona com o equilíbrio entre a população de moléculas dissociadas ($R-COO^-$) e não-dissociadas ($R-COOH$) presentes na monocamada (Figuras 4.2E e 4.2F).[114,131] Os resultados mostraram que após 10 s de irradiação contínua em 633 nm, a formação de TP é detectada com maior rendimento em condições alcalinas, indicando que a descarboxilação ocorre preferencialmente através da remoção de grupos carboxilato (COO^-) de moléculas de 4-MBA dissociadas.[118–120]

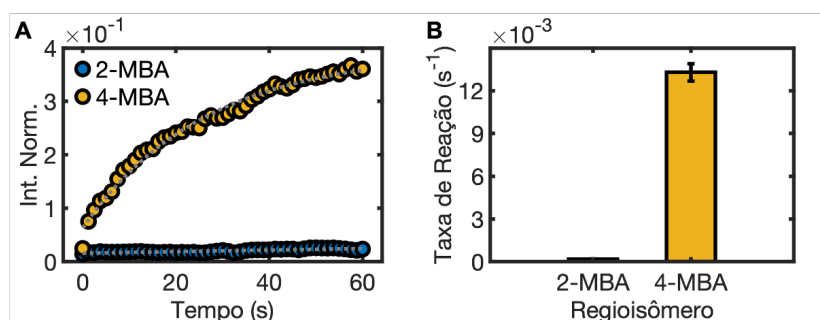


Figura 4.3. Dados cinéticos da reação de descarboxilação plasmon-induzida de regioisômeros de MBA em AgNPs imersas em solução de NaOH (pH 12). **(A)** Intensidade relativa da banda em 999 cm^{-1} , atribuída a TP, como função do tempo de irradiação em 633 nm. Potência: 1.0 mW. **(B)** Taxa de descarboxilação como função do regioisômero de MBA empregado, determinada pela inclinação da porção linear dos perfis de intensidade SERS x tempo na Figura 4.3A. As barras de erro representam o desvio padrão de pelo menos três medidas.

Dados cinéticos foram obtidos dos espectros SERS dependentes do tempo contidos na Figura 4.1, considerando-se a intensidade integrada de bandas Raman atribuídas a modos de vibração de TP como função do tempo (Figura 4.3A). A inclinação da porção linear nos primeiros instantes durante a irradiação laser nos perfis de intensidade SERS x tempo permite determinar a taxa de descarboxilação como função do regioisômero de MBA adsorvido em AgNPs, conforme dados contidos na Figura 4.3B.[98] As curvas de conversão demonstram que a descarboxilação é inibida em AgNPs funcionalizadas com 2-MBA, visto que a formação de TP não é observada para este sistema reacional em particular. Considerando-se e 4-MBA adsorvidos a AgNPs a intensidade das bandas de TP crescem rapidamente nos primeiros segundos de reação, e alcançam valores constantes ao final de 60 s de irradiação, seguindo uma cinética de primeira ordem. Os resultados demonstram, portanto, que a reação de descarboxilação plasmon-induzida é notavelmente regioseletiva, ao se considerar que, nas condições

experimentais empregadas, AgNPs podem promover a clivagem fotocatalítica da ligação C—C apenas se funcionalizadas com 4-MBA.

4.3.2 Descarboxilação plasmon-induzida em AuNPs

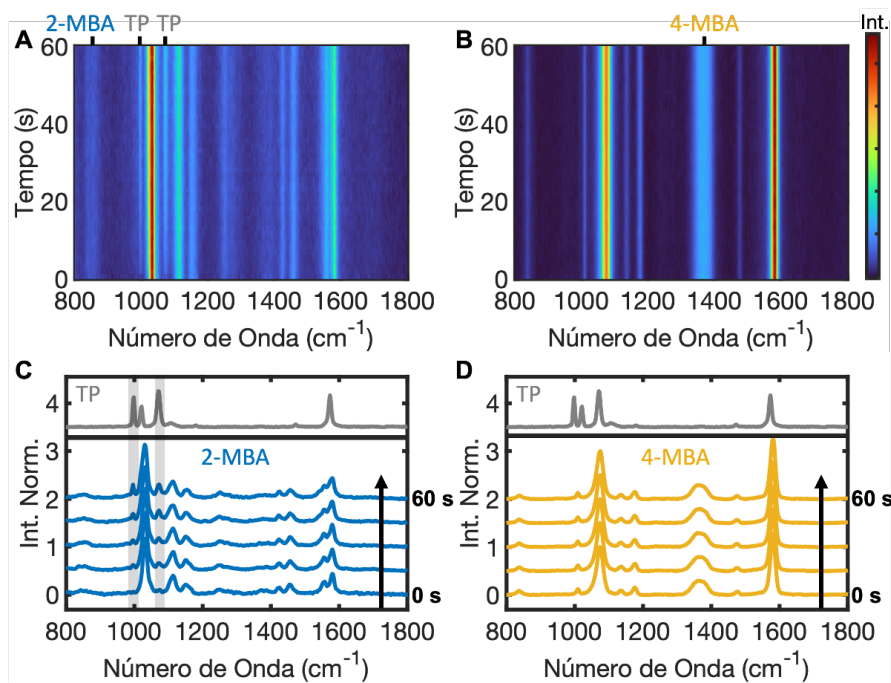


Figura 4.4. Espectros SERS dependentes do tempo de AuNPs funcionalizadas com (A) 2-MBA e (B) 4-MBA imersas em solução de NaOH (pH 12). Excitação 633 nm. Potência: 1.0 mW. A barra de escala de intensidade “Int” considera a intensidade espectral normalizada e se aplica a todos os espectros SERS dependentes do tempo. Espectros SERS selecionados em períodos específicos durante a descarboxilação plasmon-induzida de (C) 2-MBA e (D) 4-MBA em AuNPs (painel inferior). O espectro SERS de TP é exibido como referência (painel superior).

Espectros SERS como função do tempo de AuNPs funcionalizadas (veja Figura E4.2 em Seção Experimental) durante a reação descarboxilação plasmon-induzida são exibidos na Figura 4.4. Ao contrário do que fora observado em experimentos catalíticos empregando-se AgNPs, o espectro SERS de 2-MBA apresenta mudanças como função do aumento no tempo de exposição ao laser, caracterizadas pelo surgimento de duas novas bandas em 999 e 1072 cm^{-1} , atribuídas à produção plasmon-induzida de TP (Figuras 4.4A e 4.4C).[98,118–120] Nenhuma alteração no perfil espectral fora observada em espectros SERS de AuNPs funcionalizadas com 4-MBA (Figuras 4.4B e 4.4D). A remoção de grupo carboxilato de 2-MBA em AuNPs exibiu dependências com a potência e comprimento de onda incidentes semelhantes ao que fora observado na formação de TP em AgNPs, e indica que a transformação é induzida por SPR também

em AuNPs (Figuras 4.5A a 4.5D).[27,93,121–124] Experimentos variando-se o pH do meio reacional também apontam para a remoção preferencial de grupos carboxilato de moléculas de 2-MBA desprotonadas na superfície de AuNPs.

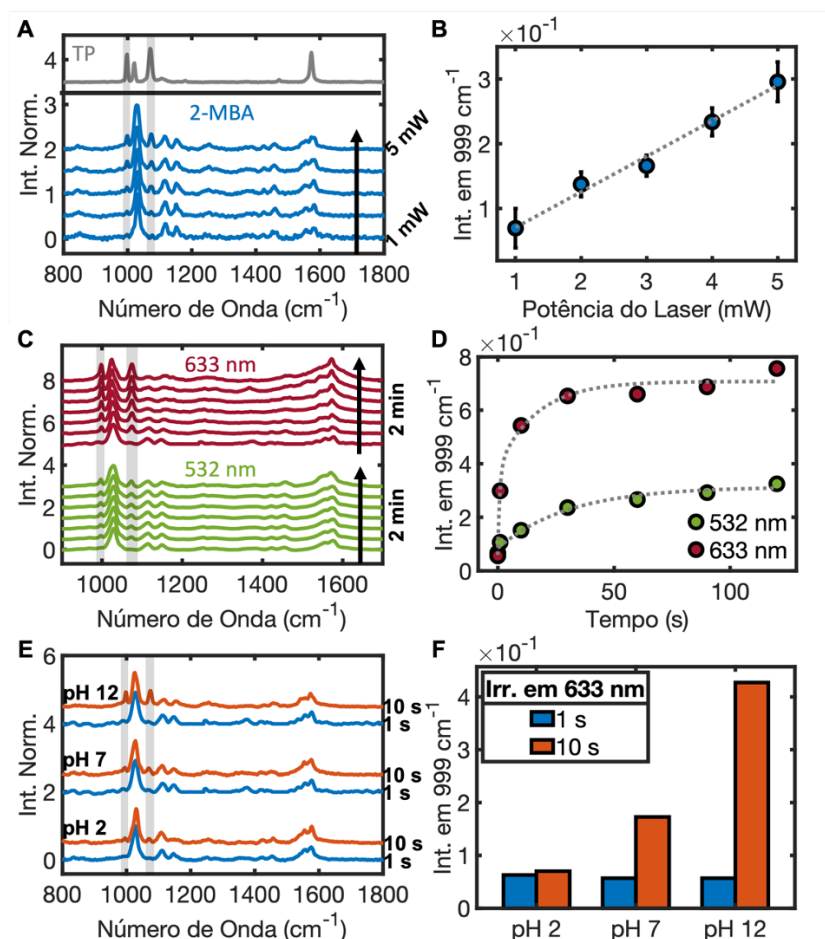


Figura 4.5. Descarboxilação plasmon-induzida de 2-MBA em AuNPs como função (A-B) da potência do laser incidente, (C-D) do comprimento de onda de excitação e (E-F) do pH do meio reacional. (A) Espectros SERS como função da potência incidente (painel inferior). O espectro SERS de TP é exibido como referência (painel superior). Excitação 633 nm (B) Intensidade relativa da banda em 999 cm^{-1} , atribuída a TP, como função da potência. (C) Espectros SERS selecionados em períodos específicos durante 2 min de irradiação em 532 nm (verde) e 633 nm (vermelho). Potência: 5.0 mW. (D) Intensidade relativa da banda em 999 cm^{-1} , atribuída a TP, como função do comprimento de onda. (E) Espectros SERS obtidos após 1 e 10 s de irradiação laser em pH 2 (ácido), pH 7 (neutro) e pH 12 (básico). Excitação 633 nm. (F) Intensidade relativa da banda em 999 cm^{-1} , atribuída a TP, como função do pH após 1 e 10 s de irradiação laser.

A Figura 4.6A exibe os perfis de intensidade SERS x tempo de AuNPs funcionalizadas com 2- e 4-MBA; e as respectivas taxas de formação de TP calculadas são exibidas na Figura 4.6B. A conversão de 2-MBA a TP seguiu uma cinética de primeira ordem em AuNPs, com taxa de reação similar àquela observada para 4-MBA em AgNPs. Considerando-se AuNPs funcionalizadas com 4-MBA, nenhuma evolução para a

formação de TP fora observada. Os resultados indicam que a notável regioseletividade observada para a descarboxilação plasmon-induzida de isômeros MBA pode ser modulada pelo emprego de AgNPs ou AuNPs como catalisadores plasmônicos. Para além, as tendências divergentes de reatividade sugerem que diferentes mecanismos de reação operam ao se utilizar diferentes catalisadores SERS-ativos.

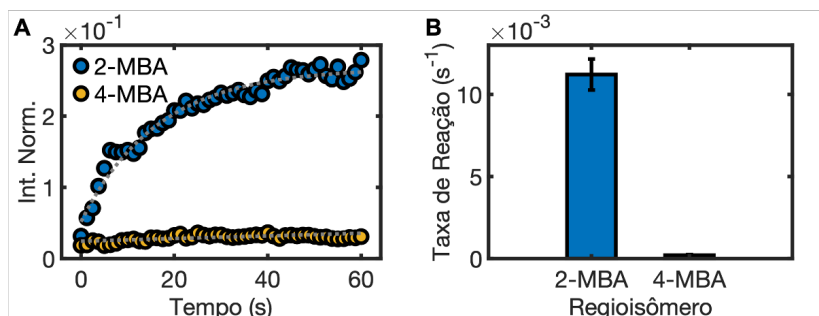


Figura 4.6. Dados cinéticos da reação de descarboxilação plasmon-induzida de regioisômeros de MBA em AuNPs imersas em solução de NaOH (pH 12). **(A)** Intensidade relativa da banda em 999 cm^{-1} , atribuída a TP, como função do tempo de irradiação em 633 nm . Potência: 1.0 mW . **(B)** Taxa de descarboxilação como função do regioisômero de MBA empregado, determinada pela inclinação da porção linear dos perfis de intensidade SERS x tempo na Figura 4.6A. As barras de erro representam o desvio padrão de pelo menos três medidas.

4.3.3 Mecanismo de descarboxilação plasmon-induzida de MBA em catalisadores plasmônicos

Transformações fotoquímicas na superfície de nanopartículas plasmônicas podem ser promovidas por carregadores excitados (elétrons ou buracos quentes) ou efeito fototermal, ambos consequentes do decaimento não-radiativo de SPR.[121,122] Resultados reportados para a descarboxilação plasmon-induzida de 2- e 4-MBA demonstram que transferência de carregadores excitados, e não o aquecimento plasmônico, é o efeito dominante na remoção catalítica do grupo carboxilato.[98,118,119] Para reações catalisada por carregadores excitados, uma dependência linear da taxa de reação como função da potência incidida é esperada, enquanto que reações promovidas por efeito fototermal apresentam uma dependência exponencial com a intensidade da radiação, segundo a equação de Arrhenius.[27,122] Experimentos monitorando-se a taxa de descarboxilação plasmon-induzida como função da potência incidida corroboram que a reação é primariamente promovida pela transferência de carregadores excitados, sugerida pelo crescimento linear da taxa de reação como função da potência (Figura 4.7).[98,118,119]

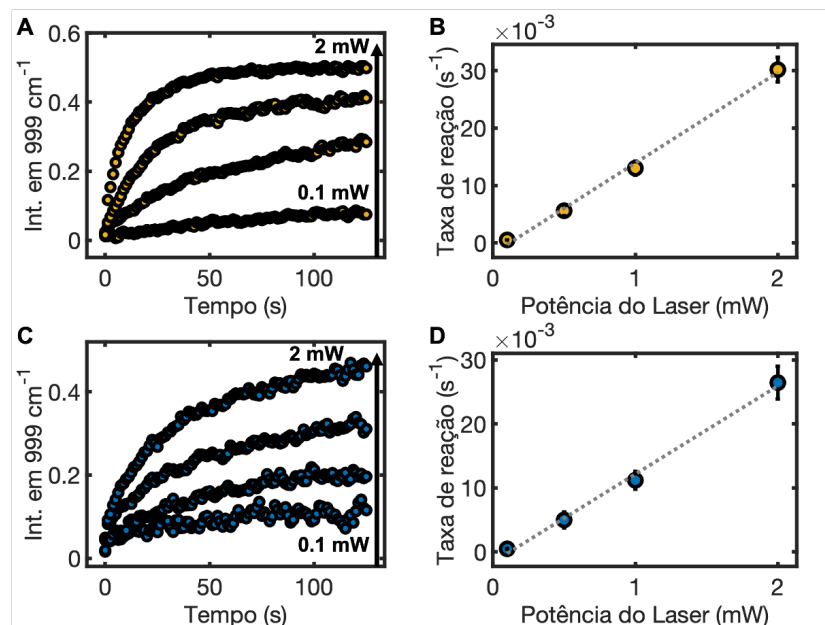


Figura 4.7. Taxa da reação de descarboxilação plasmon-induzida como função da potência do laser para (A-B) 4-MBA adsorvido em AgNPs e (C-D) 2-MBA adsorvido em AuNPs em solução aquosa de NaOH (pH 12). Intensidade relativa da banda em 999 cm^{-1} , atribuída a TP, como função do tempo de irradiação para (A) 4-MBA em AgNPs e (C) 2-MBA em AuNPs. Taxa da reação de descarboxilação como função da potência incidida do laser para (B) 4-MBA em AgNPs e (D) 2-MBA em AuNPs. A taxa de descarboxilação foi determinada pela inclinação da porção linear nos primeiros instantes da reação. Barras de erro representam o desvio padrão de pelo menos três medidas.

A clivagem fotocatalítica da ligação C—C, para formar TP como o produto de descarboxilação, é reportada como ocorrendo via caminhos de reação que levam a formação de espécies radicalares.[98,118] Carregadores excitados foto-gerados podem induzir a descarboxilação pela oxidação direta de moléculas de MBA adsorvidas à superfície metálica para formar radicais carboxil,[118,119] ou reagindo com íons OH^- ou moléculas de H_2O e O_2 para gerar espécies reativas de oxigênio (ROS), que então iniciam a descarboxilação de grupos ácidos de moléculas de MBA adsorvidas.[98] A geração plasmon-induzida de ROS já é reportada na literatura,[103–105] e as principais ROS já foram produzidas com sucesso através da excitação de SPR de NPs metálicas, a citar: oxigênio singleto,[104,106,132] superóxido[104,108–110] e radical hidroxila.[104,110–112] Para além, diversas ROS são reportadas como tendo um papel central na formação de produtos em reação fotocatalíticas mediadas por plasmon.[98,99]

A hipótese da geração plasmon-induzida de ROS ser responsável por iniciar a descarboxilação de regioisômeros de MBA foi investigada por meio de experimentos catalíticos controlados utilizando-se diferentes sequestradores seletivos de ROS. O

efeito direto da adição de supressores de ROS na reação foi monitorado *in situ* via SERS como função do tempo de irradiação. Condicionada a iniciação da descarboxilação à formação de ROS, a cinética da reação plasmon-induzida deve ser consideravelmente afetada, ou até mesmo inibida, dada a introdução de sequestradores de ROS ao meio reacional.[133,134] As Figuras 4.8 e 4.9 compilam os dados cinéticos de AgNPs e AuNPs funcionalizadas, obtidos após introdução de ascorbato de sódio (SA), superóxido dismutase (SOD) e *tert*-butanol (TBA) como sequestradores de oxigênio singlete ($^1\text{O}_2$), superóxido ($\text{O}_2^{\cdot-}$) e radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$), respectivamente.[133–137]

SOD e TBA foram adicionados a misturas reacionais distintas contendo AgNPs funcionalizadas, e espectros SERS dependentes do tempo indicam que esses sequestradores seletivos de ROS são incapazes de inibir a descarboxilação plasmon-induzida de 4-MBA, considerando-se a crescente intensidade de modos de vibração característicos de TP (em 999 e 1020 cm^{-1}) como função do tempo de irradiação (Figuras 4.8B e 4.8C). Por outro lado, a adição de SA à mistura reacional inibe completamente a conversão *in situ* de 4-MBA a TP e nenhuma alteração no perfil espectral pôde ser percebida após 60 s de irradiação (Figuras 4.8A e 4.8D). A evolução de TP e sua taxa de formação em AgNPs durante experimentos empregando-se sequestradores de ROS são exibidas nas Figuras 4.8E e 4.8F, respectivamente. Perfis de intensidade SERS x tempo indicam que a adição de SOD ou TBA não afetam o crescimento monomolecular da reação, e a taxa de formação *in situ* de TP se encontra na mesma ordem de magnitude se comparada à descarboxilação na ausência destes sequestradores. Alternativamente, a presença de SA mina indubitavelmente a formação do produto de descarboxilação, visto que nenhuma conversão pôde ser inferida dos dados cinéticos. Nesse contexto, os resultados sugerem fortemente que a clivagem plasmon-induzida da ligação C—C em AgNPs é iniciada pela foto-geração *in situ* de $^1\text{O}_2$.

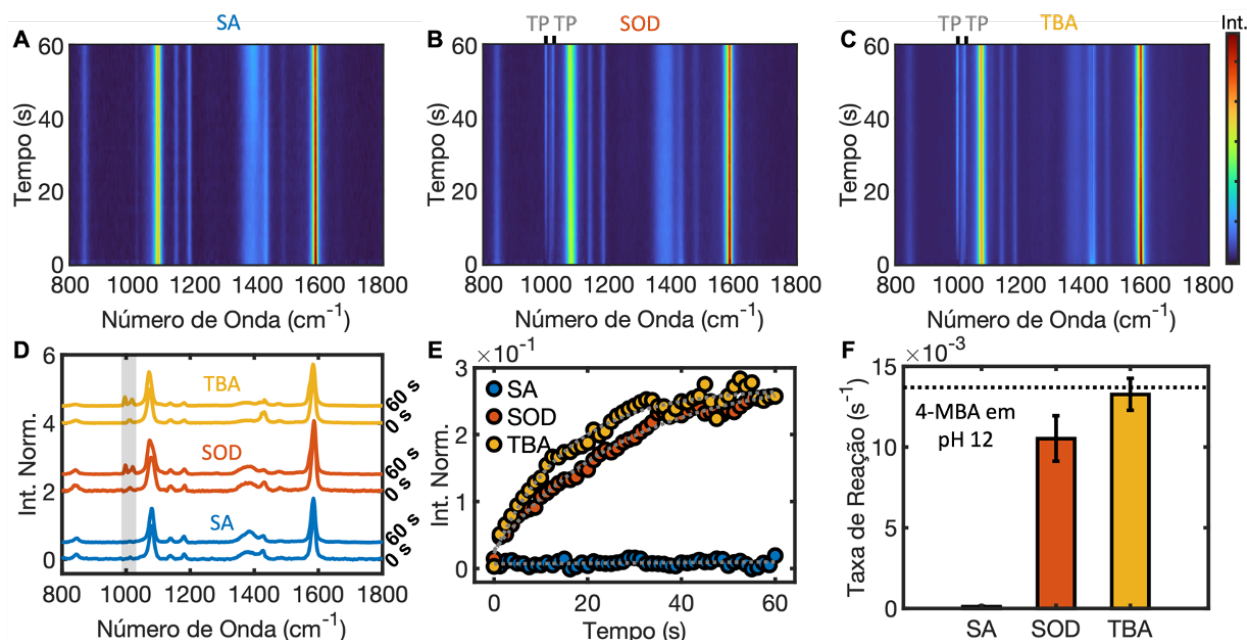


Figura 4.8. Espectros SERS dependentes do tempo de AgNPs funcionalizadas com 4-MBA imersas em solução de NaOH (pH 12), empregando-se (A) SA como sequestrador de $^1\text{O}_2$, (B) SOD como sequestrador de $\text{O}_2^{\cdot-}$ e (C) TBA como sequestrador de $\cdot\text{OH}$. Excitação 633 nm. Potência: 1.0 mW. A barra de escala de intensidade “Int” considera a intensidade espectral normalizada e se aplica a todos os espectros SERS dependentes do tempo. (D) Espectros SERS selecionados em 0 e 60 s durante a descarboxilação plasmon-induzida de 4-MBA em AgNPs empregando-se SA, SOD e TBA. (E) Intensidade relativa da banda em 999 cm^{-1} , atribuída a TP, como função do tempo de irradiação. (F) Taxa de descarboxilação como função do sequestrador de ROS empregado, determinada pela inclinação da porção linear dos perfis de intensidade SERS x tempo na Figura 4.8E. A taxa de descarboxilação para 4-MBA em AgNPs em pH 12, na ausência de sequestradores ROS específicos, é representada pela linha tracejada como referência. As barras de erro representam o desvio padrão de pelo menos três medidas. A concentração final de SA, SOD e TBA em meio reacional foi determinada como sendo 1.0 M, 1 mg/mL e 2.0 M, respectivamente.

Experimentos catalíticos com sequestradores específicos em meio reacional contendo AuNPs funcionalizadas com 2-MBA demonstram que não há nenhum efeito óbvio de inibição quando adicionados SOD como sequestrador de $\text{O}_2^{\cdot-}$ e SA como sequestrador de $^1\text{O}_2$ ao meio reacional (Figuras 4.9A e 4.9B). Em contrapartida, a presença de TBA como sequestrador de $\cdot\text{OH}$ impede que a reação plasmon-induzida ocorra na superfície de AuNPs, dada a ausência de mudanças nos espectros SERS que caracterizem a formação de produto (Figuras 4.9C e 4.9D). Dados cinéticos quantitativos, exibidos nas Figuras 4.9E e 4.9F, ajudam a corroborar os resultados SERS: enquanto a evolução de TP sobre AuNPs continua seguindo uma cinética de primeira ordem em experimentos de sequestro de ROS empregando-se SOD e SA, a adição de TBA suprime drasticamente a remoção plasmon-induzida de grupos carboxilato. Considerando-se os

resultados obtidos, evidencia-se que a descarboxilação plasmon-induzida de MBA adsorvidos a AuNPs é iniciada por $\cdot\text{OH}$ reativos foto-gerados.

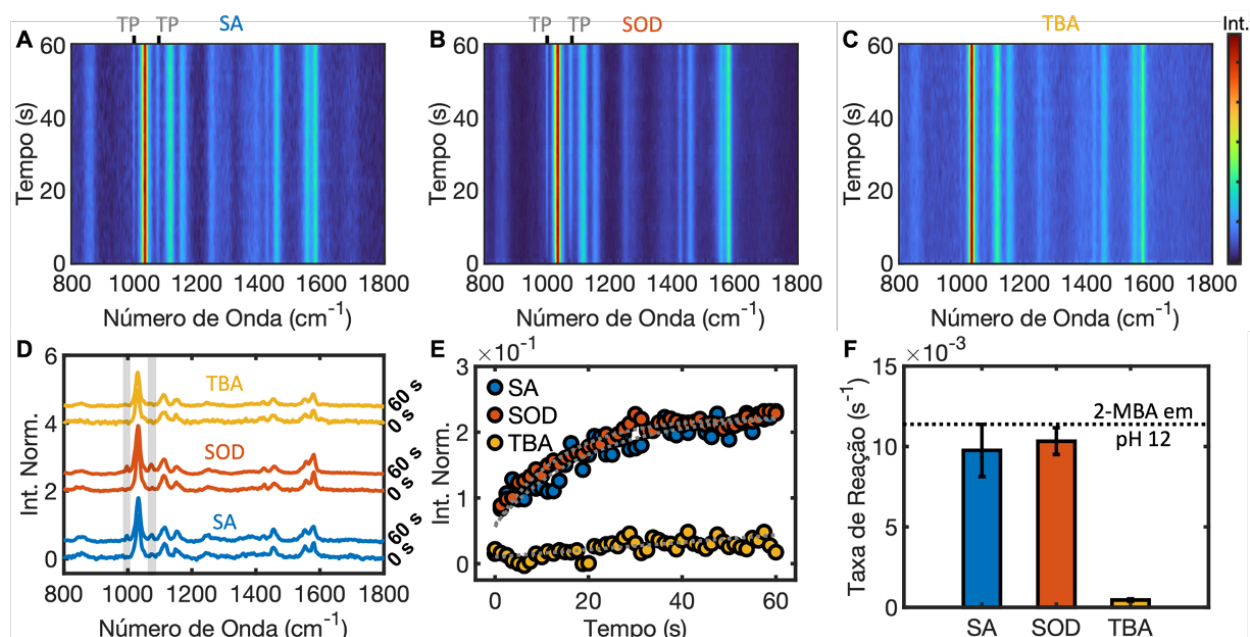


Figura 4.9. Espectros SERS dependentes do tempo de AuNPs funcionalizadas com 2-MBA imersas em solução de NaOH (pH 12), empregando-se **(A)** SA como sequestrador de $^1\text{O}_2$, **(B)** SOD como sequestrador de $\text{O}_2^{\cdot-}$ e **(C)** TBA como sequestrador de $\cdot\text{OH}$. Excitação 633 nm. Potência: 1.0 mW. A barra de escala de intensidade “Int” considera a intensidade espectral normalizada e se aplica a todos os espectros SERS dependentes do tempo. **(D)** Espectros SERS selecionados em 0 e 60 s durante a descarboxilação plasmon-induzida de 2-MBA em AuNPs empregando-se SA, SOD e TBA. **(E)** Intensidade relativa da banda em 999 cm^{-1} , atribuída a TP, como função do tempo de irradiação. **(F)** Taxa de descarboxilação como função do sequestrador de ROS empregado, determinada pela inclinação da porção linear dos perfis de intensidade SERS x tempo na Figura 4.9E. A taxa de descarboxilação para 2-MBA em AuNPs em pH 12, na ausência de sequestradores ROS específicos, é representada pela linha tracejada como referência. As barras de erro representam o desvio padrão de pelo menos três medidas. A concentração final de SA, SOD e TBA em meio reacional foi determinada como sendo 1.0 M, 1 mg/mL e 2.0 M, respectivamente.

