

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**  
**Tese de Doutorado**

**“Estudos por Espectroscopia de Absorção de Raios X *in situ* da Formação e Reatividade de Nanopartículas Mono - e Bi - metálicas: Pt, Cu e Pt-Cu”<sup>†</sup>**

**Jocenir Boita**

Tese de doutorado realizada sob a orientação do Prof. Dr. Jonder Moraes, apresentada ao Instituto de Física da UFRGS como requisito para obtenção do título de Doutor em Física.

Porto Alegre - 2014

---

<sup>†</sup>Trabalho Financiado pela CAPES e CNPq

*"Agradeço a deus em primeiro lugar,  
e a minha mulher Fediane, por vencer  
mais uma etapa de minha vida.  
Fediane obrigado pelas conversas,  
carinho, atenção, ajuda e compreensão  
durante este período de nossas vidas".*

*"Refrigere minha alma e  
guia-me pelo caminho da  
justiça (salmo 23 cap. 3)".*

*"Como posso perder minha fé na  
justiça da vida, quando os sonhos, dos  
que dormem num colchão de penas, não  
são mais belos, do que os sonhos, dos  
que dormem no chão".*

*Khalil Gibran*

## Agradecimentos

Em primeiro lugar agradeço a meu orientador Prof. Dr. Jonder Moraes, por ter me colocado nesta direção, pela amizade, pelos ensinamentos e pelos tempos de linha no LNLS, que me foram destinados.

A Prof<sup>ª</sup>. Dra Maria do Carmo Martins Alves, pela amizade, ajuda e pelos ensinamentos sobre XAS.

Ao Prof. Dr. Fabiano Bernardi pela amizade e ajuda.

Ao Dr. Lucas Nicolao, pelas discussões ao longo de cada trabalho, a amizade, parceria e conselhos a cerca da pesquisa e da vida.

Ao Senhor Otelo José Machado pelas medidas de difração de raios X.

Ao corpo técnico da oficina eletrônica do instituto de física da UFRGS.

Ao pessoal do laboratório de implantação iônica, em especial ao Paulo Roberto Kovalick de Oliveira, pela imensa ajuda no desenvolvimento do dosador.

Ao Dr. Renato Vitalino Gonçalves e ao doutorando Maximiliano M. Zapata, pelos ensinamentos com o refinamento Rietveld.

Aos colegas do grupo de Espectroscopia de Elétrons LEE<sup>-</sup> da UFRGS, (Alex Sandre Kilian, Adriana Rodrigues, Jéssica Alexandre, Marcus Vinicius Castegnaro, Desirée Spanhol, Vagner Z.C. Paes), pelos conselhos, conversas, cafés, noites e noites medindo no LNLS e pela amizade.

Ao pessoal do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS).

Agradeço as agências de fomento CAPES e CNPq, pelo suporte financeiro em viagens e pela bolsa de estudos que me foi concedida.

Agradeço aos meus pais Selvino e Marcelina, meus irmãos, Joacir, Lademir e Junior, pelas palavras de conforto em momentos difíceis e fé depositada ao longo dos anos que aqui passei.

# Índice

<b>1. INTRODUÇÃO</b>	<b>19</b>
1.1 Nanociência e Nanopartículas	19
1.2 Nanopartículas Bimetálicas	22
1.3 Formação e Arranjo atômico de nanopartículas de Pt-Pd e Pt-Cu	25
1.4 Instrumentação para estudos <i>in situ</i>	27
<b>2. OBJETIVOS</b>	<b>29</b>
2.1 Objetivo Geral	29
2.2 Objetivos Específicos	29
<b>3. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS</b>	<b>30</b>
3.1 Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAS)	30
3.1.1 XANES	34
3.1.2 EXAFS	37
3.2 Difração de Raios X (XRD)	44
3.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)	46
<b>4. METODOLOGIA</b>	<b>48</b>
4.1 Síntese de Nanopartículas	48
4.1.1 Nanopartículas de Pt	48
4.1.2 Nanopartículas de Cu	49
4.1.3 Nanopartículas de Pt-Cu	50
4.1.4 Nanopartículas de Pt <sub>0,3</sub> Pd <sub>0,7</sub>	51
4.2 Caracterização das Nanopartículas	52
4.2.1 Instrumentação para estudos <i>in situ</i> da formação de nanopartículas	52
4.2.2 Instrumentação para estudos <i>in situ</i> de reatividade em nanopartículas	54
4.2.3 Caracterização das nanopartículas por DXAS <i>in situ</i> (Formação)	55
4.2.4 Caracterização das nanopartículas por DXAS <i>in situ</i> (Reatividade)	56
4.2.5 Caracterização das nanopartículas por XAS <i>in situ</i> (Reatividade)	58
4.3 Caracterizações <i>ex situ</i> das nanopartículas	59
4.3.1 EXAFS	59
4.3.2 XRD	60
4.3.3 TEM e HRTEM	60
4.3.4 XANES da borda K do Pd (Pt <sub>0,3</sub> Pd <sub>0,7</sub> )	61
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	<b>62</b>
5.1 Formação de Nanopartículas por DXAS <i>in situ</i>	62



5.1.1	Formação das nanopartículas de Pt	62
5.1.2	Formação das nanopartículas de Cu	70
5.1.3	Formação das nanopartículas de Pt-Cu	76
<b>5.2</b>	<b>Medidas <i>ex situ</i> e Estabilidade Temporal das Nanopartículas</b>	<b>80</b>
5.2.1	Medidas de TEM, XRD e estabilidade das nanopartículas de Pt	80
5.2.2	Medidas de TEM, XRD e estabilidade das nanopartículas de Cu	84
5.2.3	Medidas de TEM, XRD e estabilidade das nanopartículas de Pt-Cu	92
<b>5.3</b>	<b>Reatividade das Nanopartículas (DXAS <i>in situ</i>)</b>	<b>94</b>
5.3.1	Ativação e sulfetação das nanopartículas de Pt	94
5.3.2	Redução das nanopartículas de Pt	97
5.3.3	Ativação e sulfetação das nanopartículas de Cu	100
5.3.4	Redução das nanopartículas de Cu	103
5.3.5	Ativação e sulfetação das nanopartículas de Pt <sub>0,3</sub> Pd <sub>0,7</sub>	103
5.3.6	Redução das nanopartículas de Pt <sub>0,3</sub> Pd <sub>0,7</sub>	107
5.3.7	Ativação e sulfetação das nanopartículas de Pt-Cu (borda L <sub>3</sub> da Pt)	114
5.3.8	Redução das nanopartículas de Pt-Cu (borda L <sub>3</sub> da Pt)	118
5.3.9	Ativação e sulfetação das nanopartículas de Pt-Cu (borda K do Cu)	124
5.3.10	Redução das nanopartículas de Pt-Cu (borda K do Cu)	127
<b>6.</b>	<b>CONCLUSÕES</b>	<b>135</b>
	<b>Apêndice A - BET e TGA</b>	<b>136</b>
	<b>Apêndice B - Extração das Nanopartículas de Pt, Cu e Pt-Cu</b>	<b>138</b>
	<b>Trabalhos do autor durante o doutorado</b>	<b>145</b>
	<b>Referências</b>	<b>147</b>

## Lista de Figuras

Figura 1: Representação esquemática dos níveis eletrônicos em um complexo (a) mononuclear, (b) nanopartícula e (c) aglomerado metálico. Adaptada de [4].	21
Figura 2: Aumento da área superficial com a diminuição do tamanho das nanopartículas.	22
Figura 3: Catalisador real e seus componentes (adaptado de [36]).	23
Figura 4: Nanopartículas bimetálicas em possíveis arranjos atômicos, descritas com átomos genéricos A e B [39].	24
Figura 5: Possíveis arranjos de nanopartículas propostos por Toshima e colaboradores. (Arranjo 1) Modelo caroço-casca em NPs $Pt_{0,8}Pd_{0,2}$ . (Arranjo 2 (a)) NPs de $Pt_{0,5}Pd_{0,5}$ com caroço de Pt modificado, (b) aleatório, (c) separado e (d) caroço de Pt modificado tridimensional.	25
Figura 6: Várias configurações dos catalisadores suportados em carvão: (A) NPs de metal nobre (NM); (B) NPs de metal nobre com a presença de óxido na superfície (TMO); (C) TMO e NM compondo a casca, e o caroço de Cu (TM') [35].	27
Figura 7: Ao emergirem da fonte (filamento) (1) os elétrons são lançados num acelerador linear (2), acelerados na velocidade próxima à da luz dentro do anel injetor (3), e inseridos no anel de armazenamento (4). Nesse anel, os elétrons perdem energia ao gerarem a radiação síncrotron ao serem desviados pelo campo magnético dos dipolos (5). Para repor a energia, os elétrons recebem uma alta frequência eletromagnética nas cavidades de radiofrequência (6). A luz síncrotron é captada nas linhas de luz (7) e utilizada nas estações de trabalho (8) [55].	30
Figura 8: Representação da absorção do feixe de raios X pela matéria, medida no modo de transmissão [58].	32
Figura 9: Seção de choque para diferentes fenômenos de interação fóton - matéria: absorção fotoelétrica ( $\sigma_{p.e.}$ ); espalhamento Rayleigh ( $\sigma_{Rayleigh}$ ); espalhamento Compton ( $\sigma_{Compton}$ ); absorção fotonuclear ( $\sigma_{g.d.r.}$ ); campo de elétrons ( $\kappa_e$ ); campo nuclear ( $\kappa_{nuc}$ ) [59].	33
Figura 10: Espectro de absorção de raios X do átomo de cobre, com ampliação na região da borda K, e um esquema da transição eletrônica. Adaptada de [61, 62].	34
Figura 11: Caminho livre médio inelástico ( $\Lambda$ ) dos elétrons em função de sua energia cinética, para vários materiais [63].	35

Figura 12: Espectro XANES na borda K do cobre. No detalhe é representado um modelo de espalhamento múltiplo.....	36
Figura 13: Sinal de EXAFS, observado no espectro de absorção de raios X da borda K do Cu metálico. No detalhe é representado um modelo de espalhamento simples. ....	38
Figura 14: (a) Espectro de absorção da borda K do kriptônio, (b) no estado gasoso e do sólido Rh. Adaptada de [65]. ....	39
Figura 15: Linha de luz DXAS do LNLS, mostrando os principais componentes que a constituem: (1) parte inicial, (2) parede protetora, (3) janela de Berilo refrigerada, (4) fendas refrigeradas, (5) espelho revestido com Rh, (6) duas janelas de Berilo, (7) fendas refrigeradas, (8) monocromador, (9) obturador do feixe e uma espessa janela de Berilo, (10) porta amostra, (11) bancada óptica, (12) detector CCD, (13) ajuste linear curto, (14) ajuste linear longo. As distâncias são em milímetros [67].....	40
Figura 16: Princípio de funcionamento da óptica dispersiva. O feixe de raios X atinge a superfície do cristal curvo com diferentes ângulos de incidência, refletindo um feixe policromático. Adaptada de [67]. ....	41
Figura 17: (a) Espectros XANES normalizados para o catalisador $CuCl_2/\gamma-Al_2O_3$ (7,5 wt% de Cu), coletados durante o aquecimento da amostra (373 – 623 K), (b) derivada primeira de (a), (c) XANES representativos da reação, (d) derivada representativa da reação [69]. ....	42
Figura 18: O desenho a esquerda representa o detector da linha DXAS, e a direita seus diversos componentes [67]. ....	43
Figura 19: Espectros da borda K do cobre, medidos na linha DXAS do LNLS, com diferentes tempos de aquisição e deslocados verticalmente para melhor visualização [68]. ....	43
Figura 20: Estrutura cristalina do NaCl mostrando arranjo regular dos íons Na e Cl. À direita cristais de NaCl, cuja morfologia externa está relacionada ao arranjo da estrutura cristalina. Adaptada de [71]. ....	45
Figura 21: Difração de raios X de acordo com a lei de Bragg. Adaptada de [72]. ....	45
Figura 22: Diagrama do TEM no modo de operação (a) difração e (b) imagem [75]. ....	47
Figura 23: Dosador usado para medidas de DXAS in situ. As partes são: (1) motor de passo, (2) sistema de polias, (3) prensa metálica, (4) sistema de injeção e (5) circuito eletrônico. ....	53

Figura 24: Montagem do dosador e reator usado para medidas de DXAS in situ, com uma representação do feixe de raios X atravessando o reator. ....	54
Figura 25: Esquema ilustrativo do forno tubular utilizado em experimentos (XAS e DXAS in situ) sob condições reacionais do LNLS. As entradas dos gases e a exaustão estão representadas, bem como a amostra (pastilha). ....	55
Figura 26: Espectros de XANES da borda L <sub>3</sub> da Pt das soluções dos sais em EG (K <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> ), (K <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> +CS), (K <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> +CS+PVP), em comparação com o PtO <sub>2</sub> e Pt metal. ....	63
Figura 27: Evolução temporal da região de XANES durante a formação de NPs de Pt. A reação foi monitorada por 207,8 minutos. O tempo de acumulação para cada espectro foi de 8,0 segundos. ....	63
Figura 28: XANES representativos da reação, contendo as mudanças significativas durante a formação de NPs de Pt <sup>0</sup> (a), bem como a comparação do padrão com o início e o final da reação (b). ....	64
Figura 29: Evolução no tempo da transformada de Fourier (TF) obtido a partir das medidas de DXAS in situ para o processo de formação. ....	65
Figura 30: (i) Sinais de EXAFS da borda L <sub>3</sub> da Pt e (ii) correspondente a transformada de Fourier para o padrão de Pt e para as NPs de Pt denominadas de "Conc-Pt". Os pontos representam as medidas experimentais, enquanto a linha o melhor ajuste teórico conseguido. ....	66
Figura 31: (a) deconvolução do espectro de XANES medido em t = 80 min utilizando uma combinação linear do primeiro (Pt <sup>+4</sup> ) e do último espectro medido (Pt <sup>0</sup> ). (b) fração de Pt <sup>0</sup> presente na solução com a representação de formação de clusters de acordo com o regime "Ostwald ripening". A linha sólida é um guia para os olhos e corresponde a uma evolução t <sup>1/3</sup> . O gráfico inserido mostra os mesmos dados em escala log-log, e a linha sólida corresponde ao melhor ajuste por uma lei de potência: 0.071(2) t <sup>0.294(4)</sup> ....	68
Figura 32: Espectros de XANES da borda K do cobre usados como referência: solução de cloreto de cobre (CuCl <sub>2</sub> ), (CuCl <sub>2</sub> +CS), (CuCl <sub>2</sub> +CS+PVP), óxido cúprico (CuO), óxido cuproso (Cu <sub>2</sub> O) e do cobre metálico (Cu <sup>0</sup> ). ....	71
Figura 33: Evolução temporal de XANES durante a formação de NPs de Cu. A reação foi monitorada por 188,3 minutos. O tempo de acumulação para cada espectro é de 9,5 segundos. ....	72

Figura 34: XANES representativos da reação de formação de NPs de Cu, contendo as mudanças significativas do espectro de XANES da borda K do Cu, junto do padrão de Cu. ....	72
Figura 35: XANES do padrão de cobre metálico, Cu <sub>2</sub> O e CuO, comparado com o final da cinética de Cu em preto, e as NPs após a extração do etilenoglicol "Conc-Cu". ....	74
Figura 36: (i) Sinais de EXAFS da borda K do Cu e (ii) correspondente transformada de Fourier para o padrão de Cu e para as NPs Conc-Cu. Os pontos representam as medidas experimentais, enquanto a linha o melhor ajuste teórico obtido. ....	75
Figura 37: (a) medida de XANES antes da adição de CuCl <sub>2</sub> + CS + PVP e ácido ascórbico. (b) após a adição dos reagentes responsáveis pela formação de Col-PtCu, medidos na borda L <sub>3</sub> da Pt. ....	77
Figura 38: (a) XANES da solução contendo NPs de Pt. (b) após a adição de CuCl <sub>2</sub> + CS + PVP + ácido ascórbico medidos na borda K do Cu a partir de 3,7 minutos. ....	78
Figura 39: Comparação entre o início e final de cada processo, junto das NPs "Conc-PtCu", (a) na borda K do Cu e (b) na borda L <sub>3</sub> da Pt. ....	79
Figura 40: (a) imagem de TEM 120 kV mostrando a uniformidade das NPs Col-Pt (b) representa a distribuição de tamanho médio das NPs de aproximadamente 2,7 ± 0,5 nm. ....	80
Figura 41: Imagem de HRTEM 200 kV. (a) Imagem ampliada 10 k e (b) ampliação de 1200 k acompanhada da transformada de Fourier com os planos cristalinos indexados. ....	81
Figura 42: Difração de raios X (Yobs - círculos cinza) de NPs de Pt (Tvac-Pt) não suportadas, junto da curva simulada através da aplicação do refinamento Rietveld (Ycalc - linha vermelha). ....	82
Figura 43: (a) Imagem de TEM 120 kV após 9 meses de envelhecimento, onde ainda existe uma homogeneidade monodispersa das NPs de Pt. (b) Representa a distribuição do tamanho das NPs (Col-Pt) com cerca de 2,7 ± 0,8 nm. ....	84
Figura 44: (a) Imagens de TEM e histograma da distribuição de tamanhos, cujo valor médio é de 2,5 ± 0,7 nm (b) HRTEM da mesma amostra que confirma a distribuição de tamanho. ....	85
Figura 45: Evolução de tamanho das NPs de Cu (Tvac-Cu) mostrado por XRD, com a indexação dos planos cristalinos correspondentes a fase metálica. (i) Cu extraído no dia da síntese, (ii) com 7, (iii) 15, (iv) 37 e (v) 60 dias de "envelhecimento". Refinamento Rietveld aplicado para NPs com 15, 37 e 60 dias de envelhecimento. ....	87

Figura 46: Imagens de TEM com os respectivos histogramas: (a) NPs "envelhecidas" 7 dias, (b) 15, (c) 37 e (d) 60 dias.....	89
Figura 47: Evolução do tamanho das NPs de Cu dispersos em solução coloidal (Col-Cu) e extraídas a vácuo (Tvac-Cu). Em vermelho estão os diâmetros médios extraídos pelo método Rietveld, e em azul os obtidos pelas imagens de TEM. ....	91
Figura 48: Difração de raios X para as NPs de Pt-Cu (Tvac-PtCu), com as respectivas posições dos padrões de Cu e Pt, junto de seus índices de Miller. ....	92
Figura 49: (a) Imagem de TEM 120 kV, onde é possível ver a homogeneidade monodispersa das NPs de Pt-Cu (Col-PtCu). (b) Representa a distribuição radial em função do tamanho das NPs com cerca de $4,4 \pm 0,9$ nm. ....	93
Figura 50: Imagem de HRTEM 200 kV para as NPs de Pt-Cu (Col-PtCu). (a) Imagem ampliada 250 k e (b) ampliação de 500 k. ....	93
Figura 51: Imagem de TEM 120 kV das NPs de Pt-Cu (Col-PtCu) envelhecidas com um tempo de 9 meses, mostrado em (a), em (b) sua distribuição de tamanho com cerca de $5,1 \pm 3,8$ nm. ....	94
Figura 52: Espectros de XANES normalizados para as NPs Tvac-Pt, coletados durante os processos de (a) ativação de temperatura ambiente a 500 °C e (b) sulfetação a 350 °C. ....	96
Figura 53: Comparação entre o início e o final de cada processo, em (a) processo de ativação, em (b) de sulfetação. O tempo de 0 min significa o momento da inserção de H <sub>2</sub> (ativação) e H <sub>2</sub> S (sulfetação). ....	97
Figura 54: Evolução temporal de XANES in situ da borda L <sub>3</sub> da Pt durante o processo de redução a 450 °C, com duração de aproximadamente 60 minutos. ....	98
Figura 55: Processo de redução a 450 °C, com duração de aproximadamente 60 minutos. É comparado em 0 min o início da redução, o final com 60 min, a ultima curva do processo de ativação em 104 min junto dos padrões de PtS <sub>2</sub> e Pt padrão. ....	98
Figura 56: Gráficos Log-lineares para a evolução temporal da sulfetação (a) e a redução (b), dos processos representados em termos da percentagem de platina metálica (% Pt <sup>0</sup> ) presente nas NPs. As linhas sólidas são os melhores ajustes para $ft = aexp(-t\tau)$ . ....	99
Figura 57: (a) Espectros de XANES normalizados para as NPs de Tvac-Cu, coletados durante o processo de ativação a partir da temperatura ambiente até 500 °C, e (b) processo de sulfetação a 350 °C, com as indicações 1 <sup>a</sup> , 2 <sup>a</sup> e 3 <sup>a</sup> são para guiar os olhos ao longo das mudanças na região de XANES. ....	101

Figura 58: (a) Comparação entre as curvas de XANES para as NPs de Cu antes do processo de ativação (Tvac-Cu), representado por 0 min, e o final do processo de ativação (64 min), comparado ao padrão de Cu metálico. Em (b) é mostrado o processo de sulfetação a 350 °C, com o espectro antes da adição de H <sub>2</sub> S (0 min) e o final da etapa de sulfetação (107 min), junto do padrão de CuSO <sub>4</sub> .	102
Figura 59: Gráfico Log-linear para a evolução temporal do processo de sulfetação representado em termos da percentagem de cobre metálico (% Cu <sup>0</sup> ) presente nas NPs. A linha sólida é o melhor ajuste para $ft = aexp(-t\tau)$ .	102
Figura 60: Espectros de XANES coletados antes e depois da tentativa de remoção de enxofre, de 450 °C a 550 °C em diferentes fluxos de H <sub>2</sub> + He. Após 1h 38 min não houve mudanças significativas na região de XANES das NPs de Cu.	103
Figura 61: Espectros de XANES normalizados para as NPs de Pt <sub>0,3</sub> Pd <sub>0,7</sub> , coletados durante os processos de (a) ativação e (b) sulfetação a 300 °C.	105
Figura 62: Espectros de XANES comparando a primeira e ultima curva do processo de ativação em (a) e de sulfetação em (b) comparados com os espectros de XANES dos padrões de Pt e PtS <sub>2</sub> .	106
Figura 63: Típica deconvolução do XANES medido para o processo de sulfetação em t = 96 s, utilizando a combinação linear do primeiro (Pt <sup>0</sup> ) com o último (Pt <sup>S</sup> ) espectro coletado.	107
Figura 64: Espectros XANES coletados antes e depois da tentativa de remoção dos átomos de S a 300 °C. Após 15 min não houve mudanças significativas no espectro.	108
Figura 65: Evolução temporal de XANES in situ da borda L <sub>3</sub> da Pt durante o processo de redução a 400 °C. Duração de aproximadamente 49 minutos.	108
Figura 66: Espectros de XANES comparando a primeira e ultima curva do processo de redução, comparado com os espectros de XANES dos padrões de Pt e PtS <sub>2</sub> .	109
Figura 67: Deconvolução do XANES medido para o processo de redução a 400 °C em t = 196,3 s, utilizando a combinação linear do primeiro (Pt <sup>S</sup> ) com o último (Pt <sup>0</sup> ) espectro coletado.	110
Figura 68: Cinética da fração de Pt <sup>0</sup> presente nas NPs durante os processos de sulfetação e redução.	111
Figura 69: Gráficos Log-lineares para a evolução temporal da sulfetação (a - c) e a redução (d), dos processos representados em termos da percentagem de platina metálica (% Pt <sup>0</sup> ) presente nas NPs. As linhas sólidas são os melhores ajustes para $Aexp(-t\tau)$ (verde) e $(t\tau^2 + B)^{-2}$ (azul).	112

Figura 70: Espectros de XANES normalizados na borda K do Pd, para as NPs de $Pt_{0,3}Pd_{0,7}$ "como preparada", "ativada", "sulfetada" e "reduzida". As medidas de XANES dos padrões de Pd e PdS também são mostrados. ....	114
Figura 71: Espectros de XANES normalizados para as NPs de Pt-Cu medidos na borda $L_3$ da Pt, coletados durante os processos de (a) ativação e (b) sulfetação a 300 °C.....	116
Figura 72: Espectros de XANES comparando à primeira e última curva do processo de ativação em (a) e de sulfetação em (b) comparados com os espectros de XANES dos padrões de Pt e $PtS_2$ .....	117
Figura 73: Deconvolução do XANES medido para o processo de sulfetação a 300 °C em $t = 91,1$ min, utilizando a combinação linear do primeiro ( $Pt^0$ ) com o último ( $Pt^S$ ) espectro coletado. ....	118
Figura 74: Espectros de XANES normalizados para as NPs de Pt-Cu, coletados durante o processo de redução a 400 °C.....	119
Figura 75: Espectros de XANES comparando a primeira e ultima curva do processo de redução, comparado com os espectros de XANES dos padrões de Pt e $PtS_2$ .....	119
Figura 76: Deconvolução do XANES medido para o processo de redução a 400 °C em $t = 70,6$ min, utilizando a combinação linear do primeiro ( $Pt^0$ ) com o último ( $Pt^S$ ) espectro coletado. ....	120
Figura 77: Cinética da fração de $Pt^0$ presente nas NPs durante os processos de sulfetação e redução a 300 e 400 °C respectivamente. ....	121
Figura 78: Gráficos Log-lineares para a evolução temporal da sulfetação (a) e a redução (b), dos processos representados em termos da percentagem de platina metálica ( $\% Pt^0$ ) presente nas NPs. As linhas sólidas são os melhores ajustes para $Aexp(-t\tau)$ (verde) e $(t\tau^2 + B)^{-2}$ (vermelho). ....	122
Figura 79: Espectros de XANES normalizados na borda $L_3$ da Pt, para as NPs de Pt-Cu "T500N <sub>2</sub> -PtCu", "ativada", "sulfetada" e "reduzida". As medidas de XANES dos padrões de Pt e $PtS_2$ também são mostrados. ....	124
Figura 80: Espectros de XANES normalizados para as NPs de Pt-Cu medidos na borda K do Cu, coletados durante os processos de (a) ativação e (b) sulfetação a 300 °C. ...	125
Figura 81: (a) Processo de ativação, (b) processo de sulfetação a 300 °C, para as NPs de Pt-Cu, junto dos padrões de $Cu^0$ , CuO e $CuSO_4$ . ....	126
Figura 82: Deconvolução de espectros de XANES para o processo de sulfetação a 300 °C em $t = 27,1$ min, utilizando a combinação linear do primeiro ( $Cu^0$ ) com o último ( $Cu^S$ ) espectro coletado das NPs de Pt-Cu. ....	127



Figura 83: Espectros de XANES normalizados para as NPs de Pt-Cu, coletados durante o processo de redução a 400 °C, medido na borda K do Cu. ....	128
Figura 84: Processo de redução a 400 °C para as NPs de Pt-Cu, mostrando o início do processo (curva verde) e o final (curva vermelha), junto do padrão de Cu metálico e a última curva adquirida no processo de ativação a 300 °C, medidos na borda K do Cu. ....	128
Figura 85: Deconvolução de medidas de XANES para o processo de redução a 400 °C em $t = 10,2$ min, utilizando a combinação linear do primeiro ( $\text{Cu}^{\text{S}}$ ) com o último ( $\text{Cu}^0$ ) espectro coletado das NPs de Pt-Cu. ....	129
Figura 86: Cinética da fração de $\text{Cu}^0$ presente nas NPs de Pt-Cu, medido na borda K do Cu, durante os processos de sulfetação e redução a 300 °C e 400 °C respectivamente. ....	130
Figura 87: Gráficos Log-lineares para a evolução temporal da sulfetação (a) e a redução (b), dos processos representados em termos da percentagem de cobre metálico ( $\% \text{Cu}^0$ ) presente nas NPs. As linhas sólidas são os melhores ajustes para $A \exp(-t\tau)$ (verde) e $(t\tau^2 + B)^{-2}$ (vermelho). ....	131
Figura 88: Gráficos Log-lineares em função de $1/T$ para os processos de sulfetação e redução, nas bordas K do Cu e $L_3$ da Pt para os casos bimetálicos ( $\text{Pt}_{0,5}\text{Pd}_{0,5}$ , $\text{Pt}_{0,3}\text{Pd}_{0,7}$ , Pt-Cu) e monometálicos de Pt e Cu. ....	133
Figura 89: Espectros de XANES normalizados na borda K do Cu, para as NPs de Pt-Cu "T500N <sub>2</sub> -PtCu", "ativada", "sulfetada" e "reduzida". As medidas de XANES dos padrões de Cu, CuO e CuSO <sub>4</sub> também são mostrados. ....	134
Figura B1: Termograma mostrando a perda de massa na faixa de temperatura de ambiente até 800 C. (a) para Tvac-Pt e (b) Tvac-Cu monometálicas. ....	138
Figura B2: Mapa composicional para as NPs de Pt (T500N <sub>2</sub> -Pt) e Cu (T500N <sub>2</sub> -Cu), contendo a varredura do carbono e a imagem feita por varredura das NPs. A escala para os mapas foi ampliada para melhor visualização. ....	139
Figura B3: Isoterma de adsorção e dessorção de N <sub>2</sub> , em (a) para as NPs de Pt (T500N <sub>2</sub> -Pt) e (b) NPs de Cu (T500N <sub>2</sub> -Cu). Distribuição de tamanho de poro, em (a') para as NPs de Pt, e (b') para as NPs de Cu. ....	141
Figura B4: Imagem de TEM após tratamento térmico a 500 °C em fluxo de N <sub>2</sub> para as NPs de Pt (T500N <sub>2</sub> -Pt) (a) e Cu(T500N <sub>2</sub> -Cu) (b). ....	141
Figura B5: Curva termogravimétrica mostrando que mesmo em 800 °C, a perda de massa não ultrapassa os 47 % do total. ....	142

Figura B6: Isoterma de adsorção e dessorção de N <sub>2</sub> e distribuição de tamanho de poro para as NPs de Pt-Cu (T500N <sub>2</sub> -PtCu).....	143
Figura B7: Mapa composicional para as NPs de Pt-Cu (T500N <sub>2</sub> -PtCu), contendo C, Pt e Cu . A escala nos mapas foi ampliada para melhor visualização. ....	144
Figura B8: Imagem de TEM após tratamento térmico a 500 °C para NPs de Pt-Cu "T500N <sub>2</sub> -PtCu". Em (a) com aumento de 150 k e (b) 500 k. ....	144

## Lista de Tabelas

Tabela 1: Reagentes utilizados para a preparação das NPs de Pt, com as respectivas concentrações em mols por litro.....	48
Tabela 2: Reagentes utilizados para a preparação das NPs de Cu, com as respectivas concentrações em mols por litro.....	49
Tabela 3: Reagentes utilizados para a preparação das NPs de Pt-Cu, com as respectivas concentrações em mols por litro.....	51
Tabela 4: Identificação das amostras e suas respectivas etapas de preparação.....	51
Tabela 5: Tempos e temperaturas de reação para cada etapa de estudo de reatividade: ativação", "sulfetação" e "redução".....	57
Tabela 6: Resultados obtidos da análise quantitativa dos dados de EXAFS para a esfera de coordenação, fornecendo o número de coordenação (N), distância (R) e fator de Debye-Waller ( $\sigma^2$ ) para as NPs "Conc-Pt" e para o padrão de Pt.....	67
Tabela 7: Resultados obtidos da análise quantitativa dos dados de EXAFS para a esfera de coordenação, fornecendo o número de coordenação (N), distância (R) e fator de Debye-Waller ( $\sigma^2$ ) para as NPs "Conc-Cu" e para o padrão de Cu.....	75
Tabela 8: Resultados da análise de XRD para as NPs de Pt (Tvac-Pt).....	83
Tabela 9: Resultados da análise de XRD para NPs de Cu(Col-Cu) com 15 dias.....	90
Tabela 10: Resultados da análise de XRD para NPs de Cu (Col-Cu) com 37 dias.....	90
Tabela 11: Resultados da análise de XRD para NPs de Cu (Col-Cu) com 60 dias.....	91
Tabela 12: Identificação dos tratamentos realizado para as NPs de Pt (pó) para a amostra Tvac-Pt.....	94
Tabela 13: Identificação das amostras e sua etapa de reatividade, todas na fase sólida (pó) para as NPs de Tvac-Cu.....	100
Tabela 14: Identificação das amostras e sua etapa de reatividade, todas na fase sólida (pó) para a amostra T500N <sub>2</sub> -PtCu.....	115

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

<b>DXAS</b>	<b>“Dispersive X-ray Absorption Spectroscopy”</b>
<b>XRD</b>	<b>Difração de Raios X</b>
<b>MEV</b>	<b>Microscopia Eletrônica de Varredura</b>
<b>XAS</b>	<b>“X-ray Absorption Spectroscopy”</b>
<b>XANES</b>	<b>“X-ray Absorption Near Edge Structure”</b>
<b>EXAFS</b>	<b>“Extended X-ray Absorption Fine Structure”</b>
<b>LNLS</b>	<b>Laboratório Nacional de Luz Síncrotron</b>
<b>TGA</b>	<b>Análise Termogravimétrica</b>
<b>BET</b>	<b>Brunauer, Emmett, Teller</b>
<b>FIB</b>	<b>Feixe de íons focalizado</b>
<b>Cu<sup>0</sup></b>	<b>Cobre metálico</b>
<b>Pt<sup>0</sup></b>	<b>Platina metálica</b>
<b><math>h\nu</math></b>	<b>Energia do fóton</b>
<b><math>E_c</math></b>	<b>Energia cinética do fotoelétron</b>
<b><math>E_b</math></b>	<b>Energia de ligação do elétron</b>
<b><math>h</math></b>	<b>Constante de Planck</b>
<b><math>m</math></b>	<b>Massa do elétron</b>
<b><math>\lambda</math></b>	<b>Caminho livre médio inelástico</b>
<b><math>\mu</math></b>	<b>Coefficiente de absorção</b>
<b><math>eV</math></b>	<b>Elétron-volt</b>
<b><math>I</math></b>	<b>Intensidade do feixe transmitido</b>
<b><math>I_0</math></b>	<b>Intensidade do feixe incidente</b>
<b><math>I_E</math></b>	<b>Intensidade do feixe transmitido na linha DXAS</b>
<b><math>\Delta l</math></b>	<b>Variação do número quântico do momento angular orbital</b>
<b><math>\Delta m</math></b>	<b>Variação do número quântico da componente <math>z</math> do momento angular total</b>
<b><math>fcc</math></b>	<b>Estrutura cristalina de corpo de face centrada</b>
<b><math>k</math></b>	<b>Vetor de onda do fotoelétron</b>
<b>BV</b>	<b>Banda de valência</b>
<b>CCD</b>	<b>“Coupled Charged Device”</b>
<b><math>\mu m</math></b>	<b>Micrômetro</b>

<i>NaCl</i>	<b>Cloreto de sódio</b>
<i>LaB<sub>6</sub></i>	<b>Hexaboreto de Lantânio</b>
<b>CuO</b>	<b>Óxido cúprico</b>
<b>Cu<sub>2</sub>O</b>	<b>Óxido cuproso</b>
<i>PVP</i>	<b>Polivinilpirrolidona</b>
<i>ml</i>	<b>Unidade de volume</b>
<i>nm</i>	<b>Nanômetro</b>
<i>V</i>	<b>Potencial</b>
$\lambda_e$	<b>Comprimento de onda do elétron</b>
<i>ms</i>	<b>Milisegundo</b>
<i>kV</i>	<b>Kilovolt</b>
<i>K</i>	<b>Kelvin</b>
<b>• C</b>	<b>Celsius</b>
<b>CS</b>	<b>Citrato de sódio</b>
<b>BMIPF<sub>6</sub></b>	<b>1-n-butil-3metilimidazolium hexafluorofosfato</b>

## Resumo

Esta tese trata do estudo da formação e da reatividade de nanopartículas (NPs) mono- e bi-metálicas por Espectroscopia de Absorção de Raios X Dispersivo (DXAS) *in situ*. Uma parte do trabalho foi dedicada a aperfeiçoar o método de preparação das NPs, e ao desenvolvimento de uma instrumentação específica para monitorar a formação das NPs (coloides) da síntese químicas em fase líquida. Com isso, foi possível investigar a formação de NPs de platina (Pt), cobre (Cu) e platina-cobre (Pt-Cu). As NPs obtidas também foram caracterizadas por XRD (*X-ray Diffraction*), TEM (*Transmission Electron Microscopy*) e HRTEM (*High Resolution Transmission Electron Microscopy*). Uma vez formadas e caracterizadas, as NPs foram extraídas da solução coloidal e submetidas a processos térmicos sob atmosferas gasosas (H<sub>2</sub>S ou H<sub>2</sub>), ao mesmo tempo que eram analisadas por DXAS *in situ*. A partir da análise dos dados obtidos foi possível comparar a reatividade das NPs ao envenenamento por enxofre, analisar a sua reversibilidade, além de determinar as energias de ativação (E<sub>A</sub>) dos processos de sulfetação e redução. O processo de sulfetação das NPs de Pt-Cu se mostrou mais lento do que nas NPs de Pt<sub>0,3</sub>Pd<sub>0,7</sub> e nos casos monometálicos de Pt e Cu, demonstrando que as NPs de Pt-Cu possuem uma maior resistência ao envenenamento por enxofre. Além disso, elas apresentaram reversibilidade ao estado metálico, tornando-as isentas de enxofre após o processo de redução. Tais características torna as NPs de Pt-Cu um material atraente para uso em catálise do Petróleo.