Experimentos de fluorescência utilizando-se sequestradores de ROS alternativos foram realizados como confirmação adicional do papel de ROS plasmon-geradas na descarboxilação em catalisadores SERS-ativos funcionalizados com 2- e 4-MBA. Ácido tereftálico (TA, **1**) pode reagir seletivamente com $\cdot\text{OH}$ para produzir a molécula fluorescente ácido 2-hidróxitereftálico (TAOH, **2**) (Figura 4.10A).[138–141] Adicionalmente, 9,10-dimetil-antraceno (DMA, **3**) é um composto fluorescente que reage seletivamente com $^1\text{O}_2$ para formar o não-fluorescente endoperóxido-9,10-antraceno (APO, **4**) (Figura 4.10A).[138,142,143] Dessa forma, as reações citadas podem servir como sensores para detecção independente e corroborar com a foto-geração de ROS. Experimentos de fluorescência empregando-se TA mostram que um pico de emissão em

425 nm pode ser observado após 5 h de irradiação contínua de AuNPs, sugerindo a formação de TAOH decorrente da produção *in situ* de espécies $\cdot\text{OH}$ (Figura 4.10B). Condições análogas substituindo-se o catalisador por AgNPs não produziram variações no espectro de emissão de TA (Figuras 4.10B e 4.10C). A produção *in situ* de $^1\text{O}_2$ pode ser verificada por irradiação contínua de AgNPs e AuNPs em solução de DMA (Figuras 4.10D e 4.10E). O pico de emissão em 430 nm, característico de DMA, diminui progressivamente em intensidade no período de 3 h de irradiação laser dos catalisadores de AgNPs (Figuras 4.10D e 4.10F). Comparativamente, o pico de emissão atribuído a DMA não é drasticamente afetado pela irradiação contínua de AuNPs (Figuras 4.10E e 4.10F).

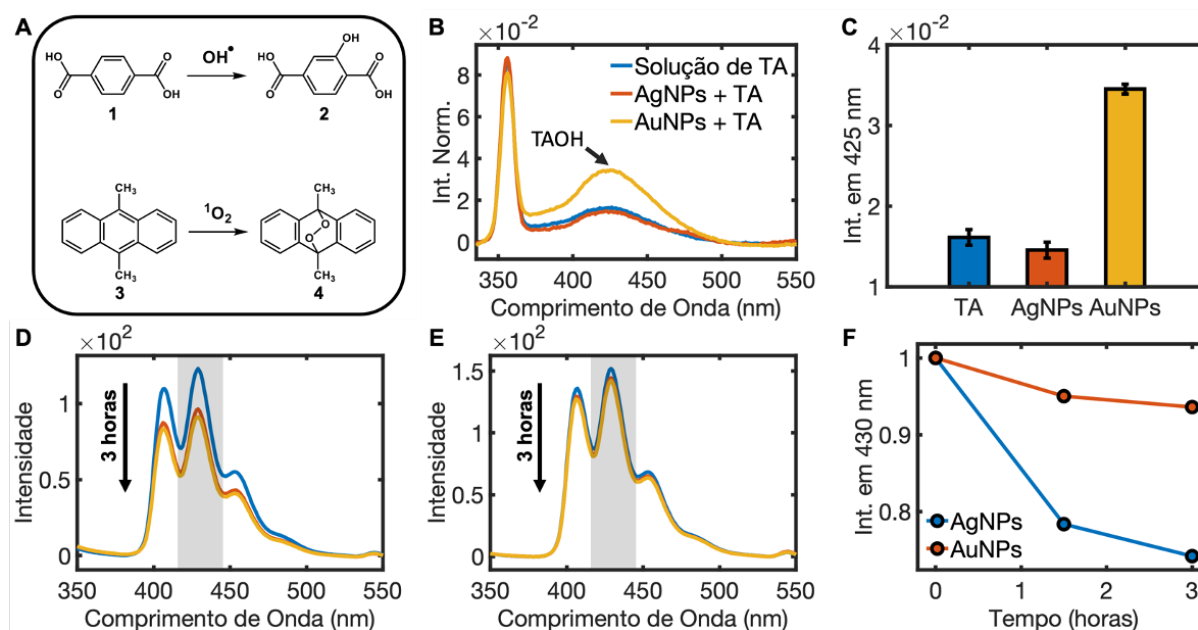


Figura 4.10. (A) Ilustração esquemática de reações de sequestradores seletivos de ROS empregadas em experimentos de fluorescência. (B) Espectros de emissão de fluorescência de soluções de TA (3 mM) após irradiação contínua em 633 nm de AgNPs (laranja) e AuNPs (amarelo). Um espectro de emissão representativo de uma solução de TA (3 mM) na ausência de irradiação é mostrado como referência (azul). Os espectros de emissão foram excitados por luz monocromática em 315 nm. (C) Intensidade relativa do pico de emissão em 425 nm de TA (sem irradiação), AgNPs (após irradiação) e AuNPs (após irradiação). O surgimento do pico de emissão em torno de 425 nm é atribuído à formação de TAOH (2) Espectros de emissão de fluorescência dependentes do tempo registrados a partir de uma solução de DMA (20 μM) antes e após irradiação contínua em 633 nm de (D) AgNPs e (E) AuNPs. Os espectros de emissão foram excitados por luz monocromática de 270 nm. (F) Intensidade relativa do pico de emissão em 430 nm em função do tempo de irradiação. A diminuição do pico fluorescente em torno de 430 nm é devido à formação de APO (4).

4.3.4 Mecanismo da geração plasmon-induzida de espécies reativas de oxigênio (ROS)

A produção de ROS é consequência da relaxação não-radiativa de SPR.[105] Após excitação, o decaimento de SPR pode ocorrer por espalhamento elástico de fótons ou por caminhos não-radiativos.[16,24,144] O decaimento radiativo de SPR leva a uma redistribuição do campo eletromagnético em escala nanométrica, e acarreta a imensa intensificação do campo local próximo à superfície metálica.[12,16,24] O decaimento não-radiativo de SPR origina a formação de pares elétron-buraco quentes (carregadores excitados) via amortecimento de Landau.[16,24,26] Tais carregadores quentes, de curto tempo de vida e distribuição não-térmica, passam por rápido relaxamento, seja pela reemissão de fótons ou pela multiplicação de carregadores excitados por meio de interação elétron-elétron em uma escala de tempo que varia de femtossegundos a nanossegundos, seguindo uma distribuição do tipo Fermi-Dirac dependente do tempo.[16,26] A geração plasmônica de elétrons ou buracos quentes auxilia na promoção de reações fotocatalíticas por meio de transferência de carga a adsorbatos moleculares, e sua eficiência catalítica e habilidade são determinadas por sua distribuição de energia.[16,24,26]

No presente contexto, elétrons populando níveis de energia abaixo do nível de Fermi (E_f) são excitados a níveis de energia superiores não ocupados, gerando elétrons quentes e deixando buracos quentes com energia entre E_f e $E_f \pm 1.96$ eV (633 nm). Experimentos catalíticos na presença de sequestradores seletivos demonstraram que a descarboxilação plasmon-induzida regioseletiva de MBAs é iniciada principalmente por 1O_2 e $\cdot OH$ em AgNPs e AuNPs, respectivamente (veja Figuras 4.8 e 4.9). Como forma de se determinar o adsorbato molecular acceptor de carga quente para produção *in situ* de ROS, experimentos adicionais foram realizados utilizando-se uma cela de reação com fluxo de gás. O sistema foi purgado com atmosferas anidras de gás O_2 e N_2 enquanto a reação de descarboxilação foi monitorada *in situ* via SERS (Figuras 4.11 e 4.12).

Irradiando-se AgNPs funcionalizadas com 4-MBA sob ar atmosférico, bandas Raman correspondentes à produção de TP podem ser detectadas com crescente intensidade como função do tempo (Figura 4.11A). Quando o sistema é purgado com atmosfera de gás O_2 , bandas características do produto de descarboxilação em 999 e

1020 cm^{-1} são detectadas em maior intensidade quando comparadas aos experimentos em ar (Figuras 4.11B e 4.11D). Conforme esperado, nenhuma intensidade Raman característica de TP considerável fora observada em experimentos empregando-se atmosfera de N_2 (Figura 4.11C). Tanto taxa quanto rendimento são otimizados quando a reação é realizada sob atmosfera de O_2 , conforme dados cinéticos de intensidade SERS x tempo e taxas de reação calculadas exibidos nas Figuras 4.11E e 4.11F, respectivamente. Os resultados levam à conclusão de que $^3\text{O}_2$ pode atuar comoceptor de carga quente para a geração plasmon-induzida de $^1\text{O}_2$ na superfície de AgNPs.

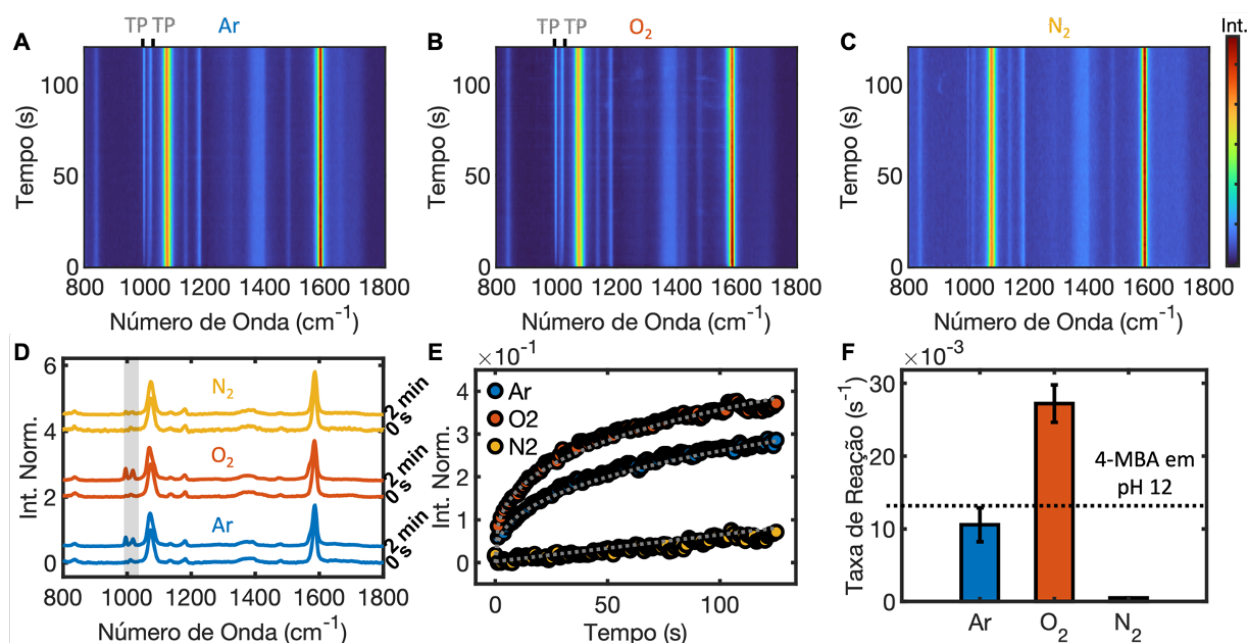


Figura 4.11. Espectros SERS dependentes do tempo de AgNPs funcionalizadas com 4-MBA sob (A) ar, (B) O_2 anidro e (C) N_2 anidro. Excitação 633 nm. Potência: 1.0 mW. A barra de escala de intensidade “Int” considera a intensidade espectral normalizada e se aplica a todos os espectros SERS dependentes do tempo. (D) Espectros SERS selecionados em 0 e 120 s durante a descarboxilação plasmon-induzida de 4-MBA em AgNPs ar, O_2 e N_2 . (E) Intensidade relativa da banda em 999 cm^{-1} , atribuída a TP, como função do tempo de irradiação. (F) Taxa de descarboxilação como função do sequestrador da atmosfera gasosa empregada, determinada pela inclinação da porção linear dos perfis de intensidade SERS x tempo na Figura 4.11E. A taxa de descarboxilação para 4-MBA em AgNPs em pH 12, em solução aquosa de NaOH, é representada pela linha tracejada como referência. As barras de erro representam o desvio padrão de pelo menos três medidas.

Dois mecanismos podem possibilitar a geração plasmon-mediada de $^1\text{O}_2$ na superfície de NPs plasmônicas: (i) transferência de energia de Dexter[145] entre $^3\text{O}_2$ e carregadores excitados produzidos pelo relaxamento de SPR ou (ii) fotossensibilização direta de $^3\text{O}_2$ graças ao espalhamento elástico de fótons incidentes e consequente intensificação do campo local.[101,105,106] Considerando-se que a excitação óptica de

SPR por radiação em 633 nm se encontra fora da banda de absorção $^3\text{O}_2 \rightarrow ^1\text{O}_2$ (1270 nm), a excitação direta pelo campo próximo intensificado não é esperada.[146] Alternativamente, mecanismo do tipo transferência de energia de Dexter exige dupla troca de elétrons, na qual elétrons quentes são transferidos para o orbital molecular antiligante $2\pi^*$ de O—O, enquanto transferência simultânea de um elétron ocorre do orbital molecular ocupado de maior energia (*highest occupied molecular orbital*, HOMO) de O_2 para buracos quentes abaixo do nível de Fermi de AgNPs (Figura 4.13A).[106] O resultado dessa dupla transferência de elétrons é a geração de $^1\text{O}_2$ ($^1\Delta_g$) reativo. A energia do orbital molecular antiligante $2\pi^*$ de O_2 adsorvido é 3.5-3.8 eV abaixo do vácuo.[97,147] Considerando-se o nível de Fermi de Ag (4.3 eV abaixo do vácuo),[148,149] a máxima energia alcançada por elétrons quentes gerados pela excitação de SPR em 633 nm é 2.34 eV (abaixo do vácuo). Portanto, a injeção de elétrons em orbitais antiligantes $2\pi^*$ de O_2 é energeticamente favorável,[109] e proporciona a produção plasmon-induzida *in situ* de $^1\text{O}_2$ (Figura 4.13A).

Considerando-se o caso de AuNPs funcionalizadas com 2-MBA, irradiação laser ainda possibilita a descarboxilação plasmon-induzida sob ar atmosférico (Figura 4.12A), porém maior densidade de potência foi necessária para que a reação ocorresse quando comparada à descarboxilação em meio alcalino (2.0 mW para o primeiro *versus* 1.0 mW para o último). Ainda que a produção de TP sob ar ainda tenha seguido uma cinética de primeira ordem, a taxa de reação calculada é notavelmente baixa, mesmo sob alta densidade de potência (Figuras 4.12E e 4.12F). Para além, quando o sistema é purgado com atmosferas anidras de O_2 e N_2 , a reação é inibida, visto que bandas relacionadas a formação de TP praticamente não são observadas em intensidade relevante após irradiação (Figuras 4.12B a 4.12D). Tendo em vista os resultados obtidos, a geração plasmon-induzida de $\cdot\text{OH}$ pode ser deduzida como sendo originada de moléculas de H_2O adsorvidas, agindo como aceptoras de buracos quentes.

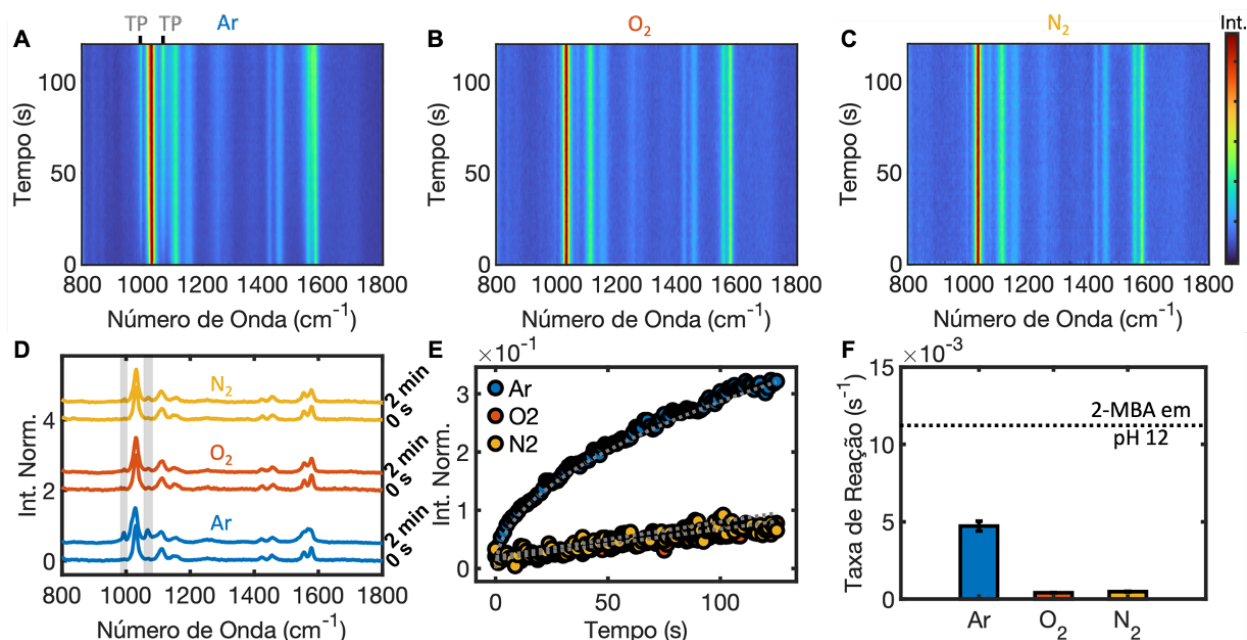


Figura 4.12. Espectros SERS dependentes do tempo de AuNPs funcionalizadas com 2-MBA sob (A) ar, (B) O₂ anidro e (C) N₂ anidro. Excitação 633 nm. Potência: 2.0 mW. A barra de escala de intensidade “Int” considera a intensidade espectral normalizada e se aplica a todos os espectros SERS dependentes do tempo. (D) Espectros SERS selecionados em 0 e 120 s durante a descarboxilação plasmon-induzida de 2-MBA em AuNPs ar, O₂ e N₂. (E) Intensidade relativa da banda em 999 cm⁻¹, atribuída a TP, como função do tempo de irradiação. (F) Taxa de descarboxilação como função do sequestrador da atmosfera gasosa empregada, determinada pela inclinação da porção linear dos perfis de intensidade SERS x tempo na Figura 4.12E. A taxa de descarboxilação para 2-MBA em AuNPs em pH 12, em solução aquosa de NaOH, é representada pela linha tracejada como referência. As barras de erro representam o desvio padrão de pelo menos três medidas.

O potencial do par redox $\cdot\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ é 6.7-6.9 eV abaixo do nível do vácuo,[150–152] enquanto o nível de Fermi de AuNPs se encontra em cerca de 5.1 eV abaixo do vácuo.[110,153,154] Após relaxamento de SPR, buracos quentes reativos alcançam máxima energia de 7.06 eV (abaixo do vácuo). Nesse cenário, a energia de buracos quentes é suficiente para oxidar moléculas de H₂O adsorvidas e promover a geração de $\cdot\text{OH}$ reativos (Figura S4.1 em Material Suplementar). Deve ser considerado que após interações elétron-elétron, o número de buracos quentes reativos com máxima energia é muito pequeno e, como resultado, a probabilidade de se induzir a oxidação de H₂O é bastante desfavorável nessas condições. De fato, maior potência de laser foi necessária para a descarboxilação de 2-MBA sob ar, conforme citado anteriormente, e a taxa observada foi aproximadamente duas vezes menor se comparada a experimentos em solução aquosa de NaOH. A diferença de reatividade nesses sistemas pode ser explicada ao considerar o potencial do par redox $\cdot\text{OH}/\text{OH}^-$ a 6.20-6.40 eV abaixo do nível

do vácuo.[155,156] Em outras palavras, em meio aquoso alcalino existe um maior número de buracos quentes com energia suficiente para oxidar OH^- se comparado ao número de carregadores excitados sob ar para oxidação de H_2O , fato que leva ao crescimento dramático da taxa de reação em NaOH (Figura 4.13B).

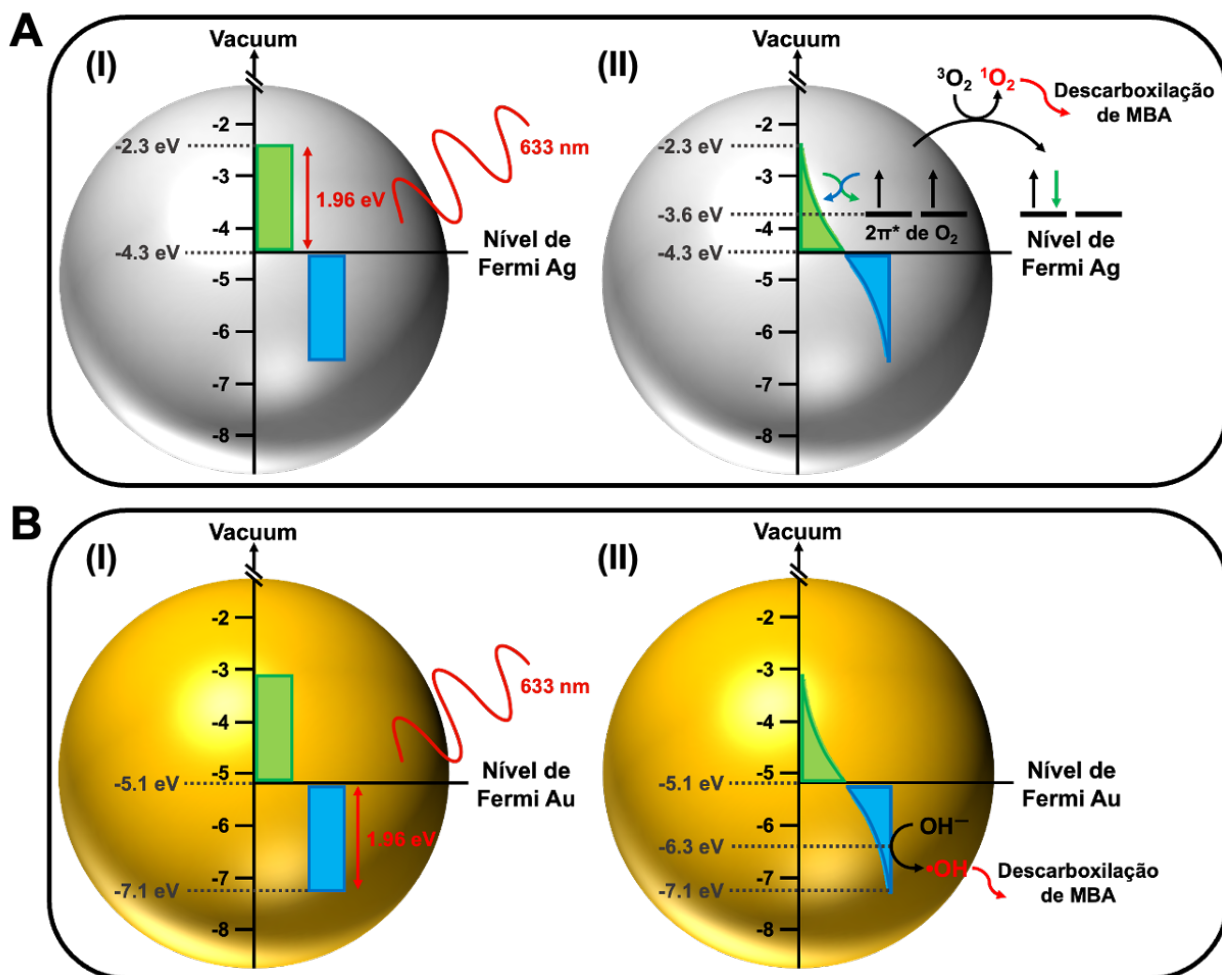


Figura 4.13. Ilustração esquemática da geração de ROS mediada por carregadores excitados em (A) AgNPs e (B) AuNPs para promover a descarboxilação catalítica de MBAs. (i) Excitação de carregadores excitados por radiação em 633 nm. (ii) A população de carregadores excitados após o decaimento segue uma distribuição de Fermi-Dirac. Blocos verdes e azuis são usados para representar a população de elétrons e buracos quentes, respectivamente. O nível de Fermi de Ag e Au, orbitais antiligantes $2\pi^*$ de O_2 e o potencial padrão do par redox $\cdot\text{OH}/\text{OH}^-$ são mostrados usando uma escala de energia de elétron-volt (eV) e referenciados ao nível de vácuo. O eixo de energia não está em escala para maior clareza.

4.3.5 Regiosseletividade de catalisadores plasmonicos para descarboxilação plasmon-induzida

Foi verificado que a descarboxilação fotocatalítica de regioisômeros de MBAs é iniciada por ROS produzidas por transferência de carregadores excitados. Adicionalmente, a clivagem da ligação C—C sobre AgNPs e AuNPs exibiu diferentes tendências de reatividade para os diferentes regioisômeros de MBA. Especificamente, AgNPs promoveram a descarboxilação de 4-MBA, enquanto nenhuma reatividade pôde ser observada para 2-MBA. Na contramão, para AuNPs, apenas moléculas de 2-MBA se mostraram reativas a suficiente para gerar TP através de descarboxilação segundo os parâmetros experimentais empregados.

Tipicamente, descarboxilação somente é esperada na presença de um substituinte *orto* retirador ou doador de elétrons.[157] A maior reatividade usualmente observada para o composto *orto*-substituído é consequência da desestabilização estérica inerente do material de partida.[157,158] Se considerado que os estados de transição em reações de descarboxilação para os regioisômeros *orto*, *meta* e *para* são usualmente degenerados, a relativa desestabilização do composto *orto*-substituído acarreta a redução na barreira de ativação da reação.[158] Tal desestabilização estérica não é esperada para os compostos *meta*- e *para*-substituídos de ácidos aromáticos.[157] Esse comportamento particular dos compostos derivados de benzeno *orto*-substituídos em termos de reatividade, quando comparados aos compostos *meta*- e *para*-substituídos, é usualmente chamado de o efeito do *orto*-substituinte.[159]

O efeito do *orto*-substituinte poderia satisfatoriamente explicar a regiosseletividade observada para a reação em AuNPs (veja Figura 4.4). A introdução de efeitos de repulsão estérica leva a uma torção do grupo carboxilato para fora do plano do anel.[160] Nesse caso, a maior reatividade observada para 2-MBA, se comparada a de 4-MBA em AuNPs, pode ser atribuída à desestabilização causada pela interrupção da conjugação de grupos carboxilato e anel aromático no ácido *orto*-substituído.[160] Por outro lado, quando AgNPs são empregadas como catalisadores plasmônicos, uma tendência anômala foi observada (veja Figura 4.1), sugerindo que moléculas de 2-MBA adsorvidas podem estar submetidas a efeitos adicionais de estabilização nesta superfície

metálica em particular, o que poderia resultar em um aumento na energia de ativação para descarboxilação.[158,161] Efeitos adicionais de estabilização, como ligações de H intramoleculares, podem levar à drástica alteração da tendência prevista pelo efeito do *orto*-substituente e acarretar a inversão na reatividade *orto/para*.[158,161] Os resultados demonstram que interações subjacentes entre os adsorbatos moleculares e a superfície metálica podem ter grande impacto na regioselectividade observada, e a natureza exata desse efeito adicional de estabilização (efeitos estéricos, indutivos, de conjugação alterada e/ou de ressonância) ainda não é totalmente esclarecida.

4.4 CONCLUSÕES

Em suma, a geração, induzida por carregadores excitados, de $^1\text{O}_2$ a partir de $^3\text{O}_2$, via transferência de energia de Dexter em AgNPs, e de $\cdot\text{OH}$ a partir de OH^- , via oxidação promovida por buracos quentes em AuNPs, foi demonstrada como sendo responsável pela descarboxilação regioseletiva de isômeros de MBA adsorvidos. A tendência de atividade catalítica em AuNPs e AgNPs foi avaliada considerando-se o conhecido efeito do *orto*-substituinte. A desestabilização estérica inerente em ácidos aromáticos *orto*-substituídos leva a um crescimento dramático na reatividade se comparado aos compostos *meta*- e *para*-substituídos e explica satisfatoriamente a tendência catalítica em AuNPs. Foi proposto que moléculas de 2-MBA quimissorvidas a AgNPs podem estar submetidas a efeitos adicionais de estabilização, acarretando o aumento considerável da energia de ativação para descarboxilação, de forma que o isômero *orto* é observado como não-reativo nas condições experimentais empregadas. O presente trabalho representa um exemplo concreto de como mecanismos e interações subjacentes podem ser adequados de forma a se obter regioseletividade em transformações induzidas por plasmon. Os resultados discutidos podem orientar o *design* racional de catalisadores plasmônicos eficientes.

4.5 MATERIAL SUPLEMENTAR

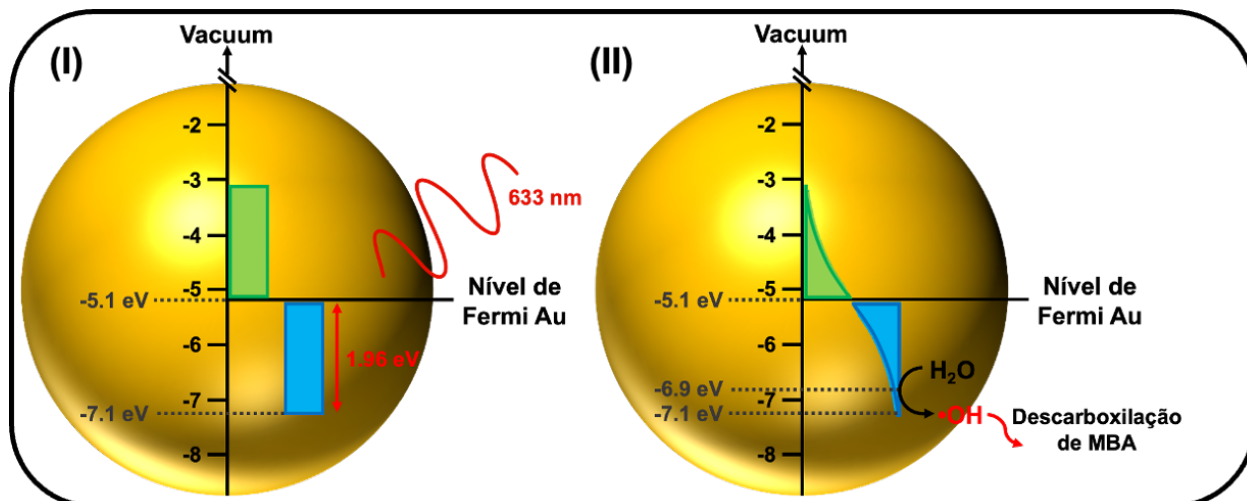


Figura S4.1. Ilustração esquemática da geração de ROS mediada por carregadores excitados em AuNPs para promover a descarboxilação catalítica de MBAs. (i) Excitação de carregadores excitados por radiação em 633 nm. (ii) A população de carregadores excitados após o decaimento segue uma distribuição de Fermi-Dirac. Blocos verdes e azuis são usados para representar a população de elétrons e buracos quentes, respectivamente. O nível de Fermi de Au e o potencial padrão do par redox OH/OH^- são mostrados usando uma escala de energia de elétron-volt (eV) e referenciados ao nível de vácuo. O eixo de energia não está em escala para maior clareza.

5 Detecção baseada em SERS de um pesticida organoclorado através de acoplamento C—C induzido por plasmons de superfície

5.1 MOTIVAÇÃO

A formação de ligações carbono-carbono (C—C) é uma das ferramentas mais importantes na síntese orgânica.[162–164] Em particular, a reação de acoplamento cruzado de Suzuki-Miyaura catalisada por paládio está entre os processos mais amplamente utilizados para a síntese de compostos biaril e se configura como uma das centrais reações na química sintética.[163,165,166] Apesar das vantagens em termos de quimio e estereosseletividade dos complexos de Pd organometálicos solúveis usualmente empregados para esta reação, a dificuldade em separar o catalisador da solução final é um de suas principais desvantagens, visto que a recuperação e reutilização de catalisadores é uma preocupação crítica para o desenvolvimento de processos de química verde.[165,167] Consequentemente, as reações de Suzuki-Miyaura catalisadas por nanopartículas de Pd (PdNPs) representam uma alternativa sustentável para a formação de ligações C—C, considerando-se que catalisadores de NPs estáveis podem ser facilmente separados da mistura reacional.[165,168,169] Além disso, NPs de metais nobres também são consideradas como uma classe promissora de fotocatalisadores, visto que permitem a captação efetiva de energia solar em todo o espectro visível por meio da excitação de plasmons de superfície (SP).[24,54,92,93,170] Nesse contexto, uma rota para a formação de ligações C—C induzida por SP empregando-se fotocatalisadores baseados em PdNPs permite alcançar essa importante transformação por meio do uso efetivo de energia limpa e renovável.[171,172]

SP são modos oscilantes coletivos dos elétrons da banda de condução exibidos por Au, Ag e Cu, e podem ser excitados pelo campo eletromagnético da luz, geralmente próximo ou na porção visível do espectro.[16] Quando SP são excitados ressonantemente, permitem a concentração da luz incidente em área nanométrica ao redor da nanoestrutura, o que resulta em um campo intensificado redistribuído na superfície da NP.[16,20] Alternativamente, as ressonâncias de plasmons de superfície (SPR) podem decair através de caminhos não-radiativos para gerar pares elétron-buraco

de alta energia (carregadores excitados), o que auxilia na ocorrência de processos de transferência de carga na interface metal-molécula para catalisar reações químicas.[95,96] A excitação e decaimento de SPR em NPs de metais nobres permite o monitoramento *in situ* e a investigação de fotocatalise induzida por SP via Espectroscopia Raman Intensificada por Superfície (SERS).[31,94] SERS fornece informações vibracionais moleculares características, monitoramento de adsorbatos moleculares em tempo real e alta grau de sensibilidade podendo chegar à detecção de moléculas individuais.[13,173] Nos últimos anos, SERS tornou-se uma ferramenta versátil e poderosa para o monitoramento *in situ* e a investigação de reações químicas em superfícies metálicas.[31,94] De fato, recentemente o monitoramento *in situ* do acoplamento cruzado de Suzuki-Miyaura via SERS demonstrou que a técnica é adequada para caracterizar o mecanismo de reação.[174–176]

A reação de Suzuki-Miyaura catalisada por Pd ocorre por acoplamento cruzado entre compostos C—haletos (—Cl, —Br, —I) e ácidos borônicos orgânicos, e a reação é aplicável a uma ampla gama de substratos, com tolerância a muitos grupos funcionais.[163,165] Uma importante classe ambiental de compostos halogenados são os pesticidas organoclorados (OPs). OPs são compostos orgânicos sintéticos com múltiplos átomos de cloro em sua estrutura e são usados principalmente para regular populações de insetos impactando seus sistemas nervosos.[177] OPs geralmente exibem características lipofílicas e hidrofóbicas, tornando-os altamente resistentes à degradação ambiental.[178] Consequentemente, eles podem persistir no meio ambiente por períodos prolongados, variando de anos a décadas após sua aplicação e trazer danos consideráveis ao meio ambiente.[179] Considerado-se que as aplicações práticas de SERS são restritas principalmente pela fraca adsorção de analitos lipofílicos e hidrofóbicos à superfície de substratos metálicos plasmonicamente ativos não-funcionalizadas, devido à baixa afinidade que impede moléculas-alvo de interesse ambiental de se ligar à superfície metálica e, conseqüentemente, se beneficiar da intensificação local do campo próximo induzido na superfície de NPs,[180–183] a modificação da superfície de NPs metálicas nobres com ácido 4-mercaptobenilborônico (4-MPBA) possibilita a análise SERS de compostos organoclorados por meio do acoplamento C—C cruzado de Suzuki-Miyaura induzido por SP.[184] Essa abordagem

pode potencialmente ampliar o escopo da detecção eficiente baseada em SERS de poluentes ambientais, como resíduos de OPs tóxicos.

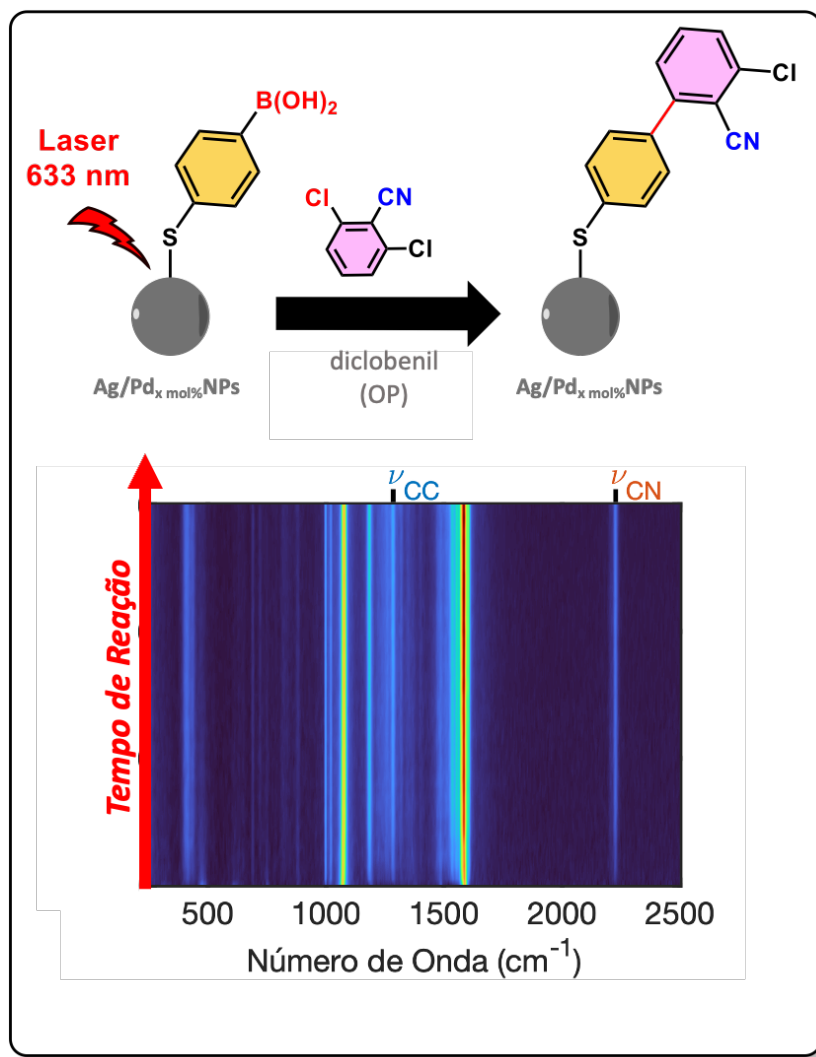


Figura G5. Resumo gráfico para “Detecção baseada em SERS de um pesticida organoclorado através do acoplamento C-C induzido por plasmons de superfície”.

No presente trabalho, descreve-se a detecção baseada em SERS de dichlobenil, como analito OP modelo, através da reação de acoplamento C—C cruzado de Suzuki-Miyaura induzida por SP e catalisada por AgNPs com conteúdo variável de Pd (AgPd_x mol% NPs) e funcionalizadas com 4-MPBA (Figura G5).[185] O monitoramento SERS *in situ* demonstrou que a atividade catalítica e SERS são diretamente afetadas pelo conteúdo de Pd na superfície de AgPd_x mol% NPs e a formação de ligações C—C não é observada em AgNPs monometálicas. Especificamente, enquanto a taxa de formação do produto de acoplamento aumenta linearmente como função da carga de Pd, devido

ao decaimento não radiativo de SPR para gerar elétrons de condução quentes energéticos prontamente transferidos a átomos de Pd e responsáveis por acelerar a etapa de adição oxidativa, enquanto inibe parcialmente a reação lateral de protodeboronação de 4-MPBA adsorvido; a intensidade global do sinal SERS diminui exponencialmente em função do conteúdo de Pd na superfície, como consequência do amortecimento gradual de SPR. Otimizações adicionais de parâmetros experimentais que influenciam significativamente a cinética da reação de acoplamento C—C cruzado de Suzuki-Miyaura induzida por SP, empregando compostos aromáticos substituídos por Cl, permitiu a determinação de condições experimentais ideais para a detecção baseada em SERS do pesticida diclobenil em níveis micromolares de concentração. Esta abordagem deve ser aplicável como uma metodologia viável para a detecção baseada em SERS de um escopo mais amplo de OPs e para a análise prática de resíduos de pesticidas halogenados e compostos relacionados em amostras de água.

5.2 SEÇÃO EXPERIMENTAL

5.2.1 Materiais e métodos

AgNO_3 (nitrato de prata, anidro, >99%, Sigma-Aldrich), $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (citrato trissódico di-hidratado, >99%, Sigma-Aldrich), NaBH_4 (borohidreto de sódio, grânulos, 99,99%, Sigma-Aldrich), PdCl_2 (cloreto de paládio(II), 99%, Sigma-Aldrich), $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ (ácido L-ascórbico, 99%, Sigma-Aldrich), $\text{HSC}_6\text{H}_4\text{B}(\text{OH})_2$ (ácido 4-mercaptofenilborônico, 90%, Sigma-Aldrich), $\text{IC}_6\text{H}_4\text{CN}$ (4-iodobenzonitrila, 97%, Sigma-Aldrich), $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{CN}$ (4-bromobenzonitrila, 99%, Sigma-Aldrich), $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{CN}$ (4-clorobenzonitrila, 99%, Sigma-Aldrich), $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CN}$ (diclobenil, PESTANAL®, padrão analítico, Sigma-Aldrich) foram usados sem purificações adicionais. Água Milli-Q (18.2 M Ω .cm) foi utilizada em todos os experimentos. Todas as vidrarias foram lavadas com água régia e água Milli-Q antes do uso.

Os espectros de extinção eletrônica foram obtidos a partir da suspensão das nanopartículas coloidais em um espectrômetro Shimadzu UV-vis-NIR, modelo UV-3101PC. Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) e espectros de raios-X de energia dispersiva (EDS) foram adquiridos com um microscópio SEM Zeiss LEO 440. O tamanho médio das NPs foi obtido medindo-se individualmente pelo menos 300 NPs, salvo indicação contrária. As medidas de Espectroscopia de Emissão Óptica de Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES) foram obtidas usando um Spectro Arcos, com um limite de detecção (LOD) de 0.01 mg.L⁻¹. Antes das medições de ICP-OES, as suspensões coloidais de AgPd_x mol% NPs foram diluídas em água régia e deixadas em banho-maria a 80 °C até que nenhum sólido fosse observado. A microscopia eletrônica de transmissão de varredura de campo escuro anular de alto ângulo (HAADF-STEM) e a análise de mapeamento EDS foram realizadas em um microscópio eletrônico de transmissão JEOL, modelo JEM 2100F equipado com uma câmera CCD Orius SC600A1 para coleta de imagens de alta resolução. No modo de varredura, STEM, um *spot size* de 1.0 nm foi usado e detectores HAADF/BF foram utilizados. O sinal de mapeamento EDS foi capturado usando um detector Oxford Instruments, AZtech X-Max, modelo 80TLE. Experimentos eletroquímicos foram realizados com um galvanostato AUTOLAB e potenciostato PGSTAT101. Um fio de Pt, eletrodo de Ag/AgCl e eletrodo de Au foram usados como contra eletrodo, eletrodo de referência e eletrodo de trabalho,

respectivamente. Os cálculos DFT foram realizados usando o software Gaussian 09, Revisão D.01 (Gaussian Inc, Wallingford, CT, EUA). As geometrias do estado fundamental foram totalmente otimizadas por DFT com base no funcional híbrido B3LYP usando a palavra-chave gen e o conjunto de bases 6-311++G(d,p) para os átomos C, H, N, S e Cl, e o conjunto de bases LANL2DZ para o átomo de Ag, considerando um pseudopotencial. Espectros SERS e experimentos catalíticos induzidos por laser foram realizados usando um *ultra-high throughput spectrometer* (UHTS) da Witec, modelo 600-VIS, acoplado a um microscópio confocal Witec alpha300-R Raman. O feixe de laser operando em um comprimento de onda de 633 nm (REO, modelo 14309) foi focado na amostra usando uma lente objetiva (Zeiss Epiplan-Neofluar 10x/0.25 DIC M27) e um módulo *true power*. Espectros SERS obtidos foram analisados e tratados empregando-se linha-base por método dos mínimos quadrados e normalizados pela banda Raman em 1080 cm^{-1} com o software MATLAB. Os experimentos foram realizados em condições ambiente.

5.2.2 Síntese de substratos catalíticos SERS-ativo

5.2.2.1 Síntese de nanopartículas de Ag (AgNPs)

As AgNPs foram sintetizadas por meio de um método de crescimento de semente em uma etapa usando citrato de sódio como agente redutor e estabilizante.[113] Em um procedimento típico para AgNPs, uma solução de citrato de sódio (20 mL, 35 mM) foi adicionada a 75 mL de Milli- água Q e aquecida a 70 °C sob agitação magnética. Após 10 min, soluções de AgNO_3 (1.70 mL, 60 mM) e NaBH_4 (2.00 mL, 25 mM) recém-preparadas foram adicionadas sequencialmente. A solução adquiriu prontamente uma coloração marrom-amarelada, indicando a formação de sementes de Ag de 4 nm utilizadas para a preparação de AgNPs. A suspensão coloidal obtida foi ainda agitada durante 1 h e deixada a resfriar à temperatura ambiente.

Suspensão de sementes Ag de 4 nm (1 mL) foi diluída em 80 mL de água Milli-Q, seguida pela adição de solução de citrato de sódio (2.00 mL, 35 mM,). A mistura reacional foi levada à ebulição sob refluxo. Após fervura, uma solução de AgNO_3 (1.70 mL, 60 mM) foi injetada na mistura reacional sob agitação vigorosa para promover a formação e crescimento de sementes de Ag usadas para a preparação de AgNPs. A suspensão coloidal obtida foi ainda agitada durante 1 h e deixada a resfriar à temperatura ambiente.

5.2.2.2 Síntese de nanopartículas bimetálicas de AgPdNPs (AgPd_{x mol%}NPs)

Para a síntese de AgPd_{x mol%}NPs, solução de ácido ascórbico (34 mg/mL) e Na₂PdCl₄ (3,75 mM) foram adicionadas gota a gota e sequencialmente a 5.0 mL de suspensão coloidal de AgNPs em um Erlenmeyer à temperatura ambiente. Volumes específicos (0.110, 0.220 e 0.440 mL) de ácido ascórbico e solução de Na₂PdCl₄ foram adicionados para produzir o equivalente a 2.5, 5.0 e 10 mol% Pd de revestimento nominal sobre a superfície de AgPd_{x mol%}NPs, respectivamente. As suspensões coloidais AgPd_{x mol%}NPs obtidas foram agitadas por alguns segundos antes de serem deixadas a temperatura ambiente por 2 h.

5.2.2.3 Construção de substratos catalíticos SERS-ativo

Substratos catalíticos funcionalizados e SERS-ativos foram preparados da seguinte forma: solução etanólica (50 µL, 10 mM) de ácido 4-mercaptofenilborônico (4-MPBA) foi adicionada a 1.5 mL de suspensões coloidais contendo AgPd_{x mol%}NPs e deixada em repouso por 20 min em temperatura ambiente para permitir a formação de uma monocamada. Em seguida, as suspensões contendo NPs funcionalizadas com 4-MPBA foram centrifugadas a 5000 rpm por 5 min e lavadas com água Milli-Q para remover as moléculas de 4-MPBA fisicamente adsorvidas, antes de serem concentradas para um volume final de 10 µL. Suspensões coloidais de AgPd_{x mol%}NPs funcionalizadas foram depositadas em um *wafer* de Si de 1 cm x 1 cm (superfície 001) e secas ao ar. Todas as amostras foram imersas em soluções etanólicas de 4-iodobenzonitrila (4-IBN), 4-bromobenzonitrila (4-BBN), 4-clorobenzonitrila (4-CBN) ou diclobenil e foram utilizadas imediatamente após o preparo. Os substratos catalíticos/SERS-ativos funcionalizados foram colocados sob um microscópio Raman confocal e o sinal SERS foi coletado usando uma lente objetiva de 10x.

5.2.3 Caracterização eletroquímica de AgPd_{x mol%}NPs

Antes da caracterização voltamétrica de AgPd_{x mol%}NPs, o eletrodo de trabalho de Au foi polido usando uma suspensão de alfa alumina a 1% (AP-D Suspension, Struers), sonificado por 10 min, enxaguado com água e limpo eletroquimicamente por uma dessorção redutora usando Solução de KOH (1.0 M) como eletrólito em intervalo de potencial de -0.2 a -1.8 V (taxa de varredura: 250 mV.s⁻¹, 20 varreduras). O eletrodo de trabalho de Au limpo foi revestido por deposição de 10 µL de suspensões coloidais de

AgPd_{x mol%}NPs e seco sob fluxo de N₂. Em seguida, 10 µL de uma solução diluída de Nafion foi despejada sobre o eletrodo de Au revestido com NPs e seca sob fluxo de N₂. A voltametria cíclica foi realizada empregando cada uma das AgPd_{x mol%}NPs preparadas usando-se H₂SO₄ 0.5 M como eletrólito e aplicando-se uma faixa de potencial de 1.0 a – 0.2 V (taxa de varredura: 50 mV/s).

5.2.4 Experimentos de reciclagem de atividade fotocatalítica

Para reciclar os substratos catalíticos/SERS-ativos preparados, AgPd_{5.0 mol%}NPs funcionalizados com 4-MPBA foram completamente enxaguadas três vezes com etanol e água após experimentos fotocatalíticos usando monitoramento SERS *in situ* e depois deixadas para secar ao ar. Após a secagem, as amostras foram imersas em solução 5 mM de 4-iodobenzonitrila (4-IBN) e colocadas em microscópio Raman confocal para coleta do sinal SERS.

5.2.5 Experimentos fotocatalíticos em meios alcalinos

AgPd_{5.0 mol%}NPs funcionalizados com 4-MPBA foram imersas em solução de 4-iodobenzonitrila (4-IBN), previamente diluída em solução aquosa de NaOH, antes de serem colocados em microscópio Raman confocal para coleta do sinal SERS. Volumes específicos de solução 2 M de NaOH (0, 12.5, 25 e 50 µL) foram usados para diluir uma solução 10 mM de 4-IBN para um volume final de 150 µL. A concentração final de 4-IBN em todos os experimentos foi mantida constante em 5 mM usando etanol após a adição de NaOH. A concentração final de NaOH na mistura reacional foi calculada em 0.0, 0.1, 0.2 e 0.5 M. As amostras foram usadas imediatamente após o preparo. Condições experimentais idênticas foram empregadas para experimentos em meio alcalino usando solução de 4-CBN.

5.2.6 Detecção baseada em SERS de diclobenil

AgPd_{5.0 mol%}NPs funcionalizadas com 4-MPBA foram imersas em solução etanólica de diclobenil, previamente diluída em solução aquosa de NaOH, antes de serem colocados em microscópio Raman confocal para coleta do sinal SERS. Volumes específicos de solução 2 M de NaOH (105, 127.5, 142.5 e 148.5 µL) foram usados para diluir uma solução de diclobenil 5 mM para um volume final de 150 µL. A concentração de diclobenil nas diferentes soluções preparadas, após adição de NaOH, foi determinada como sendo 1.50, 0.75, 0.25 e 0.05 mM. Concentrações mais baixas de diclobenil foram

alcançadas empregando 148.5 μL de uma solução 2 M de NaOH para diluir soluções de dichlobenil de concentração 1 mM, 0.1 mM e 0.01 mM para um volume final de 150 μL . Neste caso, a concentração final de diclobenil, após a adição de NaOH, foi determinada em 0.01, 1×10^{-3} mM e 1×10^{-4} mM. O pH medido para todas as amostras preparadas foi mantido constante próximo ao valor de 14. As amostras foram utilizadas imediatamente após o preparo. Espectros SERS para a detecção de diclobenil foram obtidos à 5 mW de potência incidida e após 60 s de exposição ao laser em 633 nm em pelo menos três pontos diferentes de três amostras recém-preparadas distintas para cada concentração.

5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.3.1 Síntese e Caracterização de $\text{AgPd}_x \text{ mol\% NPs}$

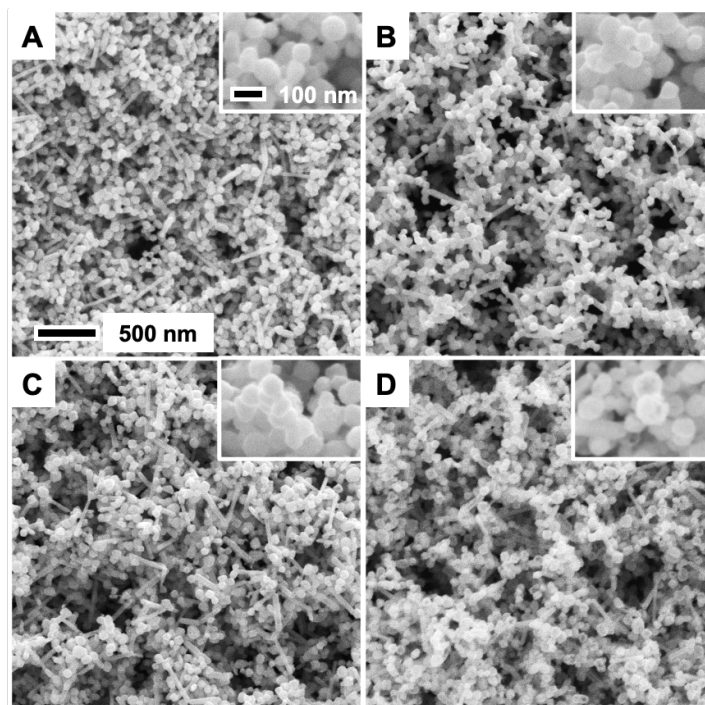


Figura 5.1. Imagens de SEM representativas para (A) AgNPs, (B) $\text{AgPd}_{2.5 \text{ mol\%}}$ NPs, (C) $\text{AgPd}_{5.0 \text{ mol\%}}$ NPs e (D) $\text{AgPd}_{10 \text{ mol\%}}$ NPs. A inserção exibe imagens de SEM em alta magnificação. A barra de escala em (A) corresponde a 500 nm (na inserção corresponde a 100 nm) e se aplica a todas as imagens de SEM.