## Abstract

This thesis deals with the study of the formation and reactivity of mono- and bi-metallic nanoparticles (NPs) by *in situ* Dispersive X-ray Absorption Spectroscopy (DXAS). Part of the work was devoted to improve the method of preparation of the NPs, and the development of a specific instrumentation to monitor the formation of NPs (colloids) via chemical synthesis in liquid phase. Thus, it was possible to investigate the formation of NPs platinum (Pt), copper (Cu) and platinum-copper (Pt-Cu). The obtained NPs were also characterized by XRD (X-ray Diffraction), TEM (Transmission Electron Microscopy) and HRTEM (High Resolution Transmission Electron Microscopy). Once formed and characterized, the NPs were extracted from the colloidal solution and submitted to thermal processes under gaseous atmospheres ( $\text{H}_2\text{S}$  or  $\text{H}_2$ ), while they were analyzed by *in situ* DXAS. From the data analysis it was possible to compare the NPs reactivity to sulfur poisoning, to analyze its reversibility, and to determine the activation energies ( $E_A$ ) for the reduction and sulfidation processes. The sulfidation of Cu-Pt NPs was slower than for the  $\text{Pt}_{0.3}\text{Pd}_{0.7}$  NPs and monometallic Pt and Cu cases, showing that the Cu-Pt NPs have a high resistance to sulfur poisoning. Furthermore, they presented reversibility to the metallic state, making them free of sulfur after the reduction process. These features make the Cu-Pt NPs an attractive material for use in oil catalysis.

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1 Nanociência e Nanopartículas

O momento inicial da nanociência ocorreu em 1959, quando o físico Richard Feynman apresentou uma palestra no encontro anual da Sociedade Americana de Física (APS) com o título "Há Muito Espaço Lá Embaixo" ("There's Plenty of Room at the Bottom") [1]. Feynman destacou a possibilidade do desenvolvimento de dispositivos na escala de átomos e moléculas. Seu pensamento também previa que seria possível a manipulação e o controle de materiais em escala atômica. Atualmente Richard Feynman é considerado o pai da nanotecnologia, devido à sua previsão sobre a investigação a nível atômico realizada atualmente.

O prefixo *nano*, "anão" em grego e abreviado por "n", significa um bilionésimo do metro, o que corresponde a 10 átomos enfileirados. Um fio de cabelo possui diâmetro entre 50,000 e 100,000 nm, e o tamanho de uma molécula de DNA é da ordem de 100 nm. A escala nanométrica tornou-se a menor escala útil para a ciência dos materiais na atualidade [2]. O uso da nanotecnologia já existia no passado, por exemplo, os chineses empregavam o uso de nanopartículas de carvão em solução aquosa para produzir tinta nanquim. A taça de Licurgus, do século IV d.C, que exhibe uma cor verde sob luz refletida, e vermelha com luz transmitida, é constituída de vidro contendo nanopartículas de ouro e prata. Atualmente a nanociência vem inserindo conceitos e ideias novas no mundo científico, unindo diferentes áreas do conhecimento em prol de um objetivo, ou de uma aplicação tecnológica.

Em 1905, Albert Einstein forneceu uma teoria para a compreensão quantitativa dos sistemas coloidais. Ele considerou que os colóides comportavam-se como grandes átomos, elaborando assim a teoria Browniana. Em 1926, Jean-Baptiste Perrin confirmou a teoria de Einstein através de experimentos científicos, o que o aproximou do Prêmio Nobel de 1926.

Em 1932, Langmuir estabeleceu a existência de monocamadas (camadas de átomos ou moléculas na espessura de apenas 1 átomo). Estas monocamadas tiveram peculiares qualidades bidimensionais, e levaram ao desenvolvimento de vidros



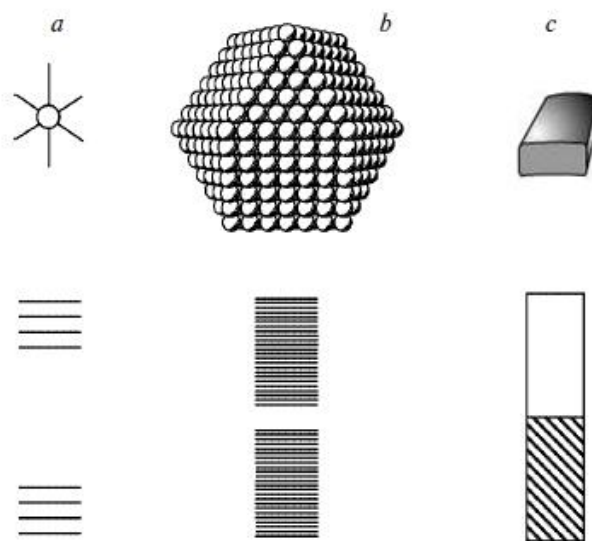
totalmente transparentes através da formação de uma fina camada de um composto a base de flúor na superfície. Ele foi laureado com o Prêmio Nobel em 1932 pelo seu trabalho com estes filmes.

Em 1974 o professor Norio Taniguchi, da universidade de Ciência na cidade de Tóquio (Japão), em sua conferência intitulada: “*On the Basic Concept of Nanotechnology*” na “*Proceedings of the International Conference of Production Engineering*”, cria formalmente a palavra “nanotecnologia”, designando-a como o conjunto de estudos e aplicações referentes aos objetos e processos na escala do nanômetro [1].

A nanotecnologia é uma ciência que busca relacionar a manipulação da matéria no nível atômico com o interesse de criar novos materiais, refletindo na melhoria do produto final.

As nanopartículas (NPs) são de grande interesse científico, pois possuem propriedades específicas que não existem em sistemas macroscópicos, e fenômenos que não podem ser explicados via física clássica. São classificadas como uma ponte entre materiais "bulk" (massivo) e estruturas atômicas ou moleculares [3]. Um material "bulk" possui propriedades físicas e químicas constantes, independentes do seu tamanho. Na escala nanométrica as propriedades (eletrônicas, químicas, óticas, magnéticas, mecânicas ou catalíticas) são fortemente dependentes do tamanho, morfologia e arranjo atômico.

Com o aumento do número de átomos metálicos em uma partícula, o número de níveis eletrônicos ligantes e antiligantes cresce (os quais formam, no limite, as bandas de valência e condução, respectivamente), enquanto que a diferença de energia entre os níveis eletrônicos decresce, como mostra a Figura 1.



**Figura 1:** Representação esquemática dos níveis eletrônicos em um complexo (a) mononuclear, (b) nanopartícula e (c) aglomerado metálico. Adaptada de [4].

As NPs podem ser classificadas quanto a dimensionalidade como [5]:

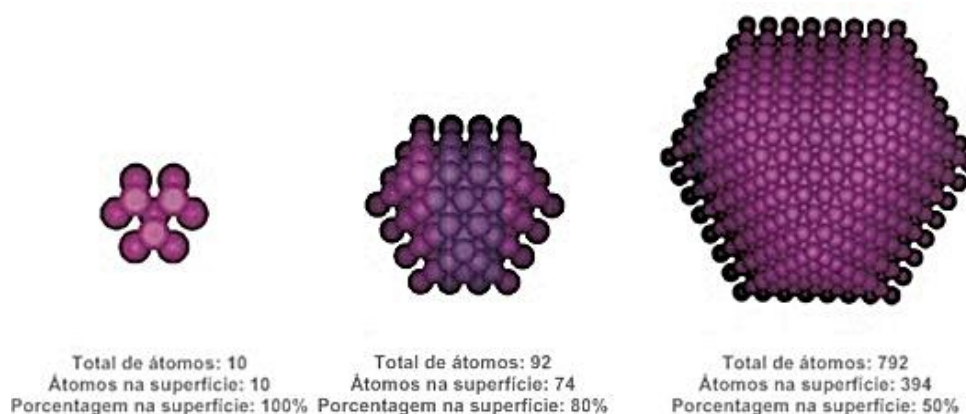
- Sistemas zero dimensionais: composto por NPs suportadas ou dispersas em soluções coloidais;
- Sistemas unidimensionais: sistema no qual ocorre a predominância de apenas uma direção em relação as demais, tendo como exemplo os nanofios, nanotubos e nanofibras;
- Sistemas bidimensionais: NPs lisas sem rugosidades, como nanodiscos e nanoprismas;
- Sistemas tridimensionais: formados por um conjunto de estruturas mais simples (zero dimensional, unidimensionais ou bidimensionais) como nanopartículas ou nanofios e inclui super estruturas e super redes.

Nas últimas duas décadas foram desenvolvidas pesquisas na síntese de nanopartículas, monometálicas e bimetálicas, envolvendo o uso de metais de transição [6-17], com o interesse de explorar as suas propriedades eletrônicas, estruturais, físicas e químicas [18-25]. O tamanho e a morfologia das nanopartículas possuem forte influência sobre as propriedades desses materiais [26-28]. Assim, o controle dessas propriedades é de grande importância para as aplicações das nanopartículas [22, 29-33].

A síntese controlada de NPs com dimensões de 1 a 10 nm tem se intensificado devido a grande área superficial que as NPs oferecem quando comparadas ao seu volume. A razão entre o número de átomos na superfície ( $N_A$ ) e o número de átomos no volume ( $N_V$ ), é escrita da seguinte forma:

$$\frac{N_A}{N_V} = \frac{4 \cdot r_0}{r} \quad (\text{eq. 1})$$

sendo  $r_0$  o raio atômico e  $r$  é o raio da nanopartícula, para NPs esféricas. Neste caso os átomos presentes na superfície são predominantes nas NPs [34] (Figura 2). Tal propriedade torna as NPs extremamente atraentes para o uso em catálise heterogênea, que trata de reações químicas em superfícies.



**Figura 2:** Aumento da área superficial com a diminuição do tamanho das nanopartículas.

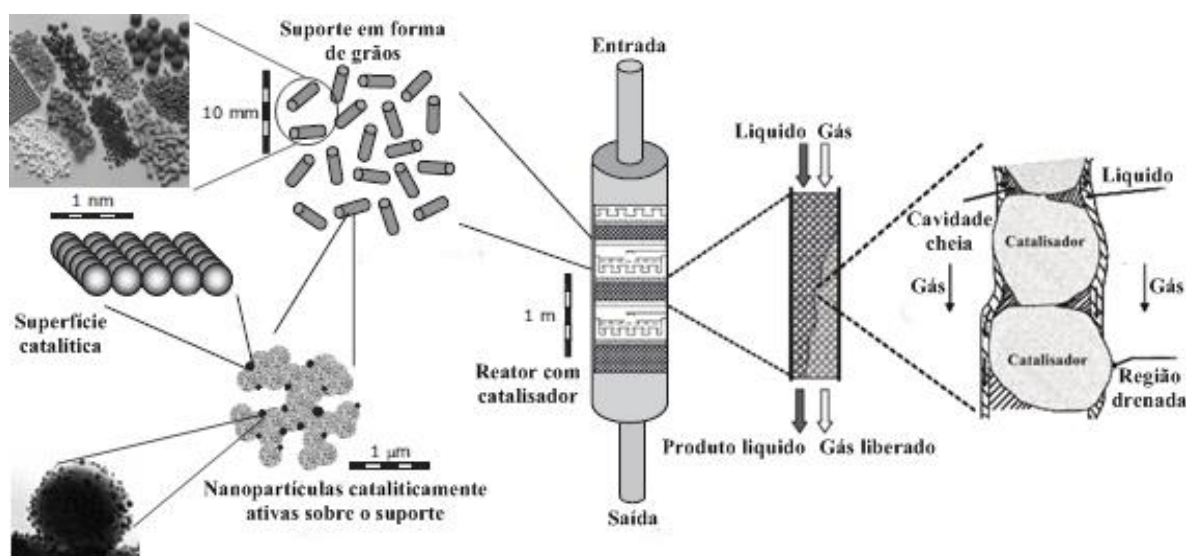
## 1.2 Nanopartículas Bimetálicas

O emprego de NPs na área da catálise tem sido alvo de estudo pela comunidade científica, sendo que esse interesse está vinculado à alta atividade catalítica que as NPs possuem frente a algumas reações de importância tecnológica [35].

Catalisadores heterogêneos são constituídos de nanopartículas cataliticamente ativas imersas em diferentes tipos de suporte. Geralmente o suporte é constituído de um material poroso de alta área superficial de contato, como a sílica, alumina, titânia ou carbono. O tamanho do suporte pode variar entre 1 a 10 mm, e possuem diversas formas

geométricas (anéis, pastilhas, esferas), e sua função é suportar NPs com tamanho na ordem de 1 a 100 nm.

Em catálise, o sistema formado pelo suporte e as NPs é chamado de catalisador suportado, e sem o suporte denomina-se catalisador não-suportado [25]. A Figura 3 mostra um catalisador real e seus componentes, e um diagrama de catalisador suportado inserido dentro de um reator para reações com gases ou líquidos [36].



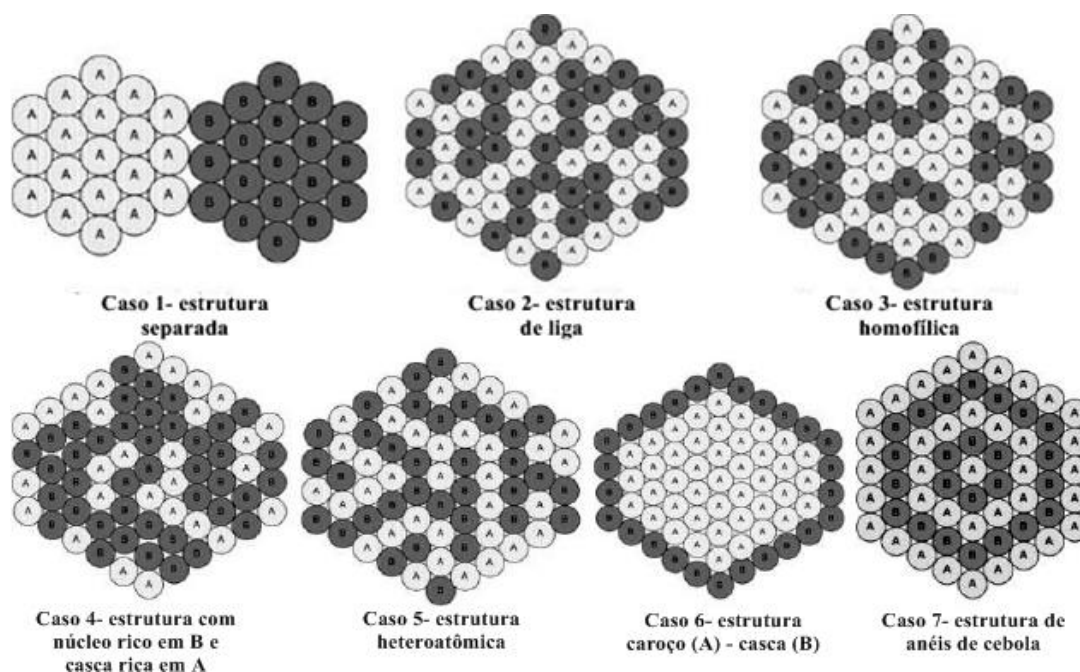
**Figura 3:** Catalisador real e seus componentes (adaptado de [36]).

A adição de um segundo metal em sistemas nanoparticulados proporciona um aumento do controle das propriedades das NPs. Isso se deve às várias possibilidades de distribuição dos dois átomos metálicos e à criação de novos catalisadores heterogêneos hibridizados.

A catálise heterogênea é bastante empregada para o refino de petróleo, em processos como o de hidrogenação de aromáticos (HYD) e hidrodessulfurização (HDS). Nesta área a busca por novos materiais com alta atividade catalítica, e que resista à perda de atividade por envenenamento (por exemplo, pelo enxofre) é muito importante. Uma das maneiras de aumentar a tolerância dos catalisadores ao envenenamento por enxofre é através do emprego de um sistema bimetálico [25, 37]. O mecanismo de envenenamento ocorre através de um processo de adsorção de enxofre nos sítios ativos do catalisador. Este mecanismo pode ser descrito por  $\text{Me}^0 + \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{Me-S} + \text{H}_2$ .

Trabalhos recentes do grupo de Espectroscopia de Elétrons (LEe-) da UFRGS mostraram que NPs monometálicas em condições reacionais com enxofre possuem baixa reatividade se comparadas ao sistema bimetálico [38].

NPs bimetálicas podem ser encontradas em arranjos atômicos diferentes, como mostrados na Figura 4: estrutura separada, de liga, homofílica, com núcleo rico em um tipo de átomo e a casca rica em outro tipo de átomo, heteroatômica, caroço-casca e estrutura anéis de cebola.



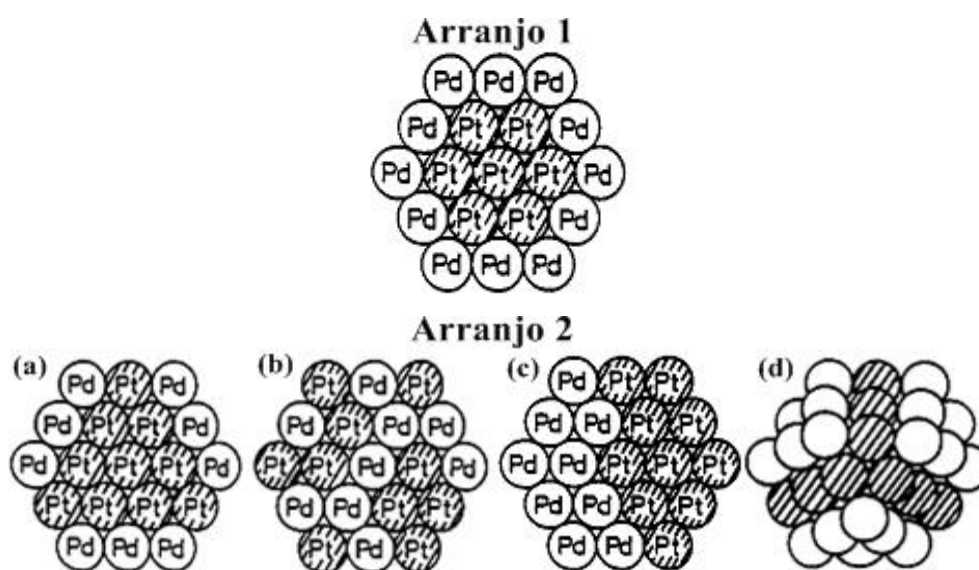
**Figura 4:** Nanopartículas bimetálicas em possíveis arranjos atômicos, descritas com átomos genéricos A e B [39].

Um dos arranjos mais interessantes é o caroço-casca, pois a escolha de átomos da casca e do caroço pode resultar em uma melhor atividade catalítica no sistema. Alguns metais nobres como Pt, Pd, Re, Rh, Ir, Au, são de alto custo, e por possuírem alta atividade catalítica, são excelentes para comporem a casca de uma nanopartícula bimetálica. Com isto se usa pouco material de custo elevado para compor a casca, e outro material para compor o caroço, preferencialmente um material mais acessível financeiramente. Trabalhos recentes reportam a síntese de soluções coloidais de nanopartículas bimetálicas por microemulsão e redução de complexos organometálicos. Xu et al demonstraram a eficácia de NPs bimetálicas compostas por um terço de ouro e dois terços de cobre, e um terço de cobre e dois terços de ouro, para a conversão de CO<sub>2</sub> em combustível. Nos experimentos eles utilizaram eletrodos revestidos com as NPs

bimetálicas de Cu-Au, e precisaram de menos energia para reagir com o dióxido de carbono, em comparação com as NPs de cobre puro. Em vez de ser liberado para a atmosfera, o dióxido de carbono seria forçado a circular através de um catalisador de cobre e transformado em metano, que poderia então alimentar as próprias turbinas de geração de energia ou outros processos na fábrica. Esse sistema de auto-energização poderia reduzir consideravelmente as emissões de gases de efeito estufa, sobretudo pelas geradoras a carvão e gás natural [40].

### 1.3 Formação e Arranjo atômico de nanopartículas de Pt-Pd e Pt-Cu

Os estudos de arranjo atômico de Pt-Pd começaram nos anos 90, e foi demonstrada através de espectroscopia de absorção de raios X (XAS) a existência de uma estrutura caroço-casca para um sistema  $Pt_{0,2}Pd_{0,8}$ , formando uma casca de Pd e um caroço de Pt. Este grupo identificou quatro estruturas (Figura 5) em um sistema  $Pt_{0,5}Pd_{0,5}$ , inclusive a estrutura caroço-casca [41].



**Figura 5:** Possíveis arranjos de nanopartículas propostos por Toshima e colaboradores. (Arranjo 1) Modelo caroço-casca em NPs  $Pt_{0,8}Pd_{0,2}$ . (Arranjo 2 (a)) NPs de  $Pt_{0,5}Pd_{0,5}$  com caroço de Pt modificado, (b) aleatório, (c) separado e (d) caroço de Pt modificado tridimensional.

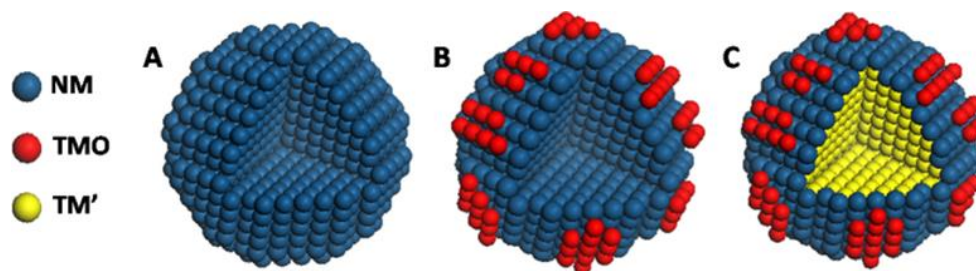
Outras estruturas caroço-casca do sistema Pt-Pd foram obtidas de forma invertida, com a casca de Pt e caroço de Pd [42]. A estrutura tipo "anéis de cebola" foi

identificada em sistemas Pd-Au [43]. Nota-se que os arranjos atômicos são fortemente dependentes do método de preparação das NPs.

O grupo do Laboratório de Espectroscopia de Elétrons (LEe-) também publicou trabalhos envolvendo o arranjo atômico em sistemas  $Pt_xPd_{1-x}$  [30, 31, 44]. Resultados indicaram que uma ativação das NPs a 300 °C ( $H_2$ ) induz a formação de estrutura caroço-casca.

A formação de NPs de Pt-Cu foi investigada por Bing-Joe Hwang e colaboradores por XAS *in situ*. Os autores usaram Hidrazina ( $N_2H_4$ ) como agente redutor para os sais de  $Cu^{+2}$  e  $Pt^{+4}$ . A reação foi realizada à temperatura ambiente e à pressão atmosférica. Neste experimento foi usado um reator que continha uma haste de teflon oca, e em sua extremidade foi colocado um filme de Kapton<sup>®</sup>. Com o posicionamento da haste era possível controlar a espessura do líquido analisado dentro do reator. Foram realizadas medidas na borda K do Cu e na borda  $L_{III}$  da Pt no modo de transmissão, sem resolução temporal. Nesse estudo a formação de agregados de cobre foi claramente mostrada através da evolução dos espectros de XANES (estudo das estruturas finas ao redor da borda de absorção) à medida que a hidrazina era adicionada na solução contendo o sal de cobre. Os resultados deste estudo oferecem uma visão aprofundada do mecanismo de formação e crescimento das NPs de Pt-Cu [23].

Guo et al estudaram a oxidação de CO a baixas temperaturas através de NPs bimetálicas de Cu@Pt. As NPs foram preparadas utilizando-se de precursores de Cu ( $acac$ )<sub>2</sub> e  $PtCl_2$ , reduzidos em etilenoglicol a 198 °C na presença de polivinilpirrolidona (PVP). Os coloides bimetálicos e monometálicos adquiridos foram suportados em carvão (carbon black (CB)), e posteriormente foi adicionado ao sistema uma fração de Fe pelo processo de precipitação por deposição reduzida (RDP), formando Cu@Pt-Fe/CB e Pt-Fe/CB. A adição de uma pequena quantidade de Fe contribuiu para uma melhor oxidação de CO. O arranjo atômico resultou em uma casca de Pt e um caroço de Cu, com algumas NPs de FeO em volta da casca (Figura 6). Tal material possibilita a redução do uso de metais nobres como a Pt na produção de catalisadores [35].



**Figura 6:** Várias configurações dos catalisadores suportados em carvão: (A) NPs de metal nobre (NM); (B) NPs de metal nobre com a presença de óxido na superfície (TMO); (C) TMO e NM compondo a casca, e o caroço de Cu (TM') [35].

#### 1.4 Instrumentação para estudos *in situ*

A investigação das propriedades eletrônicas e estruturais de materiais tem sido amplamente utilizada, principalmente através de técnicas de caracterização que permita o uso de reatores em estudos *in situ*. Técnicas experimentais como a espectroscopia de absorção de raios X (XAS) fornecem informações a nível atômico da matéria, a qual através do modo dispersivo (DXAS) permite o estudo da formação de nanopartículas (NPs), como por exemplo, em solução [45] e reações com atmosferas gasosas [38]. Uma das ferramentas principais para que seja possível a investigação *in situ*, diz respeito ao tipo de instrumentação adequada para cada finalidade, seja o estudo em líquidos ou em atmosferas gasosas. A confecção de reatores que possibilitem estudos *in situ*, tem contribuído muito na elucidação de problemas a cerca de uma pesquisa, e possibilitam o uso em uma gama maior de técnicas experimentais, como é o caso de Hannemann et al [46], o qual desenvolveu um reator destinado a análises de XAS por fluorescência, transmissão e difração de raios X durante tratamentos *in situ* e em processos catalíticos em fase gasosa e em líquidos. O reator desenvolvido permite estudos estruturais durante a redução de partículas metálicas suportadas em  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{CeO}_2$ . Erickson et al [47] desenvolveram uma célula eletroquímica para estudos de XAS *in situ*, o qual permite um elevado fluxo de oxigênio para o eletrodo de trabalho através de uma janela de poly(dimethylsiloxane) (PDMS), permitindo estudos eficientes em reações de redução de oxigênio (RRO). A confecção de dois reatores destinados a medidas *in situ* de fluorescência foram alvo de estudo de Guilera et al [48]. Os reatores desenvolvidos permitem o uso de temperaturas extremas (1123 K e 1273 K), suportam atmosferas redutoras e oxidantes, são usados para estudos de catalisadores comerciais



de três vias e resolução temporal na ordem de ms. Outra célula desenvolvida por Girardon et al [49], constitui-se por várias placas de nitreto de boro e aço inoxidável, permitindo medidas no modo transmissão da região de XANES e EXAFS, para estudos de catálise heterogênea em cobalto sob atmosferas redutoras e oxidantes e molibdênio para a conversão de metanol, ambos catalisadores suportados sobre sílica. Recentemente o grupo LEE- publicou um trabalho envolvendo o uso de um reator específico para medidas de DXAS *in situ* em líquidos. O reator permite o controle da intensidade da borda de absorção através do ajuste de êmbolos móveis, feitos de teflon<sup>®</sup> [45]. Experimentos *in situ* sejam em líquidos ou em sólidos envolvem uma instrumentação adequada, geralmente composta por reatores específicos, ao qual a partir de seus resultados permite o entendimento de propriedades eletrônicas e estruturais, possibilitando a manipulação destas propriedades para fins de aplicação em diversas áreas da ciência [15, 50, 51].

A adição de um segundo metal pode proporcionar um maior controle das propriedades físicas e químicas das NPs, possibilitando o desenvolvimento de novos materiais com alta atividade catalítica na área do refino de petróleo, e que também apresentem uma maior resistência ao envenenamento por enxofre.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem o objetivo de utilizar a técnica de DXAS *in situ* para monitorar a formação e a reatividade de NPs de Pt, Cu e Pt-Cu. Desta forma poderemos entender os mecanismos de formação, como também comparar a resistência ao processo de envenenamento por enxofre, e sua reversibilidade, entre as diferentes NPs pesquisadas.

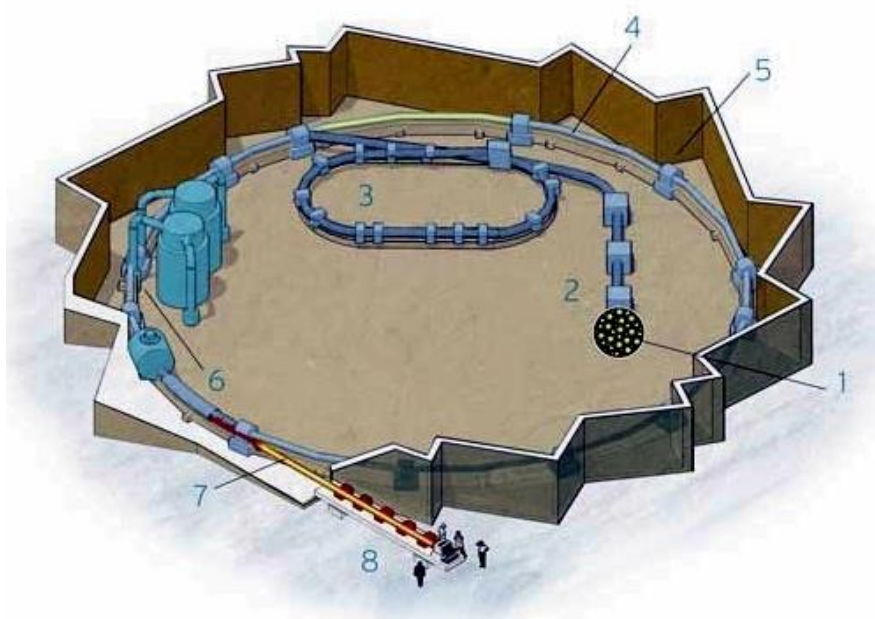
### 2.2 Objetivos Específicos

- Monitorar os processos de formação das NPs de Pt, Cu e Pt-Cu por DXAS *in situ*;
- Caracterizar as propriedades eletrônicas e estruturais das NPs obtidas;
- Submeter as NPs a reações térmicas sob atmosferas oxidante (H<sub>2</sub>S) e redutora (H<sub>2</sub>) para analisar a reversibilidade do processo de envenenamento por enxofre;
- Comparar a resistência ao processo de envenenamento por enxofre entre as diferentes NPs. Em particular entre NPs bimetálicas de Pt-Pd e Pt-Cu, avaliando assim a influência da substituição de Pd por Cu.

### 3. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

#### 3.1 Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAS)

Logo após a descoberta dos raios X por Röntgen em 1895 [52], foram realizados os primeiros experimentos utilizando raios X para analisar a matéria. O desenvolvimento da técnica de XAS ocorreu a partir dos anos 70, com a criação de laboratórios de luz síncrotron, apesar de o fenômeno ser conhecido anteriormente. Para produção de radiação síncrotron, partículas (elétrons ou pósitrons) são inicialmente aceleradas em um acelerador linear (ou cíclico) e posteriormente injetadas em um anel de armazenamento. No interior do anel de armazenamento de elétrons a pressão é em torno de  $10^{-9}$  a  $10^{-10}$  Torr, as partículas são mantidas com velocidades relativísticas, e eventualmente são defletidas de uma trajetória retilínea por campos magnéticos, produzidas em ímãs de dipolos. Nesta deflexão ocorre a produção de radiação síncrotron [53, 54] (Figura 7).



**Figura 7:** Ao emergirem da fonte (filamento) (1) os elétrons são lançados num acelerador linear (2), acelerados na velocidade próxima à da luz dentro do anel injetor (3), e inseridos no anel de armazenamento (4). Nesse anel, os elétrons perdem energia ao gerarem a radiação síncrotron ao serem desviados pelo campo magnético dos dipolos (5). Para repor a energia, os elétrons recebem uma alta frequência eletromagnética nas cavidades de radiofrequência (6). A luz síncrotron é captada nas linhas de luz (7) e utilizada nas estações de trabalho (8) [55].

A radiação síncrotron é emitida dentro do dipolo, na direção tangencial à curvatura da trajetória dos elétrons, como um cone de luz estreito. A perda de energia das partículas no anel de armazenamento é inevitável, e ocorre devido às interações partícula-partícula, partícula-gás residual, ou pela própria emissão da radiação síncrotron. É necessário o uso de cavidades de radiofrequência no anel de armazenamento, para manter a energia das partículas constante através da aplicação de um campo eletromagnético oscilatório. Desta forma, a corrente de elétrons decresce exponencialmente desde o momento da injeção, podendo ser utilizada por várias horas [56, 57]. Dispositivos de inserção como *Wigglers* e onduladores, possibilitam outra forma de produzir radiação síncrotron. Estes dispositivos são constituídos por vários dipolos magnéticos dispostos em paralelo, com polaridades opostas entre si, e distribuídos ao longo das seções retas do anel de armazenamento.

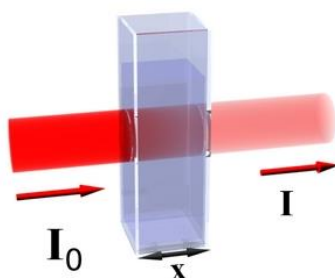
No caso do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), possui uma circunferência equivalente a 93,2 m e um diâmetro interno chegando a 29,7 m. Sua energia chega a 1,37 GeV, o qual mantém em operação 18 linhas de luz, abrangendo energias de poucos elétron-volts para dezenas de quilos elétron volts, podendo ir do infravermelho até raios X de alta energia, geralmente conhecidos por raios X moles (100 - 3800 eV) e raios X duros (3800 - 13700 eV) respectivamente.

Devido à sua alta intensidade, ampla faixa de energia de fótons disponível, polarização variável e da possibilidade de se trabalhar com resolução temporal, a radiação síncrotron fornece muitas vantagens, e permite o uso de várias técnicas experimentais que envolvem fótons.

A técnica de XAS consiste na medida do coeficiente de absorção de raios X, por um elemento químico presente na amostra, em função da energia de fótons incidentes. O feixe de raios X, monocromático ou policromático, atravessa a amostra. Podem ser analisados materiais cristalinos, policristalinos, amorfos ou líquidos. A absorção pode ser descrita matematicamente através da seguinte equação diferencial:

$$dI = -\mu I_0 dx \quad (\text{eq. 2}).$$

Quando um feixe de raios X monocromático, de intensidade  $I_0$ , incide em uma camada de espessura indefinida ( $dx$ ) de um material absorvedor, a intensidade é reduzida a  $dI$  (Figura 8). As variáveis se relacionam por uma constante de proporcionalidade  $\mu$ , chamada de coeficiente de absorção linear.

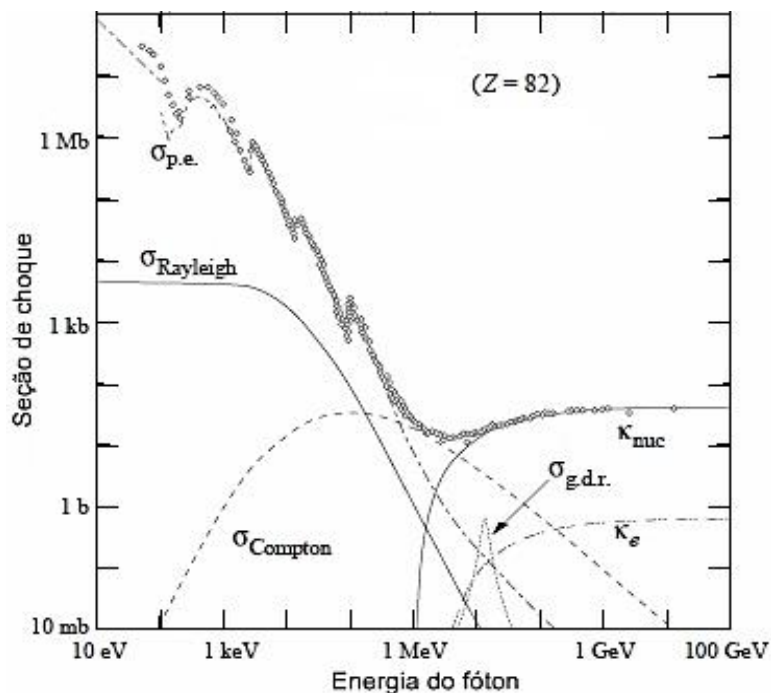


**Figura 8:** Representação da absorção do feixe de raios X pela matéria, medida no modo de transmissão [58].

Integrando a equação (1) para uma espessura  $x$ , obtemos a lei de Beer – Lambert:

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (\text{eq. 3}).$$

A interação da radiação eletromagnética com a matéria pode ocorrer de diferentes formas, destacando-se a absorção nuclear, a criação de pares elétron-pósitron e o espalhamento Compton, observadas para fótons de alta energia. Na faixa de baixa energia são notados o espalhamento Thomson e Compton, e a absorção fotoelétrica (Figura 9). No espalhamento Thomson a radiação emitida possui o mesmo comprimento de onda da radiação incidente (espalhamento elástico). No espalhamento Compton, os raios X incidem sobre elétrons livres ou fracamente ligados, e a radiação espalhada possui um comprimento de onda maior que o da radiação incidente (espalhamento inelástico) devido à transferência de energia do fóton para o elétron. Absorção fotonuclear ocorre através da interação entre o campo mesônico do núcleo, provocando reações fotonucleares com produção de mésons. A interação com o campo coulombiano do núcleo, onde o espalhamento elástico causa a formação elétron-pósitron, de difícil observação. A produção de par está intimamente relacionada ao processo *Bremsstrahlung*. Neste último o elétron sofre uma transição entre dois estados, ambos de energia positiva, e um fóton é emitido, ao invés de ser absorvido. Esses processos estão diretamente ligados à energia dos fótons incidentes.



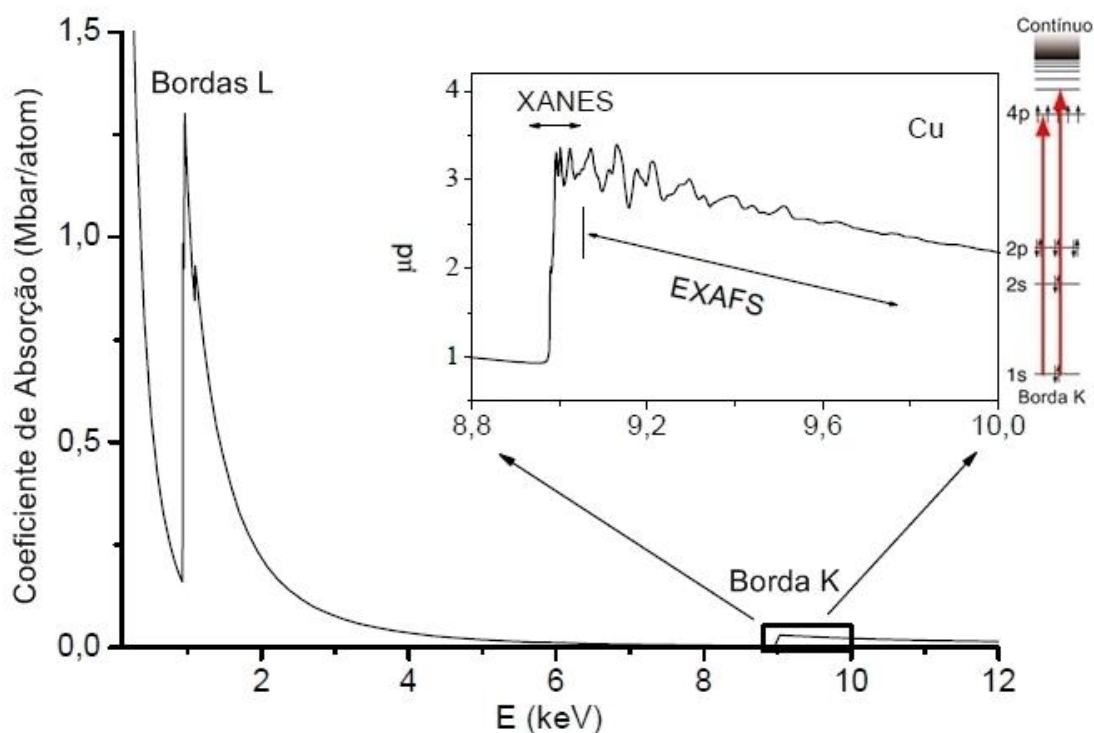
**Figura 9:** Seção de choque para diferentes fenômenos de interação fóton - matéria: absorção fotoelétrica ( $\sigma_{p.e.}$ ); espalhamento Rayleigh ( $\sigma_{\text{Rayleigh}}$ ); espalhamento Compton ( $\sigma_{\text{Compton}}$ ); absorção fotonuclear ( $\sigma_{g.d.r.}$ ); campo de elétrons ( $\kappa_e$ ); campo nuclear ( $\kappa_{\text{nuc}}$ ) [59].

O processo de absorção pode ocorrer em diferentes faixas de energia incidente, desde o infravermelho até na faixa de raios X duro. As descontinuidades na curva de absorção fotoelétrica correspondem às bordas K, L, M,... (de maior para menor energia) e junto destas bordas acontecem as transições eletrônicas dos níveis  $n=1,2,3,\dots$  [57] (Figura 10). A borda K de absorção ocorre quando o elétron é excitado do nível 1s, a borda L corresponde à retirada de um elétron do nível  $n=2$ , na borda M o nível excitado é o  $n=3$ , e assim sucessivamente para as demais bordas de absorção.

Ao incidir na amostra um feixe de raios X com uma energia menor do que a energia de ligação de um determinado nível a ser sondado, não acontece o processo de emissão de fotoelétrons ( $h\nu < E_b$ ) desta camada. Isto resulta numa baixa variação do coeficiente de absorção, devido a absorção pelos elétrons mais externos do átomo absorvedor, e / ou dos outros elementos químicos presentes na amostra. Quando a energia do feixe de fótons de raios X é igual à energia de ligação dos elétrons da camada sondada ( $h\nu = E_b$ ), ocorre um aumento abrupto do coeficiente de absorção. No

caso do cobre metálico, a borda K [23, 57, 60, 61], corresponde à transição eletrônica do nível  $1s$  para o estado desocupado  $4p$ .

Para fótons com energia maior que a energia de ligação ( $h\nu > E_b$ ), um fotoelétron é emitido com determinado valor de energia cinética, sendo o mesmo retroespalhado pelo potencial dos átomos vizinhos.



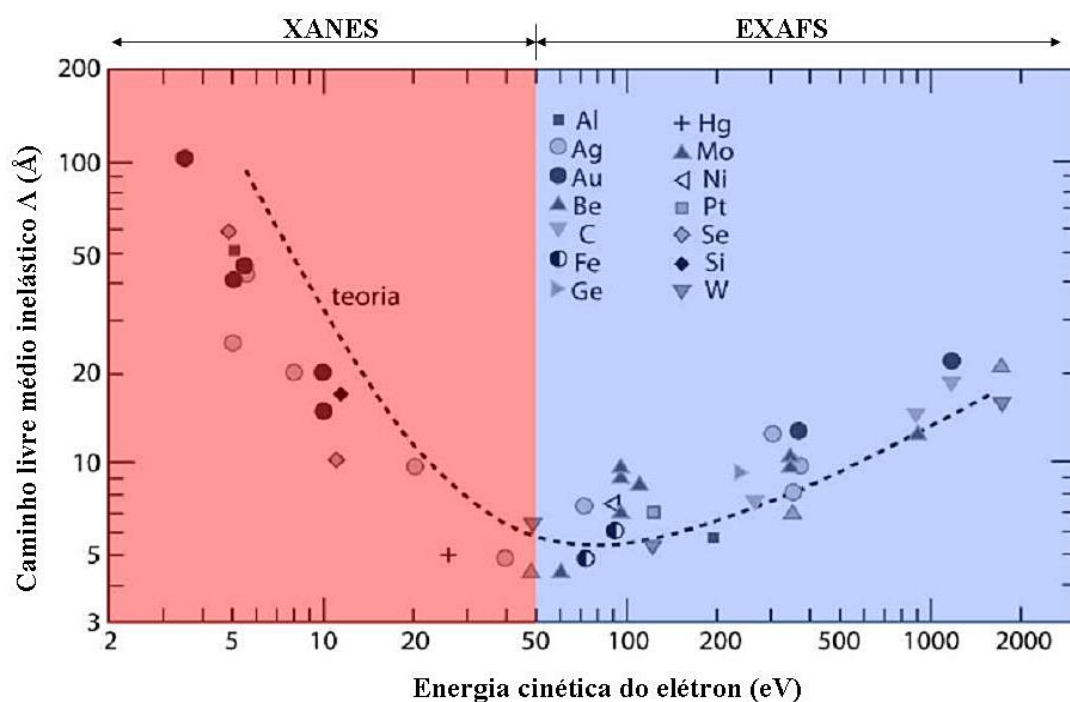
**Figura 10:** Espectro de absorção de raios X do átomo de cobre, com ampliação na região da borda K, e um esquema da transição eletrônica. Adaptada de [61, 62].

Podemos distinguir duas regiões em um espectro de absorção de raios X: XANES e EXAFS.

### 3.1.1 XANES

XANES (*X-Ray Absorption Near Edge Structure*) compreende as estruturas presentes antes e nos primeiros 50 eV acima da borda de absorção [23, 62]. Nesta região observamos a borda de absorção que corresponde a uma transição eletrônica para um nível desocupado acima do nível de Fermi [60], e oscilações que se devem ao grande caminho livre médio inelástico dos fotoelétrons ( $\Lambda$ ). Para valores de  $\Lambda$  maiores

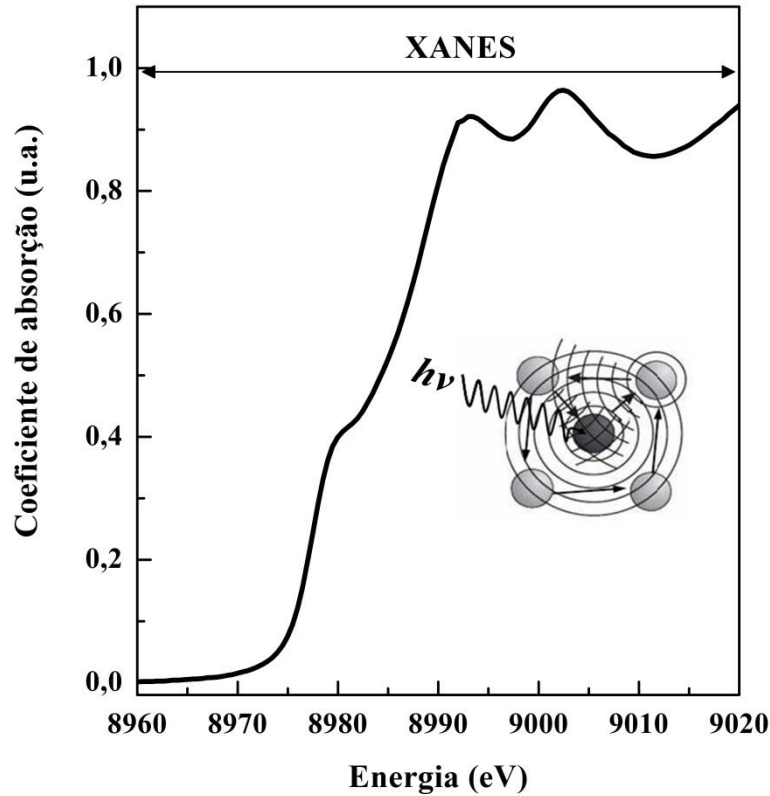
( $E_c < 50$  eV), temos uma maior probabilidade de espalhamentos múltiplos entre o fotoelétron e os átomos espalhadores (Figura 11).



**Figura 11:** Caminho livre médio inelástico ( $\Lambda$ ) dos elétrons em função de sua energia cinética, para vários materiais [63].

O espalhamento múltiplo na região de XANES permite obter detalhes do arranjo atômico ao redor do átomo absorvedor, e possibilita identificar a presença de compostos químicos, por exemplo, pelos deslocamentos em energia da borda de absorção (Figura 12). A análise cuidadosa da região de XANES fornece informações eletrônicas e estruturais, a geometria local do sítio ocupado pelo átomo absorvedor, o estado de oxidação e a densidade de estados desocupados.





**Figura 12:** Espectro XANES na borda K do cobre. No detalhe é representado um modelo de espalhamento múltiplo.

A regra de ouro de Fermi permite descrever o coeficiente de absorção  $\mu(E)$  por meio de aproximação dipolar, para a transição de um elétron em um estado inicial a um estado final [57, 64] dado por:

$$\mu(E) \propto |\langle i|V|f \rangle|^2 \delta(h\nu - E_f + E_i), \quad (\text{eq. 4}),$$

onde  $\langle i|$  e  $|f \rangle$  são as funções de onda dos estados inicial e final do fotoelétron ejetado,  $E_i$  e  $E_f$  são as energias desses estados,  $V$  é o potencial de interação da radiação eletromagnética incidente com os elétrons ligados do material, e  $h\nu$  é a energia do fóton incidente. A função delta garante a conservação de energia. O potencial de interação  $V$  pode ser escrito em uma expansão de multipolos. Considerando apenas o primeiro termo não nulo dessa expansão, obtemos a regra de ouro de Fermi na aproximação dipolar. Dentro dessa aproximação existe uma relação de simetria entre o estado inicial e final do fotoelétron, que dá origem às regras de seleção dipolares onde  $\Delta l = \pm 1$  e  $\Delta m = 0, \pm 1$ . Isso significa que em um espectro de absorção medido nas

bordas K ( $1s \ l=0$ ) e  $L_I$  ( $2s \ l=0$ ), estão sendo sondados os estados finais ( $p \rightarrow l=1$ ). O mesmo ocorre nas medidas das bordas  $L_{II}$  e  $L_{III}$  ( $2p_{1/2}, 2p_{3/2} \rightarrow l=1$ ), onde são sondados os estados  $s$  e  $d$  ( $l=0$  ou  $l=2$ ).

### 3.1.2 EXAFS

A região EXAFS (*Extended X-Ray Absorption Fine Structure*) abrange as estruturas finas presentes acima de  $\approx 50$  eV da borda de absorção. Nesta região, o caminho livre médio do fotoelétron é curto e os espalhamentos simples são predominantes devido às elevadas energias cinéticas dos fotoelétrons.

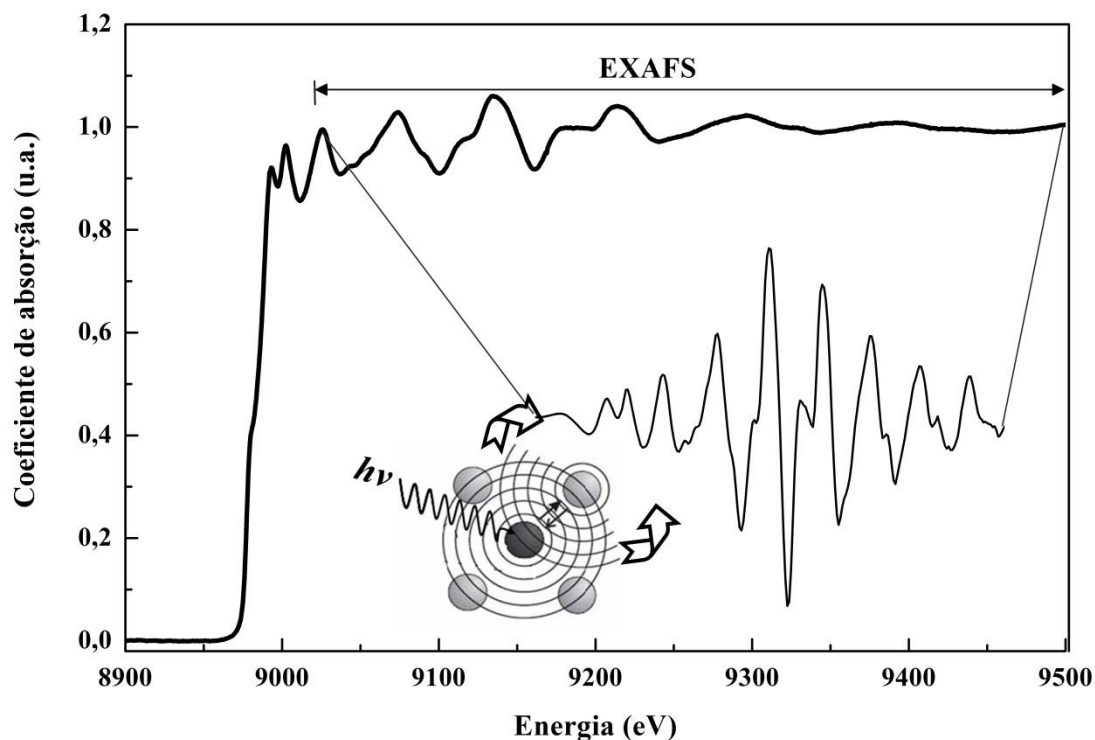
O estado final do fotoelétron, após o processo de absorção, corresponde ao elétron em um estado excitado com momento linear e energia cinética, relacionada pela equação:

$$E_c = \frac{p^2}{2m} = h\nu - E_b, \quad (\text{eq. 5}),$$

onde  $m$  é a massa do elétron,  $h$  é a constante de Planck,  $E_b$  é a energia de ligação, e  $E_c$  é a energia cinética do fotoelétron. O comprimento de onda desse fotoelétron é dado pela relação de De Broglie:

$$\lambda_e = \frac{h}{p}, \quad (\text{eq. 6}).$$

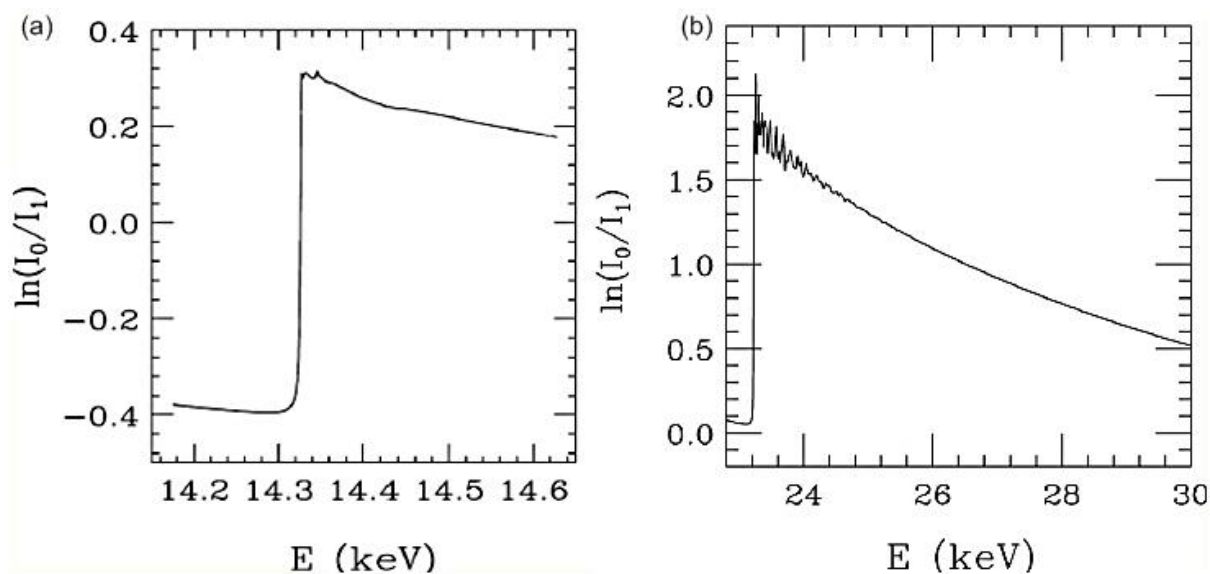
Para as relações 5 e 6, o comprimento de onda do fotoelétron extraído depende da energia do fóton incidente. A figura 13 mostra a função de onda do fotoelétron sendo espalhada pelos átomos ao redor do átomo absorvedor, sendo que parte desta função de onda é retroespalhada e sofre interferências com a própria onda emergente [64]. Estas interferências podem ser construtivas ou destrutivas, e dependendo do tipo de interferência, a amplitude total do estado eletrônico pode ser amplificada ou atenuada, alterando a probabilidade de absorção do fóton.



**Figura 13:** Sinal de EXAFS, observado no espectro de absorção de raios X da borda K do Cu metálico. No detalhe é representado um modelo de espalhamento simples.

No caso de um gás, (sistema próximo ao caso de um átomo isolado) representado na Figura 14 (a), observa-se somente a borda de absorção, e um decréscimo suave do coeficiente de absorção. No caso de um material no estado sólido (Figura 14 (b)) aparecem oscilações no coeficiente de absorção, que se devem a presença de vizinhos do átomo absorvedor.

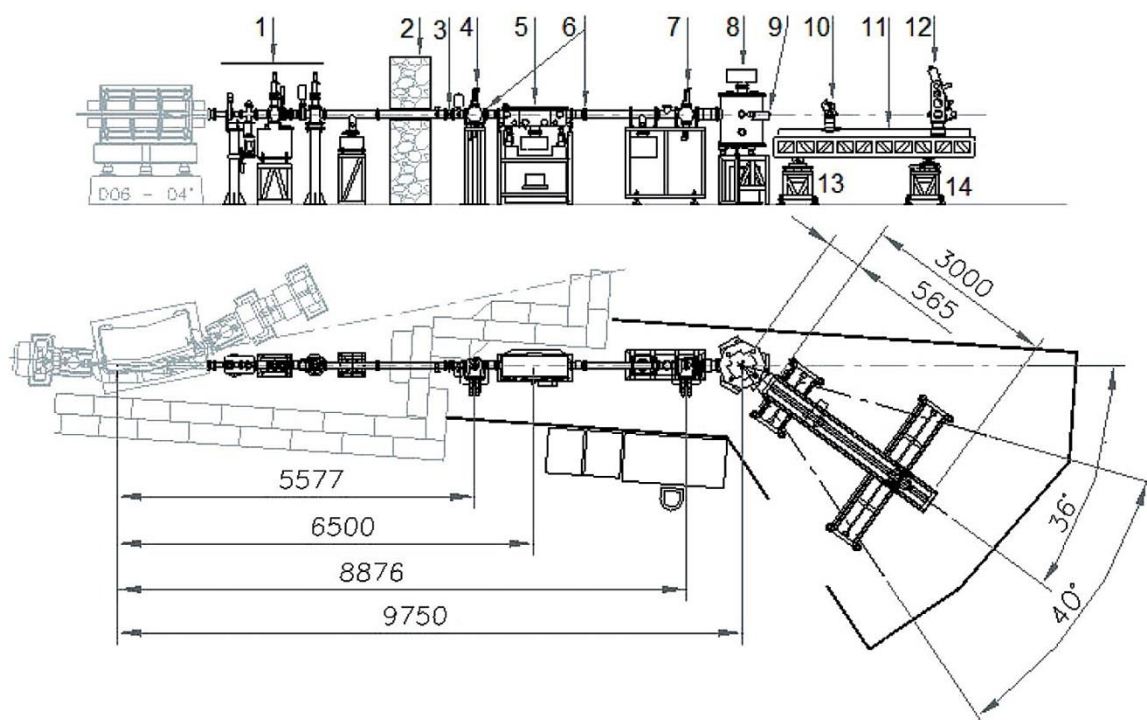
A partir das oscilações EXAFS podem ser obtidas informações estruturais sobre o sistema, que inclui número e distância dos átomos vizinhos em torno do átomo absorvedor, além da desordem térmica e estrutural do sistema.



**Figura 14:** (a) Espectro de absorção da borda K do kriptônio, (b) no estado gasoso e do sólido Rh. Adaptada de [65].

Medidas de XAS necessitam de uma fonte de raios X sintonizável em energia. A fonte normalmente utilizada é a radiação síncrotron, e em alguns casos existe a possibilidade de utilizar fontes de raios X convencionais. A medida tradicional de XAS é realizada no modo de varredura, variando-se a energia passo a passo no monocromador. Para cada valor de energia de fóton incidente são medidos os valores das intensidades (incidente e transmitida), que resulta no valor da absorção (eq. 3). O tempo de medida no modo varredura passo a passo em energia, é da ordem de minutos a dezenas de minutos, e em muitos casos são necessários vários espectros que somados resultam em uma relação sinal-ruído satisfatória.

Experimentos no modo dispersivo (DXAS) permitem a coleta de dados imediata para uma janela de energia de fótons, sem a necessidade de varredura. Esta característica possibilita realizar medidas *in situ* com boa resolução temporal, com boa precisão e com alta estabilidade, diante do modo de medida convencional [66]. Os principais componentes da linha de luz DXAS do LNLS são mostrados na Figura 15.



**Figura 15:** Linha de luz DXAS do LNLS, mostrando os principais componentes que a constituem: (1) parte inicial, (2) parede protetora, (3) janela de Berilo refrigerada, (4) fendas refrigeradas, (5) espelho revestido com Rh, (6) duas janelas de Berilo, (7) fendas refrigeradas, (8) monocromador, (9) obturador do feixe e uma espessa janela de Berilo, (10) porta amostra, (11) bancada óptica, (12) detector CCD, (13) ajuste linear curto, (14) ajuste linear longo. As distâncias são em milímetros [67].

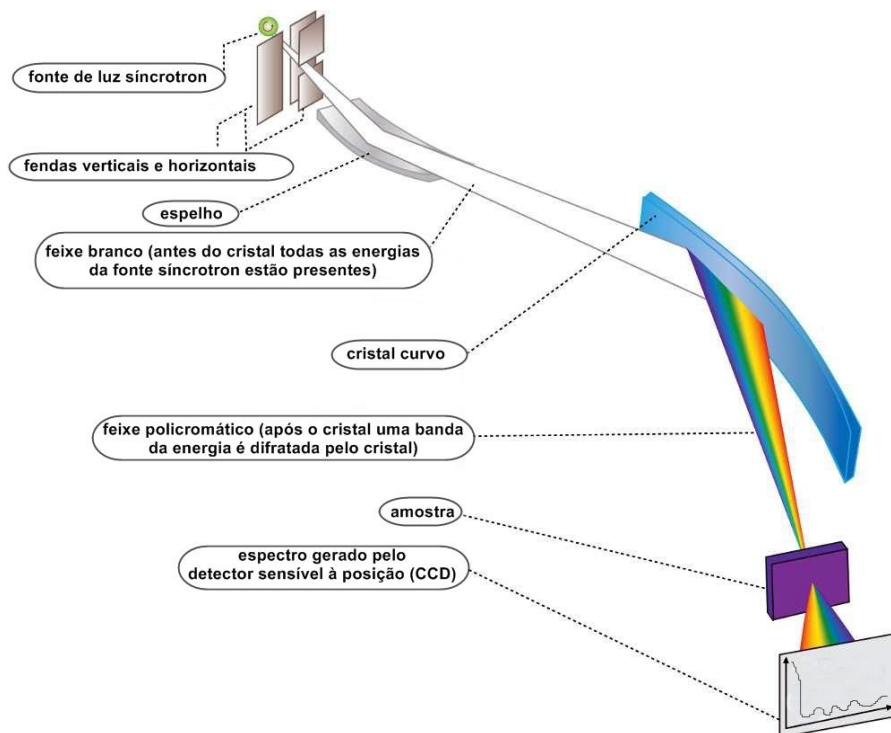
A linha de espectroscopia de absorção de raios X no modo dispersivo (DXAS) do LNLS opera na faixa de raios X de 4 a 14 keV [68]. O monocromador de cristal curvo de Si (111) seleciona uma “janela” de energia do feixe incidente de até centenas de eV. Seu mecanismo permite dois movimentos independentes nas extremidades do cristal, definindo o raio de curvatura do cristal [67]. A parte central do cristal não é alterada, que conta com outro mecanismo para correção de torção. Todo o monocromador fica em uma câmara de ultra alto vácuo [67].

O emprego de um cristal curvo permite que a radiação síncrotron incidente atinja a superfície do cristal em diferentes ângulos de incidência simultaneamente (Figura 16). Cada região do cristal difrata o feixe com uma energia diferente, já que esta depende do ângulo de incidência, de acordo com a lei de Bragg:

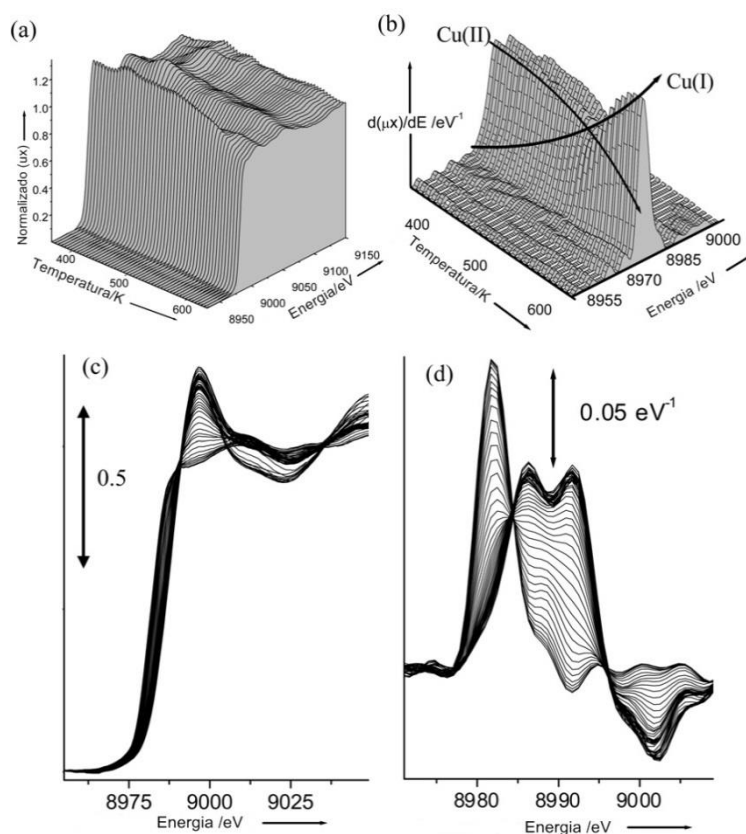
$$2d\sin\theta = n\lambda, \quad (\text{eq. 7})$$

onde  $\lambda$  é o comprimento de onda refletido pelo cristal curvo,  $d$  é a distância entre os planos cristalinos utilizados na monocromatização,  $\theta$  é o ângulo entre o feixe incidente e os planos cristalinos e  $n$  é igual a um número inteiro da ordem de difração.

A curvatura do cristal permite a focalização do feixe na região da amostra, convergindo para um diâmetro de  $500\mu\text{m}$ . Logo após o feixe atravessar a amostra, ele começa a divergir, e cada posição dentro do feixe formado corresponde a um valor de energia. A utilização de um detector com resolução espacial após a amostra é necessário, pois fornece uma medida resolvida em energia do feixe transmitido. O espectro de absorção é adquirido com duas medidas, sendo a primeira apenas da intensidade  $I_0$  e outra com a amostra posicionada no ponto de focalização  $I_E$ . Ao calcular o logaritmo natural entre as duas medidas, obtêm-se o espectro de absorção da amostra (eq. 3). Com isso é possível obter espectros com boa qualidade sinal-ruído em um tempo de aquisição da ordem de segundos [68], o que permite realizar estudos em função do tempo (Figura 17) [69] e obter uma cinética da reação. No caso da linha de luz DXAS do LNLS, podemos realizar estudos de cinética com uma resolução de 100 *ms*. O uso de um espelho em incidência rasante proporciona a focalização vertical do feixe de raios X.