AgNPs com crescente conteúdo de Pd ($\text{AgPd}_x \text{ mol\% NPs}$) foram sintetizadas como substratos catalíticos e SERS-ativos para a reação de acoplamento Suzuki-Miyaura induzida por SP. A Figuras 5.1 exibe imagens de SEM representativas para $\text{AgPd}_x \text{ mol\% NPs}$ preparadas, que exibiram uma população majoritária de NPs esféricas, com uma população secundária de nanobastões (AgNRs; comprimento = $148 \pm 62 \text{ nm}$, largura = $43 \pm 13 \text{ nm}$; veja Figura S5.1 em Material Suplementar), estimada como compondo menos de 7% de todas as NPs observadas em uma área de aproximadamente $2 \mu\text{m}^2$. Devido ao uso de um método de crescimento de semeste em uma etapa para a síntese de AgNPs, a população de AgNRs pôde ser mantida abaixo de 10% e a morfologia e distribuição de tamanho de AgNPs mostraram uma melhoria em comparação ao protocolo sintético de Lee-Meisel.[69,113] AgNPs monometálicas e $\text{AgPd}_x \text{ mol\% NPs}$ bimetálicas exibiram um diâmetro médio de aproximadamente 70 nm com um desvio padrão inferior a 30% (Figura 5.2). O tamanho de $\text{AgPd}_x \text{ mol\% NPs}$ não foi

significativamente afetado pela variação na quantidade de Pd adicionada, e variou de 69 ± 18 nm (para AgNPs, conteúdo de Pd: 0.0 mol%) a 73 ± 21 nm (para AgPd_{10 mol%}NPs).

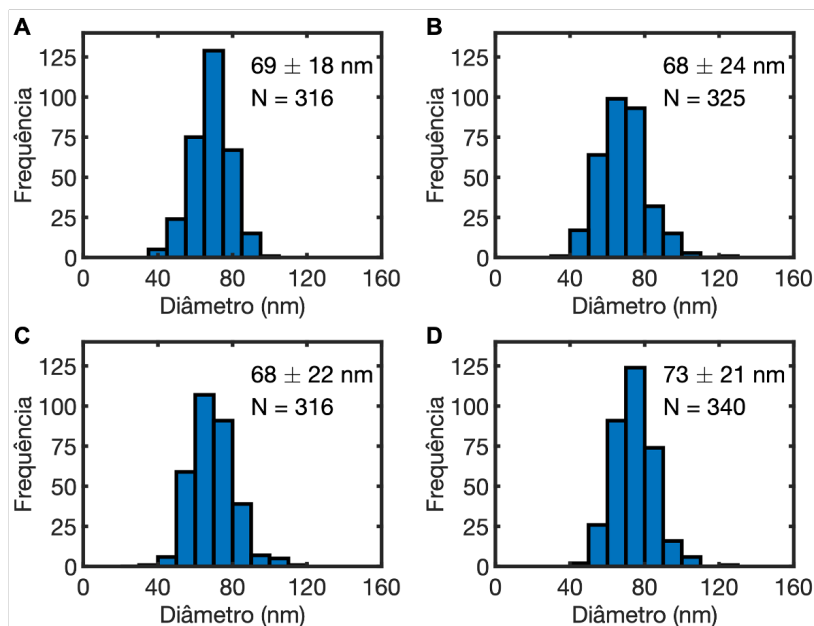


Figura 5.2. Distribuições de tamanhos para (A) AgNPs, (B) AgPd_{2.5 mol%}NPs, (C) AgPd_{5.0 mol%}NPs e (D) AgPd_{10 mol%}NPs. Na Figura o diâmetro médio e desvio padrão são exibidos. N corresponde ao número de NPs contadas individualmente para compor a distribuição.

Análise de espectroscopia de raios X por dispersão de elétrons (EDS) assegurou a presença de Pd em catalisadores SERS-ativos AgPd_{x mol%}NPs preparados (Figura 5.3A) e com base na análise de espectrometria de emissão óptica de plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) a composição final de AgPd_{x mol%}NPs foi estimada em AgPd_{2.1 mol%}NPs, AgPd_{4.5 mol%}NPs e AgPd_{11.8 mol%}NPs.

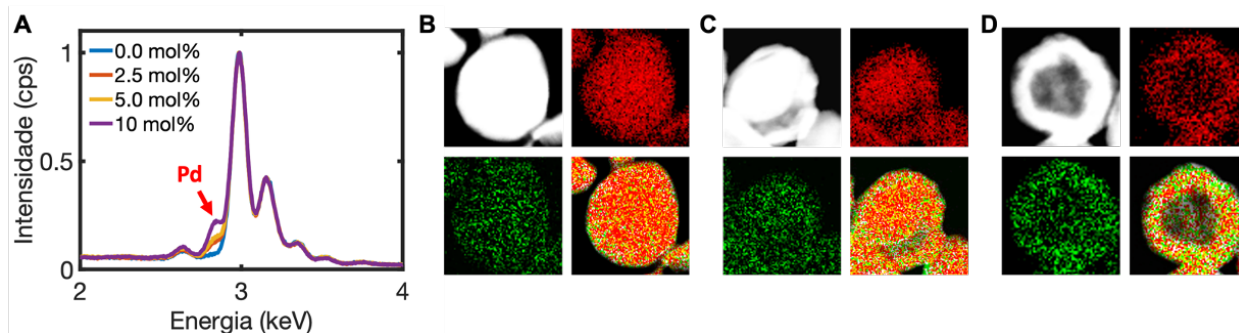


Figura 5.3. Caracterização da deposição de Pd em AgPd_{x mol%}NPs. (A) Análise EDS de AgPd_{x mol%}NPs sintetizadas. Imagens HAADF-STEM e mapas elementares EDS correspondentes para (B) AgPd_{2.5 mol%}NPs, (C) AgPd_{5.0 mol%}NPs e (D) AgPd_{10 mol%}NPs. Cores do mapa EDS: Ag (vermelho); Pd (verde).

A fim de se investigar a pequena variação no diâmetro médio de AgPd_{x mol%}NPs em função do aumento da carga de Pd (Figura 5.2), imagens de microscopia eletrônica

de transmissão de varredura de campo escuro anular de alto ângulo (HAADF-STEM) e imagens de mapeamento EDS para AgPd_x mol%NPs preparadas foram adquiridas (Figuras 5.3B a 5.3D). A incorporação bem-sucedida de Pd é observada em todos os substratos de AgPd_x mol%NPs, o que é esperado devido à grande força motriz fornecida pela diferença de potencial de redução padrão de PdCl_4^{2-} e Ag^0 (veja Seção Experimental).[186] Devido à alta miscibilidade de Ag e Pd, e à formação de fortes ligações Ag—Pd, uma casca do tipo liga metálica de AgPd é formada sobre a superfície de AgPd_x mol%NPs, mais evidente para cargas de Pd nominais de 2.5 e 5.0 mol%, indicando uma reação de substituição galvânica entre a superfície reduzida de Ag^0 e o precursor PdCl_4^{2-} (Figura 5.3B e Figura 5.3C).[186,187] No caso de $\text{AgPd}_{2.5}$ mol%NPs, o caroço de AgNPs é mantido intacto (Figura 5.3B). Com relação a $\text{AgPd}_{5.0}$ mol%NPs, é possível notar certo grau de corrosão superficial do *template* de AgNPs devido a adição de Pd (Figura 5.3C). Um aumento adicional no conteúdo de Pd leva à formação de AgPd_{10} mol%NPs ocas (Figura 5.3D). À medida que ocorre a reação de substituição galvânica, para maior teor de Pd, a Ag começa a ser erodida do núcleo do *template* de AgNPs.[186,187] Nesse caso, uma distribuição mais heterogênea de AgPd_{10} mol%NPs intactas e ocas é obtida como resultado.[186] A substituição de átomos de Ag da superfície (e átomos de Ag do caroço para maior teor nominal de Pd), devido à reação de substituição galvânica envolvendo o precursor PdCl_4^{2-} e o molde de AgNPs, pode explicar a baixa variação no diâmetro médio após o aumento da carga Pd em AgPd_x mol%NPs, e até mesmo a pequena diminuição no diâmetro médio quando o teor de Pd varia de 0.0 a 5.0 mol% (Figura 5.2).[186,187]

As propriedades da superfície metálica de AgPd_x mol%NPs preparadas como função do conteúdo de Pd foram caracterizadas por análise de voltametria cíclica (CV) em 0.5 M H_2SO_4 , conforme representado na Figura 5.4A. A voltametria é uma técnica sensível à superfície e as medições de CV devem refletir as propriedades eletroquímicas dos átomos da superfície em contraponto ao *bulk* do eletrodo de trabalho.[76,188] A varredura de CV para AgNPs (carga de Pd: 0.0 mol%) exibiu um pico catódico bem definido em torno de 0.45 V vs. Ag/AgCl, correspondendo à redução dos óxidos de prata da superfície ou Ag^+ , enquanto o pico anódico na varredura reversa correspondeu à oxidação da prata metálica.[189] A intensidade de corrente dos picos de Ag diminuiu como

função do aumento na carga de Pd, indicando uma diminuição dramática na área superficial de Ag disponível nos catalisadores SERS-ativos de AgPd_x mol%NPs preparados.[190] Portanto, o comportamento eletroquímico de AgPd_x mol%NPs aponta para o bem-sucedido aumento da concentração superficial de Pd na superfície de AgPd_x mol%NPs.

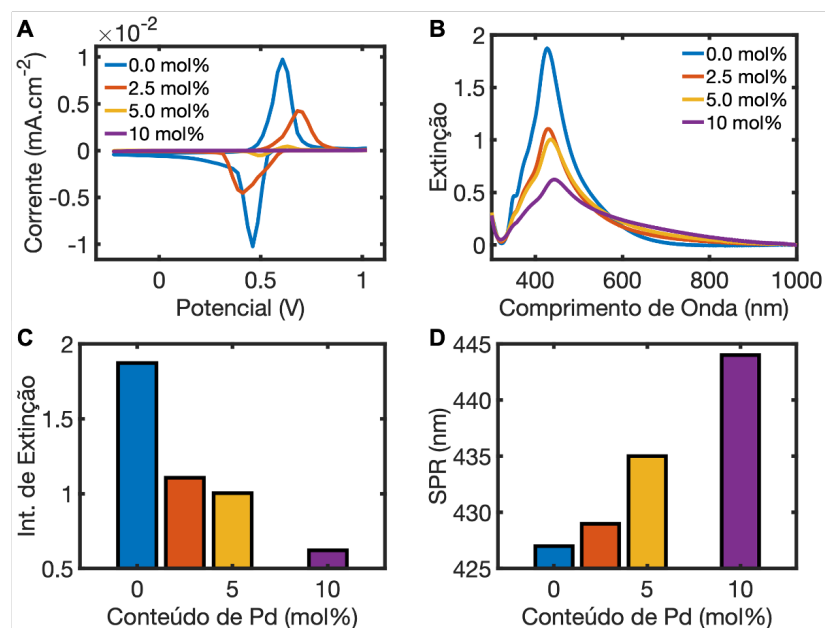


Figura 5.4. Caracterização das propriedades de superfície de AgPd_x mol%NPs. **(A)** Curvas de voltametria cíclica como função da carga de Pd em AgPd_x mol%NPs em solução 0.5 M de H_2SO_4 . Taxa de varredura: 50 mV.s^{-1} . **(B)** Espectros de extinção eletrônica como função da carga de Pd em AgPd_x mol%NPs. A **(C)** intensidade de extinção e **(D)** a posição do pico de SPR variam como função da carga de Pd em AgPd_x mol%NPs.

Por fim, efeitos ópticos resultaram do aumento na concentração superficial de Pd em AgPd_x mol% NPs. A Figura 5.4B demonstra que, à medida que a carga de Pd aumenta de valor nominal igual a 0.0 (em AgNPs) para 10 mol% (em AgPd_{10} mol%NPs), uma diminuição pronunciada na intensidade do pico de SPR é observada (Figura 5.4C) juntamente com o ligeiro alargamento dos espectros UV-vis de extinção. Além disso, a posição máxima do pico de SPR, em nm, é progressivamente deslocada para o vermelho como função do aumento da cobertura de Pd (Figura 5.4D). Essas características espectrais corroboram ainda mais com o enriquecimento no teor de Pd de superfície em catalisadores plasmônicos de AgPd_x mol%NPs.[35,42,76,187,191] Devido ao menor potencial químico de Pd em comparação ao de Ag (considerando que as funções de trabalho de Pd e de Ag situam-se a 5.00 eV e 4.64 eV abaixo do nível de vácuo,

respectivamente[192]), os elétrons fluirão espontaneamente da superfície de AgNPs para os átomos de Pd na superfície após o contato entre esses metais, para atingir potenciais químicos iguais. Essa diminuição na densidade eletrônica na superfície de Ag interna é a principal razão para o desvio para o vermelho da posição de pico de SPR observado (Figura 5.4D).[193,194] Além disso, a parte imaginária da função dielétrica de Pd é relativamente grande na faixa de comprimento de onda visível quando comparada à função dielétrica de Ag, resultando no amortecimento gradual no pico de SPR como função do aumento da concentração superficial de Pd (Figura 5.4C).[35,42,76,187]

5.3.2 Monitoramento *in situ* do acoplamento Suzuki-Miyaura induzido por SP via SERS

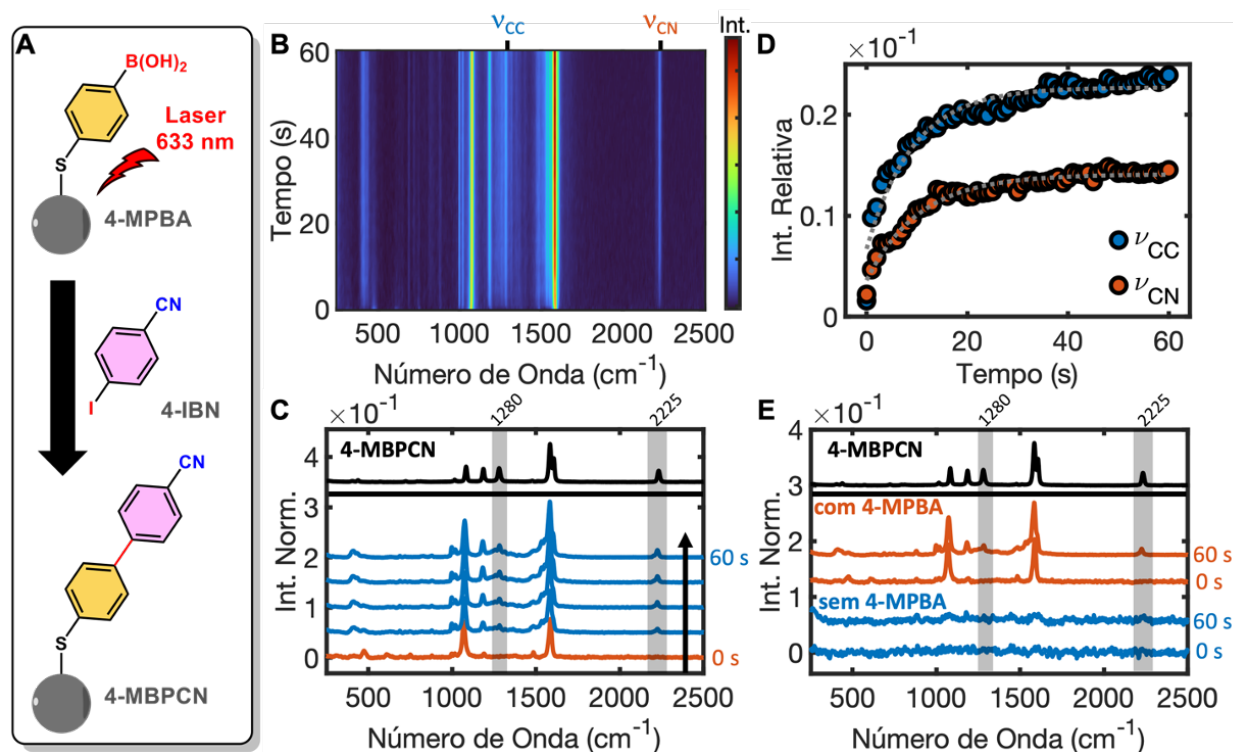


Figura 5.5. (A) Ilustração esquemática da reação de acoplamento C—C cruzado de Suzuki-Miyaura induzida por SP para monocamada de 4-MPBA em superfícies de $AgPd_{x \text{ mol\%}}NPs$ imersas em solução de 4-IBN. (B) Espectros SERS *in situ* dependentes do tempo durante acoplamento de Suzuki-Miyaura para 4-MPBA adsorvido em $AgPd_{5.0 \text{ mol\%}}NPs$ sob solução 5 mM de 4-IBN durante exposição à iluminação laser em 633 nm. Potência: 1.0 mW. A barra de escala de intensidade “Int” considera a intensidade espectral normalizada. (C) Espectros SERS registrados em intervalos de tempo selecionados durante a reação de Suzuki-Miyaura. O espectro SERS de 4-MBPCN também é mostrado no painel superior como referência. (D) Evolução temporal das intensidades das bandas em 1280 e 2225 cm^{-1} (atribuídas a 4-MBPCN) relativas à banda em 1072 cm^{-1} (contribuição combinada de 4-MBPCN e 4-MPBA). (E) Espectros SERS de $AgPd_{5.0 \text{ mol\%}}NPs$ não-funcionalizadas (azul; sem 4-MPBA) e $AgPd_{5.0 \text{ mol\%}}NPs$ funcionalizadas (laranja; com 4-MPBA) imersas em solução 5mM de 4-IBN antes (0 s) e após (60 s) iluminação laser em 633 nm. Potência: 1.0 mW. O espectro SERS de 4-MBPCN também é mostrado no painel superior como referência.

AgPd_{x mol%}NPs preparadas foram funcionalizadas com 4-MPBA, para formar uma monocamada de reagente na superfície metálica, e posteriormente imersas em uma solução de 4-iodobenzonitrila (4-IBN) antes de serem irradiadas com laser com comprimento de onda de excitação em 633 nm. A Figura 5.5A ilustra esquematicamente a reação de acoplamento de Suzuki-Miyaura induzida por SP nas condições experimentais descritas. Os espectros SERS dependentes do tempo obtidos sob irradiação ininterrupta de laser exibiram mudanças dinâmicas de bandas Raman ao longo do tempo (Figura 5.5B). O primeiro espectro SERS adquirido (Figura 5.5C, 0 s) exibe três bandas Raman principais em 470, 1072 e 1585 cm⁻¹, atribuídas ao modo composto de torção OH fora do plano e torção de ângulo CC ($\delta_{OH} + \delta_{CC}$), modo composto de torção no plano CC e estiramento CS ($\delta_{CC} + \nu_{CS}$), e a banda de estiramento CC (ν_{ring}) de 4-MPBA adsorvido em AgPd_{5.0 mol%}NPs, respectivamente.[195,196] Exposição por tempo adicional ao laser em 633 nm leva ao surgimento de duas novas bandas Raman em 1283 e 2225 cm⁻¹ (Figura 5.5B), que exibem número de onda e intensidade relativa semelhantes ao estiramento CC entre dois anéis fenil (ν_{CC}) e estiramento CN (ν_{CN}) de 4-mercaptobifenilcarbonitrila (4-MBPCN) (Figura 5.5C, 60 s).[197,198] Os resultados obtidos são indicativos do acoplamento cruzado C—C bem-sucedido de 4-MPBA e 4-IBN por meio de fotocatalise plasmônica,[174–176] e o sinal Raman do produto 4-MBPCN produzido *in situ* aumentou progressivamente em intensidade seguindo uma cinética de primeira ordem (Figura 5.5D). A ocorrência da reação de acoplamento cruzado de Suzuki-Miyaura é ainda corroborada por experimentos catalíticos realizados na ausência de uma monocamada de 4-MPBA na superfície de AgPd_{5.0 mol%}NPs, uma vez que nenhuma formação de 4-MBPCN é detectada quando a superfície metálica não é previamente funcionalizada com o derivado de ácido borônico (Figura 5.5E, sem 4-MPBA). Ademais, os dados indicam que somente a presença do haleto, para superfícies metálicas não-previamente funcionalizadas, não produz sinal SERS característico, fundamentando a importância da presença de uma monocamada de 4-MPBA para a detecção dessa classe de compostos.

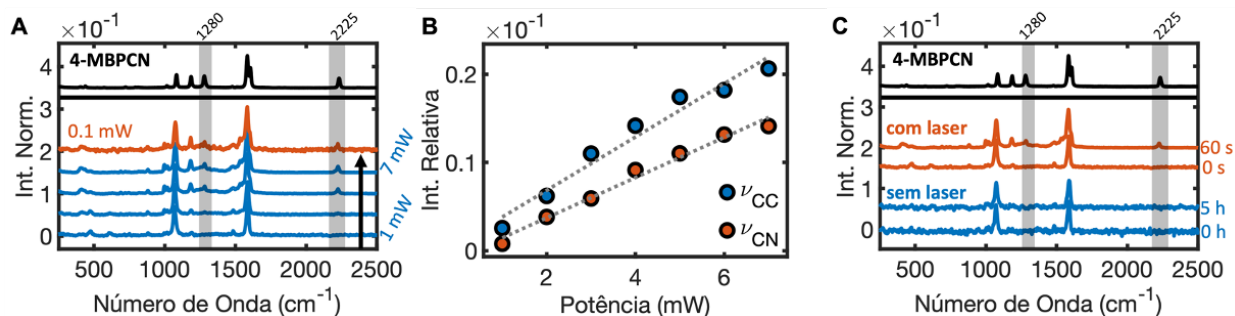


Figura 5.6. (A) Espectros SERS dependentes da potência do laser incidida sobre 4-MPBA adsorvido em $\text{AgPd}_{5.0 \text{ mol\%}}\text{NPs}$ sob 5 mM 4-IBN. Tempo de integração: 0.5 s. As intensidades espectrais foram normalizadas pela banda Raman em 1072 cm^{-1} . (B) Evolução das intensidades relativas das bandas em 1285 e 2225 cm^{-1} (atribuídas ao 4-MBPCN) relativas à banda em 1072 cm^{-1} (contribuição combinada de 4-MBPCN e 4-MPBA) em função da potência do laser. (C) Espectros SERS de $\text{AgPd}_{5.0 \text{ mol\%}}\text{NPs}$ funcionalizados com 4-MPBA imersas em solução 5 mM de 4-IBN mantidas no escuro (azul, sem laser, em 0 h e 5 h) e mantidos sob irradiação laser de 633 nm (laranja, com laser, em 0 s e 60 s). Potência: 1.0 mW. O espectro SERS de 4-MBPCN em $\text{AgPd}_{5.0 \text{ mol\%}}\text{NPs}$ também é mostrado na parte superior para referência.

A reação de acoplamento Suzuki-Miyaura exibiu clara dependência com a densidade de potência incidida (Figura 5.6A), que é característica de fotocatalise induzida por SP; e as intensidades das bandas em 1283 e 2225 cm^{-1} aumentaram linearmente à medida que a potência do laser cresce de 1.0 a 7.0 mW (Figura 5.6B). [27,122,123] O papel de SP na transformação química é ainda confirmado por experimentos catalíticos na ausência de excitação de laser à temperatura ambiente (Figura 5.6C). Após 5h, sob solução 5 mM de 4-IBN, $\text{AgPd}_{5.0 \text{ mol\%}}\text{NPs}$ funcionalizadas com 4-MPBA não indicam a formação do produto de acoplamento (Figura 5.6C, sem laser). Por outro lado, contínua iluminação laser por apenas 60 s é suficiente para induzir a produção *in situ* de 4-MBPCN (Figura 5.6C, com laser). Adicionalmente, o acoplamento Suzuki-Miyaura induzido por SP foi considerado irreversível, visto que as características espectrais de 4-MBPCN produzido *in situ* permaneceram inalteradas após a potência do laser ser reduzida para 0.1 mW (após irradiação a 7.0 mW e no mesmo ponto na amostra) (Figura 5.6A, 0.1 mW).

5.3.3 Modulação do acoplamento Suzuki-Miyaura induzido por SP

A reação de acoplamento cruzado de Suzuki-Miyaura foi demonstrada como sendo induzida pela excitação de SPR na superfície de $\text{AgPd}_{5.0 \text{ mol\%}}\text{NPs}$ condicionada à iluminação laser com comprimento de onda em 633 nm. Além disso, o modo de vibração de estiramento do grupo CN em 2225 cm^{-1} , atribuído à formação *in situ* do produto de

acoplamento cruzado 4-MPBCN, permite a investigação direta da cinética da reação de Suzuki-Miyaura induzida por SP. A fim de otimizar o desempenho fotocatalítico, para acoplamento cruzado C—C, de catalisadores SERS-ativos $\text{AgPd}_{x \text{ mol}\%}$ NPs preparados, os parâmetros que afetam a taxa de reação foram investigados e monitorados *in situ* via SERS.

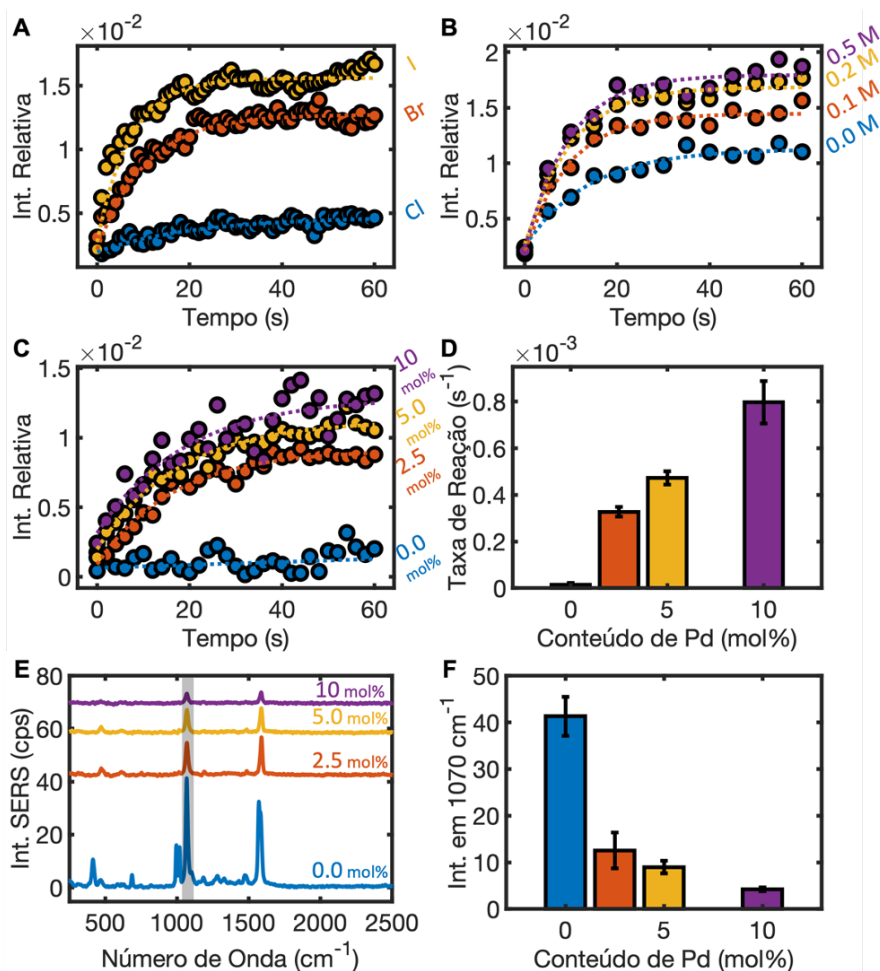


Figura 5.7. Evolução temporal da intensidade da banda em 2225 cm^{-1} (característica de 4-MBPCN) relativa àquela em 1072 cm^{-1} (contribuição de 4-MBPCN e 4-MPBA) como função (A) da solução 10 mM de 4-XBN empregada (X = Cl, Br e I); (B) da concentração final de NaOH, em $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, em uma solução alcalina 5 mM de 4-IBN; e (C) da carga de Pd, em mol%, em $\text{AgPd}_{x \text{ mol}\%}$ NPs funcionalizadas com 4-MPBA em solução 5 mM de 4-IBN. (D) Taxa da reação de Suzuki-Miyaura induzida por SP em função da carga de Pd em $\text{AgPd}_{x \text{ mol}\%}$ NPs, determinada a partir da inclinação da porção linear inicial dos perfis de intensidade SERS x tempo na Figura 5.7C. (E) Espectros SERS de 4-MPBA adsorvido em $\text{AgPd}_{x \text{ mol}\%}$ NPs como função da carga de Pd em $\text{AgPd}_{x \text{ mol}\%}$ NPs. (F) Intensidade SERS da banda 1070 cm^{-1} (atribuída ao modo híbrido $\delta_{\text{CC}} + \nu_{\text{CS}}$ de vibração de 4-MPBA) como função do conteúdo de Pd em $\text{AgPd}_{x \text{ mol}\%}$ NPs.