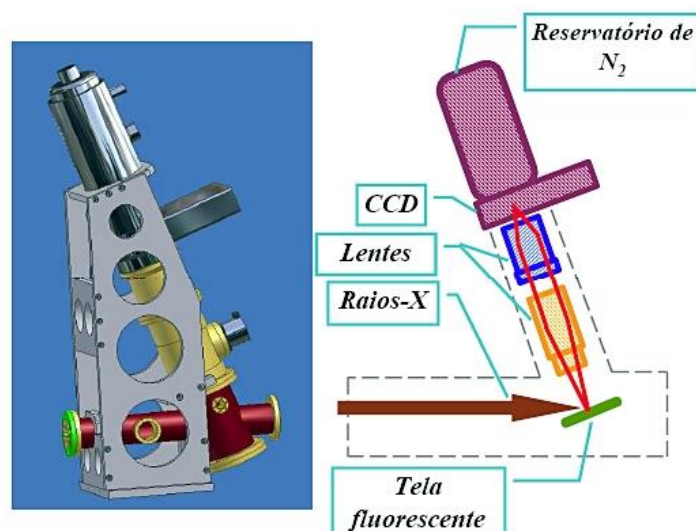


**Figura 16:** Princípio de funcionamento da óptica dispersiva. O feixe de raios X atinge a superfície do cristal curvo com diferentes ângulos de incidência, refletindo um feixe policromático. Adaptada de [67].



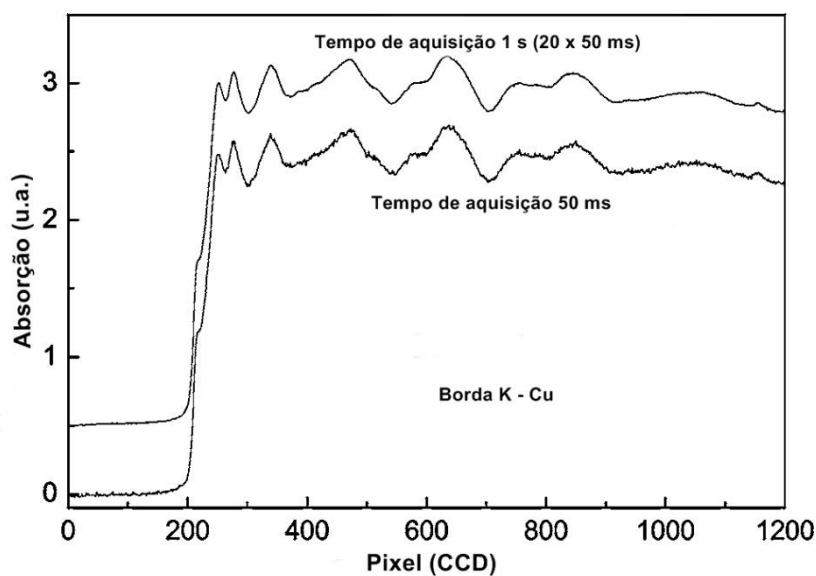
**Figura 17:** (a) Espectros XANES normalizados para o catalisador  $CuCl_2/\gamma-Al_2O_3$  (7,5 wt% de Cu), coletados durante o aquecimento da amostra (373 – 623 K), (b) derivada primeira de (a), (c) XANES representativos da reação, (d) derivada representativa da reação [69].

O feixe de raios X que atravessa a amostra forma uma imagem na tela fluorescente, que é levada até uma câmara CCD através de lentes convencionais Figura 18. A CCD consiste de um detector da *Princeton Instruments* de 1340 x 1300 pixels com uma área de  $20\mu m \times 20\mu m$  para cada pixel, gerando um elemento imagem de  $26,8 \times 26,0 \text{ mm}^2$ . O detector conta com um reservatório para nitrogênio líquido e opera sempre em temperaturas abaixo de  $0^\circ C$ .



**Figura 18:** O desenho à esquerda representa o detector da linha DXAS, e à direita seus diversos componentes [67].

O detector CCD opera no modo imagem ou no modo espectroscópico. O modo imagem possibilita a observação do feixe de raios X durante a alteração de parâmetros da linha. No modo espectroscópico a CCD funciona como um detector unidimensional. Durante a coleta de dados otimiza-se o tempo de acumulação para obter um espectro com boa relação sinal-ruído. Por exemplo, pode-se adquirir um espectro com um tempo de aquisição de 50 ms, e para melhorar a relação sinal-ruído, pode-se realizar 20 acumulações com 1 s de tempo de acumulação total, como mostra a Figura 19 [68].



**Figura 19:** Espectros da borda K do cobre, medidos na linha DXAS do LNL, com diferentes tempos de aquisição e deslocados verticalmente para melhor visualização [68].



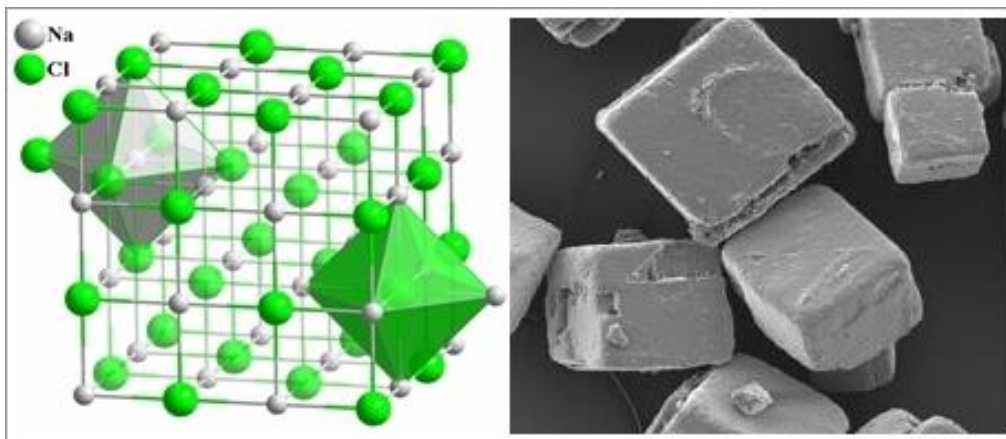
A caracterização por XAS é de grande importância para este trabalho, pois é uma técnica seletiva ao elemento que permite a realização de estudos *in situ*. São obtidas informações eletrônicas e estruturais em torno de um átomo específico, assim como o número de coordenação (N), que permite sondar o número de átomos vizinhos em torno do átomo absorvedor. Isso permite obter o arranjo atômico em NPs bimetalicas, identificando quais os átomos que estão presentes nas primeiras camadas juntas do átomo central.

### **3.2 Difração de Raios X (XRD)**

A difração de raios X é uma das principais técnicas de caracterização microestrutural de materiais cristalinos, encontrando aplicações em diversos campos do conhecimento, como na Física, ciências de materiais, engenharias metalúrgica, química e de minas, geociências, dentre outros.

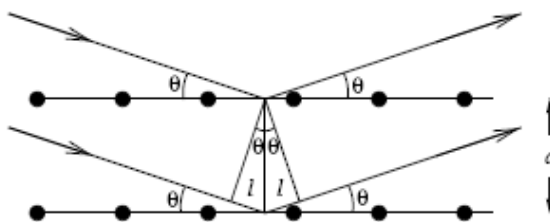
Ao atingirem um material, os raios X podem ser espalhados elasticamente (sem perda de energia) pelos elétrons de um átomo (dispersão ou espalhamento coerente). O fóton de raios X após a colisão com o elétron muda sua trajetória, mantendo, porém, a mesma fase e energia do fóton incidente. Sob o ponto de vista da física ondulatória, pode-se dizer que a onda eletromagnética é instantaneamente absorvida pelo elétron e reemitida, onde cada elétron atua como centro de emissão de raios X [70].

Se os átomos que geram este espalhamento estiverem arranjados de maneira sistemática, ou seja, em uma estrutura cristalina [71] (Figura 20), separada por distâncias próximas ao do comprimento de onda da radiação incidente, pode-se verificar que as relações de fase entre os espalhamentos tornam-se periódicas, e que os efeitos de difração de raios X podem ser observados em vários ângulos.



**Figura 20:** Estrutura cristalina do NaCl mostrando arranjo regular dos íons Na e Cl. À direita cristais de NaCl, cuja morfologia externa está relacionada ao arranjo da estrutura cristalina. Adaptada de [71].

Considerando-se dois ou mais planos de uma estrutura cristalina, as condições para que ocorra a difração de raios X (interferência construtiva ou numa mesma fase) dependerão da diferença de caminho percorrida pelos raios X e do comprimento de onda da radiação incidente. Esta condição satisfaz à lei de Bragg de acordo com a equação 7, onde  $\lambda$  corresponde ao comprimento de onda da radiação incidente,  $n$  corresponde a um número inteiro (ordem de difração),  $d$  corresponde à distância interplanar para o conjunto de planos  $hkl$  (índices de Miller) da estrutura cristalina, e  $\theta$  corresponde ao ângulo de incidência dos raios X (medido entre os feixes incidentes e os planos cristalinos) (Figura 21 [72, 73]).



**Figura 21:** Difração de raios X de acordo com a lei de Bragg. Adaptada de [72].

A intensidade difratada é dependente, entre outros fatores, do número de elétrons no átomo. Adicionalmente os átomos são distribuídos no espaço de tal forma que os vários planos de uma estrutura cristalina possuem diferentes densidades de átomos ou elétrons, fazendo com que as intensidades difratadas sejam, por consequência, distintas para os diversos planos cristalinos.

A partir da equação para a intensidade de um feixe difratado podemos obter uma relação entre a largura à meia altura do pico de difração e o tamanho da partícula [74]. A equação de Debye-Scherrer é a equação que relaciona essas grandezas, mostrada abaixo considerando o modelo de partículas esféricas.

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (\text{eq. 8})$$

Onde:

- $D$ : diâmetro médio das partículas;
- $K$ : constante que depende da forma das partículas (esfera = 0,94);
- $\lambda$ : comprimento de onda do feixe de raios X;
- $\theta$ : ângulo de difração;
- $\beta(2\theta)$ : largura a meia altura do pico de difração.

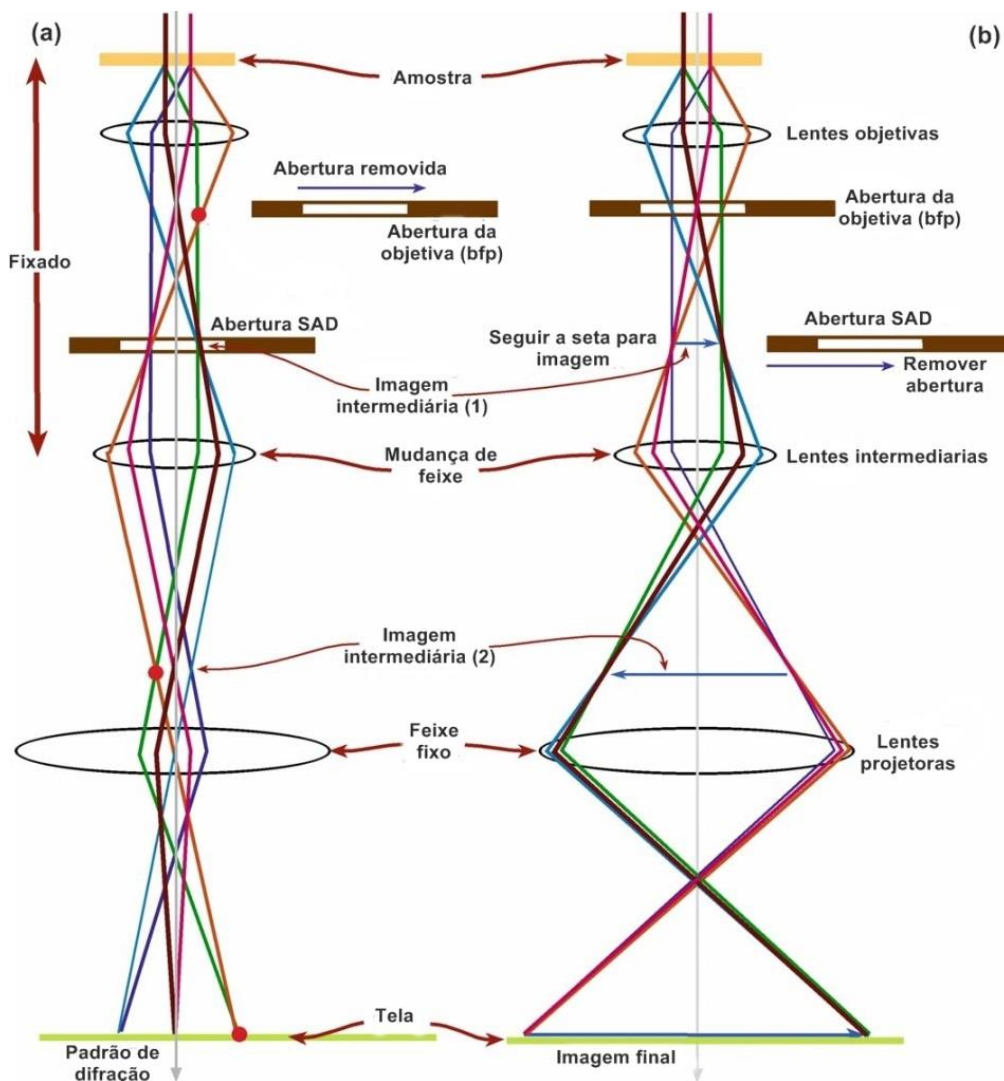
Essa equação é muito utilizada na avaliação do tamanho de grão de materiais e apresenta bons resultados quando utilizada como uma primeira aproximação para o cálculo do tamanho médio de uma partícula. Para obter uma maior precisão no tamanho médio de materiais cristalinos, se faz uso de refinamento Rietveld [74]. O método Rietveld permite o refinamento da estrutura cristalina, análise quantitativa das fases, tamanho e determinação de orientação preferencial. O método de refinamento Rietveld esta baseada em mínimos quadrados, o qual permite a simulação teórica de dados experimentais a partir de estruturas cristalinas bem definidas.

### 3.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) é muito utilizada para caracterização de NPs, empregadas para análise da morfologia, do arranjo atômico e de defeitos. É possível também obter informações da composição, estrutura interna entre outras.

A instrumentação de TEM, é composta de um canhão emissor de elétrons, que gera um feixe de alta energia, geralmente entre 100 a 400 keV, com comprimento de onda de 0,01 a 0,004 nm. Os elétrons são acelerados ao longo de uma coluna composta de lentes eletromagnéticas e aberturas que definem o caminho, intensidade, colimação, etc. do feixe eletrônico, antes e após atravessar a amostra, até atingir o filme fotográfico,

câmera CCD ou tela de observação. Conforme a configuração de lentes utilizada, obtém-se uma imagem da amostra no espaço direto (modo imagem) ou no espaço recíproco (modo difração) [75] (Figura 22).



**Figura 22:** Diagrama do TEM no modo de operação (a) difração e (b) imagem [75].

A seguir será mostrado a instrumentação utilizada para medidas de XAS *in situ* em líquidos, metodologia de preparação de amostras para (NPs de Pt<sub>0,3</sub>Pd<sub>0,7</sub>, Pt-Cu, Cu e Pt), e as condições experimentais de cada técnica utilizada neste trabalho.

## 4. METODOLOGIA

### 4.1 Síntese de Nanopartículas

As sínteses de NPs de Cu, Pt e Pt-Cu apresentadas nesta tese foram desenvolvidas no Laboratório LEE<sup>-</sup> do IF-UFRGS.

#### 4.1.1 Nanopartículas de Pt

As NPs monometálicas de Pt foram preparadas via síntese química através da redução do precursor de  $K_2PtCl_6$  em meio ao solvente etilenoglicol. São adicionados na síntese o agente estabilizante (citrato de sódio), o agente encapsulador (polivinilpirrolidona) e o agente redutor (ácido ascórbico). Os parâmetros estão descritos na Tabela 1.

**Tabela 1:** Reagentes utilizados para a preparação das NPs de Pt, com as respectivas concentrações em mols por litro.

Reagentes	Concentração (Mol/L)
$K_2PtCl_6$ (cloroplatinato de potássio, Vetec)	0,03 M
$C_6H_5O_7Na_3 \cdot 2H_2O$ (citrato de sódio (CS), Sigma)	0,07 M
$(C_6H_9NO)_n$ (PVP, Aldrich)	0,33 M
$C_6H_8O_6$ (ácido ascórbico, Vetec)	1,32 M

Os reagentes foram dissolvidos separadamente sob agitação, com uso de barra magnética e agitador. Com os reagentes completamente dissolvidos, foi realizada a mistura na seguinte sequência:

- 1<sup>a</sup>. Com  $K_2PtCl_6$ <sup>1°</sup> em agitação é adicionado  $C_6H_5O_7Na_3 \cdot 2H_2O$ <sup>2°</sup> +  $(C_6H_9NO)_n$ <sup>3°</sup> +  $C_6H_8O_6$ <sup>4°</sup>.

Após este processo, a reação pode ser deixada em repouso ou em agitação, por um tempo de 3h 30 min em temperatura ambiente. Este tempo é suficiente para a obtenção de um coloide de NPs de Pt de forma estável, podendo ser deixado menos tempo, cerca de 1h 50 min. Logo após este período, as NPs de Pt, denominadas de "Col-Pt" estão formadas e prontas para eventuais caracterizações.

Para caracterizações que necessitem das NPs em estado sólido, se faz necessária a extração das NPs na forma de pó. Foram realizadas tentativas de extração das NPs por centrifugação, chegando a colocá-las em centrífugas de até 18000 rpm, mas sem êxito na precipitação das NPs. A extração das NPs ocorreu por tratamento químico, ou seja, foi adicionada no final de cada reação uma mistura de 3:1, acetona:coloide para que as NPs se concentrassem no fundo do Becker, e assim pudessem ser coletadas ficando isoladas do solvente. Isso gerou NPs ainda em forma líquida, porém mais concentrada do que a solução formada, similar a um líquido pastoso, identificadas como "Conc-Pt".

Em seguida este líquido "pastoso" foi secado em forno a vácuo com uma pressão de  $\approx 1,01$  bar e temperatura de  $270\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 3h. Ao final desta etapa temos as NPs de Pt "Tvac-Pt", geradas e prontas para caracterizações e aplicações.

#### 4.1.2 Nanopartículas de Cu

As NPs monometálicas de Cu, similar as NPs de Pt, também foram preparadas via síntese química através da redução do precursor de  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , e como solvente, foi usado o etilenoglicol. Os parâmetros da síntese estão descritos na Tabela 2.

**Tabela 2:** Reagentes utilizados para a preparação das NPs de Cu, com as respectivas concentrações em mols por litro.

Reagentes	Concentração (Mol/L)
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (cloreto de cobre, Carlo Erba)	0,20 M
$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (citrato de sódio (CS), Sigma)	0,27 M
$(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_n$ (PVP, Aldrich)	1,37 M
$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ (ácido ascórbico, Vetec)	1,00 M

Os reagentes foram dissolvidos separadamente sob agitação, com uso de barra magnética e agitador. Com os reagentes completamente dissolvidos, foi realizada a mistura na seguinte sequência:

1<sup>a</sup>. Com  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ <sup>1°</sup> em agitação é adicionado  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ <sup>2°</sup> +  $(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_n$ <sup>3°</sup> +  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ <sup>4°</sup>.

Após este processo, a reação pode ser deixada em repouso ou em agitação, por um tempo de 3h 30 min em temperatura ambiente. Tempo este mais do que o suficiente,

para a obtenção das NPs de Cu de forma estável, podendo ser deixado menos tempo, cerca de 2h 30 min. Logo após este período, as NPs de Cu "Col-Cu" estão formadas e prontas para eventuais caracterizações.

Para caracterizações que necessitem das NPs em estado sólido, se faz necessária a extração das NPs na forma de pó. Neste caso, igualmente ao das NPs de Pt, foi realizado o isolamento das NPs do solvente etilenoglicol, através de tratamento químico. Após este processo, as NPs foram chamadas de "Conc-Cu", no qual as mesmas foram submetidas em tratamento térmico em forno a vácuo a 270 °C, gerando NPs de Cu na forma de pó "Tvac-Cu".

#### 4.1.3 Nanopartículas de Pt-Cu

As NPs bimetálicas de Pt-Cu, seguiram a mesma rota empregada para a obtenção das NPs monometálicas de Pt e Cu. Com os reagentes completamente dissolvidos, foi realizada a mistura em diferentes sequências:

- 1ª. Com  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$ <sup>1º</sup> em agitação é adicionado  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ <sup>2º</sup> +  $(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_n$ <sup>3º</sup> +  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ <sup>4º</sup> (reação para NPs de Pt);
- 2ª. Com  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ <sup>1º</sup> em agitação é adicionado  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ <sup>2º</sup> +  $(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_n$ <sup>3º</sup> (reação para NPs de Cu);
- 3ª. Com  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ <sup>4º</sup> dissolvido, é misturado ao mesmo tempo com a 2ª etapa (NPs de Cu não formadas), na 1ª solução (NPs de Pt já formadas).

Seguindo a mesma configuração das NPs monometálicas, a reação é deixada em repouso ou em agitação por 3h 30 min, neste caso, podendo ser um menor tempo de reação, como nos casos monometálicos, em temperatura ambiente denominada de "Col-PtCu". As NPs de Pt-Cu passaram por tratamento químico a fim de coletar o material concentrado "Conc-PtCu". O mesmo procedimento para a extração das NPs monometálicas foi adotado para as NPs bimetálicas, com uso de forno a vácuo e temperatura de 270 °C "Tvac-PtCu". As quantidades de reagentes usados na síntese são mostradas na tabela 3.

**Tabela 3:** Reagentes utilizados para a preparação das NPs de Pt-Cu, com as respectivas concentrações em mols por litro.

Reagentes	Concentração (Mol/L)	
	NPs Pt	NPs Cu
$K_2PtCl_6$ (cloroplatinato de potássio, Vetec)	0,03 M	X
$CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (cloreto de cobre, Carlo Erba)	X	0,20 M
$C_6H_5O_7Na_3 \cdot 2H_2O$ (citrato de sódio (CS), Sigma)	0,07 M	0,27 M
$(C_6H_9NO)_n$ (PVP, Aldrich)	0,33 M	1,37 M
$C_6H_8O_6$ (ácido ascórbico, Vetec)	1,32 M	1,00 M

Uma etapa adicional é realizada com o objetivo de eliminar impurezas ainda contidas nas NPs, tratando-as termicamente a 500 °C, em fluxo de N<sub>2</sub>, as quais foram denominadas de "T500N<sub>2</sub>-PtCu".

#### 4.1.4 Nanopartículas de Pt<sub>0,3</sub>Pd<sub>0,7</sub>

A preparação de NPs Pt<sub>0,3</sub>Pd<sub>0,7</sub> ocorreu através do uso de precursores Pt(dba)<sub>3</sub> e Pd(acac)<sub>2</sub> em líquido iônico 1-n-butil-3-metilimidazolium hexafluorofosfato (BMIPF<sub>6</sub>), sem o uso de suporte para as NPs, sendo estas classificadas como não-suportadas. A preparação das amostras foi detalhada em trabalhos anteriores [76-78] e devidamente caracterizadas [31]. Abaixo é mostrada uma tabela com o resumo dos nomes das amostras investigadas nesta tese.

**Tabela 4:** Identificação das amostras e suas respectivas etapas de preparação.

Nome das amostras	Etapas de preparação
<i>Col-Pt</i> <i>Col-Cu</i> <i>Col-PtCu</i>	Solução coloidal de NPs ( <b>Líquido</b> )
<i>Conc-Pt</i> <i>Conc-Cu</i> <i>Conc-PtCu</i>	Após tratamento químico com uso de acetona ( <b>Líquido</b> )
<i>Tvac-Pt</i> <i>Tvac-Cu</i> <i>Tvac-PtCu</i>	Após tratamento térmico a 270 °C em vácuo ( <b>Pó</b> )
<i>T500N<sub>2</sub>-Pt</i> <i>T500N<sub>2</sub>-Cu</i> <i>T500N<sub>2</sub>-PtCu</i>	Tratamento térmico a 500 °C c/ fluxo de N <sub>2</sub> ( <b>Pó</b> )
<i>Pt<sub>0,3</sub>Pd<sub>0,7</sub></i>	Preparadas em líquido iônico ( <b>Pó</b> )



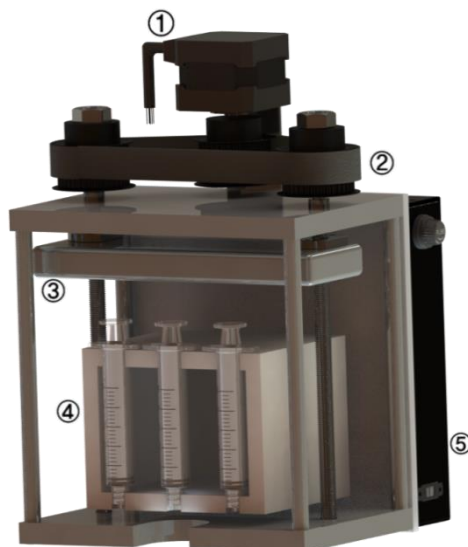
## 4.2 Caracterização das Nanopartículas

### 4.2.1 Instrumentação para estudos *in situ* da formação de nanopartículas

Com o objetivo de acompanhar a formação das NPs monometálicas e bimetálicas, foi necessária o desenvolvimento e a construção de um dosador para o qual fosse possível o acionamento remoto e que injetasse os reagentes de forma dosada no reator [45], com precisão na velocidade de escoamento dos reagentes. As sínteses aparentemente não sofrem mudanças de cor ao inserir o agente redutor (ácido ascórbico), a qual demora a ocorrer variações, mas em termos de diferença aparente em sua borda de absorção, ocorrem diminuições de sua intensidade, surgimento e desaparecimento de oscilações na região de XANES, que são características de natureza eletrônica e estrutural. A fim de coletar essas mudanças e analisá-las, se fez necessária a construção de tal equipamento. Este dosador proporciona o controle da velocidade de vazão dos reagentes para o reator, controlado por um motor de passo. Na figura 23 existem dois eixos lineares que são acionados pelo motor de passo, podendo girar no sentido horário ou anti-horário, com o objetivo de empurrar os êmbolos das seringas carregadas de reagentes, injetando-as no reator. O dosador é composto basicamente pelas seguintes partes:

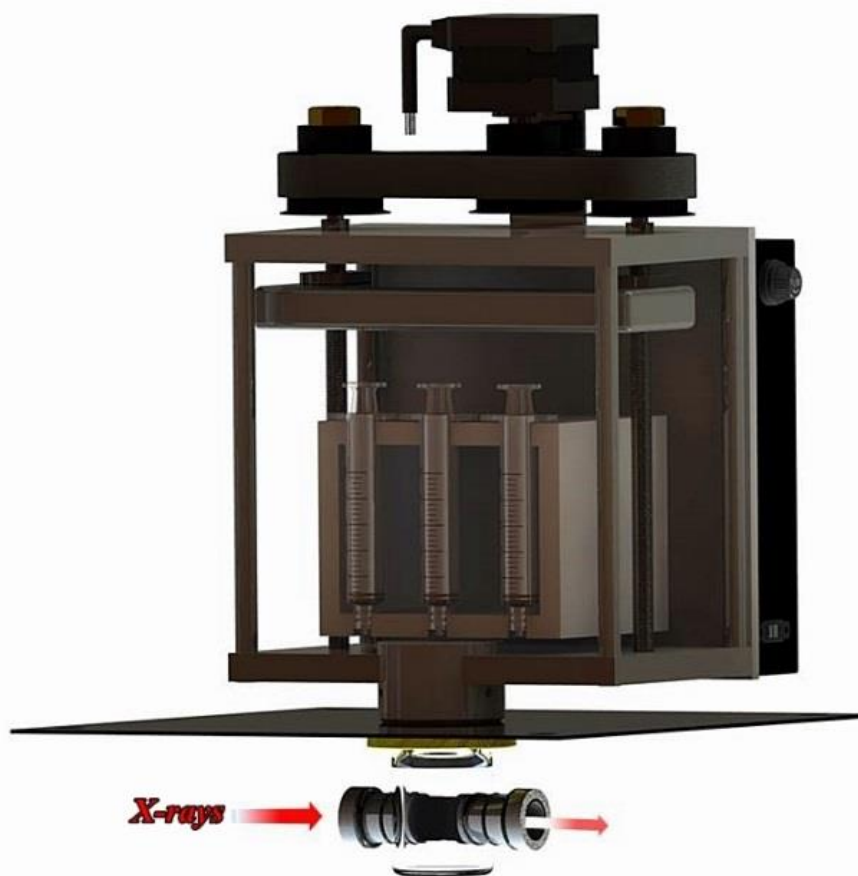
- **(1):** motor de passo, ligado a uma eletrônica específica, com 40 mm x 30 mm no formato retangular, acoplado a ele existe uma das 3 polias com passo 3 mm, o qual serve de força motriz, movendo as duas outras polias, através de uma correia sincronizada;
- **(2):** conjunto de polias confeccionada em Teflon<sup>®</sup>, podendo ser confeccionada em metal, passo 3 mm, totalizando 3 polias envolvidas por uma correia sincronizada, duas das três polias são acopladas a fusos esféricos de passo 3 mm, com o objetivo de promover o movimento da prensa metálica;
- **(3):** prensa metálica (alumínio), com dimensões 160 mm x 100 mm x 20 mm, com a função de empurrar o conjunto de seringas a fim de dosar os reagentes no reator;
- **(4):** conjunto de seringas usadas para dosar os reagentes, composta por uma caixa retangular de Teflon<sup>®</sup> com dimensões de 100 mm x 90 mm x 8 mm, com entrada para três seringas de 5 - 10 ml cada;

- (5): placa eletrônica montada especificamente para o dosador, o qual permite o movimento do motor nos dois sentidos (horário e anti-horário), com variação de velocidade de rotação do motor, indo de 0,06 ml/s até 0,48 ml/s.



**Figura 23:** Dosador usado para medidas de DXAS *in situ*. As partes são: (1) motor de passo, (2) sistema de polias, (3) prensa metálica, (4) sistema de injeção e (5) circuito eletrônico.

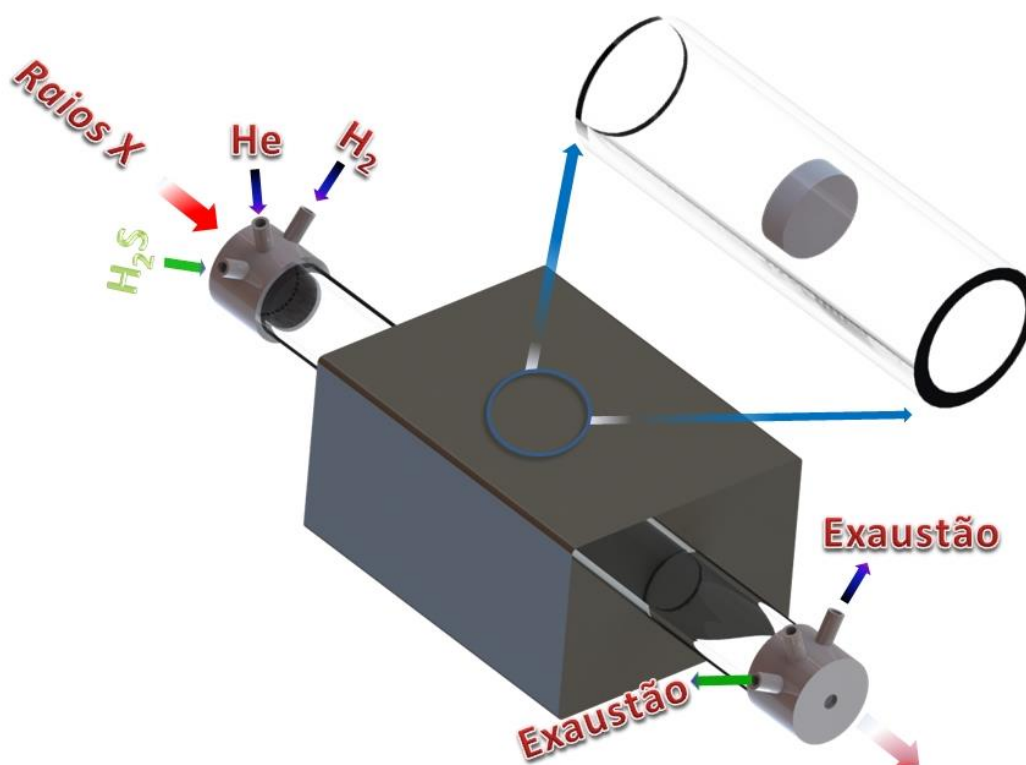
O dosador é acoplado ao reator, como mostrado na figura 24. Esta visualização permite ter uma ideia de como seria a montagem na linha de luz do LNLS. Na figura é colocada propositalmente, uma representação de um feixe de raios X passando dentro do reator, que contém a solução em reação de formação de NPs.



**Figura 24:** Montagem do dosador e reator usado para medidas de DXAS *in situ*, com uma representação do feixe de raios X atravessando o reator.

#### 4.2.2 Instrumentação para estudos *in situ* de reatividade em nanopartículas

A instrumentação utilizada no estudo *in situ* de NPs na forma de pó, envolvendo atmosferas redutoras e oxidantes, se deu através do uso de forno tubular de quartzo, envolvido por um corpo metálico contendo resistências, com entrada e saída de gases, refrigerado com água, de acordo com o esquema representativo da figura 25. As entradas do feixe de raios X possuem Kapton<sup>®</sup>, o qual é transparente ao feixe de raios X. A amostra é colocada no meio do tubo de quartzo, coincidindo com o meio do forno, com o objetivo de ter uma maior homogeneidade de aquecimento. A temperatura é controlada com uma eletrônica específica para este fim, permitindo realizar rampas de aquecimento. Este equipamento pertence ao LNLS.



**Figura 25:** Esquema ilustrativo do forno tubular utilizado em experimentos (XAS e DXAS *in situ*) sob condições reacionais do LNLS. As entradas dos gases e a exaustão estão representadas, bem como a amostra (pastilha).

#### 4.2.3 Caracterização das nanopartículas por DXAS *in situ* (Formação)

As medidas de DXAS *in situ* foram realizadas nas bordas  $L_3$  da Pt e K do Cu, no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), na linha de luz DXAS. Inicialmente foi monitorado a formação das NPs de Pt (Col-Pt), Cu (Col-Cu) e Pt-Cu (Col-Pt-Cu), com uso da instrumentação apresentada no item 3.2.1, composta por dosador, reator e suporte. Os reagentes eram dosados no reator e conseqüentemente medidos em meio a solução com resolução temporal. Para as NPs monometálicas (Col-Pt e Col-Cu), o precursor metálico era carregado no reator, junto dos reagentes de "CS e PVP", logo em seguida acionado o feixe de raios X, e após a aquisição de alguns espectros, era então dosado o último reagente "ácido ascórbico", o reagente responsável por dar início a reação de formação das NPs. Este, então era monitorado desde momentos antes da adição do agente redutor, até sua total formação. O tempo de aquisição para cada espectro, no caso das NPs de Pt, foi de 8,0 segundos, com um tempo de reação

equivalente de 3h 28 minutos, e as NPs de Cu com 9,5 segundos por espectro e tempo total de 3h 8 minutos. No caso das NPs de Pt, torna-se estável com um pouco mais de 2h, e as NPs de Cu seguem inalteradas com pouco mais de 30 minutos de reação.