O escopo da reação Suzuki-Miyaura induzida por SP sobre a superfície de $\text{AgPd}_{5.0 \text{ mol}\%}$ NPs funcionalizadas com 4-MPBA foi estudado em reações empregando-se soluções de 4-clorobenzonitrila (4-CBN), 4-bromobenzonitrila (4-BBN) e 4-IBN (Figura

5.7A). Os espectros SERS *in situ* obtidos para análise da cinética de reação como função da solução de 4-XBN (X = Cl, Br e I) empregada são exibidos no Material Suplementar (Figura S5.2). A diminuição observada na reatividade, seguindo a ordem de compostos substituídos por iodo, bromo e cloro, é uma tendência esperada para reações de acoplamento cruzado, resultante das diferentes energias de dissociação de C—haletos.[199,200] Considerando-se a cinética altamente favorável para o acoplamento cruzado de Suzuki-Miyaura ao se empregar compostos substituídos por iodo quando comparados a outros compostos halogenados,[199,200] os parâmetros que afetam a reação de acoplamento cruzado em $\text{AgPd}_x \text{ mol\%}$ NPs funcionalizadas com 4-MPBA foram avaliados empregando-se soluções de 4-IBN.

A taxa de reação pode ser otimizada após adição de crescentes volumes de solução aquosa de NaOH ao meio reacional contendo soluções etanólicas de C—haletos (Figura 5.7B, espectros SERS *in situ* em Figura S5.3). A reação de Suzuki induzida por SP foi detectada com maior taxa e rendimento como função do aumento da concentração de NaOH na solução final de 4-IBN, que variou de 0.0 a 0.5 M. A adição de NaOH ou outras bases aumenta significativamente a taxa de reações de acoplamento de Suzuki-Miyaura, principalmente devido à formação de espécies de boro quaternário (boratos), associadas à troca mais rápida de ligantes na etapa de transmetalção entre reagentes de organoboro e haletos metálicos, fato que explica a otimização observada na Figura 5.7B como função da concentração final de base na mistura reacional.[201,202]

Por fim, a influência da carga de Pd em $\text{AgPd}_x \text{ mol\%}$ NPs no desempenho fotocatalítico para o acoplamento cruzado Suzuki-Miyaura também foi explorada (Figura 5.7C, espectros SERS *in situ* em Figura S5.4). A partir dos dados coletados, o conteúdo de Pd superficial de catalisadores plasmônicos é demonstrado como sendo um componente fundamental para a reação de acoplamento de Suzuki-Miyaura induzida por SP, uma vez que o acoplamento cruzado não é observado em AgNPs monometálicas (carga de Pd: 0.0 mol%). Este resultado indica que, embora a reação seja induzida por SP excitados no componente de Ag do catalisador SERS-ativo (ver Figura 5.6C), o componente de Pd é indicado como sendo o sítio ativo para o acoplamento cruzado C—C.[172] Além disso, a variação da cobertura de Pd na superfície de $\text{AgPd}_x \text{ mol\%}$ NPs afeta consideravelmente a evolução do produto da reação de Suzuki-Miyaura. De fato, a taxa

de formação do produto de acoplamento, 4-MBPCN, calculada com base na intensidade integrada da banda Raman em 2225 cm^{-1} , aumenta linearmente como função da carga de Pd em $\text{AgPd}_x\text{ mol}\%$ NPs, conforme representado na Figura 5.7D. Esses resultados sugerem que o crescente aumento na concentração de Pd superficial acarreta a formação de um maior número de sítios ativos na superfície de $\text{AgPd}_x\text{ mol}\%$ NPs.

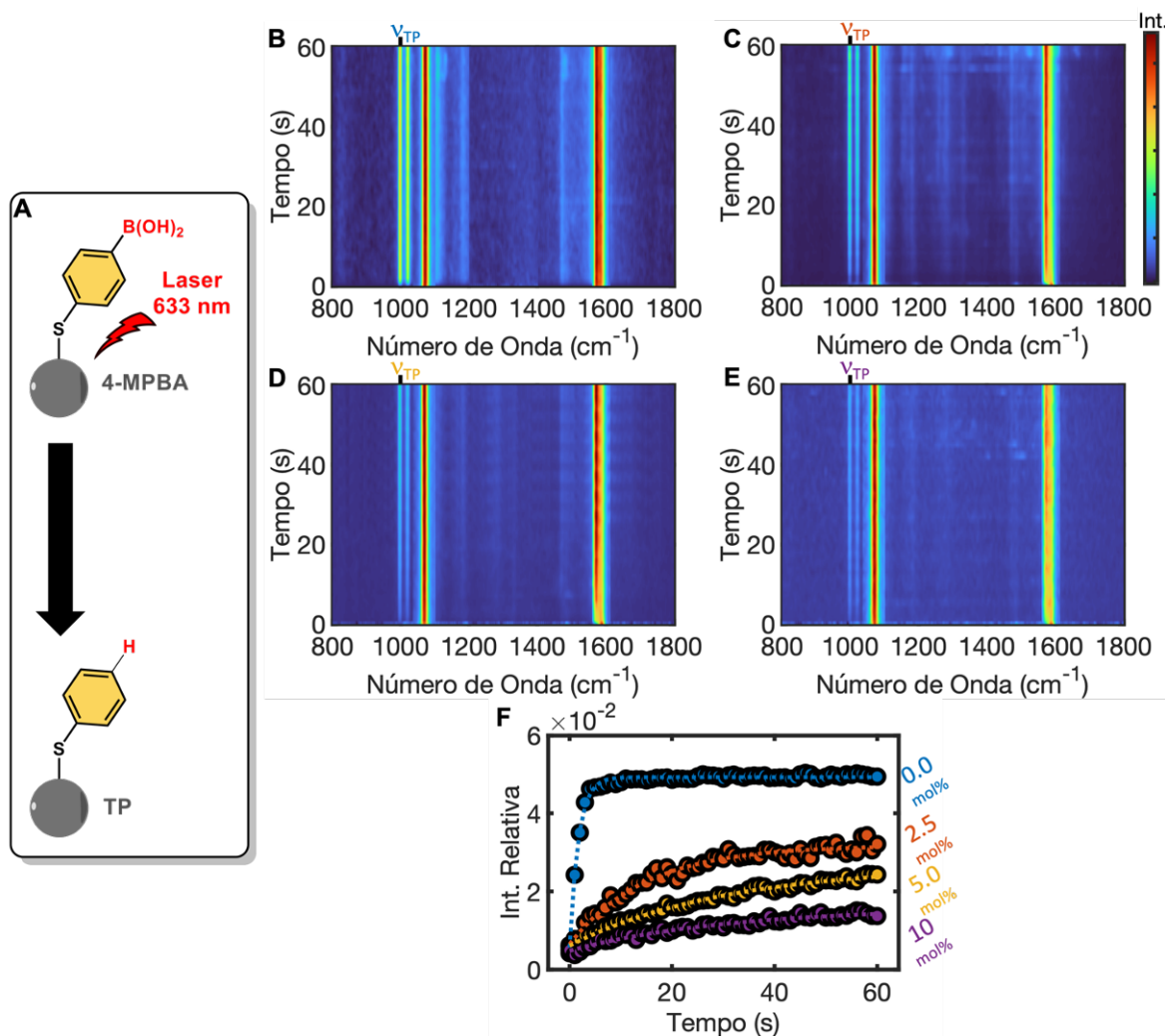


Figura 5.8. (A) Ilustração esquemática da reação de protodeboronação induzida por SP de 4-MPBA a TP em superfícies de $\text{AgPd}_x\text{ mol}\%$ NPs. (B-E) Espectro SERS *in situ* dependente do tempo da protodeboronação de 4-MPBA em (B) AgNPs, (C) $\text{AgPd}_{2.5}\text{ mol}\%$ NPs, (D) $\text{AgPd}_{5.0}\text{ mol}\%$ NPs e (E) $\text{Ag}_{10}\text{ mol}\%$ NPs sob ar durante exposição a iluminação a laser em 633 nm. Potência: 1.0 mW. A barra de escala de intensidade “Int” considera a intensidade espectral normalizada. (F) Evolução temporal da intensidade da banda em 999 cm^{-1} (atribuída a TP) relativa àquela em 1072 cm^{-1} (contribuição combinada de TP e 4-MPBA) em função da carga de Pd em $\text{AgPd}_x\text{ mol}\%$ NPs.

O efeito da carga superficial de Pd em $\text{AgPd}_x\text{ mol}\%$ NPs na atividade SERS também foi investigado. Espectros SERS representativos para monocamada 4-MPBA em $\text{AgPd}_x\text{ mol}\%$ NPs e respectivas intensidades SERS em 1070 cm^{-1} ($\delta_{\text{CC}} + \nu_{\text{CS}}$) em função do

conteúdo de Pd na superfície são mostrados nas Figuras 5.7E e 5.7F, respectivamente. A intensidade espectral do sinal SERS diminui rapidamente em função do teor de Pd na superfície de nanocatalisadores plasmônicos. De fato, uma diminuição exponencial da banda Raman em 1072 cm^{-1} , atribuída a 4-MPBA, é observada como função do aumento da carga de Pd, o que se correlaciona bem com a diminuição observada para o máximo extinção de SPR para suspensões coloidais de $\text{AgPd}_x\text{ mol\% NPs}$ (Figura 5.4).[42,76,203] Além disso, a monocamada de 4-MPBA em AgNPs (Figura 5.7E, 0.0 mol%) apresenta bandas Raman adicionais não observadas em outros espectros SERS de $\text{AgPd}_x\text{ mol\% NPs}$ bimetalíticas funcionalizadas. Junto às bandas em $470, 1072$ e 1585 cm^{-1} , atribuídas aos modos de vibração de 4-MPBA, bandas com intensidade moderada em $415, 687, 996, 1020$ e 1570 cm^{-1} também estão presentes no espectro SERS de AgNPs funcionalizadas. Estas bandas são características de derivados de benzeno monossustituídos e indicam a produção de tiofenol (TP) por meio de protodeboronação induzida por SP de moléculas de 4-MPBA adsorvidas, conforme ilustração esquemática na Figura 5.8A.[195] No contexto da reação de acoplamento cruzado de Suzuki-Miyaura, deboronação é uma importante reação lateral que pode potencialmente diminuir o rendimento do produto de acoplamento.[201,204]

A deboronação de moléculas de 4-MPBA na monocamada sobre AgNPs e $\text{AgPd}_x\text{ mol\% NPs}$ é induzida por irradiação laser em 633 nm (Figuras 5.8B a 5.8E),[195] e parece ser parcialmente inibida pelo aumento do conteúdo superficial de Pd conforme perfis de intensidade SERS x tempo exibidos na Figura 5.8F. Como forma de confirmar que a protodeboronação leva à formação de TP como um produto secundário da reação de acoplamento cruzado de Suzuki-Miyaura (em oposição a um intermediário da reação[205]), experimentos catalíticos foram realizados empregando-se $\text{AgPd}_{5.0}\text{ mol\% NPs}$ funcionalizadas com TP em condições idênticas àquelas para experimentos empregando-se monocamada de 4-MPBA (Figura 5.9). Nesses experimentos, nenhuma banda Raman associada à formação de produtos de acoplamento pode ser detectado para monocamda TP em $\text{AgPd}_{5.0}\text{ mol\% NPs}$ (Figuras 5.9B e 5.9C), indicando que a reação ocorre via acoplamento cruzado de 4-MPBA e 4-IBN (Suzuki-Miyaura) com TP como um subproduto. De fato, intensas bandas SERS atribuídas à geração *in situ* de TP também estão presentes ao se empregar o menos reativo 4-CBN como reagente C—haletos

(Figura S5.2A). Nesse caso, a menor cinética de acoplamento cruzado entre moléculas de 4-CBN e 4-MPBA, quando comparada a de equivalentes de bromo e iodo, torna competitiva a reação lateral de deboronação. Além disso, os resultados sugerem que o aumento linear na atividade fotocatalítica para o acoplamento Suzuki-Miyaura induzido por SP como função do conteúdo superficial de Pd em $\text{AgPd}_x \text{ mol\% NPs}$ (Figura 5.7D) poderia ser devido à cinética retardada da reação lateral de protodeboronação em substratos catalíticos SERS-ativo contendo Pd (Figura 5.8F), consequentemente possibilitando maior taxa e rendimento de formação do produto de acoplamento cruzado.

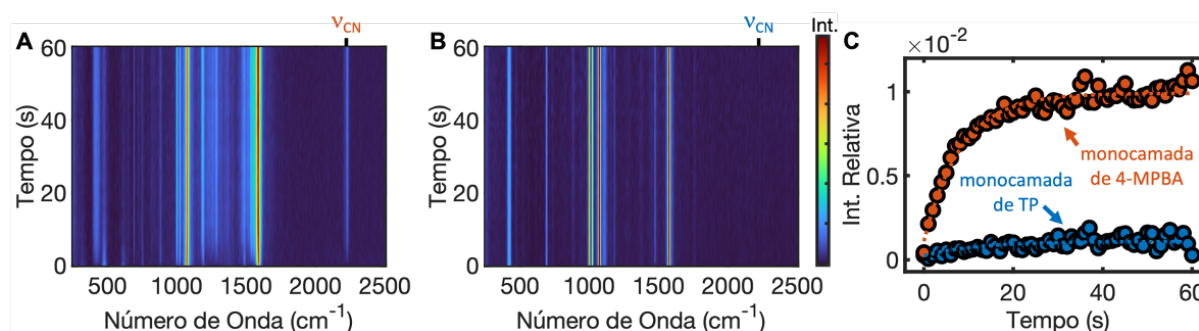


Figura 5.9. Espectros SERS *in situ* dependentes do tempo durante acoplamento de Suzuki-Miyaura para (A) monocamada de 4-MPBA e (B) monocamada de TP em $\text{AgPd}_{5.0\% \text{ mol\% NPs}}$ em solução 5 mM de 4-IBN. Excitação: 633 nm. Potência: 1.0 mW. A barra de escala de intensidade “Int” considera a intensidade espectral normalizada e se aplica a todos os espectros SERS dependentes do tempo. (C) Evolução temporal da intensidade da banda em 2225 cm^{-1} (atribuída a 4-MBPCN) relativa àquela em 1072 cm^{-1} (contribuição combinada de 4-MBPCN e 4-MPBA) para monocamada de 4-MPBA (laranja) e para monocamada de TP (azul) em $\text{AgPd}_{5.0\% \text{ mol\% NPs}}$.

A atividade de NPs bimetálicas contendo Pd para a reação de acoplamento Suzuki-Miyaura é demonstrada como sendo melhorada por meio da excitação e decaimento não radiativo de SPR de $\text{AgPd}_x \text{ mol\% NPs}$ (veja Figura 5.5 e Figura 5.6).[172,206,207] Após excitação de SPR em $\text{AgPd}_x \text{ mol\% NPs}$, empregando-se iluminação laser de onda contínua em 633 nm, o decaimento não radiativo de SP pode gerar energéticos elétrons quentes de condução na superfície de NPs plasmônicas, que podem, conseqüente e eficientemente, ser injetados em átomos de Pd na superfície em contato com átomos de Ag (veja Figura 5.4).[172,175] Este aumento na densidade eletrônica de átomos de Pd é reportado como sendo responsável por acelerar a etapa de adição oxidativa, determinante da taxa de reação de acoplamento cruzado de Suzuki-Miyaura, e possibilita o melhoramento da atividade catalítica intrínseca de reações catalisadas por Pd.[172,175,206] Além disso, a formação de $\text{AgPd}_x \text{ mol\% NPs}$ bimetálicas

demonstrou ser capaz de retardar a reação lateral de protodeboronação induzida por SP em experimentos SERS/catalíticos (veja Figura 5.8). A deboronação de 4-MPBA induzida por SP também é reportada como sendo induzida pela transferência de carregadores excitados (elétrons quentes) formados sobre a superfície de NPs plasmonicamente ativas.[195] Portanto, o crescente aumento no conteúdo de Pd em $\text{AgPd}_x \text{ mol\%}$ NPs pode aumentar a probabilidade de átomos de Pd receberem os carregadores excitados gerados pelo decaimento não radiativo de SP (no lugar de elétrons quentes serem transferidos a moléculas de 4-MPBA adsorvidas à superfície metálica de Ag), culminando na maior reatividade à medida que o conteúdo de Pd em $\text{AgPd}_x \text{ mol\%}$ NPs aumenta de 2.5 a 10 mol% (veja Figuras 5.7C e 5.7D). De fato, é reportado que o bloqueio da via de ativação do composto halogenado (etapa de adição oxidativa) por carregadores excitados na reação de acoplamento cruzado Suzuki-Miyaura induzida por SP, usando sequestradores de elétrons quentes, diminui a seletividade do produto em relação ao acoplamento cruzado, que por sua vez, resulta na formação crescente de produtos advindos de reações laterais.[172]

5.3.4 Detecção baseada em SERS de diclobenil através do acoplamento Suzuki-Miyaura

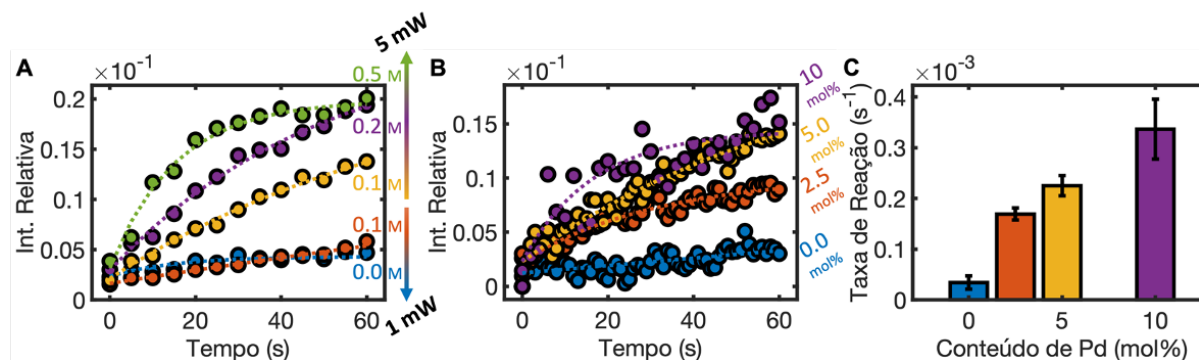


Figura 5.10. Evolução temporal da intensidade da banda em 2225 cm^{-1} (atribuída a 4-MBPCN) relativa àquela em 1072 cm^{-1} (contribuição combinada de 4-MBPCN e 4-MPBA) como função (A) da concentração de NaOH em uma solução alcalina 5 mM de 4-CBN com potência de laser de incidida de 1.0 e 5.0 mW; e (B) da carga de Pd, em mol%, em $\text{AgPd}_x \text{ mol\%}$ NPs funcionalizadas com 4-MPBA em solução alcalina 5 mM de 4-CBN (NaOH 0.1 M). Potência: 5.0 mW. (C) Taxa da reação de Suzuki-Miyaura induzida por SP em função da carga de Pd em $\text{AgPd}_x \text{ mol\%}$ NPs, determinada a partir da inclinação da porção linear inicial dos perfis de intensidade SERS x tempo na Figura 5.10B.

Considerando-se que o objetivo da funcionalização de $\text{AgPd}_x \text{ mol\%}$ NPs com 4-MPBA é a captura ativa de OPs em solução por meio da reação de acoplamento cruzado Suzuki-Miyaura induzida por SP, os parâmetros experimentais demonstrados como

afetando significativamente a taxa de reação e o seu rendimento foram otimizados para soluções 4-CBN (Figura 5.10, espectros SERS *in situ* em Figuras S5.5, S5.6 e S5.7). Ao contrário do que foi observado para a solução de 4-IBN (Figura 5.7), o aumento da concentração de NaOH em meio reacional não resultou em um aumento significativo da taxa de reação, ao se empregar 4-CBN, à 1.0 mW de potência do laser (Figura 5.10A, 0.0 M e 0.1 M em 1 mW). No caso de uma solução de 4-CBN, maior densidade de potência deve ser fornecida, juntamente com o aumento da concentração de NaOH, para a formação *in situ* bem-sucedida do produto de acoplamento 4-MBPCN (Figura 5.10A, 0.1 M em 5 mW). Um aumento adicional na concentração de base, à maior densidade de potência incidida (5 mW), acarreta tanto maior taxa de reação quanto maior rendimento (Figura 5.10A, 0.2 M e 0.5 M em 5 mW), semelhante ao que fora observado para soluções de 4-IBN (veja Figura 5.7B). Por fim, a reação também pôde ser detectada a maiores taxa e rendimento como função de conteúdos de Pd cada vez maiores em $\text{AgPd}_x \text{ mol\% NPs}$ funcionalizados com 4-MPBA em solução alcalina de 4-CBN (Figura 5.10B e Figura S5.7). Mais uma vez, a taxa de acoplamento aumenta linearmente com o aumento do teor de Pd em $\text{AgPd}_x \text{ mol\% NPs}$ (Figura 5.10C). Os resultados mostram que a concentração de NaOH na solução final, o teor de Pd em $\text{AgPd}_x \text{ mol\% NPs}$ e a densidade de potência de excitação incidida podem ser ajustados para melhorar o desempenho catalítico com foco no acoplamento cruzado de compostos aromáticos substituídos por cloro e $\text{AgPd}_x \text{ mol\% NPs}$ funcionalizadas com 4-MPBA.

Parâmetros experimentais ótimos para o melhoramento da cinética do acoplamento C—C cruzado de Suzuki-Miyaura induzido por SP foram empregados para a detecção baseada em SERS de diclobenil como um analito OP modelo (Figura 5.11A). A reatividade desfavorável da ligação C—Cl em relação ao acoplamento cruzado pode ser superada modulando-se a concentração de NaOH na mistura reacional, o conteúdo de Pd em $\text{AgPd}_x \text{ mol\% NPs}$ e a densidade de potência do laser incidida (veja 5.10).[176,199] Considerando-se tais fatores, uma solução estoque de diclobenil foi diluída usando-se solução aquosa de NaOH para promover a formação de espécies de boro quaternário durante experimentos catalíticos, como forma de melhorar a conversão do produto resultante da reação de Suzuki-Miyaura.[201,202] Além disso, foi demonstrado que a intensidade do sinal SERS detectado diminui rapidamente com o

aumento do teor de Pd na superfície (veja Figura 5.7E), portanto AgPd_{5.0 mol%}NPs foram escolhidas como substrato catalítico/SERS-ativo para a detecção de dichlobenil, considerando-se o bom compromisso entre atividade SERS e catalítica (veja Figuras 5.7D e 5.7F). Espectros SERS *in situ* dependentes do tempo de AgPd_{5.0 mol%}NPs funcionalizadas com 4-MPBA e imersas em solução alcalina 5.0 mM de diclobenil (0.1 M NaOH) sob iluminação laser contínua em 633 nm (5.0 mW) indicam a formação bem-sucedida do produto de acoplamento 3-cloro-4-mercaptobifenil-2-carbonitrila (3-Cl-4-MBPCN) (Figura 5.11B). O espectro SERS característico da monocamada de 4-MPBA (Figura 5.11C, 0 s) muda com o aumento do tempo de reação, de forma que bandas Raman em 1295 e 2230 cm⁻¹, atribuídas ao estiramento CC entre os dois anéis aromáticos (ν_{CC}) e o estiramento do grupo CN (ν_{CN}) de 3-Cl-4-MBPCN, respectivamente, aumentam de intensidade (Figuras 5.11B e 5.11C). Essas mudanças nas características espectrais SERS após a irradiação contínua empregando-se iluminação laser foram bem reproduzidas computacionalmente através de cálculos DFT dos espectros Raman de 3-Cl-4-MBPCN ligado covalentemente a um átomo de Ag (Figura 5.11C, 3-Cl-4-MBPCN em painel superior). A reação fotocatalítica é dependente da densidade de potência incidida e irreversível (Figura 5.11D), e a intensidade do modo de vibração atribuído ao estiramento da ligação CN cresce linearmente como função da potência do laser (Figura 5.11E), corroborando ainda mais com o papel de SP nesta transformação química.

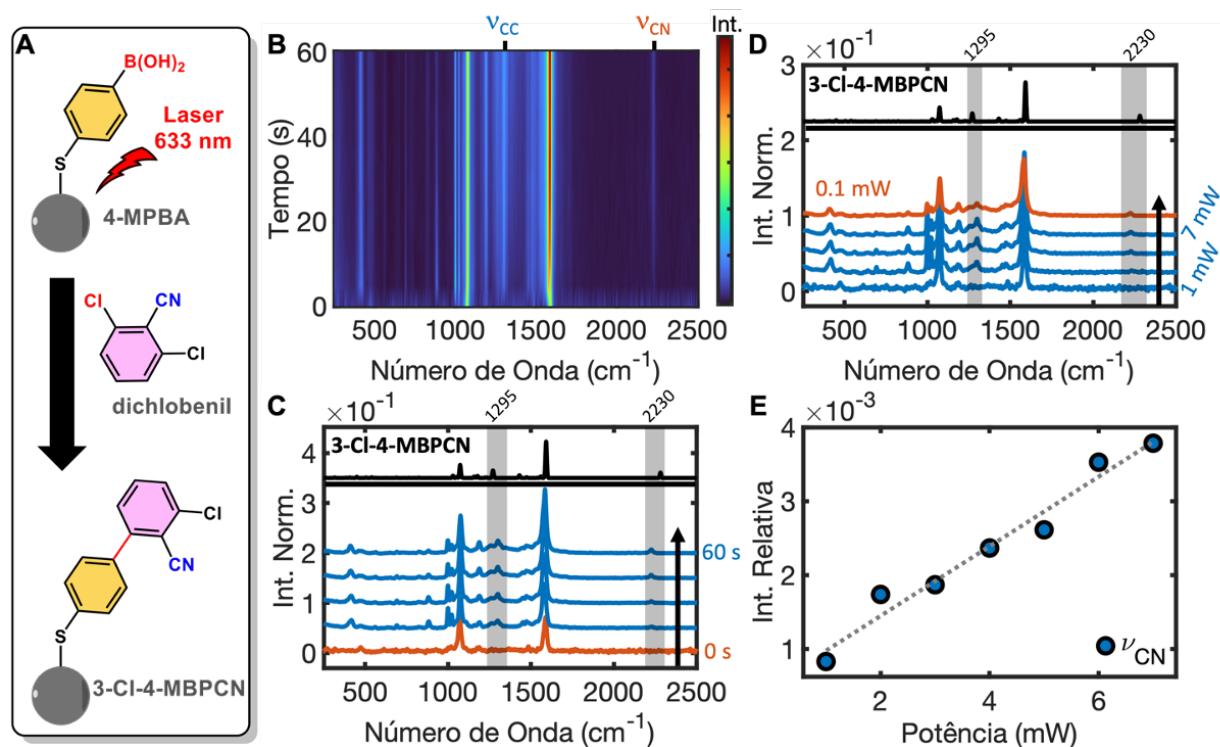


Figura 5.11. (A) Ilustração esquemática da reação de acoplamento C—C cruzado de Suzuki-Miyaura induzida por SP para 4-MPBA adsorvido em superfícies AgPd_x mol%NPs imersas em solução alcalina de dichlobenil. (B) Espectros SERS *in situ* dependentes do tempo durante acoplamento Suzuki-Miyaura para 4-MPBA adsorvido em AgPd_{5.0} mol%NPs em solução 5.0 mM alcalina de dichlobenil (0.1 M NaOH) durante exposição à iluminação laser em 633 nm. Potência: 5.0 mW. A barra de escala de intensidade “Int” considera a intensidade espectral normalizada. (C) Espectros SERS registrados em intervalos de tempo selecionados durante a reação de Suzuki-Miyaura. (D) Espectros SERS dependentes da potência do laser incidida sobre 4-MPBA adsorvido em AgPd_{5.0} mol%NPs sob solução 5.0 mM alcalina de dichlobenil (0.1 M NaOH). O espectro SERS calculado de 3-Cl-4-MBPCN em Ag também é mostrado no painel superior como referência. (E) Evolução das intensidades relativas das bandas em 1285 e 2225 cm⁻¹ (atribuídas ao 4-MBPCN) relativas à banda em 1072 cm⁻¹ (contribuição combinada de 4-MBPCN e 4-MPBA) em função da potência do laser.

A fim de se explorar o acoplamento C—C induzido por SP entre dichlobenil e uma monocamada de 4-MPBA em NPs plasmônicas como uma metodologia viável para a detecção de OPs baseada em SERS, a geração *in situ* de 3-Cl-4-MBPCN foi investigada como função da diminuição da concentração de dichlobenil em solução alcalina (o valor medido do pH da solução se manteve constante em 14). A Figura 5.12A exibe espectros SERS representativos de dichlobenil em diversas concentrações em meio alcalino após 60 s de iluminação laser contínua em 633 nm. As respectivas intensidades normalizadas de ν_{CN}, em 2230 cm⁻¹, estão representadas na Figura 5.12B. A banda Raman correspondente à formação do produto fotoinduzido diminui como função da diminuição da concentração de dichlobenil e o acoplamento bem-sucedido entre AgPd_{5.0} mol%NPs

funcionalizadas com 4-MPBA e diclobenil foi observado até que a concentração do OP atingisse 1 μM . A diminuição adicional na concentração de diclobenil torna a reação de protodeboronação mais competitiva em comparação ao acoplamento cruzado de Suzuki-Miyaura, embora, ocasionalmente, um pico de intensidade muito baixa atribuído ao modo ν_{CN} de vibração de 3-Cl-4-MBPCN ainda possa ser detectado à concentração de 0.1 μM de diclobenil (Figura 5.12B). Os resultados demonstram que a reação de Suzuki-Miyaura induzida por SP permite a detecção baseada em SERS de OPs em meio alcalino em concentrações moderadas e otimizações adicionais dos substratos SERS-ativos e catalíticos podem, porventura, levar à melhor sensibilidade para esta metodologia.

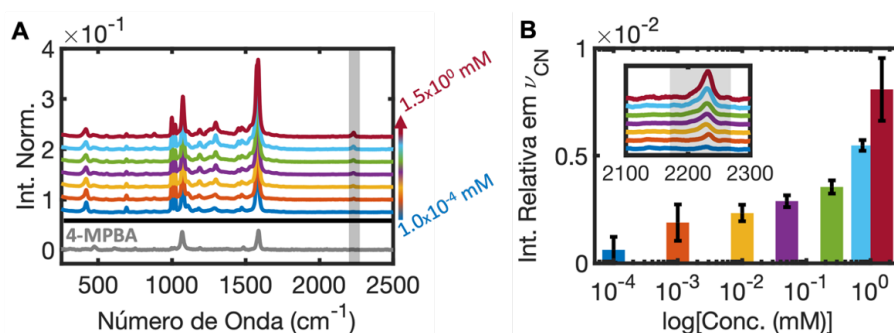


Figura 5.12. Detecção baseada em SERS de dichlobenil através de acoplamento C—C cruzado de Suzuki-Miyaura induzido por SP. **(A)** Espectros SERS de 4-MPBA adsorvido em AgPd_{5.0} mol% NPs após 60 s de iluminação laser em 633 nm como função da concentração de dichlobenil em solução alcalina. Potência: 5.0 mW. Um espectro SERS representativo 4-MPBA em AgPd_{5.0} mol% NPs é mostrado como referência. A intensidade espectral foi normalizada pela banda Raman de 1072 cm⁻¹ para facilitar a comparação. **(B)** Intensidade SERS da banda em 2230 cm⁻¹ (atribuída ao modo ν_{CN} de vibração de 3-Cl-4-MBPCN) como função da concentração de dichlobenil em solução alcalina (pH 14). Na Figura a banda Raman em 2230 cm⁻¹ atribuída ao modo ν_{CN} de 3-Cl-4-MBPCN é mostrada em detalhe.

5.4 CONCLUSÕES

Em resumo, a detecção baseada em SERS de diclobenil como um analito modelo OP através da reação de acoplamento cruzado Suzuki-Miyaura C—C induzida por SP catalisada por substratos $\text{AgPd}_x \text{ mol\% NPs}$ bimetálicos funcionalizados com 4-MPBA à temperatura ambiente foi investigada. Através de monitoramento *in situ* SERS, o acoplamento cruzado fotocatalítico modelo entre uma monocamada de 4-MPBA em $\text{AgPd}_{5.0} \text{ mol\% NPs}$ e 4-IBN foi caracterizado com sucesso. A reação de acoplamento Suzuki-Miyaura induzida por SP exibiu dependência com a densidade de potência característica de fotocatalise induzida por plasmons e foi considerada irreversível. Além disso, nenhuma conversão de produto foi detectada em experimentos na ausência de excitação laser. As atividades catalíticas e SERS foram consideravelmente afetadas pelo conteúdo de Pd em $\text{AgPd}_x \text{ mol\% NPs}$ plasmônicas: enquanto a taxa de formação do produto de acoplamento aumenta linearmente como função do conteúdo superficial de Pd, como consequência do aumento da densidade eletrônica em átomos de Pd da superfície, após injeção de elétrons quentes, responsável por acelerar a etapa determinante da taxa de reação de acoplamento cruzado de Suzuki-Miyaura, ao mesmo tempo em que desfavorece as reações laterais; a intensidade geral de SERS diminui exponencialmente como função do teor de Pd na superfície, devido ao amortecimento de SPR provenientes do componente plasmônico de Ag. Além disso, a atividade fotocatalítica mostrou-se altamente dependente da concentração de bases na mistura reacional final, associada à formação crescente de espécies de boro quaternário, levando à troca mais rápida de ligantes na etapa de transmetalção da reação de acoplamento cruzado. Esses parâmetros reacionais (conteúdo de Pd, concentração de base e potência do laser) foram otimizados para a formação eficiente de ligações C—C entre $\text{AgPd}_x \text{ mol\% NPs}$ funcionalizados com 4-MPBA e compostos aromáticos substituídos por Cl, que forneceram condições experimentais ideais para a detecção baseada em SERS do pesticida dichlobenil (OP modelo). O monitoramento *in situ* de $\text{AgPd}_{5.0} \text{ mol\% NPs}$ funcionalizadas com 4-MPBA imersas em solução alcalina de diclobenil sob iluminação laser contínua em 633 nm indicou a formação bem-sucedida do produto de acoplamento entre a monocamada de 4-MPBA e dichlobenil até o nível micromolar. Este estudo abre

caminho para uma metodologia viável para superar a desvantagem relacionada à fraca adsorção de analitos em NPs plasmônicas e para a detecção baseada em SERS de resíduos pesticidas halogenados.

5.5 MATERIAL SUPLEMENTAR

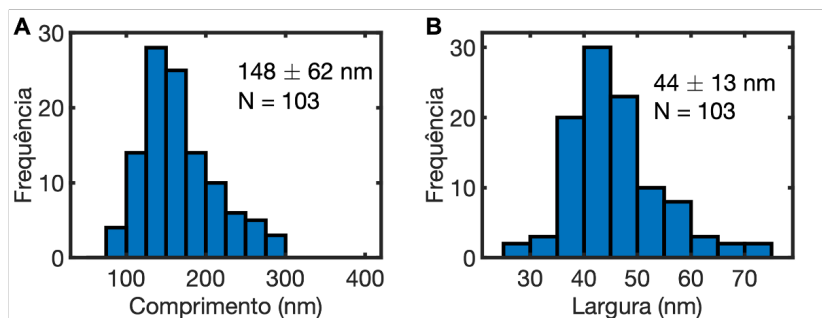


Figura S5.1. Distribuições de tamanho de AgNRs: **(A)** comprimento e **(B)** largura. Na imagem o tamanho médio e desvio padrão são exibidos. N corresponde ao número de AgNR contados individualmente para compor a distribuição.

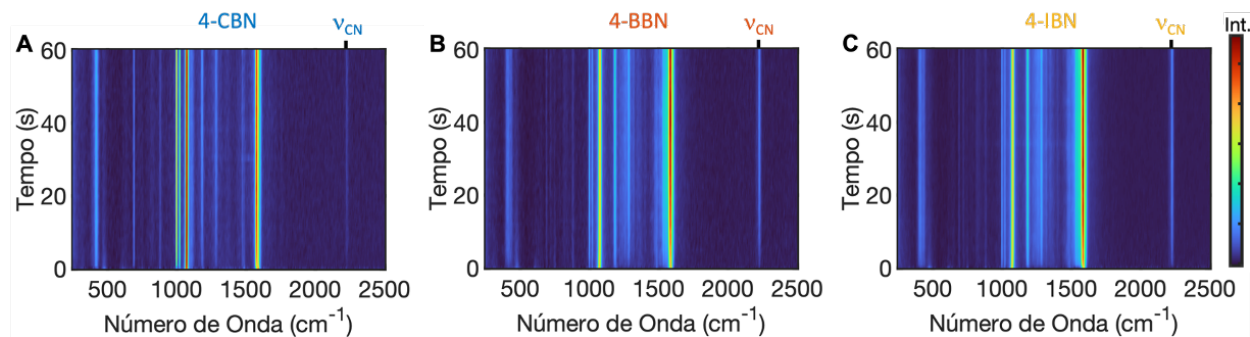


Figura S5.2. Espectros SERS *in situ* dependentes do tempo durante acoplamento Suzuki-Miyaura para 4-MPBA adsorvidas em $\text{AgPd}_{5.0 \text{ mol\%}}$ NPs sob solução 10 mM de **(A)** 4-CBN, **(B)** 4-BBN e **(C)** 4-IBN Excitação: 633 nm. Potência: 1.0 mW. A barra de escala de intensidade "Int" considera a intensidade espectral normalizada e se aplica a todos os espectros SERS dependentes do tempo.

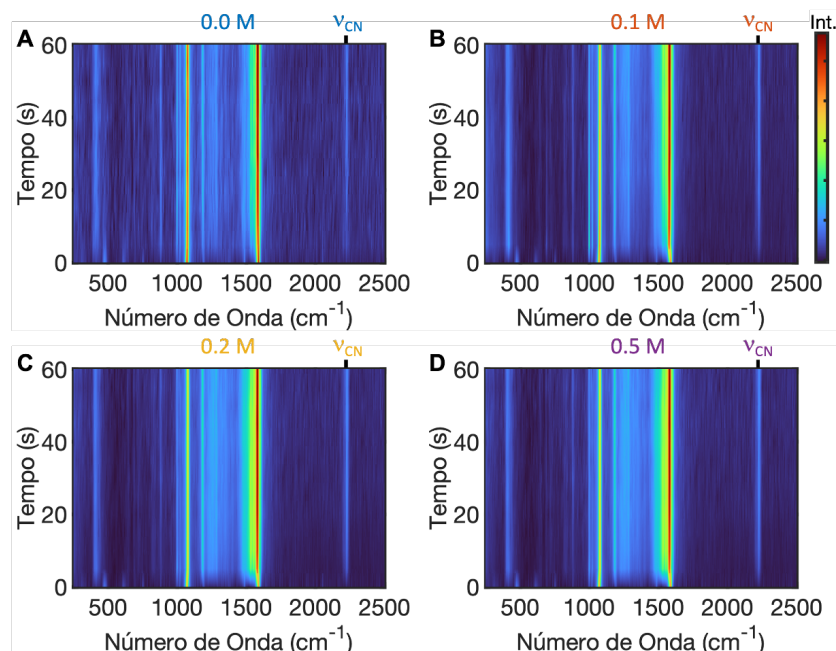


Figura S5.3. Espectros SERS *in situ* dependentes do tempo durante acoplamento Suzuki-Miyaura para 4-MPBA adsorvidas em $\text{AgPd}_{5.0 \text{ mol\%}}$ NPs sob solução alcalina 5 mM 4-IBN como função da concentração NaOH em meio reacional igual a (A) 0.0 M, (B) 0.1 M, (C) 0.2 M e (D) 0.5 M. Excitação: 633 nm. Potência: 1.0 mW. A barra de escala de intensidade “Int” considera a intensidade espectral normalizada e se aplica a todos os espectros SERS dependentes do tempo.

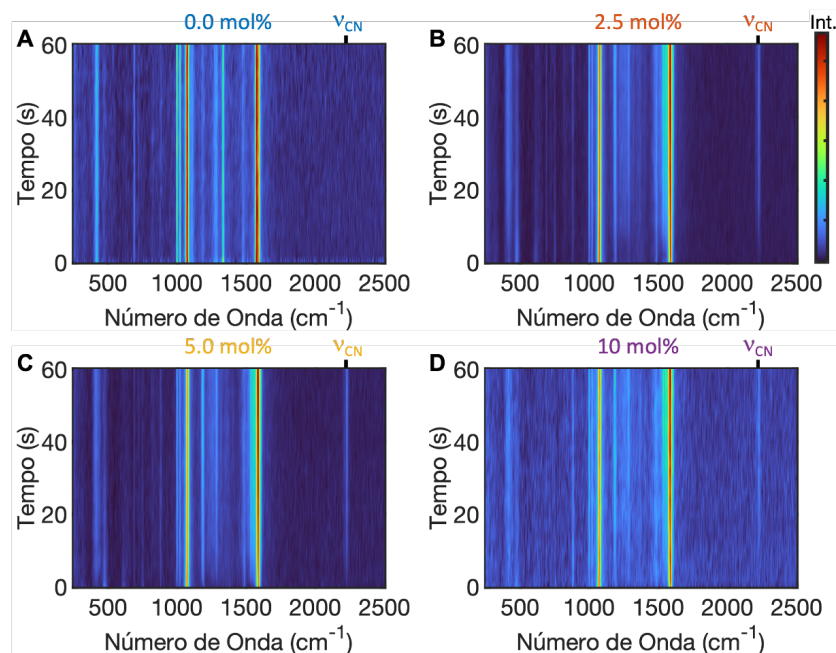


Figura S5.4. Espectros SERS *in situ* dependentes do tempo durante acoplamento Suzuki-Miyaura para 4-MPBA adsorvidas em $\text{AgPd}_x \text{ mol\%}$ NPs sob solução 5 mM 4-IBN como função da carga superficial de Pd, de valor nominal igual a (A) 0.0 mol%, (B) 2.5 mol%, (C) 5.0 mol% e (D) 10 mol%. Excitação: 633 nm. Potência: 1.0 mW. A barra de escala de intensidade “Int” considera a intensidade espectral normalizada e se aplica a todos os espectros SERS dependentes do tempo.

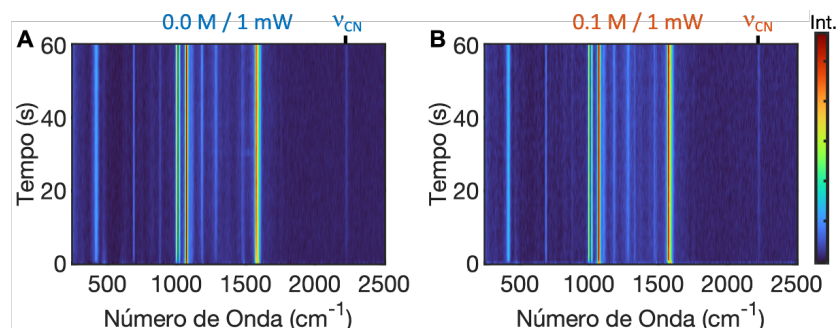


Figura S5.5. Espectros SERS *in situ* dependentes do tempo durante acoplamento Suzuki-Miyaura para 4-MPBA adsorvidas em AgPd_{5.0 mol%}NPs sob solução alcalina 5 mM 4-CBN como função da concentração NaOH em meio reacional igual a (A) 0.0 M, e (B) 0.1 M. Excitação: 633 nm. Potência: 1.0 mW. A barra de escala de intensidade “Int” considera a intensidade espectral normalizada e se aplica a todos os espectros SERS dependentes do tempo.

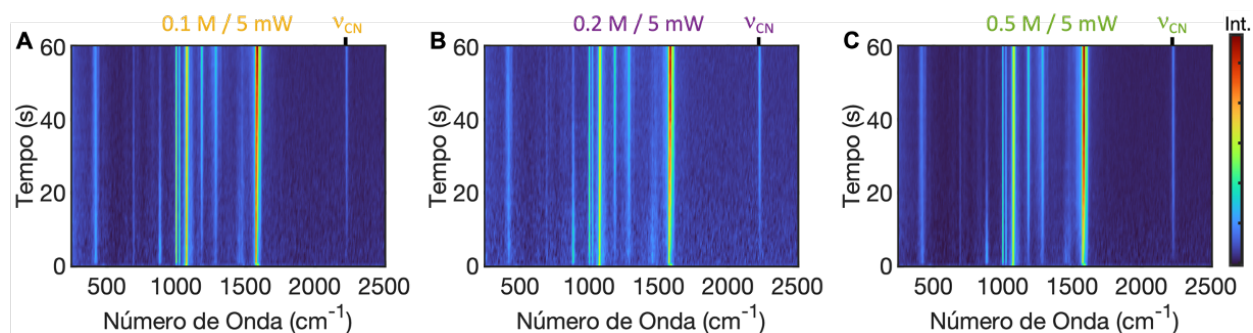


Figura S5.6. Espectros SERS *in situ* dependentes do tempo durante acoplamento Suzuki-Miyaura para 4-MPBA adsorvidas em AgPd_{5.0 mol%}NPs sob solução alcalina 5 mM 4-CBN como função da concentração NaOH em meio reacional igual a (A) 0.1 M, (B) 0.2 M e (C) 0.5 M. Excitação: 633 nm. Potência: 5.0 mW. A barra de escala de intensidade “Int” considera a intensidade espectral normalizada e se aplica a todos os espectros SERS dependentes do tempo.

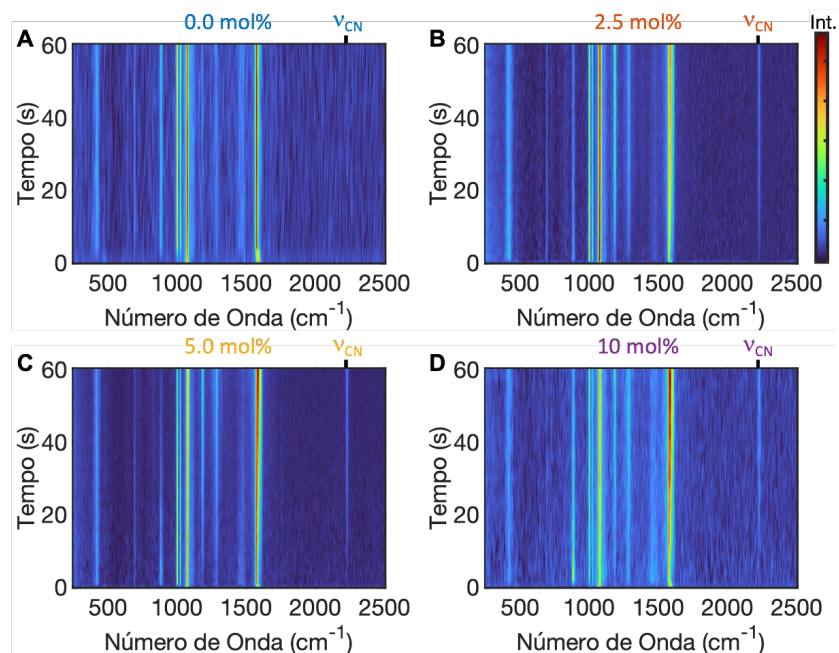


Figura S5.7. Espectros SERS *in situ* dependentes do tempo durante acoplamento Suzuki-Miyaura para 4-MPBA adsorvidas em AgPd_{x mol%}NPs sob solução alcalina 5 mM 4-CBN (0.1 M NaOH) como função da carga superficial de Pd, de valor nominal igual a **(A)** 0.0 mol%, **(B)** 2.5 mol%, **(C)** 5.0 mol% e **(D)** 10 mol%. Excitação: 633 nm. Potência: 5.0 mW. A barra de escala de intensidade “Int” considera a intensidade espectral normalizada e se aplica a todos os espectros SERS dependentes do tempo.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente trabalho demonstrou a preparação e caracterização de substratos bifuncionais catalíticos/SERS-ativos baseados em diferentes metais plasmônicos e, por vezes, aliados a catalisadores convencionais. O desempenho catalítico desses substratos foi avaliado por meio da obtenção de informações vibracionais de adsorbatos moleculares, coletadas *in situ* durante processos dinâmicos de catálise, empregando-se a técnica SERS como ferramenta central no monitoramento de transformações químicas ocorrendo na superfície metálica. De maneira abrangente, os resultados abordados e discutidos demonstram o potencial de substratos bifuncionais catalíticos/SERS-ativos para a ativação, modulação e melhoramento de processos fotocatalíticos na superfície metálica e demonstram, ainda, como o monitoramento SERS *in situ* pode fornecer informações seletivas e valiosas para desvendar características singulares da superfície metálica, mecanismos e caminhos alternativos de reação, bem como aplicações inventivas de sistemas plasmônicos envolvendo espécies químicas de interesse ambiental. Dessa forma, os principais resultados específicos obtidos neste trabalho podem ser brevemente elencados como:

- A investigação via monitoramento *in situ* SERS do efeito das variações composicionais em substratos bifuncionais $\text{Ag}_x\text{Au}_{1-x}/\text{Pd}/\text{TiO}_2$ na modulação da atividade catalítica para a hidrogenação, catalisada por Pd, de PNTp a PATP e o acoplamento oxidativo, mediado por SPR, de PATP a DMAB. O estudo sistemático da atividade catalítica de reações modelo indicam a modulação da performance de substratos bifuncionais pela formação de óxidos de Ag na superfície de catalisadores plasmônicos e pode orientar o *design* racional de catalisadores SERS-ativos de alta performance (Capítulo 3).
- A geração de ROS induzida por carregadores excitados em AgNPs e em AuNPs, investigada por monitoramento SERS *in situ* e demonstrada como sendo responsável pela descarboxilação regioseletiva de isômeros de MBAs adsorvidos. O estudo desse sistema modelo, empregando-se catalisadores plasmônicos de propriedades ópticas bem conhecidas, se configura como um exemplo concreto de como mecanismos e interações subjacentes podem ser

adequados de forma a se obter regiosseletividade em transformações induzidas por plasmons e pode guiar o *design* de nanocatalisadores plasmônicos seletivos e eficientes (Capítulo 4).

- A detecção à temperatura ambiente baseada em SERS de diclobenil como um analito modelo OP através da reação de acoplamento cruzado Suzuki-Miyaura C—C induzida por SP e catalisada por substratos bimetálicos de AgPd_{x mol%}NPs funcionalizados com 4-MPBA. A otimização sistemática de importantes parâmetros experimentais e racionais, no contexto de reações plasmon-induzidas, para esse sistema abre caminho para uma metodologia viável para superar as desvantagens intrínsecas relacionada à fraca adsorção de analitos de interesse ambiental à superfície de NPs plasmônicas e possibilita o *design* racional de sensores baseados em SP para a detecção SERS sensível de resíduos pesticidas halogenados (Capítulo 5).

Este trabalho contribui para o avanço do conhecimento na área de catálise plasmônica e espectroscopia SERS, bem como para o desenvolvimento de metodologias de monitoramento *in situ* de processos dinâmicos de catálise e suas aplicações.

REFERÊNCIAS

- [1] Sala O. Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho. 2nd ed. São Paulo: Editora UNESP; 2008.
- [2] Herzberg G. Molecular Spectra and Molecular Structure I. Spectra of Diatomic Molecules. 2nd ed. New Jersey: Krieger Pub Co; 1989.
- [3] McHale JL. Molecular Spectroscopy. 2nd ed. Boca Raton: Taylor & Francis Group; 2017.
- [4] Aroca R. Surface-Enhanced Vibrational Spectroscopy. 1st ed. Chichester, England: Wiley; 2006.
- [5] RAMAN C V., KRISHNAN KS. A New Type of Secondary Radiation. *Nature* 1928;121:501–2. <https://doi.org/10.1038/121501c0>.
- [6] Efremov E V., Ariese F, Gooijer C. Achievements in resonance Raman spectroscopy. Review of a technique with a distinct analytical chemistry potential. *Anal Chim Acta* 2008;606:119–34. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2007.11.006>.
- [7] Shiohara A, Wang Y, Liz-Marzán LM. Recent approaches toward creation of hot spots for SERS detection. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 2014;21:2–25. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2014.09.001>.
- [8] Le Ru EC, Etchegoin PG (Pablo G. Principles of surface-enhanced Raman spectroscopy : and related plasmonic effects. Amsterdam: Elsevier; 2009.
- [9] Sabatté G, Keir R, Lawlor M, Black M, Graham D, Smith WE. Comparison of Surface-Enhanced Resonance Raman Scattering and Fluorescence for Detection of a Labeled Antibody. *Anal Chem* 2008;80:2351–6. <https://doi.org/10.1021/ac071343j>.
- [10] Fleischmann M, Hendra PJ, McQuillan AJ. Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode. *Chem Phys Lett* 1974;26:163–6. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(74\)85388-1](https://doi.org/10.1016/0009-2614(74)85388-1).
- [11] Jeanmaire DL, Van-Duyne RP. Surface Raman spectroelectrochemistry: Part I. Heterocyclic, aromatic, and aliphatic amines adsorbed on the anodized silver

- electrode. *J Electroanal Chem Interfacial Electrochem* 1977;84:1–20. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(77\)80224-6](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(77)80224-6).
- [12] Schlücker S. Surface-enhanced raman spectroscopy: Concepts and chemical applications. *Angewandte Chemie - International Edition* 2014;53:4756–95. <https://doi.org/10.1002/anie.201205748>.
- [13] Nie S, Emory SR. Probing single molecules and single nanoparticles by surface-enhanced Raman scattering. *Science* (1979) 1997;275:1102–6. <https://doi.org/10.1126/science.275.5303.1102>.
- [14] Le Ru EC, Etchegoin PG, Grand J, Félidj N, Aubard J, Lévi G. Mechanisms of Spectral Profile Modification in Surface-Enhanced Fluorescence. *The Journal of Physical Chemistry C* 2007;111:16076–9. <https://doi.org/10.1021/jp076003g>.
- [15] Platzman PM, Wolf PA. Waves and interactions in solid state plasmas. *Solid State Physics, Suppl. No 13*. 1st ed., New York, London: Academic Press; 1973.
- [16] Zhan C, Chen XJ, Yi J, Li JF, Wu DY, Tian ZQ. From plasmon-enhanced molecular spectroscopy to plasmon-mediated chemical reactions. *Nat Rev Chem* 2018;2:216–30. <https://doi.org/10.1038/s41570-018-0031-9>.
- [17] Maier SA. *Plasmonics: fundamentals and applications*. 1st ed. Springer Science & Business Media; 2007.
- [18] Chen XJ, Cabello G, Wu DY, Tian ZQ. Surface-enhanced Raman spectroscopy toward application in plasmonic photocatalysis on metal nanostructures. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 2014;21:54–80. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2014.10.003>.
- [19] Michaels AM, Nirmal M, Brus LE. Surface Enhanced Raman Spectroscopy of Individual Rhodamine 6G Molecules on Large Ag Nanocrystals. *J Am Chem Soc* 1999;121:9932–9. <https://doi.org/10.1021/ja992128q>.
- [20] Moskovits M. Surface roughness and the enhanced intensity of Raman scattering by molecules adsorbed on metals. *J Chem Phys* 1978;69:4159–61. <https://doi.org/10.1063/1.437095>.
- [21] Ding SY, You EM, Tian ZQ, Moskovits M. Electromagnetic theories of surface-enhanced Raman spectroscopy. *Chem Soc Rev* 2017;46:4042–76. <https://doi.org/10.1039/c7cs00238f>.