Para as NPs bimetálicas de Pt-Cu (Col-PtCu), foi utilizado a reação de NPs de Pt recém formadas (Col-Pt), já dentro do reator, e em seguida adicionado separadamente, ácido ascórbico e a solução contendo  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{Ac} + \text{PVP}$ , dividida em 2 seringas com capacidade de 10 ml cada. Esta medida foi realizada nas bordas  $L_3$  da Pt e K do Cu, e o tempo de aquisição para cada espectro coletado na borda  $L_3$  da Pt foi de 8,0 s, e 8,1 s para a borda K do Cu. O tempo total de reação na borda  $L_3$  da Pt foi de 2h 3 min, e na borda K do Cu, foi de 2h 49 minutos. Neste caso, houve uma estabilização nas reações com um pouco mais de 20 minutos, em ambas as bordas de absorção.

#### 4.2.4 Caracterização das nanopartículas por DXAS *in situ* (Reatividade)

Para o estudo de reatividade, as NPs passaram pelo método de extração detalhado no item 3.1, e foi utilizado o forno tubular do LNLS mostrado no item 3.2.2. Inicialmente as NPs eram tratadas em vácuo no laboratório (LEe<sup>-</sup>), (Tvac-Pt, Tvac-Cu e Tvac-Pt-Cu), posteriormente as NPs Tvac-PtCu foram tratadas em forno a 500 °C em fluxo de  $\text{N}_2$  (T500N<sub>2</sub>-PtCu). Após estes procedimentos, as NPs foram submetidas em tratamentos térmicos com atmosfera redutora ( $\text{H}_2$ ) e oxidante ( $\text{H}_2\text{S}$ ), no LNLS em três etapas: "ativação", "sulfetação" e "redução". Para as NPs monometálicas, "Tvac-Pt", "Tvac-Cu", bimetálicas "T500N<sub>2</sub>-PtCu" e "Pt<sub>0,3</sub>Pd<sub>0,7</sub>", o fluxo de gás utilizado foram os mesmos, 150 ml/min em uma mistura de 5%  $\text{H}_2 + 95\% \text{He}$ , na etapa de ativação, 340 ml/min em 5%  $\text{H}_2\text{S} + 95\% \text{He}$ , para a sulfetação e 300 ml/min em 5%  $\text{H}_2 + 95\% \text{He}$ , para o processo de redução das NPs, todas com pressão de 35 psi. Os tempos empregados nos tratamentos térmicos das NPs estão dispostos na tabela 5.

**Tabela 5:** Tempos e temperaturas de reação para cada processo térmico: "ativação", "sulfetação" e "redução".

<i>Reatividade (<math>H_2/H_2S</math>)</i>			
<i>Amostra</i>	<i>Ativação (°C)</i>	<i>Sulfetação (°C)</i>	<i>Redução (°C)</i>
<i>Pt (Tvac-Pt)</i>	1h 44 min (25 - 500 °C)	1h 45 min (350 °C)	1h (450 °C)
<i>Cu (Tvac-Cu)</i>	1h 04 min (25 - 500 °C)	1h 47 min (350 °C)	1h 38 min (450 - 550 °C)
<i>Pt-Cu (borda <math>L_3</math> da Pt)</i> <i>(T500N<sub>2</sub>-PtCu)</i>	1h 07 min (300 °C)	1h 58 min (300 °C)	1h 55 min (400 °C)
<i>Pt-Cu (borda <math>K</math> do Cu)</i> <i>(T500N<sub>2</sub>-PtCu)</i>	2h 28 min (300 °C)	2h 48 min (300 °C)	2h 10 min (400 °C)
<i>Pt<sub>0,3</sub>Pd<sub>0,7</sub></i>	2h 20 min (300 °C)	2h 20 min (300 °C)	1h (400 °C)

Os tratamentos térmicos para o caso das NPs monometálicas (Tvac-Pt e Tvac-Cu), na etapa de ativação, foram realizadas em rampa de aquecimento desde a temperatura ambiente até 500 °C, sob atmosfera de  $H_2$ , a sulfetação ocorreu a 350 °C e a redução a 450 °C sob fluxo de  $H_2S$  e  $H_2$  respectivamente. Para o caso das NPs bimetálicas T500N<sub>2</sub>-PtCu, as temperaturas usadas para a ativação foram de 250 °C, 300 °C e 350 °C. A sulfetação corresponde às mesmas faixas de temperaturas do processo de ativação, e as etapas de redução ocorrem a 350 °C, 400 °C e 450 °C. As temperaturas além da ativação e sulfetação a 300 °C, e redução a 400 °C são apenas para formulações quantitativas a cerca do caso de principal interesse (300 e 400 °C).

As NPs Tvac-Pt em forma de pó, foram preparadas na forma de pastilhas, com 84 mg (Tvac-Pt) + 30 mg de Nitreto de Boro (BN), com diâmetro médio aproximado de 5 mm. Para as NPs Tvac-Cu foram 131 mg (Tvac-Cu) + 30 mg (BN) e as NPs T500N<sub>2</sub>-PtCu foram necessários 31 mg (T500N<sub>2</sub>-PtCu) + 30 mg de (BN), montadas em porta amostras específico da linha de luz, colocadas no forno tubular de quartzo, e posteriormente submetidas a tratamentos térmicos e condições reacionais com gases.

No caso das NPs de Pt<sub>0,3</sub>Pd<sub>0,7</sub> em forma de pó, também foram preparadas na forma de pastilha (10 mg), sem a presença de (BN). O fluxo usado para este sistema no caso da ativação e sulfetação, foram os mesmos das NPs de Pt-Cu. Após a interação do fluxo de H<sub>2</sub>S, foi realizada a primeira tentativa de remoção do S nas NPs a 300 °C durante 15 minutos. Uma segunda tentativa foi colocada em prática, desta vez aumentando a temperatura para 400 °C em uma atmosfera de 95% He + 5% H<sub>2</sub> por 1 h. O tempo de coleta de cada espectro para as etapas de ativação e sulfetação a 300 °C foi de 4,8 s, e para a redução a 400 °C 7,2 s, com pressão de 35 psi.

As medidas foram realizadas em torno da borda de absorção (XANES) com um intervalo de pelo menos 200 eV, com resolução temporal. O monocromador utilizado foi um cristal curvo de Si (111), e uma câmara CCD sensível à posição. O ponto focal de incidência do feixe é de aproximadamente 200 µm (plano horizontal) x 500 µm (plano vertical).

Foi empregada a função "*Linear Combination Fit*" do software ATHENA, para realizar as convoluções entre os processos de sulfetação e redução para os casos monometálicos e bimetálicos. As cinéticas de formação adquiridas através de medidas de DXAS *in situ*, foram normalizadas e retiradas a linha de base, com o uso de uma macro, com o objetivo de deixar os dados normalizados. A imagem em pixels coletada pelo detector CCD foi posteriormente convertida em energia. A conversão foi realizada no software ATHENA através da ferramenta "*Calibrate Dispersive XAS*".

#### 4.2.5 Caracterização das nanopartículas por XAS *in situ* (Reatividade)

As medidas de XAS *in situ* foram realizadas nas bordas L<sub>3</sub> da Pt e K do Cu, no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), na linha de luz XAFS-1, no modo transmissão sem resolução temporal. Para XAS *in situ* foi utilizado um monocromador de Si (111) do tipo *channel-cut* [56], e três câmaras de ionização preenchidas com Ar. Uma folha de Pt e Cu foram utilizadas para calibração do monocromador. Na linha de luz XAFS-1 que permite o estudo das estruturas finas acima de 50 eV da borda de absorção (EXAFS), as medidas foram realizadas em uma janela de energia para a Pt de 11440 a 12200 eV e para o Cu 8800 a 10000 eV com passo de energia de 2 eV e 2 s/ponto. Foram feitas entre duas e quatro varreduras para obter uma razão sinal/ruído satisfatória. Os processos térmicos em atmosfera gasosa empregados neste experimento

seguiram as mesmas etapas descritas no item 3.2.4, e utilizou-se o mesmo forno tubular do LNLS, com pastilhas de NPs na forma de pó com a mesma massa e diâmetro médio de 5 mm no item anterior.

A qualidade do ajuste foi verificada através do fator  $\mathfrak{R}$  da simulação, definido como:

$$\mathfrak{R} = \sum_{i=1}^{N_{pts}} \frac{[\text{Im}(\chi_{dat}(R_i) - \chi_{the}(R_i))]^2 + [\text{Re}(\chi_{dat}(R_i) - \chi_{the}(R_i))]^2}{[\text{Im}(\chi_{dat}(R_i))]^2 + [\text{Re}(\chi_{dat}(R_i))]^2}, \quad (\text{eq. 9})$$

onde  $N_{pts}$  é o número de pontos existentes no intervalo utilizado no ajuste.  $\text{Im}(\chi)$  e  $\text{Re}(\chi)$  indicam a parte imaginária e real do sinal de EXAFS, respectivamente. O índice *dat* representa o sinal de EXAFS medido e índice *the*, o calculado. O fator  $\mathfrak{R}$  é uma medida do desvio absoluto entre o dado e a teoria e indica a qualidade do ajuste, sendo melhor para valores menores. Os ajustes de EXAFS foram realizados com o código IFEFFIT, e os caminhos de espalhamento foram calculados com o programa FEFF 8.

### 4.3 Caracterizações *ex situ* das nanopartículas

#### 4.3.1 EXAFS

O sinal de EXAFS  $\chi(k)$  das medidas de XAS foi extraído e realizado a transformada de Fourier utilizando uma janela do tipo Kaiser-Bessel [57]. Para as NPs monometálicas de Pt e Cu, usou-se um valor de o valor de  $\Delta k = 8,0 \text{ \AA}^{-1}$ . O valor de  $S_0^2$  para as NPs monometálicas de Pt (Conc-Pt) foi de 0,84 e para as NPs de Cu (Conc-Cu) de 0,88.

No cálculo da amplitude e deslocamento de fase dos espalhamentos utilizou-se um cluster de  $10 \text{ \AA}$ , gerado a partir da estrutura cristalina *fcc* da Pt bulk e Cu bulk. Todos os ajustes foram realizados no espaço  $R$ , com uso de espalhamentos simples na primeira camada. Para o ajuste foi utilizado uma janela no espaço  $R$ , incluindo os átomos vizinhos ao absorvedor da primeira camada de espalhamento. Em cada ajuste o número de variáveis livres (parâmetros utilizados como variáveis no ajuste) foi mantido menor do que o número de medidas independentes.



### 4.3.2 XRD

As NPs extraídas (pó) (Tvac-Pt, Tvac-Cu e T500N<sub>2</sub>-PtCu) foram caracterizadas por XRD, além de mapas composicionais por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). A caracterização por XRD deste trabalho foram realizadas com o equipamento *Diffraktometer D500 Siemens* (UFRGS) com uma fonte de radiação Cu  $\kappa_{\alpha}$  (17,5 mA, 40 kV e  $\lambda=1,54 \text{ \AA}$ ). O tamanho do passo utilizado nas medidas experimentais foi de  $0,05^{\circ}$ , com tempo de aquisição de 1s por ponto, variando de  $20^{\circ}$  a  $90^{\circ}$ , para as NPs de Pt, e de  $20^{\circ}$  a  $100^{\circ}$  para as NPs de Cu e Pt-Cu. A identificação dos picos e padrões de difração foi feita com o programa *Crystallographica Search-Match* (version 2.1.1.1), e o banco de dados ICSD. O pacote FULLPROF (versão 5,20) foi utilizado para o refinamento da estrutura cristalina através do método Rietveld, utilizando uma função Pseudo-Voigt modificada [79], para as NPs de Pt e alguns casos de NPs de Cu. Usando as posições dos picos e a largura a meia altura (FWHM) obtida a partir do refinamento Rietveld, a equação de Scherrer foi aplicada (supondo cristais esféricos) para estimar o tamanho médio dos cristalitos do padrão de XRD.

### 4.3.3 TEM e HRTEM

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão foram coletadas no JEOL JEM 1200 ExII (UFRGS), voltagem de aceleração entre 40 a 120 kV, resolução de 0,45 nm. Para as medidas de HRTEM, foi utilizado o TEM-FEG JEM 2100F (LNNano-LNLS), de 1,9 Å de resolução e JEM 2010 (UFRGS). Para a preparação das grades de microscopia, parte da solução coloidal das NPs (Col-Pt, Col-Cu e Col-Pt-Cu) foi diluída em álcool isopropílico, numa solução de 80 % de isopropílico e 20 % de solução coloidal que foi colocada no ultrassom por 20 minutos. Após este tempo as NPs coletadas (pescadas) são depositadas em uma grade de microscopia revestida com Formvar (300 mesh, TED PELLA) que é colocada em cima de um papel filtro, posteriormente levadas ao dessecador, antes das medidas de TEM 120 kV. Para medidas de HRTEM 200 kV, as grades usadas são de cobre revestida com um filme de carbono ultrafino do tipo Lacey carbon (400 mesh, TED PELLA), sendo o filme com

espessura de 3 nm. As NPs após o preparo são colocadas numa câmara de vácuo, com pressão na ordem de  $5,0 \times 10^{-6}$  mbar, por um tempo entre 12 e 24 horas.

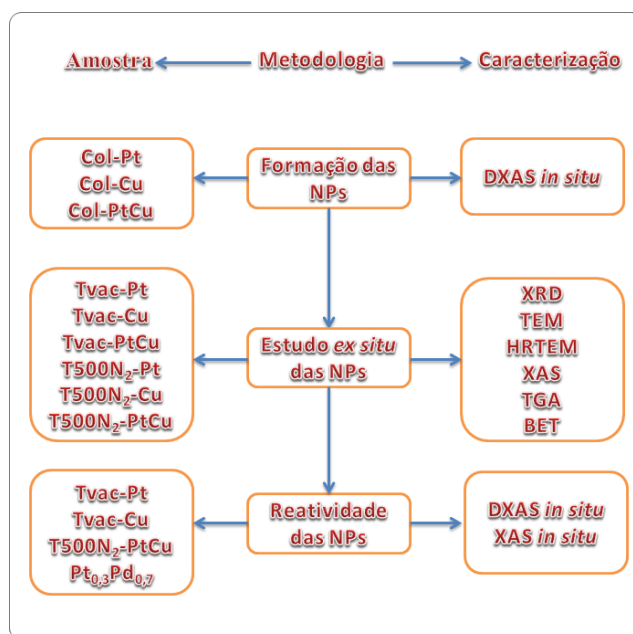
A estatística necessária para gerar os histogramas, se fez com o uso do software "*IMAJE J*", o qual possibilitou realizar uma contagem média das NPs de Pt, Cu e Pt-Cu, caracterizadas por TEM 120 kV.

Foram realizados mapas composicionais das NPs de T500N<sub>2</sub>-Pt, T500N<sub>2</sub>-Cu e T500N<sub>2</sub>-PtCu, com o objetivo de distinguir os elementos presentes em cada situação, principalmente no caso bimetálico, se poderia ou não, haver sobreposição dos sinais de Cu e Pt.

#### 4.3.4 XANES da borda K do Pd (Pt<sub>0,3</sub>Pd<sub>0,7</sub>)

Medidas de XANES *ex situ* foram realizadas na borda K do Pd para as NPs de Pt<sub>0,3</sub>Pd<sub>0,7</sub>, nas etapas "como preparada", "ativada", "sulfetada" e "reduzida", com o objetivo de comprovar a reversibilidade das NPs frente ao processo de sulfetação. As medidas foram realizadas com energia de 24350 eV, usando a linha de luz XDS do LNLS. Os espectros foram coletados a temperatura ambiente no modo de transmissão, contendo três câmaras de ionização. O monocromador utilizado foi de Si (311) e um espelho com foco toroidal. A calibração de energia foi feita com uma folha de Pd, e a coleta de dados ocorreu com um número entre 6 e 9 espectros para manter a boa qualidade de sinal/ruído. Cada espectro foi coletado com uma faixa de 24200 - 24600 eV, com um passo de 2eV e 2s/ponto.

A metodologia de trabalho, com caracterizações utilizadas e com o nome de cada amostra está descrito através do fluxograma abaixo.



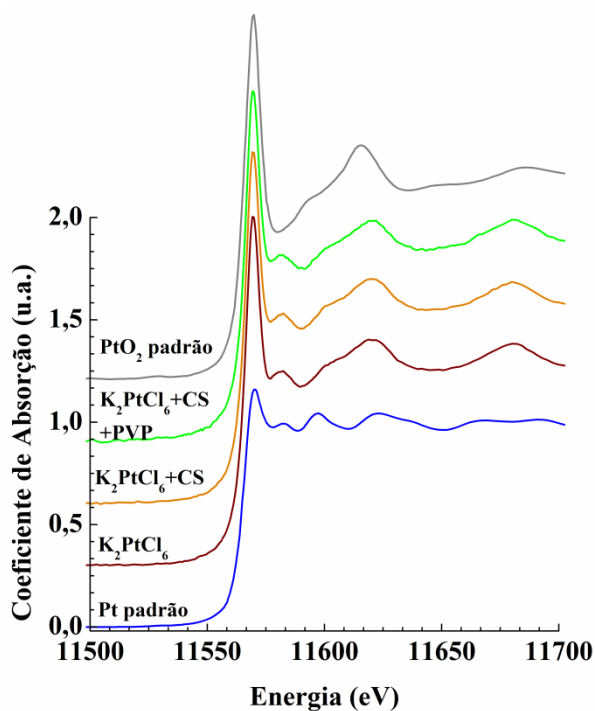
## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Formação de Nanopartículas por DXAS *in situ*

#### 5.1.1 Formação das nanopartículas de Pt

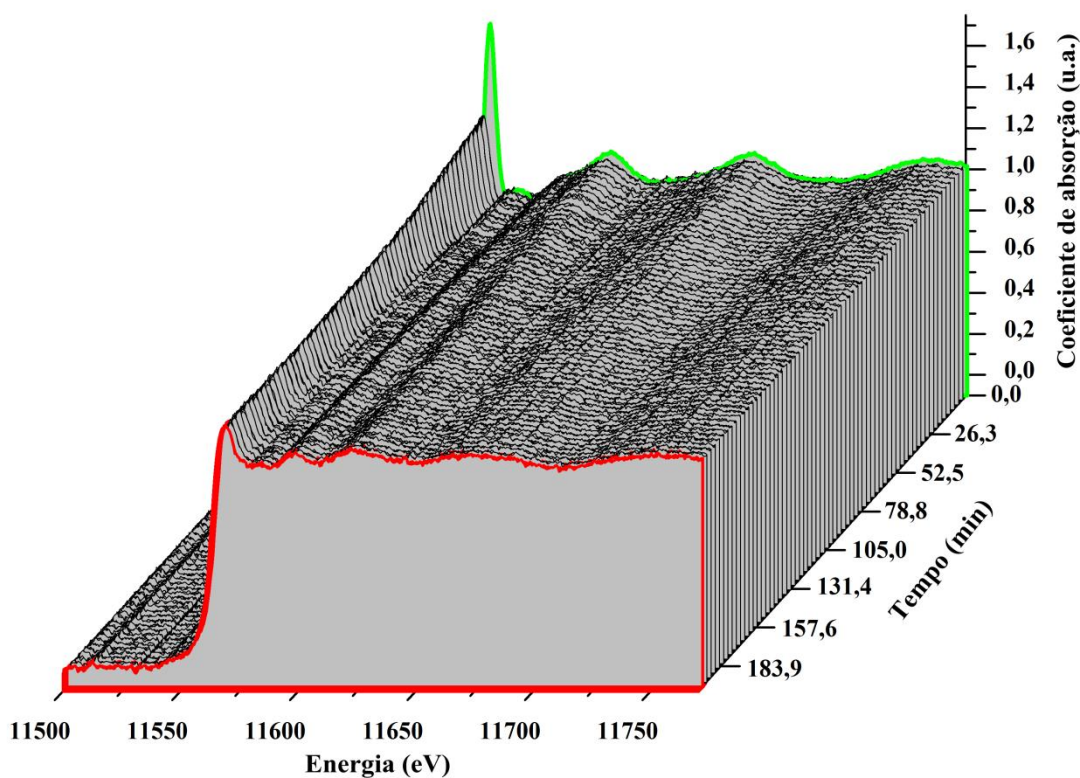
A figura 26 apresenta os espectros DXAS obtidos na borda  $L_3$  da Pt das soluções em etilenoglicol (EG) com as seguintes composições  $K_2PtCl_6$  em EG,  $K_2PtCl_6+CS$ ,  $K_2PtCl_6+CS+PVP$  em EG, em comparação com os padrões de  $PtO_2$  e de uma folha metálica de platina (Pt padrão). Os aspectos do  $PtO_2$  e das soluções de  $K_2PtCl_6$  apresentam uma borda de absorção (transição  $p \rightarrow d$ ) bastante intensa característica de  $Pt^{+4}$  em geometria octaédrica. As estruturas após a borda de absorção do  $K_2PtCl_6$  são diferentes do  $PtO_2$  devido as diferenças no entorno químico. O espectro da Pt padrão é bastante distinto dos demais, sendo a transição  $p \rightarrow d$  bem menos pronunciada, assim como estruturas após a borda de absorção.

A solução com  $K_2PtCl_6 + CS + PVP$  foram colocados dentro do reator e dado início à coleta de dados. Inicialmente para  $t = 0$  (figura 27) o espectro é característico de  $Pt^{+4}$ .

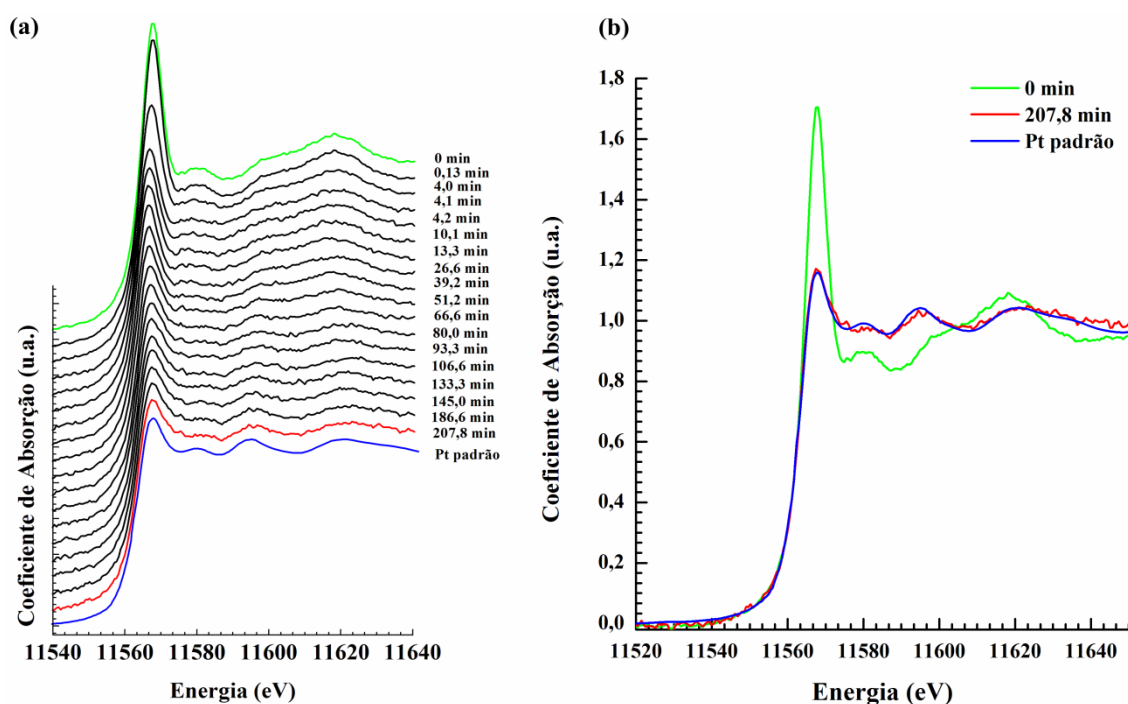


**Figura 26:** Espectros de XANES da borda  $L_3$  da Pt das soluções dos sais em EG ( $K_2PtCl_6$ ), ( $K_2PtCl_6+CS$ ), ( $K_2PtCl_6+CS+PVP$ ), em comparação com o  $PtO_2$  e Pt metal.

A formação das NPs é observada pela gradual diminuição da intensidade da borda de absorção, e aparecimento das oscilações características da Pt metal. Porém, há um leve amortecimento nas oscilações da região de XANES, que pode ser consequência da redução de tamanho das NPs ou efeito de desordem estrutural a curto alcance, já que as NPs encontram-se em meio líquido propensas a tal fenômeno. Os XANES representativos da formação podem ser mais bem visualizados na Figura 28.

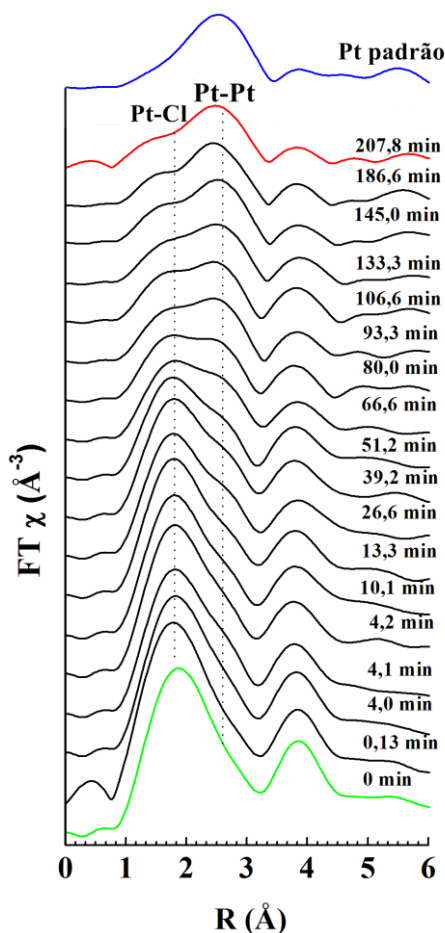


**Figura 27:** Evolução temporal da região de XANES durante a formação de NPs de Pt. A reação foi monitorada por 207,8 minutos. O tempo de acumulação para cada espectro foi de 8,0 segundos.



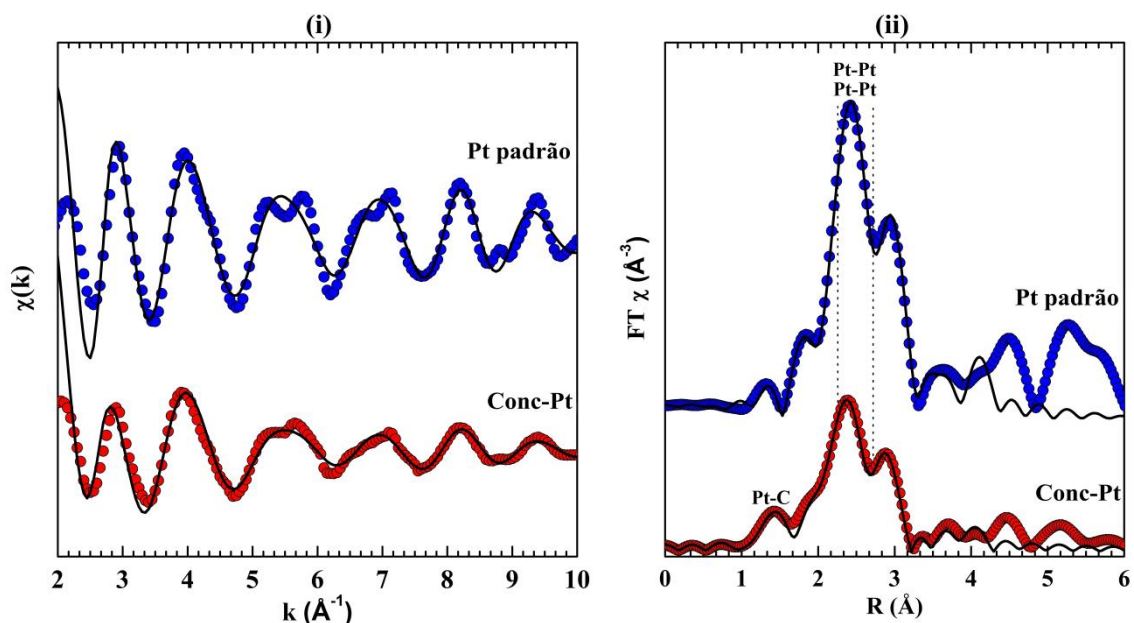
**Figura 28:** XANES representativos da reação, contendo as mudanças significativas durante a formação de NPs de  $\text{Pt}^0$  (a), bem como a comparação do padrão com o início e o final da reação (b).

A Figura 29 mostra as transformadas de Fourier (TF), do sinal de EXAFS correspondentes aos espectros de DXAS. Nos primeiros minutos da reação observa-se o pico associado às ligações Pt-Cl que tendem a desaparecer. As distâncias Pt-Pt aparecem inicialmente como um ombro em  $\approx 2,6 \text{ \AA}$ . Após 170 minutos, não há alterações observáveis na TF favorecendo ligações Pt-Pt, o que sugere que o sistema está estabilizado.



**Figura 29:** Evolução no tempo da transformada de Fourier (TF) obtido a partir das medidas de DXAS *in situ* para o processo de formação.

A Figura 30 mostra os sinais (i)  $\chi(k)$  e (ii) as correspondentes transformadas de Fourier (TF) do coloide "Conc-Pt" após as medidas de DXAS *in situ* medido através de XAS *ex situ*, em comparação com Pt padrão. Os melhores resultados do ajuste também são apresentados na Figura 30. O sinal  $\chi(k)$  apresenta um amortecimento nas oscilações de EXAFS em função da redução de tamanho nas NPs. A TF tem um pico duplo entre 2 e 3 Å, que está associado a ligações Pt-Pt na esfera de coordenação. As alterações observadas na frequência do sinal de EXAFS correspondem a formação de ligações a distâncias mais curtas, podendo estar associadas à ligação Pt-C.



**Figura 30:** (i) Sinais de EXAFS da borda  $L_3$  da Pt e (ii) correspondente a transformada da Fourier para o padrão de Pt e para as NPs de Pt denominadas de "Conc-Pt". Os pontos representam as medidas experimentais, enquanto a linha o melhor ajuste teórico conseguido.

Os resultados quantitativos para a esfera de coordenação estão dispostos na Tabela 6. O valor correspondente ao fator- $\mathfrak{R}$  ficou em 0,008, o que demonstra a boa qualidade dos ajustes. Comparando a amostra ao padrão de Pt na região de EXAFS, observa-se uma redução em " $N$ " na esfera de coordenação (de 12 para 9,1) e na segunda camada de vizinhos (de 6 para 4).

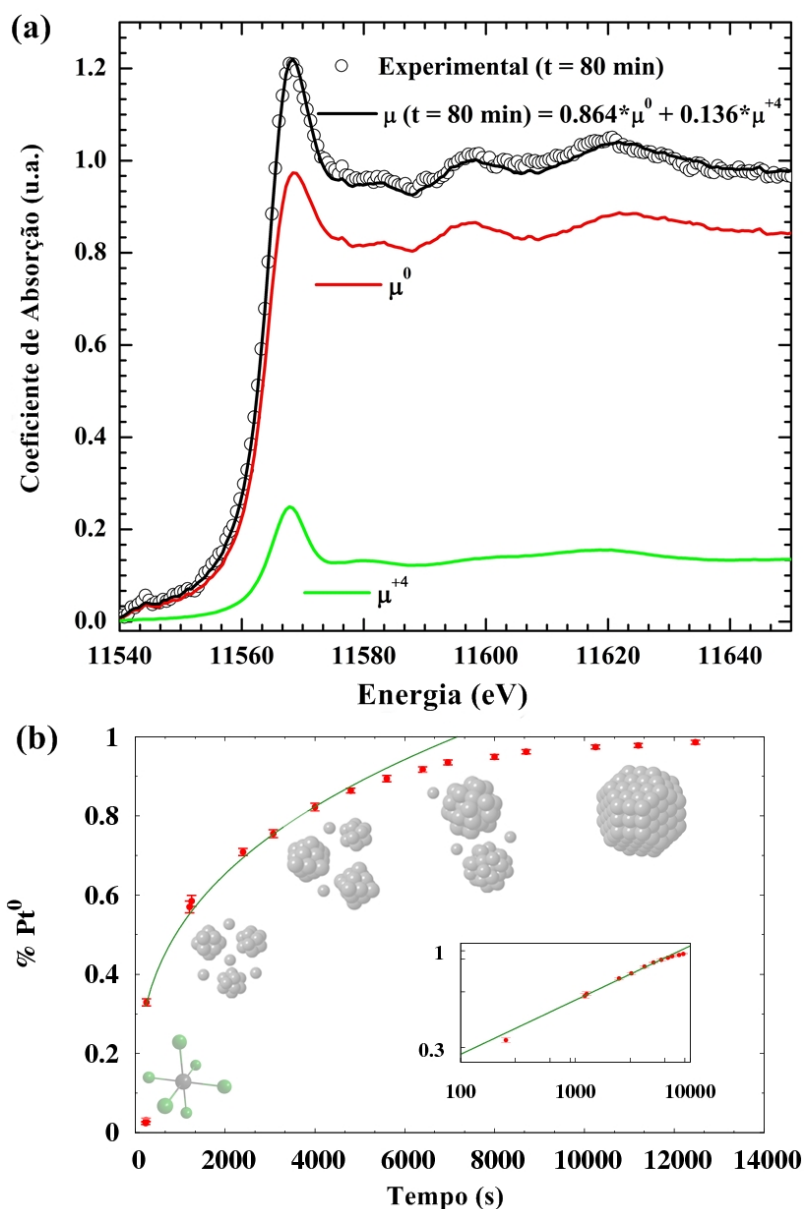
O fator de Debye-Waller, que é uma indicação da desordem térmica e estrutural, é superior em comparação com o padrão de Pt, como o caso investigado pelo grupo [38], que reflete a incidência de escala nanométrica. Este elevado valor de desordem térmica e estrutural medido pela região de EXAFS, ocorre porque as NPs ainda estavam suspensas no solução (coloide).

**Tabela 6:** Resultados obtidos da análise quantitativa dos dados de EXAFS para a esfera de coordenação, fornecendo o número de coordenação ( $N$ ), distância ( $R$ ) e fator de Debye-Waller ( $\sigma^2$ ) para as NPs "Conc-Pt" e para o padrão de Pt.