- [22] Le Ru EC, Blackie E, Meyer M, Etchegoint PG. Surface enhanced raman scattering enhancement factors: A comprehensive study. *Journal of Physical Chemistry C* 2007;111:13794–803. <https://doi.org/10.1021/jp0687908>.
- [23] Link S, El-Sayed MA. Spectral Properties and Relaxation Dynamics of Surface Plasmon Electronic Oscillations in Gold and Silver Nanodots and Nanorods. *Journal of Physical Chemistry B* 1999;103:8410–26. <https://doi.org/10.1021/jp9917648>.
- [24] Baffou G, Quidant R. Nanoplasmonics for chemistry. *Chem Soc Rev* 2014;43:3898–907. <https://doi.org/10.1039/c3cs60364d>.
- [25] Zhang Y, He S, Guo W, Hu Y, Huang J, Mulcahy JR, et al. Surface-Plasmon-Driven Hot Electron Photochemistry. *Chem Rev* 2018;118:2927–54. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00430>.
- [26] Brongersma ML, Halas NJ, Nordlander P. Plasmon-induced hot carrier science and technology. *Nat Nanotechnol* 2015;10:25–34. <https://doi.org/10.1038/nnano.2014.311>.
- [27] Baffou G, Bordacchini I, Baldi A, Quidant R. Simple experimental procedures to distinguish photothermal from hot-carrier processes in plasmonics. *Light Sci Appl* 2020;9. <https://doi.org/10.1038/s41377-020-00345-0>.
- [28] Brongersma ML, Halas NJ, Nordlander P. Plasmon-induced hot carrier science and technology. *Nat Nanotechnol* 2015;10:25–34. <https://doi.org/10.1038/nnano.2014.311>.
- [29] Huang J, Zhu Y, Lin M, Wang Q, Zhao L, Yang Y, et al. Site-specific growth of Au-Pd alloy horns on Au nanorods: A platform for highly sensitive monitoring of catalytic reactions by surface enhancement raman spectroscopy. *J Am Chem Soc* 2013;135:8552–61. <https://doi.org/10.1021/ja4004602>.
- [30] Cui Q, Shen G, Yan X, Li L, Möhwald H, Bargheer M. Fabrication of Au@Pt multibranching nanoparticles and their application to in situ SERS Monitoring. *ACS Appl Mater Interfaces* 2014;6:17075–81. <https://doi.org/10.1021/am504709a>.
- [31] Xie W, Schlücker S. Surface-enhanced Raman spectroscopic detection of molecular chemo- and plasmocatalysis on noble metal nanoparticles. *Chemical Communications* 2018;54:2326–36. <https://doi.org/10.1039/c7cc07951f>.

- [32] Huang Y, Zhu H, Liu G, Wu D, Ren B, Tian Z. When the Signal Is Not from the Original Molecule To Be Detected: Chemical Transformation of para-Aminothiophenol on Ag during the SERS Measurement. *J Am Chem Soc* 2010;132:9244–6.
- [33] Zhang H, Zhang XG, Wei J, Wang C, Chen S, Sun HL, et al. Revealing the Role of Interfacial Properties on Catalytic Behaviors by in Situ Surface-Enhanced Raman Spectroscopy. *J Am Chem Soc* 2017;139:10339–46. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b04011>.
- [34] Dos Santos Lopes D, Dos Santos Abreu D, Ando RA, Corio P. Regioselective Plasmon-Driven Decarboxylation of Mercaptobenzoic Acids Triggered by Distinct Reactive Oxygen Species. *ACS Catal* 2022;12:14619–28. <https://doi.org/10.1021/acscatal.2c04058>.
- [35] Lopes DS, Vono LLR, Miranda E V., Ando RA, Corio P. Inhibition of p-Nitrothiophenol Catalytic Hydrogenation on Ag-Containing AgAu/Pd/TiO₂ Plasmonic Catalysts Probed in situ by SERS. *ChemCatChem* 2022:1–7. <https://doi.org/10.1002/cctc.202101943>.
- [36] Tian ZQ, Ren B, Li JF, Yang ZL. Expanding generality of surface-enhanced Raman spectroscopy with borrowing SERS activity strategy. *Chemical Communications* 2007:3514–34. <https://doi.org/10.1039/b616986d>.
- [37] Moskovits M. Surface-enhanced spectroscopy. *Rev Mod Phys* 1985;57:783–826. [https://doi.org/10.1016/0079-6816\(84\)90017-0](https://doi.org/10.1016/0079-6816(84)90017-0).
- [38] Marie-Christine Daniel, Didier Astruc. Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-Related Properties, and Applications toward Biology, Catalysis, and Nanotechnology. *Chem Rev* 2004:293–346.
- [39] Xie W, Grzeschik R, Schlücker S. Metal Nanoparticle-Catalyzed Reduction Using Borohydride in Aqueous Media: A Kinetic Analysis of the Surface Reaction by Microfluidic SERS. *Angewandte Chemie - International Edition* 2016;55:13729–33. <https://doi.org/10.1002/anie.201605776>.
- [40] Joseph V, Engelbrekt C, Zhang J, Gernert U, Ulstrup J, Kneipp J. Characterizing the kinetics of nanoparticle-catalyzed reactions by surface-enhanced raman

- scattering. *Angewandte Chemie - International Edition* 2012;51:7592–6. <https://doi.org/10.1002/anie.201203526>.
- [41] Xie W, Walkenfort B, Schlücker S. Label-free SERS monitoring of chemical reactions catalyzed by small gold nanoparticles using 3D plasmonic superstructures. *J Am Chem Soc* 2013;135:1657–60. <https://doi.org/10.1021/ja309074a>.
- [42] Li J, Liu J, Yang Y, Qin D. Bifunctional Ag@Pd-Ag Nanocubes for Highly Sensitive Monitoring of Catalytic Reactions by Surface-Enhanced Raman Spectroscopy. *J Am Chem Soc* 2015;137:7039–42. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b03528>.
- [43] Tesema TE, Kafle B, Habteyes TG. Plasmon-Driven Reaction Mechanisms: Hot Electron Transfer versus Plasmon-Pumped Adsorbate Excitation. *Journal of Physical Chemistry C* 2019;123:8469–83. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b12054>.
- [44] Fusco Z, Catchpole K, Beck FJ. Investigation of the mechanisms of plasmon-mediated photocatalysis: synergistic contribution of near-field and charge transfer effects. *J Mater Chem C Mater* 2022;10:7511–24. <https://doi.org/10.1039/D2TC00491G>.
- [45] Li X, Everitt HO, Liu J. Synergy between thermal and nonthermal effects in plasmonic photocatalysis. *Nano Res* 2020;13:1268–80. <https://doi.org/10.1007/s12274-020-2694-z>.
- [46] Baffou G, Quidant R. Thermo-plasmonics: using metallic nanostructures as nano-sources of heat. *Laser Photon Rev* 2013;7:171–87. <https://doi.org/10.1002/lpor.201200003>.
- [47] Williams CT, Chan HYH, Tolia AA, Weaver MJ, Takoudis CG. In situ real-time studies of heterogeneous catalytic mechanisms at ambient pressures as probed by surface-enhanced Raman and mass spectroscopies. *Ind Eng Chem Res* 1998;37:2307–15. <https://doi.org/10.1021/ie970810s>.
- [48] Heck KN, Janesko BG, Scuseria GE, Halas NJ, Wong MS. Observing metal-catalyzed chemical reactions in situ using surface-enhanced Raman spectroscopy on Pd-Au nanoshells. *J Am Chem Soc* 2008;130:16592–600. <https://doi.org/10.1021/ja803556k>.

- [49] Banholzer MJ, Millstone JE, Qin L, Mirkin CA. Rationally designed nanostructures for surface-enhanced Raman spectroscopy. *Chem Soc Rev* 2008;37:885–97. <https://doi.org/10.1039/b710915f>.
- [50] Jain PK, Lee KS, El-Sayed IH, El-Sayed MA. Calculated absorption and scattering properties of gold nanoparticles of different size, shape, and composition: Applications in biological imaging and biomedicine. *Journal of Physical Chemistry B* 2006;110:7238–48. <https://doi.org/10.1021/jp057170o>.
- [51] Hvolbæk B, Janssens TVW, Clausen BS, Falsig H, Christensen CH, Nørskov JK. Catalytic activity of Au nanoparticles. *Nano Today* 2007;2:14–8. [https://doi.org/10.1016/S1748-0132\(07\)70113-5](https://doi.org/10.1016/S1748-0132(07)70113-5).
- [52] Park S, Yang P, Corredor P, Weaver MJ. Transition metal-coated nanoparticle films: Vibrational characterization with surface-enhanced Raman scattering. *J Am Chem Soc* 2002;124:2428–9. <https://doi.org/10.1021/ja017406b>.
- [53] Xie W, Herrmann C, Kömpe K, Haase M, Schlücker S. Synthesis of bifunctional Au/Pt/Au core/shell nanoraspberries for in situ SERS monitoring of platinum-catalyzed reactions. *J Am Chem Soc* 2011;133:19302–5. <https://doi.org/10.1021/ja208298q>.
- [54] Sarina S, Zhu H, Jaatinen E, Xiao Q, Liu H, Jia J, et al. Enhancing catalytic performance of palladium in gold and palladium alloy nanoparticles for organic synthesis reactions through visible light irradiation at ambient temperatures. *J Am Chem Soc* 2013;135:5793–801. <https://doi.org/10.1021/ja400527a>.
- [55] Huang YF, Zhang M, Zhao L Bin, Feng JM, Wu DY, Ren B, et al. Activation of oxygen on gold and silver nanoparticles assisted by surface plasmon resonances. *Angewandte Chemie - International Edition* 2014;53:2353–7. <https://doi.org/10.1002/anie.201310097>.
- [56] Bao ZY, Lei DY, Jiang R, Liu X, Dai J, Wang J, et al. Bifunctional Au@Pt core-shell nanostructures for in-situ monitoring of catalytic reactions by surface-enhanced Raman scattering spectroscopy. *Nanoscale* 2014;6:9063–70. <https://doi.org/10.1039/x0xx00000x>.
- [57] da Silva AGM, Rodrigues TS, Correia VG, Alves T V., Alves RS, Ando RA, et al. Plasmonic Nanorattles as Next-Generation Catalysts for Surface Plasmon

- Resonance-Mediated Oxidations Promoted by Activated Oxygen. *Angewandte Chemie - International Edition* 2016;55:7111–5. <https://doi.org/10.1002/anie.201601740>.
- [58] Xu P, Kang L, Mack NH, Schanze KS, Han X, Wang HL. Mechanistic understanding of surface plasmon assisted catalysis on a single particle: cyclic redox of 4-aminothiophenol. *Sci Rep* 2013;3:1–6. <https://doi.org/10.1038/srep02997>.
- [59] Fenger R, Fertitta E, Kirmse H, Thünemann AF, Rademann K. Size dependent catalysis with CTAB-stabilized gold nanoparticles. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2012;14:9343–9. <https://doi.org/10.1039/c2cp40792b>.
- [60] Zhang Q, Wang H. Facet-dependent catalytic activities of Au nanoparticles enclosed by high-index facets. *ACS Catal* 2014;4:4027–33. <https://doi.org/10.1021/cs501445h>.
- [61] Nehra K, Pandian SK, Bharati MSS, Soma VR. Enhanced catalytic and SERS performance of shape/size controlled anisotropic gold nanostructures. *New Journal of Chemistry* 2019;43:3835–47. <https://doi.org/10.1039/c8nj06206d>.
- [62] Zhang Q, Blom DA, Wang H. Nanoporosity-Enhanced Catalysis on Subwavelength Au Nanoparticles: a Plasmon-Enhanced Spectroscopic Study. *Chemistry of Materials* 2014;26:5131–42. <https://doi.org/10.1021/cm502508d>.
- [63] Wang J, Ando RA, Camargo PHC. Controlling the selectivity of the surface plasmon resonance mediated oxidation of p-aminothiophenol on Au nanoparticles by charge transfer from UV-excited TiO₂. *Angewandte Chemie - International Edition* 2015;54:6909–12. <https://doi.org/10.1002/anie.201502077>.
- [64] Geonmonond RS, Quiroz J, Rocha GF SR, Oropeza FE, Rangel CJ, Rodrigues TS, et al. Marrying SPR excitation and metal-support interactions: Unravelling the contribution of active surface species in plasmonic catalysis. *Nanoscale* 2018;10:8560–8. <https://doi.org/10.1039/c8nr00934a>.
- [65] Zhang Y, Wu Y, Qin D. Rational design and synthesis of bifunctional metal nanocrystals for probing catalytic reactions by surface-enhanced Raman scattering. *J Mater Chem C Mater* 2018;6:5353–62. <https://doi.org/10.1039/c8tc01394b>.

- [66] Zhang Q, Wang H. Mechanistic Insights on Plasmon-Driven Photocatalytic Oxidative Coupling of Thiophenol Derivatives: Evidence for Steady-State Photoactivated Oxygen. *Journal of Physical Chemistry C* 2018;122:5686–97. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b00660>.
- [67] Wang JL, Ando RA, Camargo PHC. Investigating the plasmon-mediated catalytic activity of AgAu nanoparticles as a function of composition: Are two metals better than one? *ACS Catal* 2014;4:3815–9. <https://doi.org/10.1021/cs501189m>.
- [68] Bastús NG, Comenge J, Puntès V. Kinetically controlled seeded growth synthesis of citrate-stabilized gold nanoparticles of up to 200 nm: Size focusing versus ostwald ripening. *Langmuir* 2011;27:11098–105. <https://doi.org/10.1021/la201938u>.
- [69] Lee PC, Meisel D. Adsorption and surface-enhanced Raman of dyes on silver and gold sols. *J Phys Chem* 1982;86:3391–5.
- [70] Link S, Wang ZL, El-Sayed MA. Alloy formation of gold-silver nanoparticles and the dependence of the plasmon absorption on their composition. *Journal of Physical Chemistry B* 1999;103:3529–33. <https://doi.org/10.1021/jp990387w>.
- [71] Mallin MP, Murphy CJ. Solution-Phase Synthesis of Sub-10 nm Au-Ag Alloy Nanoparticles. *Nano Lett* 2002;2:1235–7. <https://doi.org/10.1021/nl025774n>.
- [72] Raveendran P, Fu J, Wallen SL. A simple and “green” method for the synthesis of Au, Ag, and Au-Ag alloy nanoparticles. *Green Chemistry* 2006;8:34–8. <https://doi.org/10.1039/b512540e>.
- [73] Ha Pham TT, Dien ND, Vu XH. Facile synthesis of silver/gold alloy nanoparticles for ultra-sensitive rhodamine B detection. *RSC Adv* 2021;11:21475–88. <https://doi.org/10.1039/d1ra02576g>.
- [74] Godipurge SS, Yallappa S, Biradar NJ, Biradar JS, Dhananjaya BL, Hegde G, et al. A facile and green strategy for the synthesis of Au, Ag and Au–Ag alloy nanoparticles using aerial parts of *R. hypocrateriformis* extract and their biological evaluation. *Enzyme Microb Technol* 2016;95:174–84. <https://doi.org/10.1016/j.enzmictec.2016.08.006>.

- [75] Nutt MO, Hughes JB, Wong MS. Designing Pd-on-Au Bimetallic Nanoparticle Catalysts for Trichloroethene Hydrodechlorination. *Environ Sci Technol* 2005;39:1346–53. <https://doi.org/10.1021/es048560b>.
- [76] Hu JW, Li JF, Ren B, Wu DY, Sun SG, Tian ZQ. Palladium-coated gold nanoparticles with a controlled shell thickness used as surface-enhanced raman scattering substrate. *Journal of Physical Chemistry C* 2007;111:1105–12. <https://doi.org/10.1021/jp0652906>.
- [77] Mie G. Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen. *Ann Phys* 1908;25:377–455.
- [78] Cybula A, Priebe JB, Pohl MM, Sobczak JW, Schneider M, Zielińska-Jurek A, et al. The effect of calcination temperature on structure and photocatalytic properties of Au/Pd nanoparticles supported on TiO₂. *Appl Catal B* 2014;152–153:202–11. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.01.042>.
- [79] Yang XM, Tryk DA, Hasimoto K, Fujishima A. Surface enhanced Raman imaging of a patterned self-assembled monolayer formed by microcontact printing on a silver film. *Appl Phys Lett* 1996;69:4020–2. <https://doi.org/10.1063/1.117857>.
- [80] Zhou Q, Li X, Fan Q, Zhang X, Zheng J. Charge Transfer between Metal Nanoparticles Interconnected with a Functionalized Molecule Probed by Surface-Enhanced Raman Spectroscopy. *Angewandte Chemie International Edition* 2006;45:3970–3. <https://doi.org/10.1002/anie.200504419>.
- [81] Pei GX, Liu XY, Wang A, Lee AF, Isaacs MA, Li L, et al. Ag alloyed Pd single-atom catalysts for efficient selective hydrogenation of acetylene to ethylene in excess ethylene. *ACS Catal* 2015;5:3717–25. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b00700>.
- [82] Zhang Q, Li J, Liu X, Zhu Q. Synergetic effect of Pd and Ag dispersed on Al₂O₃ in the selective hydrogenation of acetylene. *Appl Catal A Gen* 2000;197:221–8. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(99\)00463-9](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(99)00463-9).
- [83] Han Y, Lupitsky R, Chou TM, Stafford CM, Du H, Sukhishvili S. Effect of oxidation on surface-enhanced raman scattering activity of silver nanoparticles: A quantitative correlation. *Anal Chem* 2011;83:5873–80. <https://doi.org/10.1021/ac2005839>.

- [84] Bomben KD, Moulder JF, Sobol PE, Stickle WF. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy. 1992. <https://doi.org/10.1002/0470014229.ch22>.
- [85] Suwannarat K, Thongthai K, Ananta S, Srisombat L. Synthesis of hollow trimetallic Ag/Au/Pd nanoparticles for reduction of 4-nitrophenol. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* 2018;540:73–80. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.12.046>.
- [86] Biemann M, Schwaller P, Ruffieux P, Gröning O, Schlapbach L, Gröning P. AgO investigated by photoelectron spectroscopy: Evidence for mixed valence. *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys* 2002;65:235431. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.65.235431>.
- [87] Zhu L, Lu Q, Lv L, Wang Y, Hu Y, Deng Z, et al. Ligand-free rutile and anatase TiO₂ nanocrystals as electron extraction layers for high performance inverted polymer solar cells. *RSC Adv* 2017;7:20084–92. <https://doi.org/10.1039/c7ra00134g>.
- [88] Mali SS, Betty CA, Bhosale PN, Patil PS. Synthesis, Characterization of Hydrothermally Grown MWCNT–TiO₂ Photoelectrodes and Their Visible Light Absorption Properties. *ECS Journal of Solid State Science and Technology* 2012;1:M15–23. <https://doi.org/10.1149/2.004202jss>.
- [89] Torres-Guerrero VO, Adesuji ET, Arizpe-Zapata JA, Fuentes K, Pineda-Aguilar N, Videa M, et al. Synthesis of silver hierarchical superstructures in bicontinuous microemulsion and their application as SERS substrates. 2019 IEEE International Conference on Applied Science and Advanced Technology (ICASAT) 2019:1–7. <https://doi.org/10.1109/iCASAT48251.2019.9069530>.
- [90] Waterhouse GIN, Bowmaker GA, Metson JB. Oxidation of a polycrystalline silver foil by reaction with ozone. *Appl Surf Sci* 2001;183:191–204. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(01\)00561-X](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(01)00561-X).
- [91] Yu J, Zhao X, Du J, Chen W. Preparation, microstructure and photocatalytic activity of the porous TiO₂ anatase coating by sol-gel processing. *J Solgel Sci Technol* 2000;17:163–71. <https://doi.org/10.1023/A:1008703719929>.
- [92] Zhang Z, Zhang C, Zheng H, Xu H. Plasmon-Driven Catalysis on Molecules and Nanomaterials. *Acc Chem Res* 2019;52:2506–15. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.9b00224>.

- [93] Linic S, Aslam U, Boerigter C, Morabito M. Photochemical transformations on plasmonic metal nanoparticles. *Nat Mater* 2015;14:567–76. <https://doi.org/10.1038/nmat4281>.
- [94] Su H-S, Feng H-S, Wu X, Sun J-J, Ren B. Recent advances in plasmon-enhanced Raman spectroscopy for catalytic reactions on bifunctional metallic nanostructures. *Nanoscale* 2021;13:13962–75. <https://doi.org/10.1039/d1nr04009j>.
- [95] Hartman T, Wondergem CS, Kumar N, Berg A Van Den, Weckhuysen BM. Surface- and Tip-Enhanced Raman Spectroscopy in Catalysis. *The Physical Chemistry Letters* 2016;7:1570–84. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.6b00147>.
- [96] Zhang C, Kong T, Fu Z, Zhang Z, Zheng H. Hot electron and thermal effects in plasmonic catalysis of nanocrystal transformation. *Nanoscale* 2020;12:8768–74. <https://doi.org/10.1039/c9nr10041e>.
- [97] Christopher P, Xin H, Linic S. Visible-light-enhanced catalytic oxidation reactions on plasmonic silver nanostructures. *Nat Chem* 2011;3:467–72. <https://doi.org/10.1038/nchem.1032>.
- [98] Huang SC, Wang X, Zhao QQ, Zhu JF, Li CW, He YH, et al. Probing nanoscale spatial distribution of plasmonically excited hot carriers. *Nat Commun* 2020;11:1–8. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-18016-4>.
- [99] Cui K, Fan C, Chen G, Qiu Y, Li M, Lin M, et al. Para-Aminothiophenol Radical Reaction-Functionalized Gold Nanoprobe for One-to-All Detection of Five Reactive Oxygen Species in Vivo. *Anal Chem* 2018;90:12137–44. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.8b03116>.
- [100] Buonocore G, Serafina P, Tataranno ML. Oxygen toxicity: chemistry and biology of reactive oxygen species. *Semin Fetal Neonatal Med* 2010;15:186–90. <https://doi.org/10.1016/j.siny.2010.04.003>.
- [101] Mitiche S, Gueffrache S, Marguet S, Audibert J-F, Pansu RB, Palpant B. Coating gold nanorods with silica prevents the generation of reactive oxygen species under laser light irradiation for safe biomedical applications. *J Mater Chem B* 2022;10:589–97. <https://doi.org/10.1039/d1tb02207e>.
- [102] Dolmans DEJGJ, Fukumura D, Jain RK. Photodynamic therapy for cancer. *Nat Rev Cancer* 2003;3:380–7. <https://doi.org/10.1038/nrc1071>.

- [103] Labouret T, Audibert J-F, Pansu RB, Palpant B. Plasmon-Assisted Production of Reactive Oxygen Species by Single Gold Nanorods. *Small* 2015;11:4475–9. <https://doi.org/10.1002/sml.201500509>.
- [104] Gao L, Liu R, Gao F, Wang Y, Jiang X, Gao X. Plasmon-mediated generation of reactive oxygen species from near-infrared light excited gold nanocages for photodynamic therapy in vitro. *ACS Nano* 2014;8:7260–71. <https://doi.org/10.1021/nn502325j>.
- [105] Carrasco E, Stockert JC, Juarranz A, Blázquez-Castro A. Plasmonic Hot-Electron Reactive Oxygen Species Generation: Fundamentals for Redox Biology. *Front Chem* 2020;8:1–9. <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.591325>.
- [106] Chadwick SJ, Salah D, Livesey PM, Brust M, Volk M. Singlet oxygen generation by laser irradiation of gold nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry C* 2016;120:10647–57. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b02005>.
- [107] Vankayala R, Kuo CL, Sagadevan A, Chen PH, Chiang CS, Hwang KC. Morphology dependent photosensitization and formation of singlet oxygen ($^1\Delta_g$) by gold and silver nanoparticles and its application in cancer treatment. *J Mater Chem B* 2013;1:4379–87. <https://doi.org/10.1039/c3tb20806k>.
- [108] Xiao Q, Connell TU, Cadusch JJ, Roberts A, Chesman ASR, Gómez DE. Hot-Carrier Organic Synthesis via the Near-Perfect Absorption of Light. *ACS Catal* 2018;8:10331–9. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b03486>.
- [109] Cai S, Rong H, Yu X, Liu X, Wang D, He W, et al. Room temperature activation of oxygen by monodispersed metal nanoparticles: Oxidative dehydrogenative coupling of anilines for azobenzene syntheses. *ACS Catal* 2013;3:478–86. <https://doi.org/10.1021/cs300707y>.
- [110] Fu X, Li GG, Villarreal E, Wang H. Hot carriers in action: Multimodal photocatalysis on Au@SnO₂ core-shell nanoparticles. *Nanoscale* 2019;11:7324–34. <https://doi.org/10.1039/c9nr02130b>.
- [111] Gomez L, Sebastian V, Arruebo M, Santamaria J, Cronin SB. Plasmon-enhanced photocatalytic water purification. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2014;16:15111–6. <https://doi.org/10.1039/c4cp00229f>.