<b>Amostra</b>	<b>Par</b>	<b><math>N</math></b>	<b><math>R</math> (Å)</b>	<b><math>\sigma^2</math> (<math>10^{-2}</math> Å<sup>2</sup>)</b>
<b>Pt padrão</b>	<b>Pt-Pt</b>	$11,8 \pm 0,1$	$2,77 \pm 0,02$	$(0,4 \pm 0,03)$
	<b>Pt-Pt</b>	$5,8 \pm 0,9$	$2,92 \pm 0,01$	$(0,4 \pm 0,03)$
<b>Conc-Pt</b>	<b>Pt-C</b>	$0,5 \pm 0,1$	$1,95 \pm 0,01$	$(0,9 \pm 0,7)$
	<b>Pt-Pt</b>	$9,1 \pm 0,9$	$2,76 \pm 0,01$	$(1,0 \pm 0,7)$
	<b>Pt-Pt</b>	$4,0 \pm 0,3$	$3,91 \pm 0,01$	$(1,3 \pm 0,3)$

A cinética de formação de Pt foi obtida pela deconvolução a partir da equação:  $\mu_{obs} = C_1\mu^{+4} + C_2\mu^0$ , onde  $\mu_{obs}$  é o coeficiente de absorção observado, tomando como referência a primeira curva de Pt<sup>+4</sup> (0,13 min) e a última curva Pt<sup>0</sup> (207,8 min). Os coeficientes ( $C_1 + C_2 = 1$ ) foram normalizados a fim de quantificar a fração relativa de platina. Uma deconvolução típica de um espectro de XANES que produz a fração de Pt<sup>+4</sup> (linha verde) e Pt<sup>0</sup> (curva azul) é mostrada na Figura 31 (a). A fração resultante de platina metálica (valores  $C_2$ ) durante a formação das NPs em solução a 50 °C, é apresentada na figura 31 (b). Cada ponto corresponde a uma deconvolução de um espectro XANES representativo da reação.





**Figura 31:** (a) deconvolução do espectro de XANES medido em  $t = 80$  min utilizando uma combinação linear do primeiro ( $\text{Pt}^{+4}$ ) e do último espectro medido ( $\text{Pt}^0$ ). (b) fração de  $\text{Pt}^0$  presente na solução com a representação de formação de clusters de acordo com o regime "Ostwald ripening". A linha sólida é um guia para os olhos e corresponde a uma evolução  $t^{1/3}$ . O gráfico inserido mostra os mesmos dados em escala log-log, e a linha sólida corresponde ao melhor ajuste por uma lei de potência:  $0.071(2) t^{0.294(4)}$

Podemos distinguir três fases distintas durante a formação das NPs de Pt em função do tempo. A primeira fase corresponde aos 4 primeiros minutos, onde ocorre o súbito aumento da fração de Pt. A segunda etapa compreende o intervalo de tempo entre 300 e 6000 segundos, sendo caracterizada pelo aumento significativo da fração de  $\text{Pt}^0$  (0,3 a 0,9). A terceira fase é a mais lenta e tem duração em torno de uma hora, correspondente a estabilização final das NPs de Pt.

A primeira fase está relacionada ao período de nucleação, onde o salto na fração de Pt metálica pode ser interpretado como a transição desde os primeiros núcleos até a formação de pequenas nanopartículas. Esta é uma assinatura de um processo de nucleação rápido e limitado, ocasionado pela redução do precursor metálico com uso de ácido ascórbico, enquadrado no cenário de nucleação de LaMer [80]. Nesse cenário, uma solução contendo nanopartículas de aproximadamente mesmo tamanho pode ser alcançada através da decomposição dos sais precursores em íons ou complexos solúveis intermediários, aumentando gradativamente a concentração de íons na solução até atingir a concentração mínima para dar início ao processo de nucleação (concentração de supersaturação). Se o processo de nucleação for rápido o suficiente para apenas formar os primeiros núcleos, a concentração cai abaixo da concentração mínima para nucleação. O crescimento desses núcleos se dará após cessado o estágio da nucleação. Dessa forma, com uma nucleação rápida bem separada do processo de crescimento, os núcleos surgidos praticamente no mesmo instante têm condições de crescer em média com a mesma taxa.

Note que a evolução temporal da fração de platina metálica pode ser correlacionada com a cinética de crescimento do raio médio das nanopartículas. Como o líquido é um meio ácido e altamente reativo, não é esperado que os átomos metálicos na superfície da nanopartícula sejam zero-valentes. Sendo assim, a fração de átomos zero-valente, ou metálicos, correspondem ao interior da nanopartícula. Para nanopartículas esféricas a razão entre átomos internos e átomos de superfície é  $R/4r_0$ , onde  $r_0$  é o raio atômico e  $R$  é o raio da nanopartícula. Por isso, desde que a nanopartícula tenha um tamanho suficiente para distinguir átomos internos ("bulk") de átomos de superfície, pode-se estabelecer a relação de proporcionalidade  $\%Pt^0 \propto R$ .

Estabelecida essa relação, pode-se concluir que a fase seguinte corresponde ao crescimento das nanopartículas que absorvem íons metálicos dissolvidos na solução. Esta evolução é bem representada por  $R \propto t^{1/3}$ , se adequando ao cenário de LaMer e à teoria de Lifshitz-Slyozov para amadurecimento de Ostwald (do inglês, Ostwald ripening) limitado pela difusão [81]. Esse processo especifica de que maneira se dá o crescimento das nanopartículas: a fim de minimizar a energia superficial, nanopartículas maiores crescem absorvendo solutos metálicos enquanto núcleos e nanopartículas menores perdem átomos metálicos para a solução, sendo que o processo mais lento é a difusão dos solutos metálicos até as nanopartículas em crescimento. Essa observação pode ser confrontada com o amadurecimento de Ostwald limitado pela reação, quando o

processo mais lento é o rearranjo dos átomos de superfície e então  $R \propto t^{1/4}$ , [82], bem como outro cenário recentemente proposto em que o processo de nucleação é lento e contínuo, concomitante a um rápido crescimento autocatalítico da superfície das nanopartículas [83], onde a cinética de crescimento das NPs tem uma forma sigmoide, diferente da evolução monotônica observada na figura 31. A última fase do processo de formação das NPs corresponde a um crescimento mais lento, provavelmente logarítmico, onde entram em ação os agentes passivador (SC) e encapsulador (PVP), que adsorvidos à superfície das NPs, eventualmente cessam o crescimento das NPs e previnem aglomerações entre NPs através de repulsão estérica entre as moléculas adsorvidas de PVP [84].

### 5.1.2 Formação das nanopartículas de Cu

A figura 32 apresenta os espectros DXAS obtidos na borda K do Cu das soluções em etilenoglicol (EG) com as seguintes composições  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  em EG,  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{CS}$ ,  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{CS} + \text{PVP}$  em EG, em comparação com os padrões de CuO e  $\text{Cu}_2\text{O}$  junto de uma folha metálica de cobre (Cu padrão).

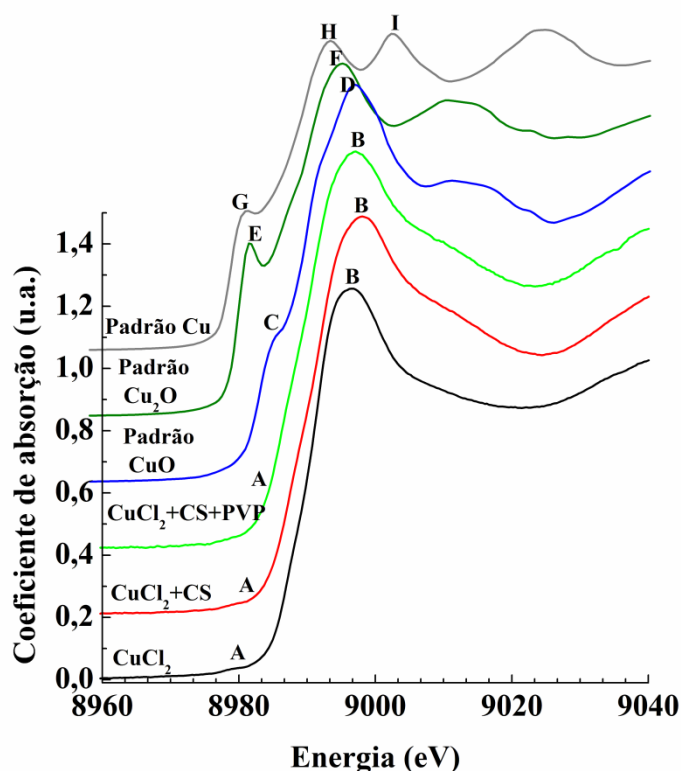
Os espectros das soluções de  $\text{CuCl}_2$  ( $\text{CuCl}_2 + \text{CS}$ ,  $\text{CuCl}_2 + \text{CS} + \text{PVP}$ ) são bastante similares e são característicos de  $\text{Cu}^{+2}$  em geometria octaédrica. Os três espectros apresentam uma primeira transição de baixa intensidade (estrutura A) seguida de outra bastante intensa (estrutura B). Estas transições correspondem respectivamente a uma transição  $1s \rightarrow 3d$  que é proibida pelas regras de seleção dipolares e a transição permitida  $1s \rightarrow 4p$ .

No espectro do CuO são observadas duas transições eletrônicas na borda de absorção (estruturas C e D). No CuO o cobre se encontra em uma geometria quadrado planar ligeiramente distorcida. As transições C e D são permitidas pelas regras de seleção dipolares e correspondem a transição  $1s \rightarrow 4p_z$  (C) e  $1s \rightarrow 4p_{xy}$  (D).

O espectro de  $\text{Cu}_2\text{O}$  também apresenta duas transições eletrônicas (estruturas E e F). Essas transições são respectivamente  $1s \rightarrow 4p_{xy}$  (E) e  $1s \rightarrow 4p_z$  (F). Na estrutura do  $\text{Cu}_2\text{O}$  o cobre está ligado linearmente a dois átomos de oxigênio, ao passo que o oxigênio é tetraedricamente coordenado por quatro átomos de cobre.

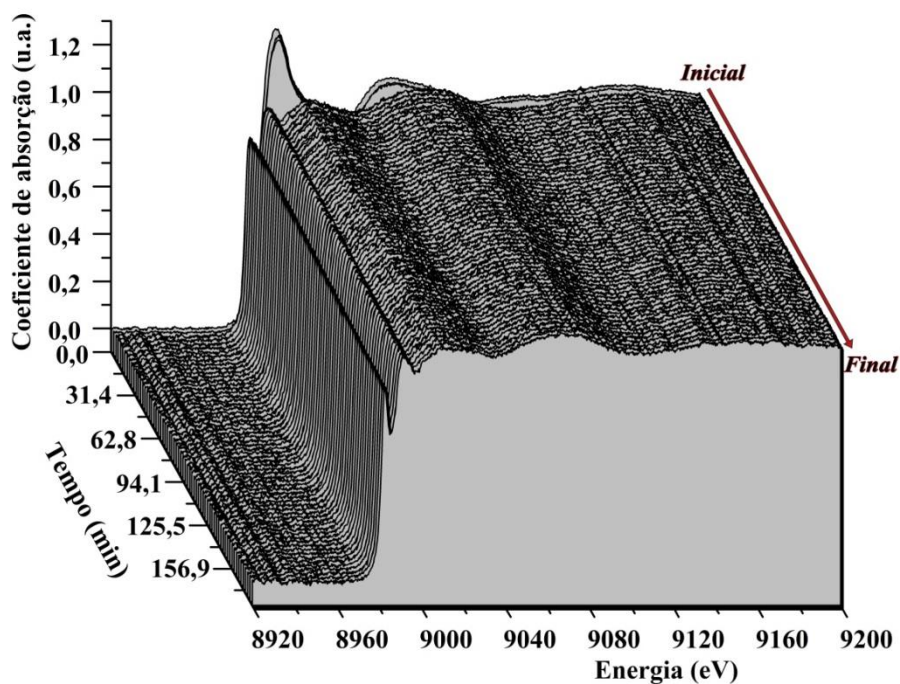
No cobre metálico, a transição  $1s \rightarrow 4p$  ocorre em energia mais baixa (estrutura G), e as estruturas H e I são características do empilhamento *fcc*, e se originam em fenômenos de espalhamentos múltiplos do fotoelétron na estrutura do cobre (Figura 32).

É importante ressaltar que a posição da borda de absorção é característica do estado de oxidação do cobre.

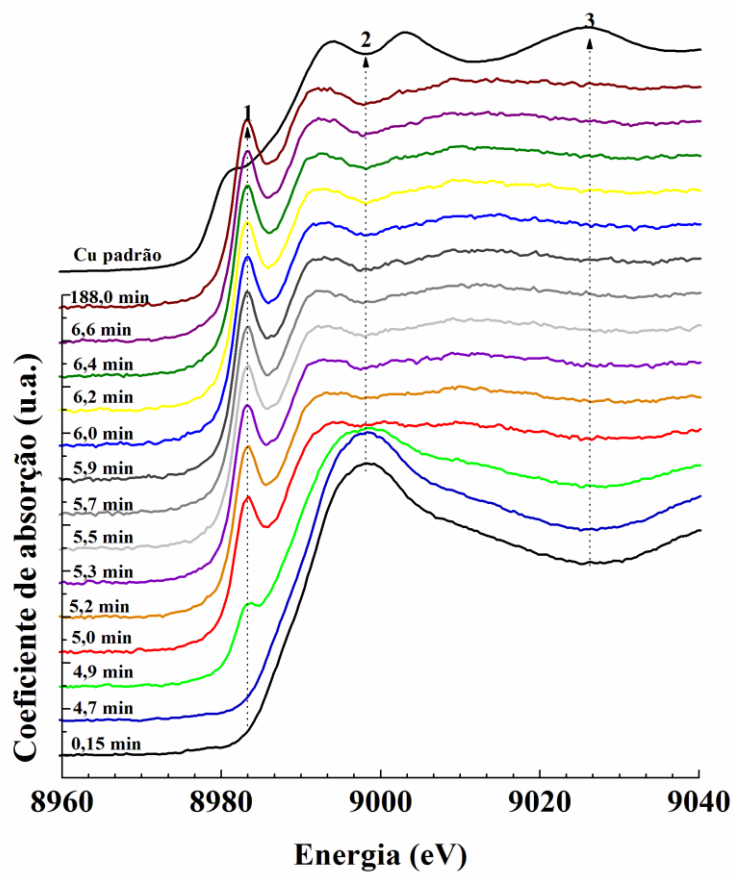


**Figura 32:** Espectros de XANES da borda K do cobre usados como referência: solução de cloreto de cobre ( $\text{CuCl}_2$ ), ( $\text{CuCl}_2+\text{CS}$ ), ( $\text{CuCl}_2+\text{CS}+\text{PVP}$ ), óxido cúprico ( $\text{CuO}$ ), óxido cuproso ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) e do cobre metálico ( $\text{Cu}^0$ ).

A Figura 33 apresenta a evolução temporal dos espectros de XANES *in situ* das NPs monometálicas de Cu (Col-Cu). Nesta reação o tempo necessário para acumulação de cada espectro era da ordem de 9,5 segundos. Podemos observar que os espectros sofrem mudanças significativas em função do tempo de reação. Para melhor visualizar as alterações, alguns dos espectros são representativos da reação apresentados na Figura 34.



**Figura 33:** Evolução temporal de XANES durante a formação de NPs de Cu. A reação foi monitorada por 188,3 minutos. O tempo de acumulação para cada espectro é de 9,5 segundos.

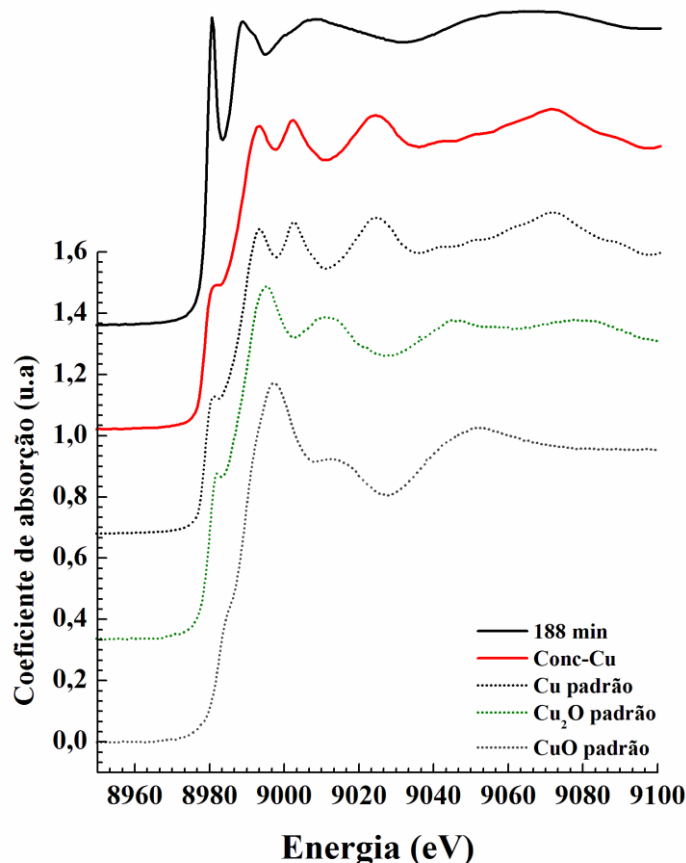


**Figura 34:** XANES representativos da reação de formação de NPs de Cu, contendo as mudanças significativas do espectro de XANES da borda K do Cu, junto do padrão de Cu.

As curvas obtidas para  $t = 0,15$  e  $4,7$  min são característicos de  $\text{Cu}^{+2}$  em geometria octaédrica, sugerindo estrutura do tipo  $(\text{Cu}(\text{OH})_2)^{+2}$ . Para  $t = 4,9$  min aparece um pré-pico (1) em  $\approx 8983$  eV, sugerindo uma mudança de geometria da cinética de formação.

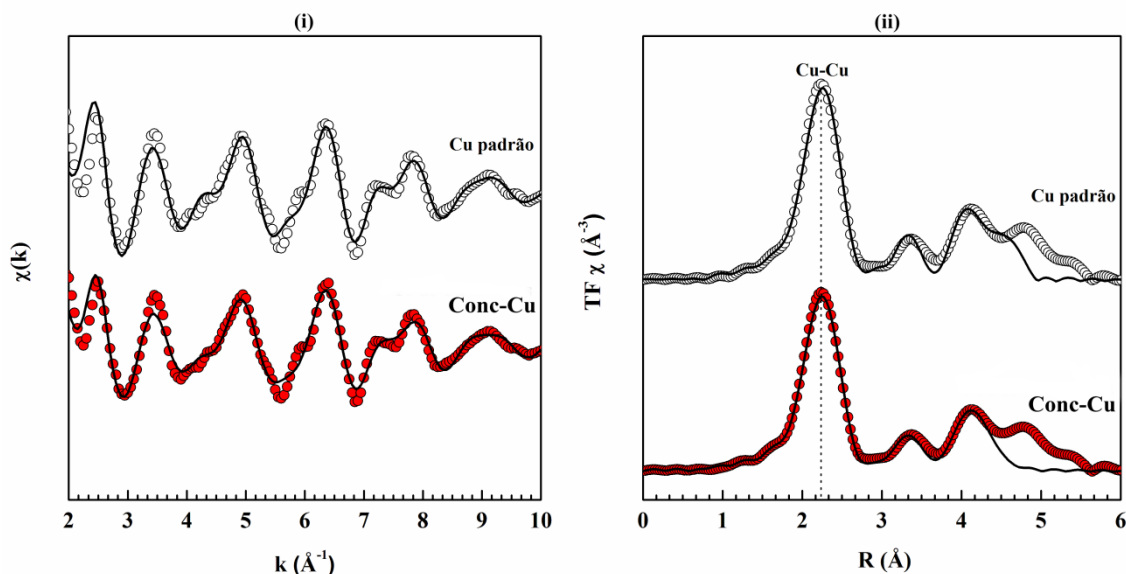
Em  $t = 4,9$  min, observa-se duas transições eletrônicas na borda de absorção (1 e 2). Levando-se também em consideração a altura relativa da primeira transição em relação à segunda transição, podemos afirmar que se trata de uma distorção da geometria octaédrica. A transição de mais baixa energia é a  $1s \rightarrow 4p_z$  e a de mais alta energia a  $1s \rightarrow 4p_x, 4p_y$  encontrada em geometrias quadrado planares. Para  $t = 5,0$  min, observa-se um aumento de intensidade da primeira transição e diminuição de intensidade da segunda transição. A partir de 7 minutos os espectros de XANES não sofrem mudanças significativas, permanecendo inalterados até 188 minutos.

O espectro final da reação não se parece com o espectro do metal, isso porque existe uma interferência no sinal de absorção de raios X proveniente do etilenoglicol, alterando o sinal característico de  $\text{Cu}^0$  [85]. Ao final da reação, a solução coloidal de cobre foi tratada com acetona. O material sólido foi coletado e o espectro de XAS *ex situ* obtido está mostrado na Figura 35, junto dos padrões de  $\text{Cu}_2\text{O}$  e  $\text{CuO}$ . O espectro do sólido se assemelha ao padrão de  $\text{Cu}$ , sugerindo que na solução o cobre estava na forma complexada com o PVP e / ou EG.



**Figura 35:** XANES do padrão de cobre metálico,  $\text{Cu}_2\text{O}$  e  $\text{CuO}$ , comparado com o final da cinética de Cu em preto, e as NPs após a extração do etilenoglicol "Conc-Cu".

A Figura 36 mostra os sinais (i)  $\chi(k)$  e (ii) as correspondentes transformadas de Fourier (TF) do sinal de EXAFS para a amostra "Conc-Cu" logo após as medidas de DXAS *in situ* medido através de XAS *ex situ*, bem como os resultados quantitativos para o Cu padrão. O sinal  $\chi(k)$  apresenta um leve amortecimento nas oscilações de EXAFS, permanecendo o sinal característico do Cu metálico. A transformada de Fourier tem um pico principal em  $\approx 2,24 \text{ \AA}$ , seguida de três oscilações em 3,36, 4,11 e 4,81  $\text{\AA}$ , que estão associados a ligações Cu-Cu na esfera de coordenação.



**Figura 36:** (i) Sinais de EXAFS da borda K do Cu e (ii) correspondente transforma de Fourier para o padrão de Cu e para as NPs Conc-Cu. Os pontos representam as medidas experimentais, enquanto a linha o melhor ajuste teórico obtido.

Os resultados quantitativos para a esfera de coordenação estão dispostos na Tabela 7. O valor correspondente ao fator- $\mathcal{R}$  para as NPs de Cu resultaram em 0,008, indicando a boa qualidade do ajuste. Observam-se poucas mudanças em " $N$ " se comparados ao padrão: de 10,2 ao invés de 12 para a esfera de coordenação e 5,7 ao invés de 6, para a segunda camada de vizinhos.

O fator de Debye-Waller, que é uma indicação da desordem térmica e estrutural, é superior em comparação com o padrão de Cu, como o caso já investigado pelo grupo [38], que reflete indício de escala nanométrica. Este elevado valor de desordem térmica e estrutural ocorre porque as NPs ainda estavam na fase líquida.

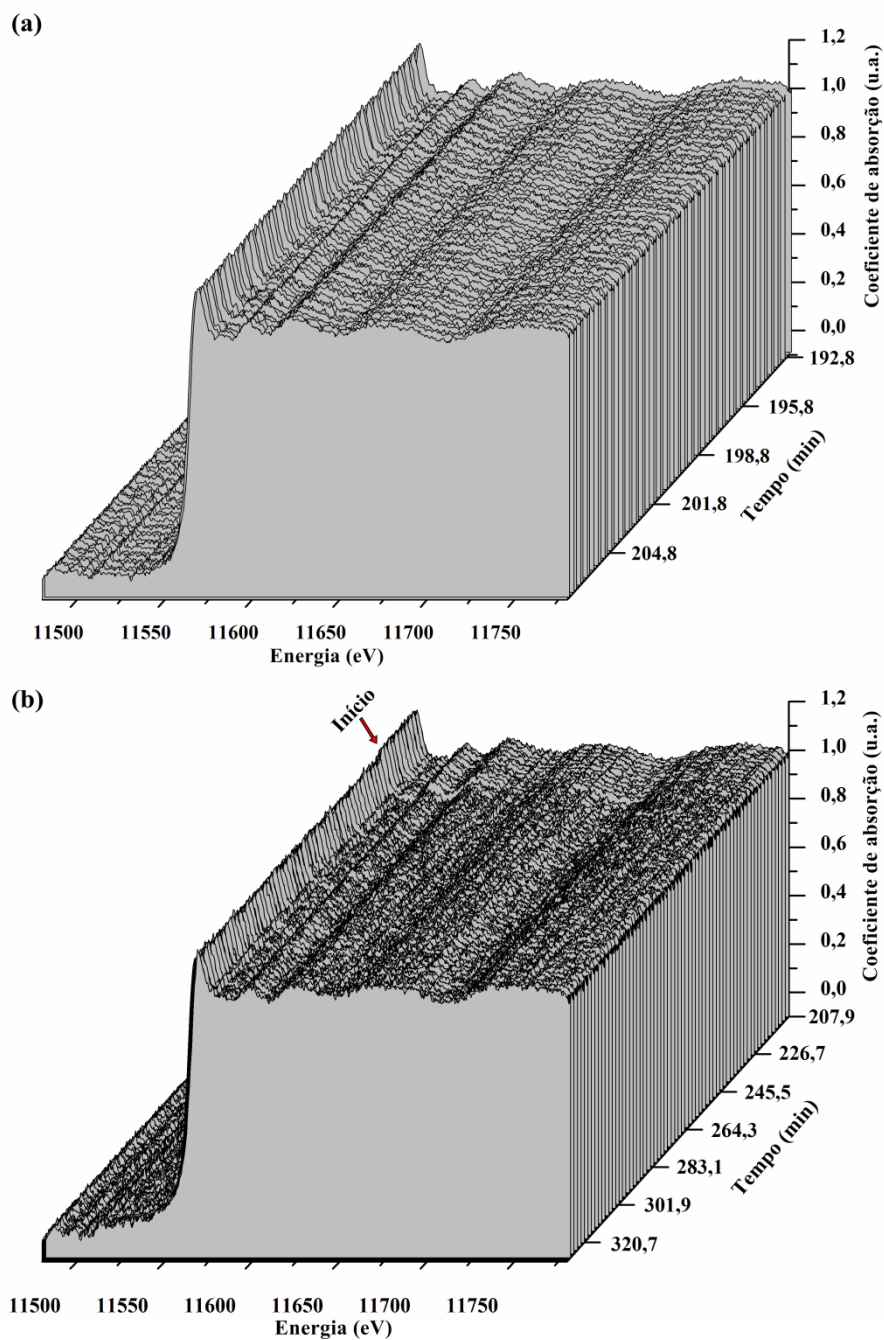
**Tabela 7:** Resultados obtidos da análise quantitativa dos dados de EXAFS para a esfera de coordenação, fornecendo o número de coordenação ( $N$ ), distância ( $R$ ) e fator de Debye-Waller ( $\sigma^2$ ) para as NPs "Conc-Cu" e para o padrão de Cu.

Amostra	Par	$N$	$R$ (Å)	$\sigma^2$ ( $10^{-2}$ Å <sup>2</sup> )
Cu padrão	Cu-Cu	$11,8 \pm 0,2$	$2,55 \pm 0,01$	$(0,84 \pm 0,01)$
	Cu-Cu	$5,8 \pm 0,5$	$3,61 \pm 0,02$	$(1,08 \pm 0,11)$
Conc-Cu	Cu-Cu	$10,2 \pm 1,6$	$2,54 \pm 0,01$	$(0,87 \pm 0,02)$
	Cu-Cu	$5,7 \pm 0,5$	$3,58 \pm 0,02$	$(1,38 \pm 0,17)$

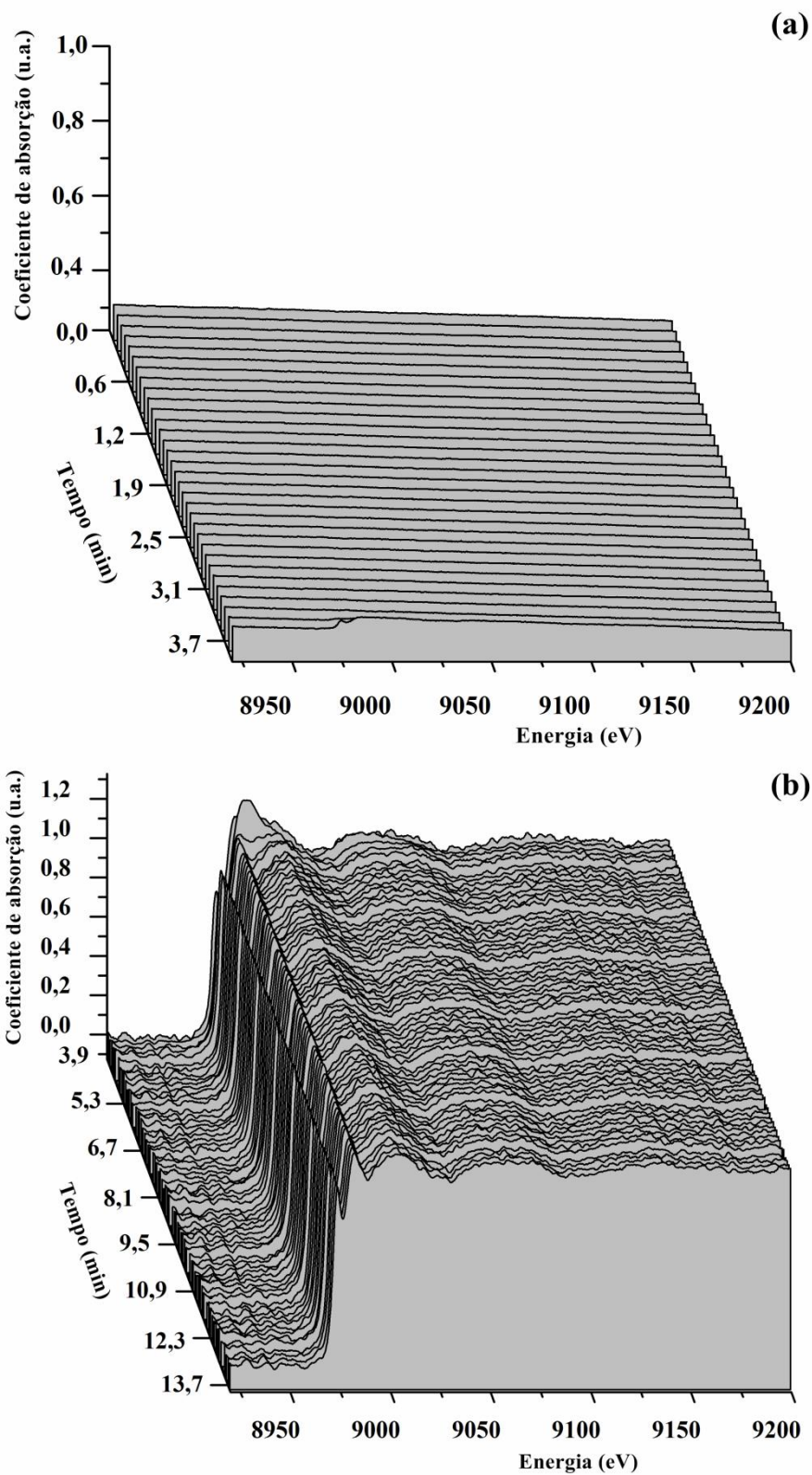


### 5.1.3 Formação das nanopartículas de Pt-Cu

O monitoramento da formação das NPs de Pt-Cu foi acompanhado nas duas bordas de absorção (borda  $L_3$  da Pt e borda K do Cu). Na formação de Pt-Cu, as NPs de Pt já estavam formadas. Neste caso foi usado as NPs de Pt monometálicas que já encontravam-se dentro do reator (Col-Pt) (item 4.1.1). Com a reação de Pt formada, foi adicionada a solução de Cu ( $\text{CuCl}_2 + \text{CS} + \text{PVP}$ ) ainda não formada e ácido ascórbico, simultaneamente. Esta mesma configuração foi adotada na borda K do Cu. Com uma solução de Pt já formada dentro do reator, foram adicionados reagentes (solução de íons de Cu e ácido ascórbico) remotamente. A figura 37 mostra: em (a) XANES para as NPs de Pt e (b) após a adição de ácido ascórbico. O mesmo ocorre para a figura 38: em (a) as NPs de Pt monometálicas já formadas e (b) após a adição da solução de ( $\text{CuCl}_2 + \text{CS} + \text{PVP}$ ) e ácido ascórbico medidos na borda K do Cu.



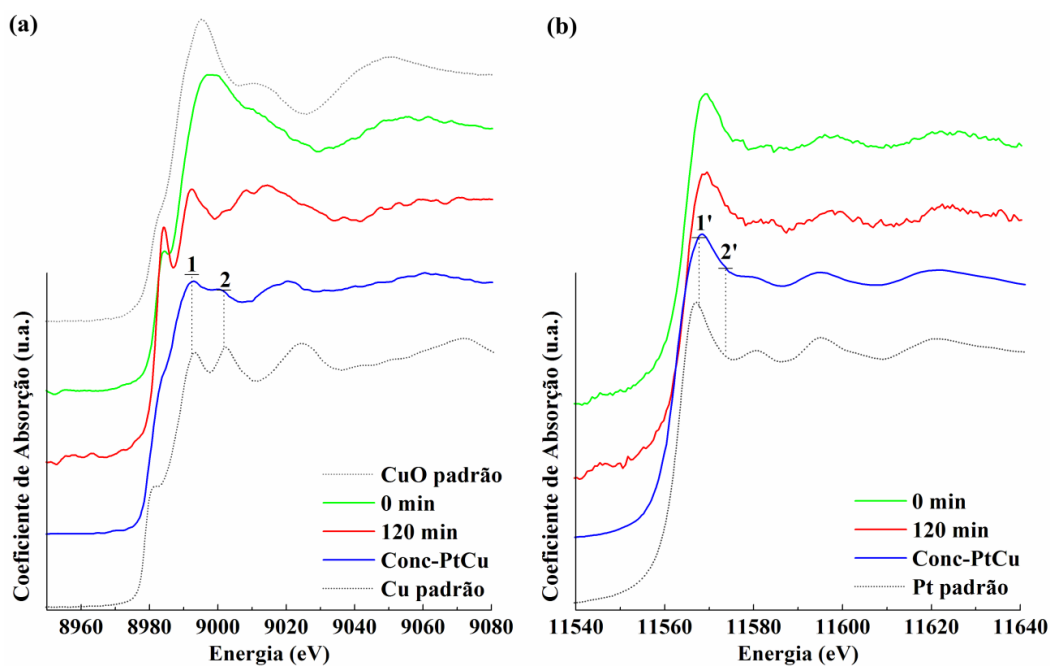
**Figura 37:** (a) medida de XANES antes da adição de  $\text{CuCl}_2 + \text{CS} + \text{PVP}$  e ácido ascórbico. (b) após a adição dos reagentes responsáveis pela formação de Col-PtCu, medidos na borda  $L_3$  da Pt.



**Figura 38:** (a) XANES da solução contendo NPs de Pt. (b) após a adição de  $\text{CuCl}_2$  + CS + PVP + ácido ascórbico medidos na borda K do Cu a partir de 3,7 minutos.

As medidas de XANES na borda K do Cu da Pt-Cu são similares às medidas das NPs de Cu monometálicas, com rápida mudança, cerca de 10 minutos, permanecendo sem mudanças significativas por até 2 h de reação.

Neste caso, as NPs também passaram por extração de solvente via tratamento químico, resultando em NPs Conc-PtCu. A análise do pico principal próximo a 8992 eV (1) corresponde a uma transição de  $1s \rightarrow 4p$ , característica de estados vazios no nível 4p [86]. O leve aumento na intensidade da borda de absorção pode ser atribuído a presença de Pt, de acordo com [87]. O segundo pico principal (2) prossegue paralelo ao pico do Cu metálico, porém com intensidade levemente menor em relação ao (1). Na borda  $L_3$  da Pt, temos uma transição do estado  $2p \rightarrow 5d$  (11568 eV (1')), onde a intensidade da borda de absorção diminui com a presença de Cu em relação ao padrão de Pt metálica. Este comportamento ocorre quando os estados desocupados são parcialmente preenchidos por elétrons transferidos pelo Cu, ocasionando uma transferência de carga efetiva nas NPs de Conc-PtCu, semelhante ao que ocorre em Pt-Cu, Pd-Cu e PtPd [44, 88]. Como resultado é possível notar que em (2'), se torna mais alargado em relação a Pt metálica. Na figura 38 (b), são mostrados apenas os 15 primeiros minutos de reação, mostrando que não ocorrem mudanças além deste tempo. Neste caso também ocorre a interferência do solvente nas NPs de Col-PtCu. A figura 39 mostra a comparação entre o início e final de cada processo junto das NPs de Conc-PtCu medida em cada borda de absorção.



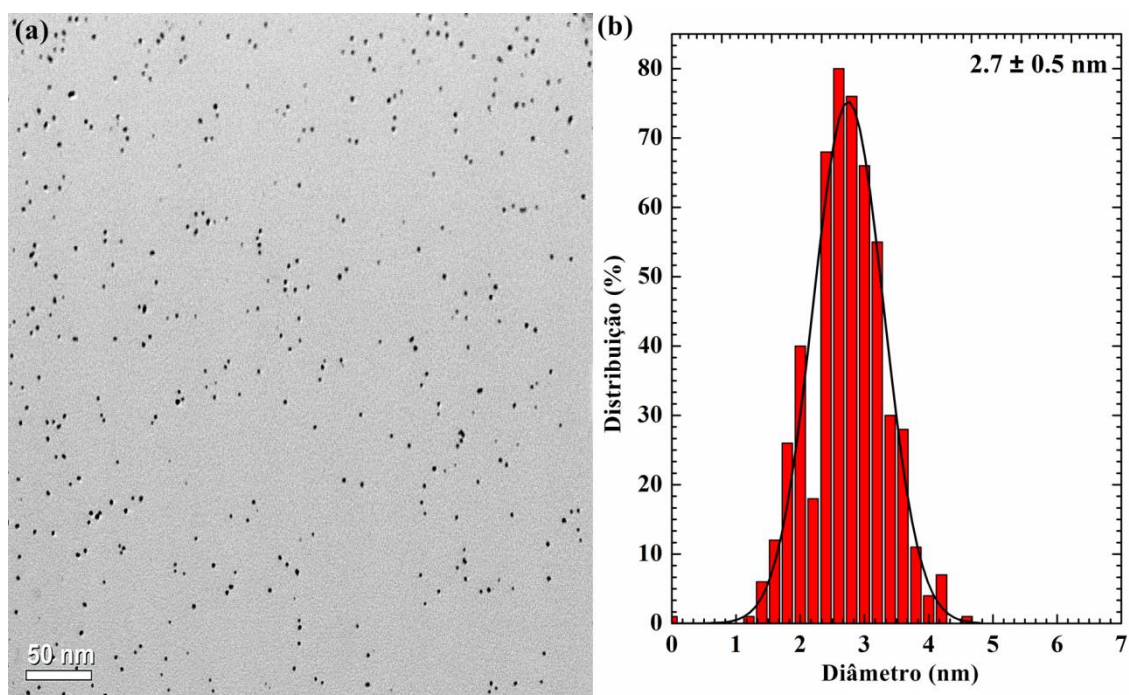
**Figura 39:** Comparação entre o início e final de cada processo, junto das NPs "Conc-PtCu", (a) na borda K do Cu e (b) na borda  $L_3$  da Pt.

## 5.2 Medidas *ex situ* e Estabilidade Temporal das Nanopartículas

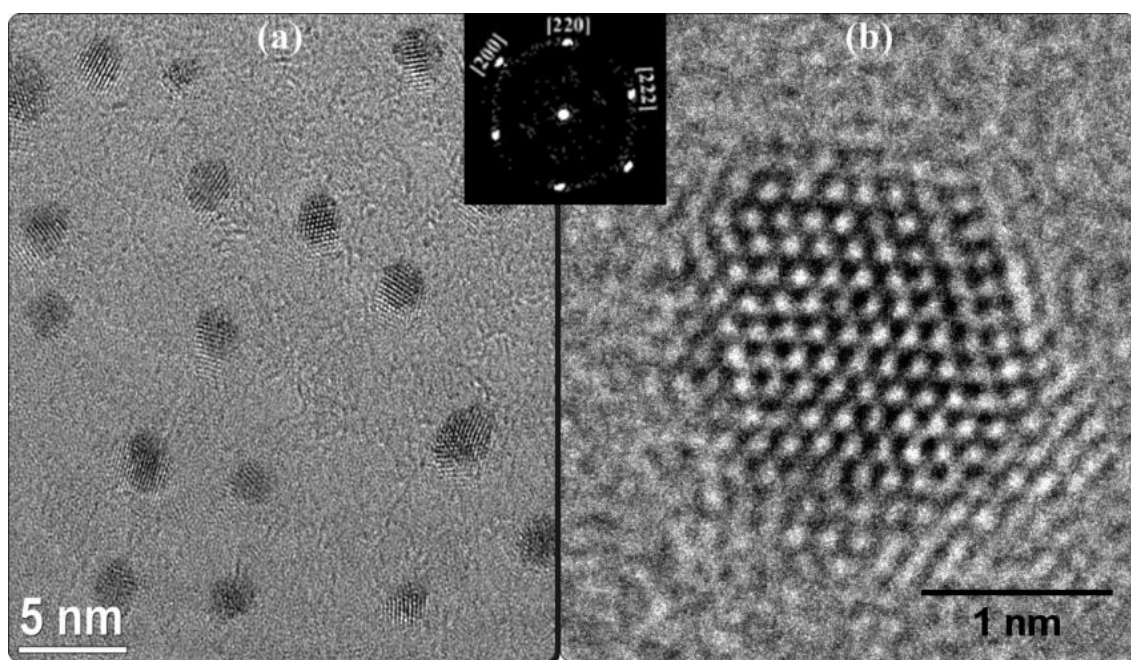
### 5.2.1 Medidas de TEM, XRD e estabilidade das nanopartículas de Pt

Os resultados de TEM 120 kV mostram que o diâmetro final das NPs na solução coloidal corresponde a uma média de  $2,7 \pm 0,5$  nm a partir da contagem de 500 NPs, como pode ser visualizado na figura 40 (a), juntamente com sua distribuição de tamanho na figura 40 (b). As NPs são caracterizadas por uma morfologia semelhante a pseudo-esférica, distribuídas homogeneamente sem haver a formação de cadeias ou agregados.

A análise de TEM de alta resolução (HRTEM), medida através de um microscópio de 200 kV, reforça a teoria e discussão a respeito do mecanismo de formação das NPs de Pt (Col-Pt), bem como a distribuição de tamanho adquirida por TEM, indicando um tamanho médio de  $2,3 \pm 0,6$  nm com distribuição homogênea figura 41 (a) e 41 (b). Extraíndo a TF da imagem de alta resolução, podemos verificar uma orientação predominante, correspondente a (222), (400) e (331) com os espaçamentos  $d$  correspondente a 0,21 nm, 0,19 nm e 0,18 nm, todos maiores em relação aos valores de Bulk [89], característico de NPs com tamanho na ordem de alguns nanômetros, como mostrado pelas imagens de microscopia.



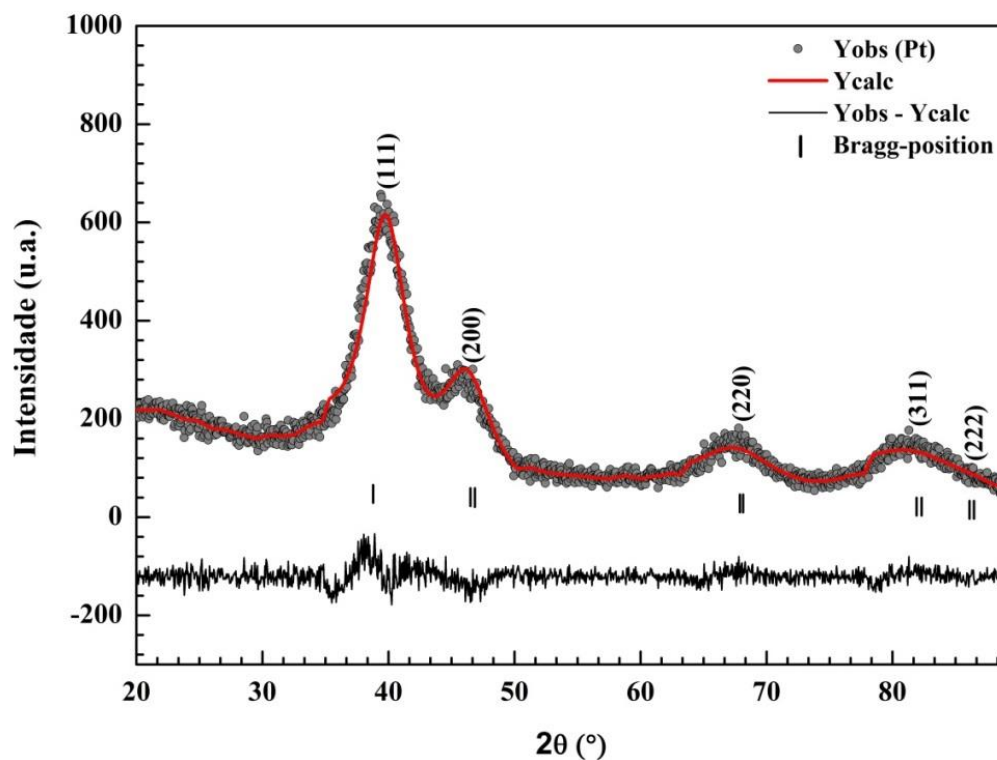
**Figura 40:** (a) imagem de TEM 120 kV mostrando a uniformidade das NPs Col-Pt (b) representa a distribuição de tamanho médio das NPs de aproximadamente  $2,7 \pm 0,5$  nm.



**Figura 41:** Imagem de HRTEM 200 kV. (a) Imagem ampliada 10 k e (b) ampliação de 1200 k acompanhada da transformada de Fourier com os planos cristalinos indexados.

O tamanho médio obtido por TEM, também foi verificado pelo método de refinamento Rietveld, realizado para NPs extraídas a vácuo em 270 °C (Tvac-Pt). O padrão de escala obtido ( $Y_{obs}$ ) é mostrado na Figura 42, onde se podem ver os cinco picos de difração característicos da platina metálica na fase cúbica. Na Figura 42, mostra-se também a curva simulada ( $Y_{calc}$ ) obtida através da aplicação do método de Rietveld com o código FULLPROF. A curva de diferença entre  $Y_{obs} - Y_{calc}$  reflete uma melhor precisão no valor de  $\chi^2$  para o refinamento (1,27).





**Figura 42:** Difração de raios X (Yobs - círculos cinza) de NPs de Pt (Tvac-Pt) não suportadas, junto da curva simulada através da aplicação do refinamento Rietveld (Ycalc - linha vermelha).

Os resultados adquiridos pelo método de refinamento estão dispostos na tabela 8, onde também são apresentados os parâmetros estruturais extraídos do número ICSD 64917, correspondente a base de dados para simples comparação. Observa-se um alargamento dos picos de Bragg, um efeito predominante de redução de tamanho dos cristalitos [76]. Na mesma tabela o tamanho médio dos cristalitos de Pt são apresentados, os quais foram estimados aplicando a equação de Scherrer (supondo cristalitos esféricos) para os picos de difração relacionados com os planos cristalinos (111), (200), (220), (311) e (222) da estrutura *fcc* Pt. Calculando a média dos valores de D (diâmetro) para cada plano, obteve-se um tamanho médio com cerca de  $1,7 \pm 0,4$  nm para os cristalitos de Pt. Este valor está de acordo com os resultados obtidos por TEM e HRTEM.

**Tabela 8:** Resultados da análise de XRD para as NPs de Pt (Tvac-Pt).

<i>Hkl</i>	$2\theta^a$ (°)	$2\theta^b$ (°)	$d_{hkl}^c$ (Å)	$d_{hkl}^d$ (Å)	FWHM <sup>e</sup> (°)	$D^f$ (nm)
1 1 1	39,735	39,942	2,266	2,258	1,990	2,29
2 0 0	46,211	46,458	1,962	1,955	2,348	2,05
2 2 0	67,417	67,784	1,387	1,383	3,669	1,55
3 1 1	81,198	81,661	1,183	1,179	4,714	1,35
2 2 2	86,640	86,167	1,133	1,129	5,096	1,32

Tamanho médio por XRD:  $1,7 \pm 0,4$  nm

Tamanho médio por TEM:  $2,7 \pm 0,4$  nm

a Posição dos picos obtidos pelo refinamento Rietveld.

b Posição dos picos da base ICSD número 64917.

c Distâncias interplanar do refinamento Rietveld.

d Distâncias interplanar da base ICSD número 64917.

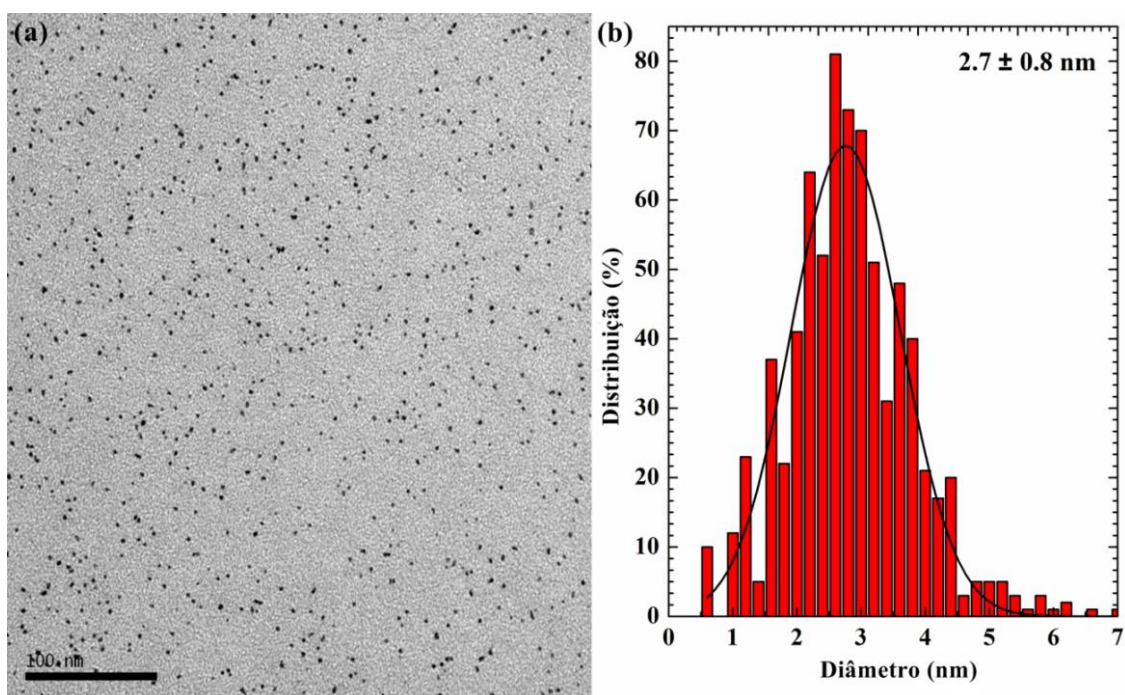
e FWHM obtido através do refinamento Rietveld.

f Tamanho médio dos cristalitos de Pt calculados via equação de Scherrer, usando o FWHM e a posição do pico obtidos a partir de dados do ajuste.

Como mostrado na Tabela 8, as posições de Bragg estão de acordo com os valores encontrados na base de dados (Crystallographica Serch-Match version (2.1.1.1)) para a Pt bulk. Ao comparar os valores de  $d_{hkl}$  calculados e os valores do banco de dados, pode-se perceber que as distâncias interplanares da Pt são muitas vezes contraídas ou expandidas para NPs metálicas, ou seja, isso implica que o parâmetro de rede da Pt, observado em muitos casos, pode ser menor ou maior do que o valor de Bulk. A redução ou o aumento do parâmetro de rede com a diminuição do tamanho das NPs de um metal, tem sido relatado tanto na forma experimental quanto teórica [89-93]. Através do cálculo do parâmetro de rede da Pt, usando as distâncias interplanares do cristal para cada plano, e a média dos valores obtidos, foi encontrado um valor médio correspondente a 3,925 Å. Na base de dados verificou-se que o valor é de 3,911 Å. Dessa forma, observou-se uma expansão relativa de 0,35 % no parâmetro de rede da Pt. Não é um resultado conclusivo, uma vez que está dentro do erro experimental. Porém, pode ser tomado como uma indicação da expansão da célula unitária para as NPs de Pt. Neste caso, isso pode estar relacionado com dimensões nanométricas.



Após as medidas TEM, HRTEM e XRD, parte da solução contendo as NPs de Pt (Col-Pt) foi guardada durante um período de 9 meses abrigado da luz, com o objetivo de verificar a estabilidade das NPs em função do tempo juntamente com sua distribuição de tamanho. O aspecto da solução coloidal não se alterou por este longo período de tempo, sem haver a precipitação das NPs. As imagens de TEM 120 kV, mostraram que elas ainda permanecem com um tamanho cerca de  $2,7 \pm 0,8$  nm (500 NPs de contagem), em regime altamente monodisperso.

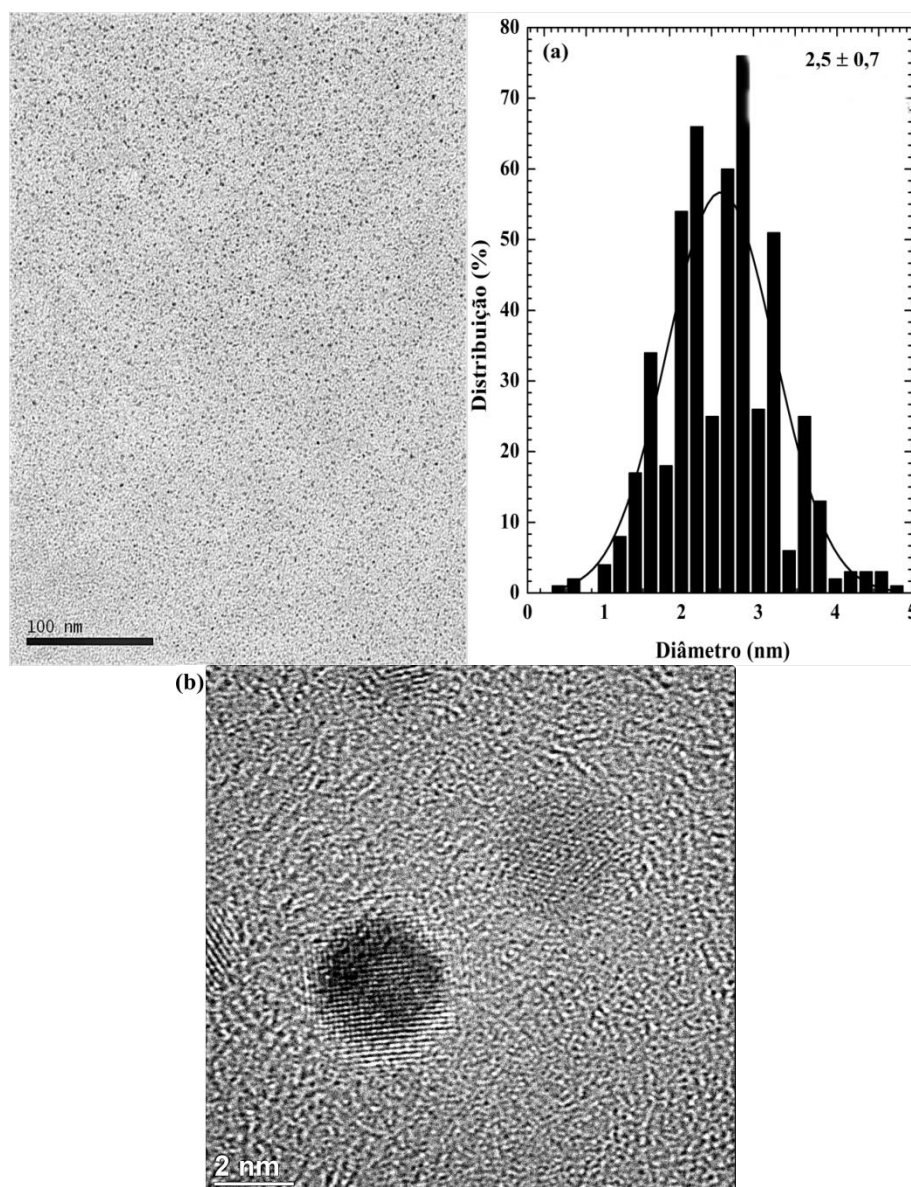


**Figura 43:** (a) Imagem de TEM 120 kV após 9 meses de envelhecimento, onde ainda existe uma homogeneidade monodispersa das NPs de Pt. (b) Representa a distribuição do tamanho das NPs (Col-Pt) com cerca de  $2,7 \pm 0,8$  nm.

### 5.2.2 Medidas de TEM, XRD e estabilidade das nanopartículas de Cu

A investigação por TEM possibilitou obter uma estimativa do tamanho das NPs de Cu denominadas de "Col-Cu". A distribuição de tamanho foi obtida com a contagem de 500 NPs em locais arbitrários das imagens de microscopia. O ajuste do histograma foi obtido através de uma função gaussiana para a distribuição de tamanhos das NPs. O

diâmetro médio obtido foi de  $2,5 \pm 0,7$  nm (Figura 44 (a)). Este valor também foi confirmado através de HRTEM (Figura 44 (b)).



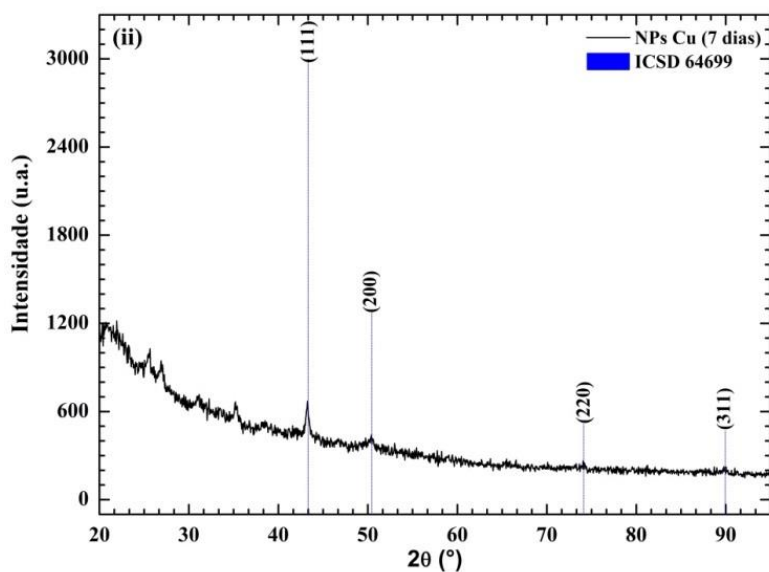
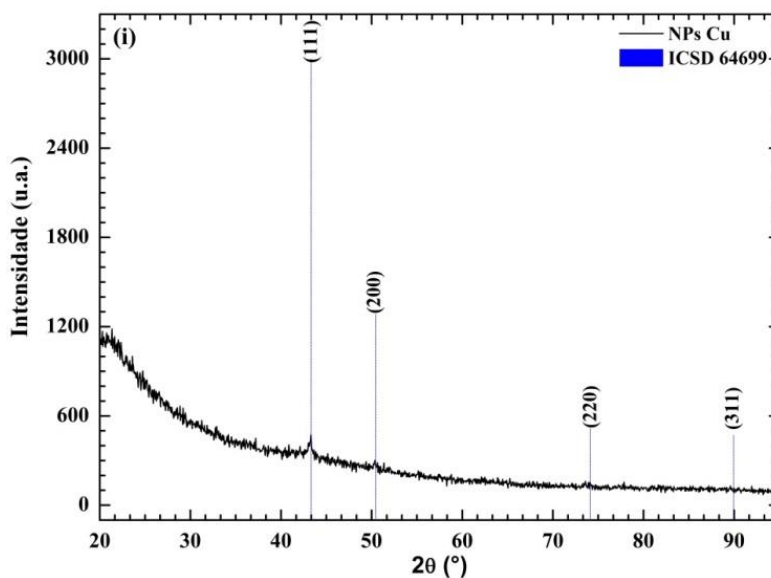
**Figura 44:** (a) Imagens de TEM e histograma da distribuição de tamanhos, cujo valor médio é de  $2,5 \pm 0,7$  nm (b) HRTEM da mesma amostra que confirma a distribuição de tamanho.

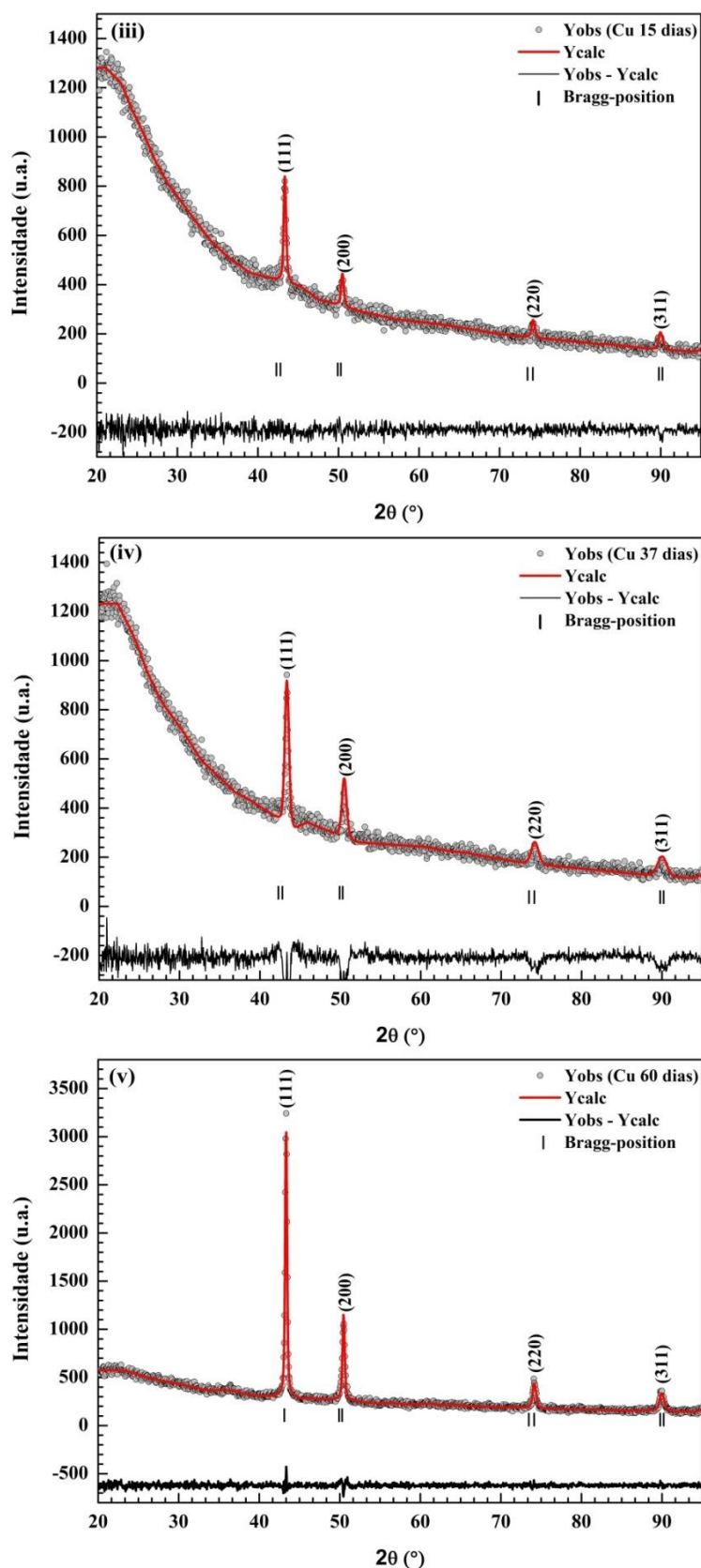
O difratograma das NPs de cobre, extraídas a vácuo, (Tvac-Cu) (Figura 45 (i)) apresenta os picos correspondentes ao cobre metálico, porém, com baixa intensidade e um fundo (background) bastante intenso.

Assim, uma solução de NPs coloidais de Cu (Col-Cu) foi deixada em repouso, e pequenas quantidades foram coletadas em intervalos de dias para serem avaliadas por

XRD (Figura 45). Tais medidas assinalaram uma evolução, e com 7 dias de "envelhecimento" começaram a aparecer mais claramente os picos esperados para o Cu metálico (Figura 45 (ii)). Também surgem outros picos entre  $22^\circ$  a  $38^\circ$  que não se repetem em outras medidas de XRD, o que leva a crer que são uma provável contaminação. Os picos se intensificaram com o tempo (até 60 dias), sem surgir fases de óxidos, mesmo o Cu possuindo uma tendência muito grande a oxidação. As medidas obtidas logo após o aparecimento de todas as fases do Cu, foram submetidas a análises de refinamento Rietveld, para uma maior certeza dos tamanhos obtidos para as NPs.

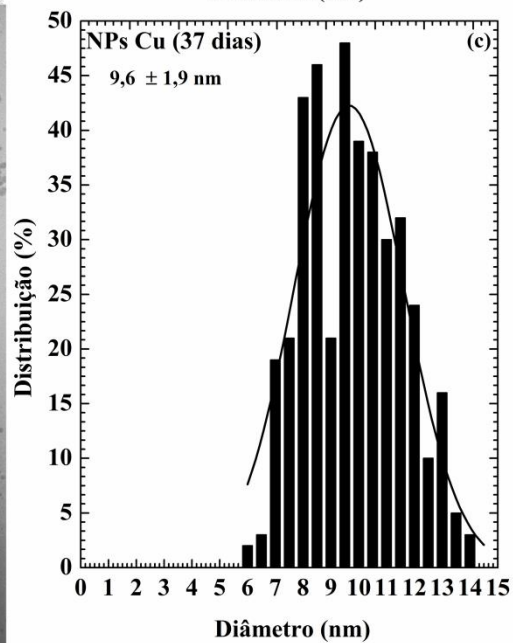
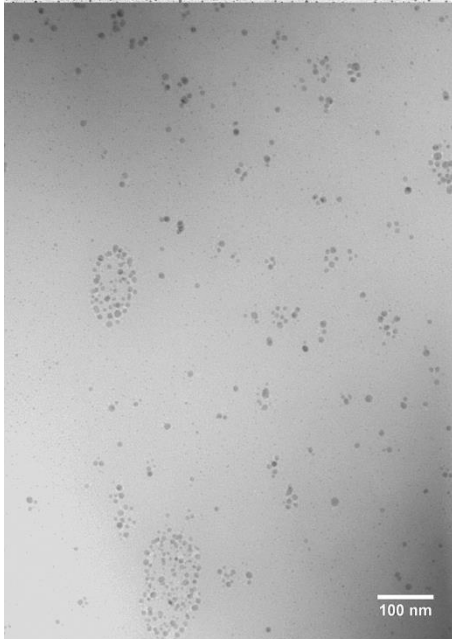
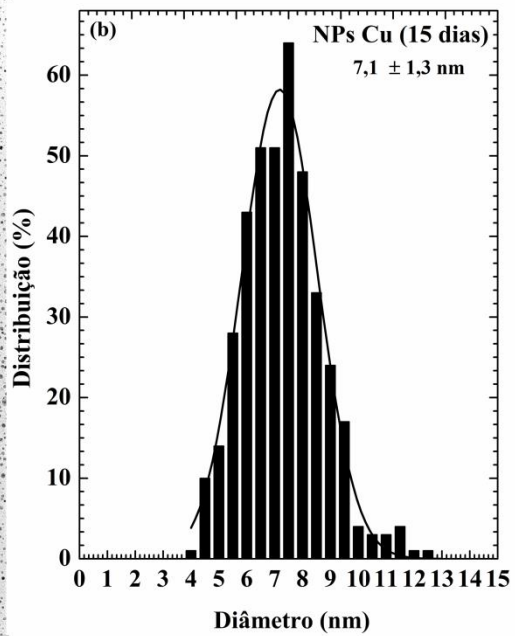
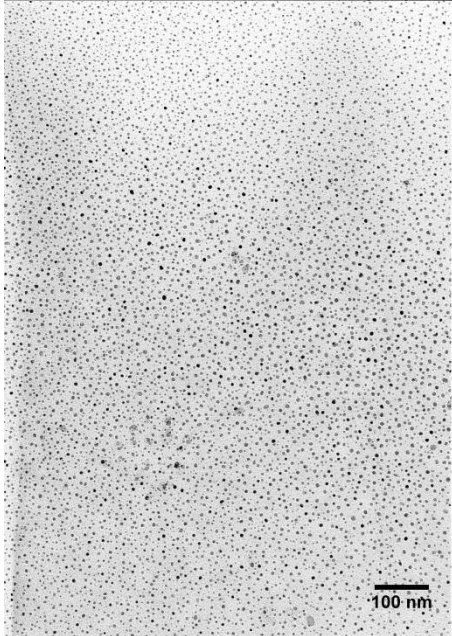
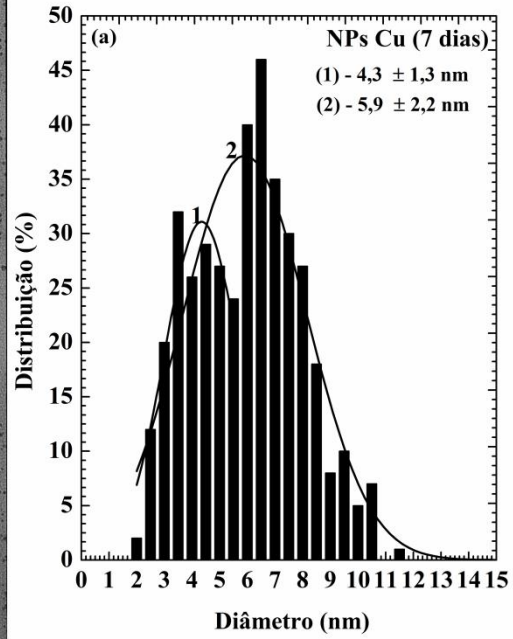
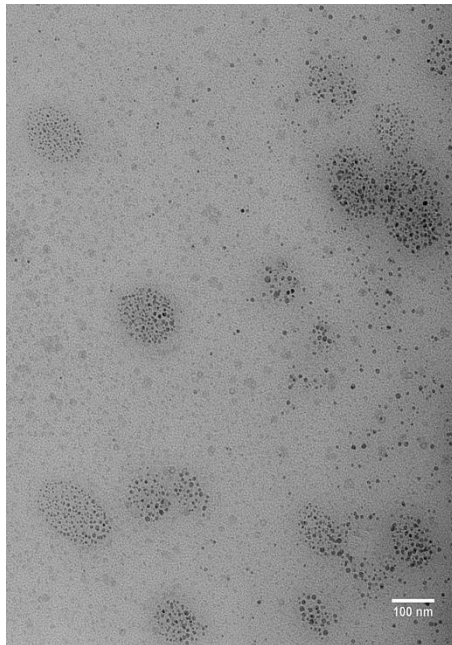
Imagens de TEM das mesmas amostras analisadas por XRD foram coletadas (Figura 46), onde se evidenciou um aumento do tamanho médio com o tempo de repouso. Com 60 dias de envelhecimento (Figura 46 (d)), as NPs de Cu alcançaram um diâmetro médio de  $17,1 \pm 4,3$  nm.