- [112] He W, Cai J, Jiang X, Yin JJ, Meng Q. Generation of reactive oxygen species and charge carriers in plasmonic photocatalytic Au@TiO₂ nanostructures with enhanced activity. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2018;20:16117–25. <https://doi.org/10.1039/c8cp01978a>.
- [113] Wan Y, Guo Z, Jiang X, Fang K, Lu X, Zhang Y, et al. Quasi-spherical silver nanoparticles: Aqueous synthesis and size control by the seed-mediated Lee-Meisel method. *J Colloid Interface Sci* 2013;394:263–8. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.12.037>.
- [114] Michota A, Bukowska J. Surface-enhanced Raman scattering (SERS) of 4-mercaptobenzoic acid on silver and gold substrates. *Journal of Raman Spectroscopy* 2003;34:21–5. <https://doi.org/10.1002/jrs.928>.
- [115] Velleman L, Bruneel JL, Guillaume F, Losic D, Shapter JG. Raman spectroscopy probing of self-assembled monolayers inside the pores of gold nanotube membranes. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2011;13:19587–93. <https://doi.org/10.1039/c1cp21765h>.
- [116] Lee SB, Kim K, Kim MS. Surface-enhanced Raman scattering of o-mercaptobenzoic acid in silver sol. *Journal of Raman Spectroscopy* 1991;22:811–7. <https://doi.org/10.1002/jrs.1250221214>.
- [117] Leong SX, Koh LK, Koh CSL, Phan-Quang GC, Lee HK, Ling XY. In Situ Differentiation of Multiplex Noncovalent Interactions Using SERS and Chemometrics. *ACS Appl Mater Interfaces* 2020;12:33421–7. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c08053>.
- [118] Huh H, Trinh HD, Lee D, Yoon S. How Does a Plasmon-Induced Hot Charge Carrier Break a C-C Bond? *ACS Appl Mater Interfaces* 2019;11:24715–24. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b05509>.
- [119] Zhang Q, Chen K, Wang H. Hot-Hole-Induced Molecular Scissoring: A Case Study of Plasmon-Driven Decarboxylation of Aromatic Carboxylates. *Journal of Physical Chemistry C* 2021;125:20958–71. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c07177>.
- [120] Zong Y, Guo Q, Xu M, Yuan Y, Gu R, Yao J. Plasmon-induced decarboxylation of mercaptobenzoic acid on nanoparticle film monitored by surface-enhanced Raman spectroscopy. *RSC Adv* 2014;4:31810–6. <https://doi.org/10.1039/c4ra03512g>.

- [121] Kale MJ, Avanesian T, Christopher P. Direct photocatalysis by plasmonic nanostructures. *ACS Catal* 2014;4:116–28. <https://doi.org/10.1021/cs400993w>.
- [122] Zhou L, Swearer DF, Robotjazi H, Alabastri A, Christopher P, Carter EA, et al. Quantifying hot carrier and thermal contributions in plasmonic photocatalysis. *Science* (1979) 2018;362:69–72. <https://doi.org/10.1126/science.aaw9545>.
- [123] Christopher P, Xin H, Marimuthu A, Linic S. Singular characteristics and unique chemical bond activation mechanisms of photocatalytic reactions on plasmonic nanostructures. *Nat Mater* 2012;11:1044–50. <https://doi.org/10.1038/nmat3454>.
- [124] Boerigter C, Campana R, Morabito M, Linic S. Evidence and implications of direct charge excitation as the dominant mechanism in plasmon-mediated photocatalysis. *Nat Commun* 2016;7. <https://doi.org/10.1038/ncomms10545>.
- [125] Zhao L, Huang Y, Liu X, Anema JR, Wu D, Ren B, et al. A DFT study on photoinduced surface catalytic coupling reactions on nanostructured silver: selective formation of azobenzene derivatives from para-substituted nitrobenzene and aniline. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2012;14:12919–29. <https://doi.org/10.1039/c2cp41502j>.
- [126] Kruszewski S, Cyrankiewicz M. Activation of Silver Colloids for Enhancement of Raman Scattering. *Acta Phys Pol A* 2011;119:1018–22. <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.119.1018>.
- [127] Forestiere C, Dal Negro L, Miano G. Theory of coupled plasmon modes and Fano-like resonances in subwavelength metal structures. *Phys Rev B* 2013;88:1–12. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.88.155411>.
- [128] Lee H, Kim GH, Lee JH, Kim NH, Nam JM, Suh YD. Quantitative Plasmon Mode and Surface-Enhanced Raman Scattering Analyses of Strongly Coupled Plasmonic Nanotrimers with Diverse Geometries. *Nano Lett* 2015;15:4628–36. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b01322>.
- [129] Choi BH, Lee HH, Jin S, Chun S, Kim SH. Characterization of the optical properties of silver nanoparticle films. *Nanotechnology* 2007;18. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/18/7/075706>.
- [130] Merkl P, Zhou S, Zaganiaris A, Shahata M, Eleftheraki A, Thersleff T, et al. Plasmonic Coupling in Silver Nanoparticle Aggregates and Their Polymer

- Composite Films for near -Infrared Photothermal Biofilm Eradication. *ACS Appl Nano Mater* 2021;4:5330–9. <https://doi.org/10.1021/acsanm.1c00668>.
- [131] Wang F, Widejko RG, Yang Z, Nguyen KT, Chen H, Fernando LP, et al. Surface-enhanced Raman scattering detection of pH with silica-encapsulated 4-mercaptobenzoic acid-functionalized silver nanoparticles. *Anal Chem* 2012;84:8013–9. <https://doi.org/10.1021/ac3018179>.
- [132] Vankayala R, Kuo CL, Sagadevan A, Chen PH, Chiang CS, Hwang KC. Morphology dependent photosensitization and formation of singlet oxygen ($^1\Delta_g$) by gold and silver nanoparticles and its application in cancer treatment. *J Mater Chem B* 2013;1:4379–87. <https://doi.org/10.1039/c3tb20806k>.
- [133] Liu S, Zhang N, Tang ZR, Xu YJ. Synthesis of one-dimensional CdS@TiO₂ core-shell nanocomposites photocatalyst for selective redox: The dual role of TiO₂ shell. *ACS Appl Mater Interfaces* 2012;4:6378–85. <https://doi.org/10.1021/am302074p>.
- [134] Fotiou T, Triantis TM, Kaloudis T, O'Shea KE, Dionysiou DD, Hiskia A. Assessment of the roles of reactive oxygen species in the UV and visible light photocatalytic degradation of cyanotoxins and water taste and odor compounds using C-TiO₂. *Water Res* 2016;90:52–61. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.12.006>.
- [135] Simic M, Neta P, Hayon E. Pulse radiolysis study of alcohols in aqueous solution. *Journal of Physical Chemistry* 1969;73:3794–800. <https://doi.org/10.1021/j100845a038>.
- [136] Bodannes RS, Chan PC. ASCORBIC ACID AS A SCAVENGER OF SINGLET OXYGEN. *FEBS Lett* 1979;105:195–6.
- [137] Huang R, Choe E, Min DB. Kinetics for singlet oxygen formation by riboflavin photosensitization and the reaction between riboflavin and singlet oxygen. *J Food Sci* 2004;69:726–32. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2004.tb09924.x>.
- [138] Gomes A, Fernandes E, Lima JLFC. Fluorescence probes used for detection of reactive oxygen species. *J Biochem Biophys Methods* 2005;65:45–80. <https://doi.org/10.1016/j.jbbm.2005.10.003>.
- [139] Fujishima A, Watanabe T, Hashimoto K, Ishibashi K. Quantum yields of active oxidative species formed on TiO₂ photocatalyst. *J Photochem Photobiol A Chem* 2000;134:139–42.

- [140] Chen X, Zhang J, Fu X, Antonietti M, Wang X. Fe-g-C₃N₄-catalyzed oxidation of benzene to phenol using hydrogen peroxide and visible light. *J Am Chem Soc* 2009;131:11658–9. <https://doi.org/10.1021/ja903923s>.
- [141] Nosaka Y, Nosaka AY. Generation and Detection of Reactive Oxygen Species in Photocatalysis. *Chem Rev* 2017;117:11302–36. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00161>.
- [142] Albiter E, Alfaro S, Valenzuela MA. Photosensitized oxidation of 9,10-dimethylanthracene with singlet oxygen by using a safranin O/silica composite under visible light. *Photochemical and Photobiological Sciences* 2015;14:597–602. <https://doi.org/10.1039/c4pp00261j>.
- [143] Córdoba D, Rodríguez HB, Calvo EJ. Singlet Oxygen Formation during the Oxygen Reduction Reaction in DMSO LiTFSI on Lithium Air Battery Carbon Electrodes. *ChemistrySelect* 2019;4:12304–7. <https://doi.org/10.1002/slct.201904112>.
- [144] Chang L, Besteiro L V., Sun J, Santiago EY, Gray SK, Wang Z, et al. Electronic Structure of the Plasmons in Metal Nanocrystals: Fundamental Limitations for the Energy Efficiency of Hot Electron Generation. *ACS Energy Lett* 2019;4:2552–68. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.9b01617>.
- [145] Dexter DL. A theory of sensitized luminescence in solids. *J Chem Phys* 1953;21:836–50. <https://doi.org/10.1063/1.1699044>.
- [146] Anquez F, El Yazidi Belkoura I, Suret P, Randoux S, Courtade E. Cell death induced by direct laser activation of singlet oxygen at 1270 nm. *Laser Phys* 2013;23. <https://doi.org/10.1088/1054-660X/23/2/025601>.
- [147] Zhao L Bin, Liu XX, Zhang M, Liu ZF, Wu DY, Tian ZQ. Surface Plasmon Catalytic Aerobic Oxidation of Aromatic Amines in Metal/Molecule/Metal Junctions. *Journal of Physical Chemistry C* 2016;120:944–55. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b07966>.
- [148] Stefancu A, Lee S, Zhu L, Liu M, Lucacel RC, Cortés E, et al. Fermi Level Equilibration at the Metal-Molecule Interface in Plasmonic Systems. *Nano Lett* 2021;21:6592–9. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.1c02003>.

- [149] Zhou L, Zachariah MR. Size resolved particle work function measurement of free nanoparticles: Aggregates vs. spheres. *Chem Phys Lett* 2012;525–526:77–81. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2011.11.045>.
- [150] Buettner GR. The Pecking Order of Free Radicals and Antioxidants: Lipid Peroxidation, α -Tocopherol, and Ascorbate. *Arch Biochem Biophys* 1993;300:535–43.
- [151] Zhang W, Li Y, Niu J, Chen Y. Photogeneration of reactive oxygen species on uncoated silver, gold, nickel, and silicon nanoparticles and their antibacterial effects. *Langmuir* 2013;29:4647–51. <https://doi.org/10.1021/la400500t>.
- [152] Li Y, Zhang W, Niu J, Chen Y. Mechanism of photogenerated reactive oxygen species and correlation with the antibacterial properties of engineered metal-oxide nanoparticles. *ACS Nano* 2012;6:5164–73. <https://doi.org/10.1021/nn300934k>.
- [153] Liu Y, Chen H, Xu C, Sun Y, Li S, Jiang M, et al. Control of Catalytic Activity of Nano-Au through Tailoring the Fermi Level of Support. *Small* 2019;15:1901789–1901789.
- [154] Chen L, Cui Y, Shi S, Luo H, Gao Y. Exploring the work function variability and structural stability of VO₂ (1 1 0) surface upon noble metal (Ag, Au, Pt) adsorption and incorporation. *Appl Surf Sci* 2018;450:318–27. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.04.197>.
- [155] Koppenol WH, Liebman JF. The oxidizing nature of the hydroxyl radical. A comparison with the ferryl ion (FeO₂⁺). *Journal of Physical Chemistry* 1984;88:99–101. <https://doi.org/10.1021/j150645a024>.
- [156] Schwarz HA, Dodson RW. Equilibrium between hydroxyl radicals and thallium(II) and the oxidation potential of OH(aq). *Journal of Physical Chemistry* 1984;88:3643–7. <https://doi.org/10.1021/j150660a053>.
- [157] Cornella J, Sanchez C, Banawa D, Larrosa I. Silver-catalysed protodecarboxylation of ortho-substituted benzoic acids. *Chemical Communications* 2009:7176–8. <https://doi.org/10.1039/b916646g>.
- [158] Grainger R, Cornella J, Blakemore DC, Larrosa I, Campanera JM. The ortho-substituent effect on the Ag-Catalysed decarboxylation of benzoic acids. *Chemistry - A European Journal* 2014;20:16680–7. <https://doi.org/10.1002/chem.201402931>.

- [159] Segura P. Simultaneous Use of Empirical and Semiempirical Substituent Parameters as a New Method of Analysis of the Ortho Effect. Application in Reactions via Aryl Anion Intermediates. *Journal of Organic Chemistry* 1985;50:1045–53. <https://doi.org/10.1021/jo00207a028>.
- [160] Santiago CB, Milo A, Sigman MS. Developing a Modern Approach to Account for Steric Effects in Hammett-Type Correlations. *J Am Chem Soc* 2016;138:13424–30. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b08799>.
- [161] Xue L, Su W, Lin Z. Mechanism of silver- and copper-catalyzed decarboxylation reactions of aryl carboxylic acids. *Dalton Transactions* 2011;40:11926–36. <https://doi.org/10.1039/c1dt10771b>.
- [162] Molnár Á. Efficient, selective, and recyclable palladium catalysts in carbon-carbon coupling reactions. *Chem Rev* 2011;111:2251–320. <https://doi.org/10.1021/cr100355b>.
- [163] Suzuki A. Cross-Coupling Reactions Of Organoboranes: An Easy Way To Construct C-C Bonds (Nobel Lecture). *Angewandte Chemie International Edition* 2011;50:6722–37. <https://doi.org/10.1002/anie.201101379>.
- [164] Magano J, Dunetz JR. Large-Scale Applications of Transition Metal-Catalyzed Couplings for the Synthesis of Pharmaceuticals. *Chem Rev* 2011;111:2177–250. <https://doi.org/10.1021/cr100346g>.
- [165] Fihri A, Bouhrara M, Nekoueishahraki B, Basset JM, Polshettiwar V. Nanocatalysts for Suzuki cross-coupling reactions. *Chem Soc Rev* 2011;40:5181–203. <https://doi.org/10.1039/c1cs15079k>.
- [166] Miyaura N, Suzuki A. Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organoboron Compounds. *Chem Rev* 1995;95:2457–83. <https://doi.org/10.1021/cr00039a007>.
- [167] Chen Z, Vorobyeva E, Mitchell S, Fako E, Ortuño MA, López N, et al. A heterogeneous single-atom palladium catalyst surpassing homogeneous systems for suzuki coupling. *Nat Nanotechnol* 2018;13. <https://doi.org/10.1038/s41565-018-0167-2>.
- [168] Balanta A, Godard C, Claver C. Pd nanoparticles for C-C coupling reactions. *Chem Soc Rev* 2011;40:4973–85. <https://doi.org/10.1039/c1cs15195a>.

- [169] Rai RK, Tyagi D, Gupta K, Singh SK. Activated nanostructured bimetallic catalysts for C-C coupling reactions: Recent progress. *Catal Sci Technol* 2016;6:3341–61. <https://doi.org/10.1039/c5cy02225h>.
- [170] Aslam U, Rao VG, Chavez S, Linic S. Catalytic conversion of solar to chemical energy on plasmonic metal nanostructures. *Nat Catal* 2018;1:656–65. <https://doi.org/10.1038/s41929-018-0138-x>.
- [171] Jiao Z, Zhai Z, Guo X, Guo XY. Visible-light-driven photocatalytic Suzuki-Miyaura coupling reaction on Mott-Schottky-type Pd/SiC catalyst. *Journal of Physical Chemistry C* 2015;119:3238–43. <https://doi.org/10.1021/jp512567h>.
- [172] Zhang S, Chang C, Huang Z, Ma Y, Gao W, Li J, et al. Visible-Light-Activated Suzuki-Miyaura Coupling Reactions of Aryl Chlorides over the Multifunctional Pd/Au/Porous Nanorods of CeO₂ Catalysts. *ACS Catal* 2015;5:6481–8. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b01173>.
- [173] Stiles PL, Dieringer JA, Shah NC, Van Duyne RP. Surface-enhanced Raman spectroscopy. *Annual Review of Analytical Chemistry* 2008;1:601–26. <https://doi.org/10.1146/annurev.anchem.1.031207.112814>.
- [174] Zhao Y, Du L, Li H, Xie W, Chen J. Is the Suzuki-Miyaura Cross-Coupling Reaction in the Presence of Pd Nanoparticles Heterogeneously or Homogeneously Catalyzed? An Interfacial Surface-Enhanced Raman Spectroscopy Study. *Journal of Physical Chemistry Letters* 2019;10:1286–91. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.9b00351>.
- [175] Feng HS, Dong F, Su HS, Sartin MM, Ren B. In situ investigation of hot-electron-induced Suzuki-Miyaura reaction by surface-enhanced Raman spectroscopy. *J Appl Phys* 2020;128. <https://doi.org/10.1063/5.0023623>.
- [176] Li Z, Kurouski D. Probing the plasmon-driven Suzuki-Miyaura coupling reactions with cargo-TERS towards tailored catalysis. *Nanoscale* 2021;13:11793–9. <https://doi.org/10.1039/d1nr02478g>.
- [177] James RR, Xu J. Mechanisms by which pesticides affect insect immunity. *J Invertebr Pathol* 2012;109:175–82. <https://doi.org/10.1016/j.jip.2011.12.005>.

- [178] Bose S, Kumar PS, Vo D-VN, Rajamohan N, Saravanan R. Microbial degradation of recalcitrant pesticides: a review. *Environ Chem Lett* 2021;19:3209–28. <https://doi.org/10.1007/s10311-021-01236-5>.
- [179] Xu T, Miao J, Chen Y, Yin D, Hu S, Sheng GD. The long-term environmental risks from the aging of organochlorine pesticide lindane. *Environ Int* 2020;141:105778. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2020.105778>.
- [180] Kubackova J, Fabriciova G, Miskovsky P, Jancura D, Sanchez-Cortes S. Sensitive surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) detection of organochlorine pesticides by alkyl dithiol-functionalized metal nanoparticles-induced plasmonic hot spots. *Anal Chem* 2015;87:663–9. <https://doi.org/10.1021/ac503672f>.
- [181] Leyton P, Sanchez-Cortes S, Garcia-Ramos J V., Domingo C, Campos-Vallette M, Saitz C, et al. Selective molecular recognition of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) on Calix[4]arene-functionalized Ag nanoparticles by surface-enhanced raman scattering. *Journal of Physical Chemistry B* 2004;108:17484–90. <https://doi.org/10.1021/jp047949i>.
- [182] López-Tocón I, Otero JC, Arenas JF, Garcia-Ramos J V., Sanchez-Cortes S. Multicomponent Direct Detection of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Surface-Enhanced Raman Spectroscopy Using Silver Nanoparticles Functionalized with the Viologen Host Lucigenin. *Anal Chem* 2011;83:2518–25. <https://doi.org/10.1021/ac102771w>.
- [183] Qiao X, Su B, Liu C, Song Q, Luo D, Mo G, et al. Selective Surface Enhanced Raman Scattering for Quantitative Detection of Lung Cancer Biomarkers in Superparticle@MOF Structure. *Advanced Materials* 2018;30. <https://doi.org/10.1002/adma.201702275>.
- [184] Zhou X, Zhao Q, Liu G, Cai W. 4-Mercaptophenylboronic acid modified Au nanosheets-built hollow sub-microcubes for active capture and ultrasensitive SERS-based detection of hexachlorocyclohexane pesticides. *Sens Actuators B Chem* 2019;293:63–70. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.04.153>.
- [185] Lopes D dos S, Miranda EV, Ando RA, Corio P. SERS-based Detection of an Organochlorine Pesticide Through Surface Plasmon-Induced C-C Coupling. *Environ Sci Nano* 2023. <https://doi.org/10.1039/D3EN00123G>.

- [186] Yadav V, Jeong S, Ye X, Li CW. Surface-Limited Galvanic Replacement Reactions of Pd, Pt, and Au onto Ag Core Nanoparticles through Redox Potential Tuning. *Chemistry of Materials* 2022;34:1897–904. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.1c04176>.
- [187] Jing H, Wang H. Structural evolution of Ag-Pd bimetallic nanoparticles through controlled galvanic replacement: Effects of mild reducing agents. *Chemistry of Materials* 2015;27:2172–80. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b00199>.
- [188] Wang H, Wang R, Li H, Wang Q, Kang J, Lei Z. Facile synthesis of carbon-supported pseudo-core@shell PdCu@Pt nanoparticles for direct methanol fuel cells. *Int J Hydrogen Energy* 2011;36:839–48. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.09.033>.
- [189] Jiang Y, Lu Y, Han D, Zhang Q, Niu L. Hollow Ag@Pd core-shell nanotubes as highly active catalysts for the electro-oxidation of formic acid. *Nanotechnology* 2012;23. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/23/10/105609>.
- [190] Huang L, Yang J, Wu M, Shi Z, Lin Z, Kang X, et al. PdAg@Pd core-shell nanotubes: Superior catalytic performance towards electrochemical oxidation of formic acid and methanol. *J Power Sources* 2018;398:201–8. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.07.070>.
- [191] Muniz-Miranda M, Pergolese B, Bigotto A. SERS monitoring of Pd-catalysed reduction processes of nitroarenes adsorbed on Ag/Pd colloidal nanoparticles. *Chem Phys Lett* 2006;423:35–8. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2006.03.033>.
- [192] Dean JA. *LANGE'S HANDBOOK OF CHEMISTRY*. vol. 15th ed. 1999.
- [193] Warren SC, Walker DA, Grzybowski BA. Plasmo-electronics: Coupling plasmonic excitation with electron flow. *Langmuir* 2012;28:9093–102. <https://doi.org/10.1021/la300377j>.
- [194] Byers CP, Hoener BS, Chang WS, Yorulmaz M, Link S, Landes CF. Single-particle spectroscopy reveals heterogeneity in electrochemical tuning of the localized surface plasmon. *Journal of Physical Chemistry B* 2014;118:14047–55. <https://doi.org/10.1021/jp504454y>.
- [195] Huynh LTM, Trinh HD, Lee S, Yoon S. Plasmon-driven protodeboronation reactions in nanogaps. *Nanoscale* 2020;12:24062–9. <https://doi.org/10.1039/d0nr07023h>.

- [196] Parlak C, Ramasami P, Tursun M, Rhyman L, Kaya MF, Atar N, et al. 4-Mercaptophenylboronic acid: Conformation, FT-IR, Raman, OH stretching and theoretical studies. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc* 2015;144:131–8. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2015.02.040>.
- [197] Abreu DS, Temperini MLA, Abruna HD, Diógenes ICN. Modification of Gold's Work Function upon Adsorption of Mercaptobiphenylcarbonitrile: Experimental Evidence for a Theoretical Prediction. *Journal of Physical Chemistry C* 2018;122:6083–92. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b12439>.
- [198] Bree A, Zwarich R, Taliani C. Raman excitation profiles for some Ag modes of biphenyl in the pre-resonance region. *Chem Phys* 1982;70:257–67. [https://doi.org/10.1016/0301-0104\(82\)88094-4](https://doi.org/10.1016/0301-0104(82)88094-4).
- [199] Blakemore D. Suzuki-Miyaura coupling. *RSC Drug Discovery Series*, vol. 2016-Janua, 2016, p. 1–69. <https://doi.org/10.1039/9781782622086-00001>.
- [200] Espino G, Kurbangalieva A, Brown JM. Aryl bromide/triflate selectivities reveal mechanistic divergence in palladium-catalysed couplings; the Suzuki-Miyaura anomaly. *Chemical Communications* 2007:1742–4. <https://doi.org/10.1039/b701517h>.
- [201] Lima CFRAC, Rodrigues ASMC, Silva VLM, Silva AMS, Santos LMNBF. Role of the Base and Control of Selectivity in the Suzuki-Miyaura Cross-Coupling Reaction. *ChemCatChem* 2014:1291–302. <https://doi.org/10.1002/cctc.201301080>.
- [202] Braga AAC, Morgon NH, Ujaque G, Maseras F. Computational characterization of the role of the base in the Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction. *J Am Chem Soc* 2005;127:9298–307. <https://doi.org/10.1021/ja050583i>.
- [203] Van Der Hoeven JES, Deng TS, Albrecht W, Olthof LA, Van Huis MA, De Jongh PE, et al. Structural Control over Bimetallic Core-Shell Nanorods for Surface-Enhanced Raman Spectroscopy. *ACS Omega* 2021;6:7034–46. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c06321>.
- [204] Kinzel T, Zhang Y, Buchwald SL. A new palladium precatalyst allows for the fast Suzuki-Miyaura coupling reactions of unstable polyfluorophenyl and 2-heteroaryl boronic acids. *J Am Chem Soc* 2010;132:14073–5. <https://doi.org/10.1021/ja1073799>.

- [205] Li Y, Hu Y, Shi F, Li H, Xie W, Chen J. C–H Arylation on Nickel Nanoparticles Monitored by In Situ Surface-Enhanced Raman Spectroscopy. *Angewandte Chemie - International Edition* 2019;58:9049–53. <https://doi.org/10.1002/anie.201902825>.
- [206] Wen M, Takakura S, Fuku K, Mori K, Yamashita H. Enhancement of Pd-catalyzed Suzuki-Miyaura coupling reaction assisted by localized surface plasmon resonance of Au nanorods. *Catal Today* 2015;242:381–5. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.05.019>.
- [207] Nemygina NA, Nikoshvili LZ, Tiamina IY, Bykov A V., Smirnov IS, Lagrange T, et al. Au Core-Pd Shell Bimetallic Nanoparticles Immobilized within Hyper-Cross-Linked Polystyrene for Mechanistic Study of Suzuki Cross-Coupling: Homogeneous or Heterogeneous Catalysis? *Org Process Res Dev* 2018;22:1606–13. <https://doi.org/10.1021/acs.oprd.8b00272>.

SÚMULA CURRICULAR

1. DADOS PESSOAIS

Douglas dos Santos Lopes

São Paulo, 27 de abril de 1993.

2. FORMAÇÃO

Instituto de Educação José de Paiva Netto, São Paulo – SP, Brasil, 2010.

Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo – SP, Brasil, 2016.

Graduação: Bacharelado em Química.

Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo – SP, Brasil, 2016.

Graduação: Licenciatura em Química.

3. OCUPAÇÃO

Bolsista de Iniciação Científica, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), Março/2014 – Janeiro/2015. Orientação: Prof. Dr. Luiz Fernando da Silva Junior.

Bolsista de Mestrado, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Março/2018 – Fevereiro/2019. Orientação: Profa. Dra. Paola Corio.

Bolsista de Doutorado, Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), Março/2019. Orientação: Profa. Dra. Paola Corio.

Bolsista de Doutorado, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), Abril/2019 – Março/2023. Orientação: Profa. Dra. Paola Corio.

Doutorado Sanduíche, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), University of Victoria (UVic), BC, Canada. Junho/2022 – Dezembro/2022. Orientação: Prof. Dr. Alexandre G. Brolo.

4. PUBLICAÇÕES

Santos Lopes, D.; Lucchiari Ribeiro Vono, L.; Corio, P. “Correlating CT-Transitions with the Catalytic Activity of Bi- and Trimetallic Nanoparticles”. 10th International Conference on Advanced Vibrational Spectroscopy, University of Auckland, New Zealand, **2019**.

Marin, J. H., **Lopes, D. S.**, Santos, P. S. “H. STAMMREICH AND THE TRIPLE ALLIANCE: THE MOLECULE, THE PROBLEM AND THE INSTRUMENT”. *Quimica Nova*, **2019**, 42(9), 1081–1083. <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170423>.

Lopes, D. S., Vono, L. L. R., Miranda, E. v., Ando, R. A., & Corio, P. “Inhibition of p-Nitrothiophenol Catalytic Hydrogenation on Ag-Containing AgAu/Pd/TiO₂ Plasmonic Catalysts Probed in situ by SERS”. *ChemCatChem*, **2022**, e202101943, 1–7. <https://doi.org/10.1002/cctc.202101943>.

dos Santos Lopes, D., dos Santos Abreu, D., Ando, R. A., & Corio, P. “Regioselective Plasmon-Driven Decarboxylation of Mercaptobenzoic Acids Triggered by Distinct Reactive Oxygen Species”. *ACS Catalysis*, **2022**, 12, 14619–14628. <https://doi.org/10.1021/acscatal.2c04058>.

Lopes D dos S., Miranda EV, Ando RA, Corio P. “SERS-based Detection of an Organochlorine Pesticide Through Surface Plasmon-Induced C-C Coupling”. *Environmental Science Nano* **2023**. <https://doi.org/10.1039/D3EN00123G>.