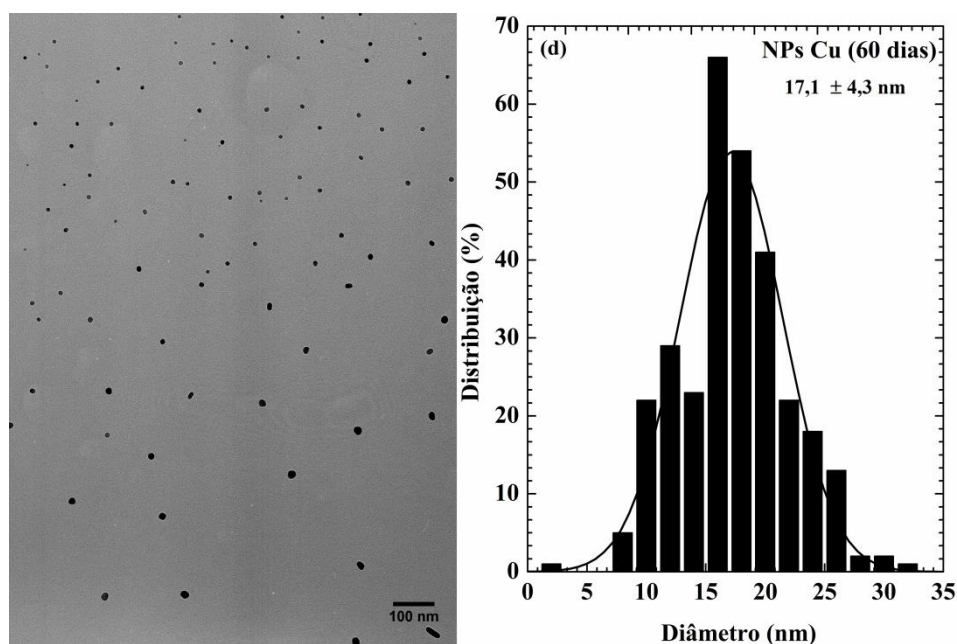




**Figura 45:** Evolução de tamanho das NPs de Cu (Tvac-Cu) mostrado por XRD, com a indexação dos planos cristalinos correspondentes a fase metálica. (i) Cu extraído no dia da síntese, (ii) com 7, (iii) 15, (iv) 37 e (v) 60 dias de "envelhecimento". Refinamento Rietveld aplicado para NPs com 15, 37 e 60 dias de envelhecimento.







**Figura 46:** Imagens de TEM com os respectivos histogramas: (a) NPs "envelhecidas" 7 dias, (b) 15, (c) 37 e (d) 60 dias.

Na Figura 47, é mostrada a evolução de tamanho das NPs, obtida a partir das imagens de TEM e do cálculo do diâmetro médio realizado pelo método Rietveld para os casos (iii), (iv) e (v) da figura 44. Os dados (i) e (ii) da figura 44 não possuem todos os picos para que se possa realizar o refinamento com resultados confiáveis. Pois os mesmos são dominados pelo background, o que torna a análise imprecisa. As duas curvas (Fig. 47) seguem a mesma tendência, porém, com claras diferenças nos tamanhos obtidos. Neste caso, consideramos o valor obtido pelas imagens TEM como os mais diretos.

As NPs deixadas em evolução na fase coloidal conservam-se metálicas, porém, aumentam de diâmetro com o tempo de repouso, comprovando que o equipamento possui um limite de detecção em função do tamanho de NPs (abaixo de 6 nm). Os valores extraídos pelo método Rietveld são expostos em três tabelas (9, 10 e 11) correspondentes às três últimas medidas de envelhecimento por XRD (Fig. 44 iii, iv e v).

**Tabela 9:** Resultados da análise de XRD para NPs de Cu(Col-Cu) com 15 dias.

<i>hkl</i>	$2\theta^a$ (°)	$2\theta^b$ (°)	$d_{hkl}^c$ (Å)	$d_{hkl}^d$ (Å)	FWHM <sup>e</sup> (°)	$D^f$ (nm)
1 1 1	43,316	43,313	2,087	2,087	0,593	14,30
2 0 0	50,448	50,443	1,807	1,807	0,677	12,90
2 2 0	74,124	74,120	1,278	1,278	1,016	9,74
3 1 1	89,934	89,930	1,089	1,090	1,316	8,47

Tamanho médio por XRD:  $11,3 \pm 0,2$  nm

Tamanho médio por TEM:  $7,1 \pm 1,3$  nm

a Posição dos picos obtidos pelo refinamento Rietveld.

b Posição dos picos da base ICSD número 64699.

c Distâncias interplanar do refinamento Rietveld.

d Distâncias interplanar da base ICSD número 64699.

e FWHM obtido através do refinamento Rietveld.

f Tamanho médio dos cristalitos de Cu (15 dias) calculados via equação de Scherrer, usando o FWHM e a posição do pico obtidos a partir de dados do ajuste.

**Tabela 10:** Resultados da análise de XRD para NPs de Cu (Col-Cu) com 37 dias.

<i>Hkl</i>	$2\theta^a$ (°)	$2\theta^b$ (°)	$d_{hkl}^c$ (Å)	$d_{hkl}^d$ (Å)	FWHM <sup>e</sup> (°)	$D^f$ (nm)
1 1 1	43,313	43,313	2,087	2,087	0,333	25,60
2 0 0	50,444	50,443	1,807	1,807	0,355	24,80
2 2 0	74,118	74,120	1,278	1,278	0,388	25,90
3 1 1	89,927	89,930	1,090	1,090	0,447	25,20

Tamanho médio por XRD:  $25,3 \pm 0,5$  nm

Tamanho médio por TEM:  $9,1 \pm 1,3$  nm

a Posição dos picos obtidos pelo refinamento Rietveld.

b Posição dos picos da base ICSD número 64699.

c Distâncias interplanar do refinamento Rietveld.

d Distâncias interplanar da base ICSD número 64699.

e FWHM obtido através do refinamento Rietveld.

f Tamanho médio dos cristalitos de Cu (37 dias) calculados via equação de Scherrer, usando o FWHM e a posição do pico obtidos a partir de dados do ajuste.

**Tabela 11:** Resultados da análise de XRD para NPs de Cu (Col-Cu) com 60 dias.

$Hkl$	$2\theta^a(^\circ)$	$2\theta^b(^\circ)$	$d_{hkl}^c(\text{Å})$	$d_{hkl}^d(\text{Å})$	FWHM <sup>e</sup> ( $^\circ$ )	$D^f$ (nm)
1 1 1	43,298	43,313	2,087	2,087	0,235	36,72
2 0 0	50,427	50,443	1,808	1,807	0,274	32,12
2 2 0	74,090	74,120	1,278	1,278	0,426	23,40
3 1 1	89,889	89,930	1,090	1,090	0,557	20,20

Tamanho médio por XRD:  $28,1 \pm 0,7$  nm

Tamanho médio por TEM:  $17,1 \pm 4,3$  nm

a Posição dos picos obtidos pelo refinamento Rietveld.

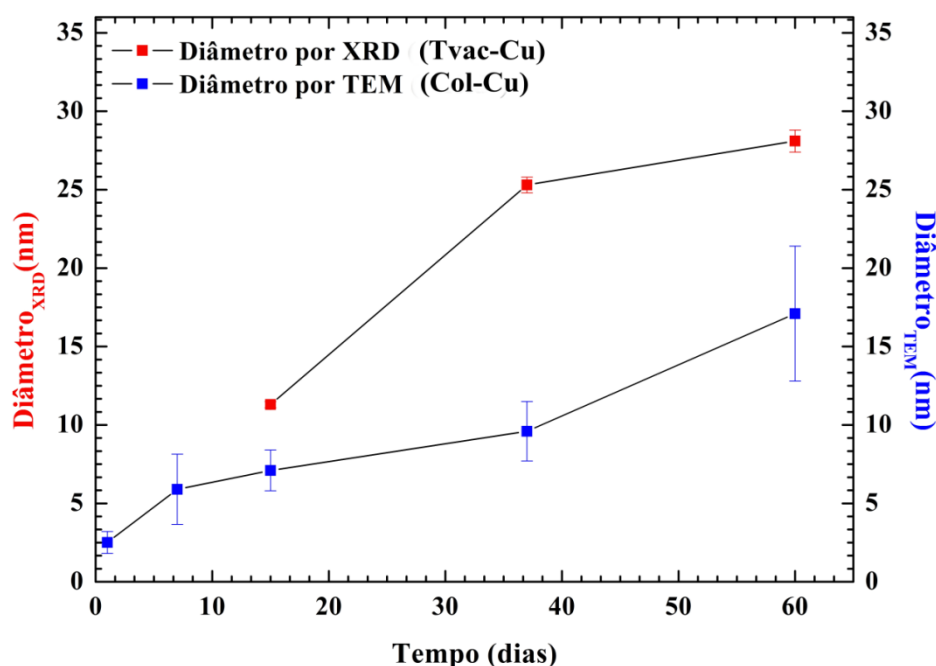
b Posição dos picos da base ICSD número 64699.

c Distâncias interplanar do refinamento Rietveld.

d Distâncias interplanar da base ICSD número 64699.

e FWHM obtido através do refinamento Rietveld.

f Tamanho médio dos cristalitos de Cu (60 dias) calculados via equação de Scherrer, usando o FWHM e a posição do pico obtido a partir de dados do ajuste.



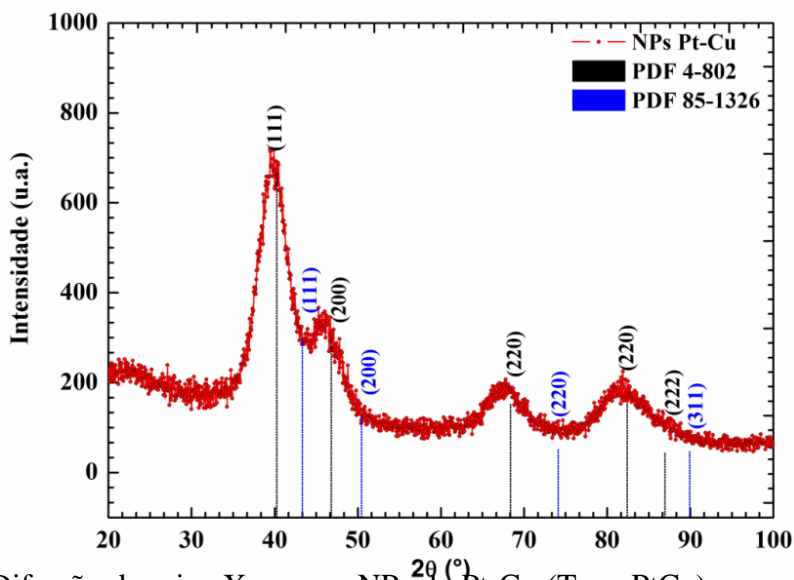
**Figura 47:** Evolução do tamanho das NPs de Cu dispersas em solução coloidal (Col-Cu) e extraídas a vácuo (Tvac-Cu). Em vermelho estão os diâmetros médios extraídos pelo método Rietveld, e em azul os obtidos pelas imagens de TEM.



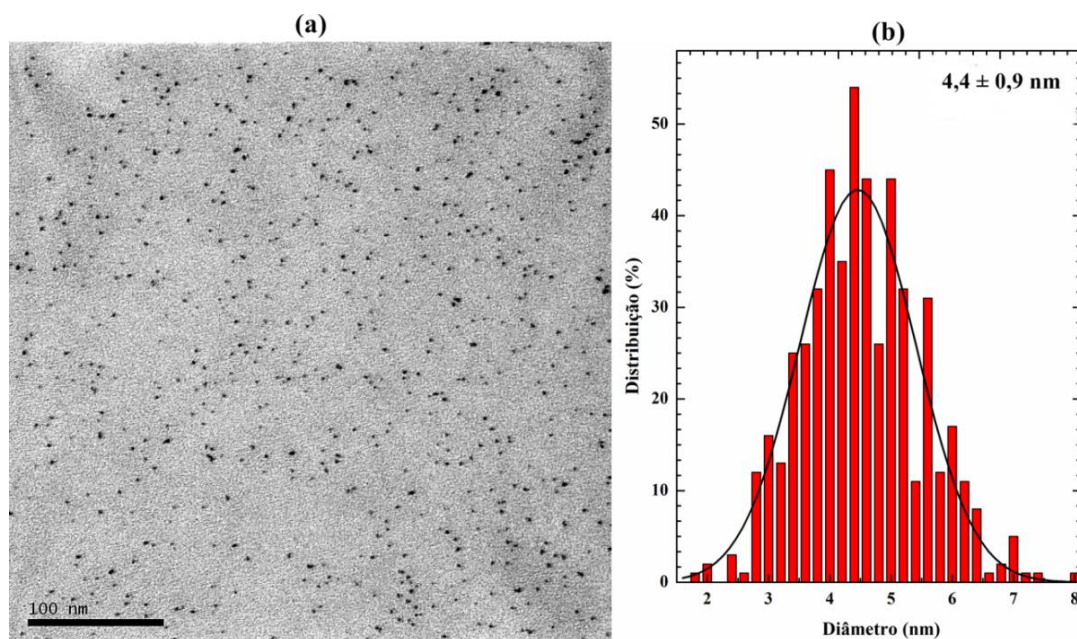
### 5.2.3 Medidas de TEM, XRD e estabilidade das nanopartículas de Pt-Cu

Os resultados de XRD, para as NPs de Pt-Cu (Tvac-PtCu), são mostrados na figura 48. Neste difratograma foram adicionadas as posições esperadas dos picos relativos aos planos cristalinos da Pt e do Cu. As posições dos picos de cada metal, principalmente a do Cu, não está de acordo com os planos cristalinos da fase *fcc*. É evidente um alargamento dos picos como ocorrido nos das NPs de Pt, que é resultado da redução de tamanho das NPs.

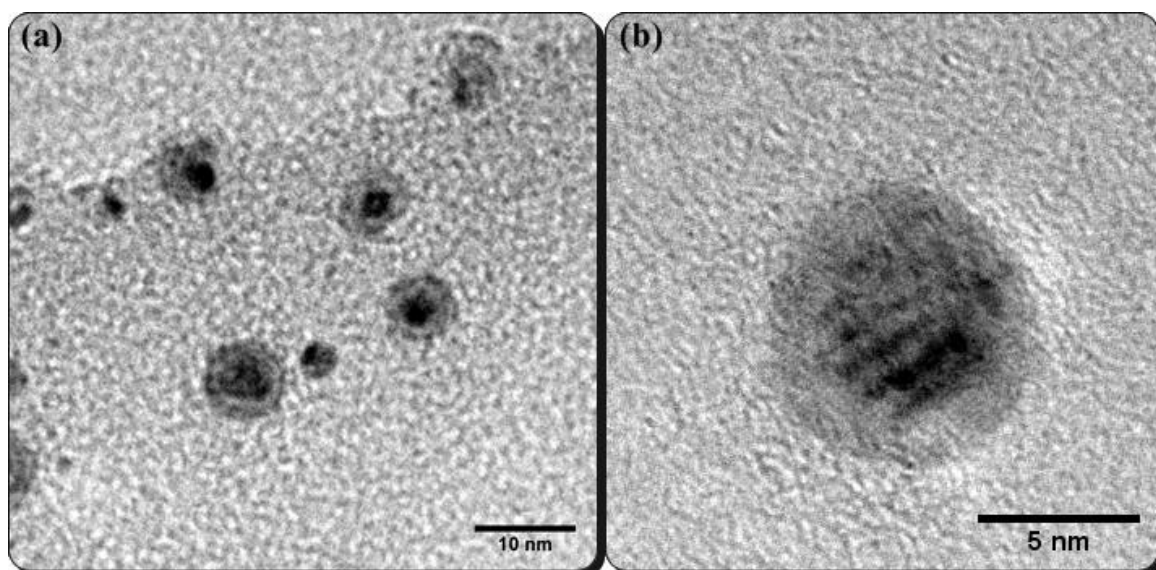
Os resultados de TEM 120 kV mostram que o diâmetro final das NPs enquanto solução (Col-PtCu), corresponde a uma média de  $4,4 \pm 0,9$  nm (figura 49 (a)), juntamente com sua distribuição de tamanho (figura 49 (b)). As NPs são caracterizadas por uma morfologia semelhante a pseudo-esférica, distribuídas homogeneamente sem haver a formação de cadeias ou agregados, o qual mantém a mesma tendência das NPs monometálicas. Em HRTEM (figura 50), também é confirmado o tamanho das NPs de Pt-Cu, um pouco maior que as NPs monometálicas de Pt e Cu, com tamanho de aproximadamente  $5,2 \pm 1,1$  nm. Medidas adicionais de HRTEM são necessárias para confirmar se a diferença de contraste observada é real, ou seja, que o elemento mais pesado (Pt) corresponde a parte mais escura e o elemento mais leve (Cu) a mais clara.



**Figura 48:** Difração de raios X para as NPs de Pt-Cu (Tvac-PtCu), com as respectivas posições esperadas dos padrões de Cu e Pt, junto de seus índices de Miller.



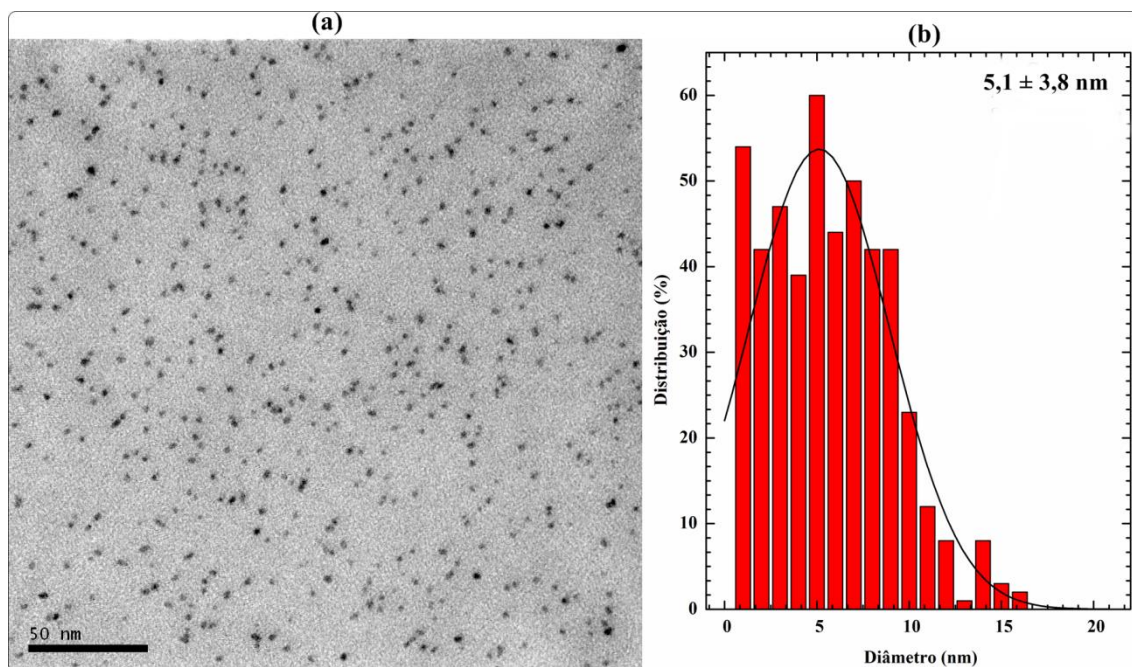
**Figura 49:** (a) Imagem de TEM 120 kV, onde é possível ver a homogeneidade monodispersa das NPs de Pt-Cu (Col-PtCu). (b) Representa a distribuição radial em função do tamanho das NPs com cerca de  $4,4 \pm 0,9$  nm.



**Figura 50:** Imagem de HRTEM 200 kV para as NPs de Pt-Cu (Col-PtCu). (a) Imagem ampliada 250 k e (b) ampliação de 500 k.

As NPs de Pt-Cu também foram investigadas quanto a sua estabilidade temporal, deixando uma solução contendo NPs de Col-PtCu abrigado da luz por 9

meses, sendo posteriormente analisadas. A partir da figura 51, é possível notar um aumento de tamanho quando comparado ao caso da figura 49.



**Figura 51:** Imagem de TEM 120 kV das NPs de Pt-Cu (Col-PtCu) envelhecidas com um tempo de 9 meses, mostrado em (a), em (b) sua distribuição de tamanho com cerca de  $5,1 \pm 3,8$  nm.

### 5.3 Reatividade das Nanopartículas (DXAS *in situ*)

#### 5.3.1 Ativação e sulfetação das nanopartículas de Pt

O estudo da reatividade das NPs partiu das amostras tratadas termicamente em forno à vácuo a 270 °C de acordo com a tabela 12.

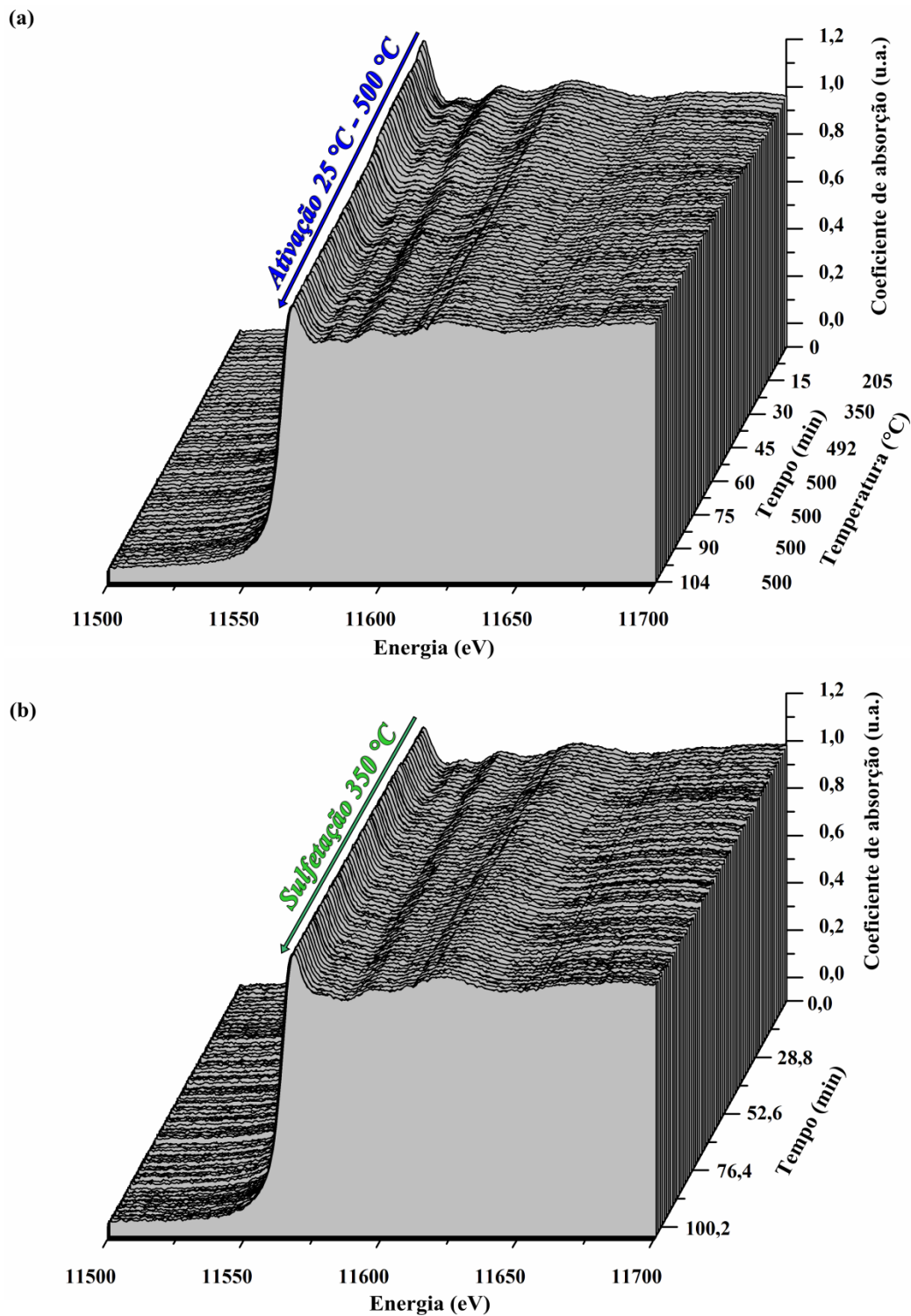
**Tabela 12:** Identificação dos tratamentos realizados para as NPs de Pt (pó), denominada amostra Tvac-Pt.

Amostra Tvac-Pt	Reatividade (H <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> S)
<i>Ativada</i>	Ativação com fluxo de H <sub>2</sub> de temperatura ambiente até 500 °C
<i>Sulfetada</i>	Sulfetação com fluxo de H <sub>2</sub> S a 350 °C
<i>Reduzida</i>	Redução com fluxo de H <sub>2</sub> a 450 °C

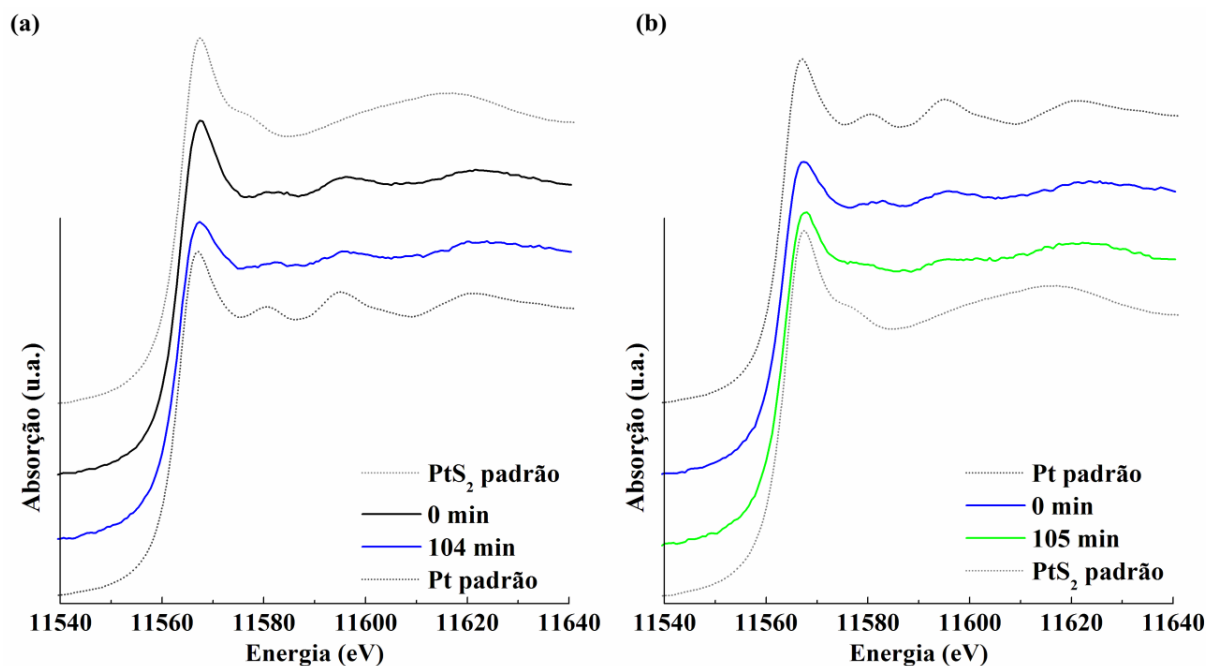
Inicialmente as NPs de Pt (Tvac-Pt) foram submetidas a um processo de ativação sob uma atmosfera contendo  $H_2$ , partindo de temperatura ambiente até  $500\text{ }^\circ\text{C}$  durante 1h 44 min, com um tempo de coleta para cada espectro de 9,0 s. Esta etapa é fundamental para um processo de sulfetação eficiente, principalmente quando se trata de NPs de Pt monometálicas que não são tão susceptíveis ao envenenamento por enxofre [38].

Após o processo de ativação das NPs, as mesmas foram submetidas ao processo de sulfetação em atmosfera de  $H_2S$  a  $350\text{ }^\circ\text{C}$ , por 1h 45 min. Aqui o tempo para cada espectro coletado foi o mesmo da etapa de ativação (9,0 s). Na Figura 52, são mostrados os espectros de XANES *in situ* dos processos de ativação e sulfetação das NPs de Pt. A figura 52 (a) mostra o processo de ativação com a duração de 1h 44 minutos junto de sua rampa de temperatura. A sulfetação é mostrada com duração de 1h 45 minutos (Figura 52 (b)), intervalos de tempos suficientes para ocorrer ambos os processos. A Figura 53 (a) mostra uma comparação entre espectros XANES coletados em 0 min (início da ativação) e 104 min (final da ativação). A figura 53 (b), mostra o início da sulfetação (0 min), seguida do seu final (105 min), mostrando que nestas etapas ocorrem mudanças significativas entre o início e o final de cada processo. As mudanças mais significativas estão nos primeiros minutos após a inserção de  $H_2$ , provocando uma leve queda na intensidade da borda de absorção, atribuídas à redução dos sítios ativos para o estado metálico. Na sulfetação, o aumento da intensidade da borda de absorção que corresponde a transição  $2p \rightarrow 5d$  está associado à formação de ligações Pt-S.





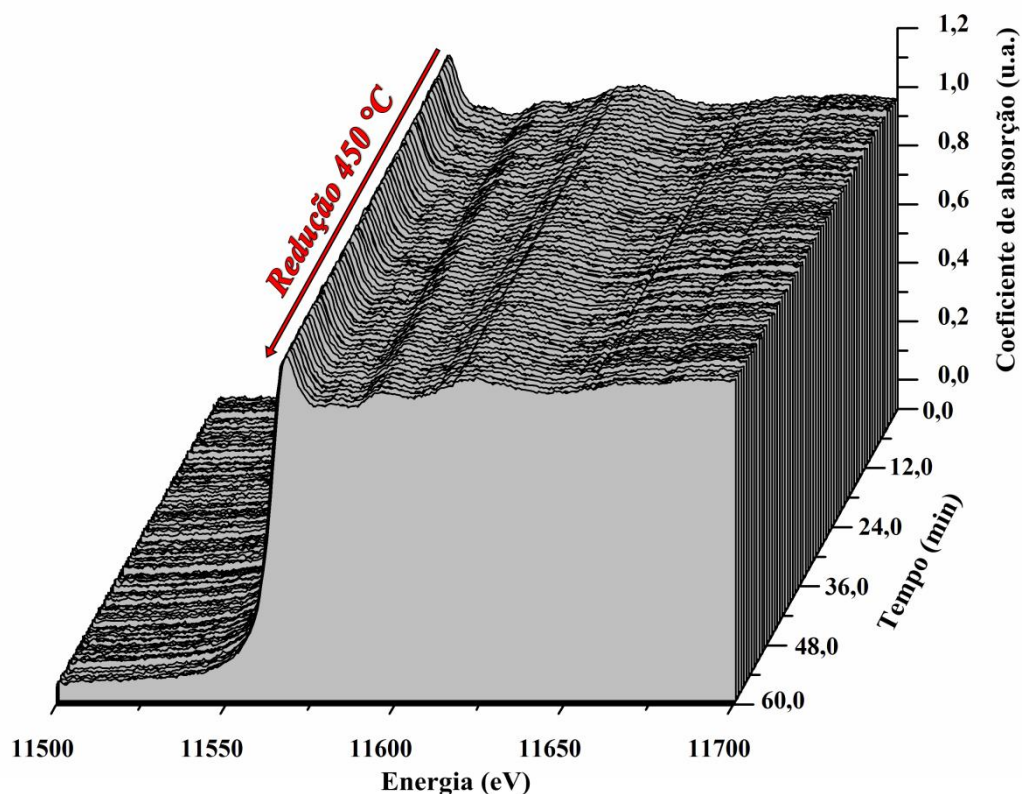
**Figura 52:** Espectros de XANES normalizados para as NPs Tvac-Pt, coletados durante os processos de (a) ativação de temperatura ambiente a 500 °C e (b) sulfetação a 350 °C.



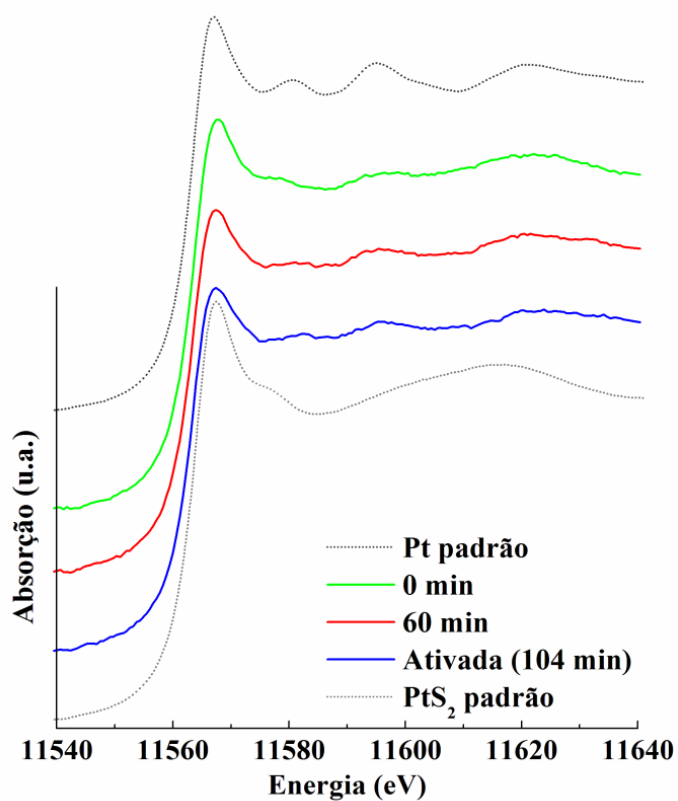
**Figura 53:** Comparação entre o início e o final de cada processo, em (a) processo de ativação, em (b) de sulfetação. O tempo de 0 min significa o momento da inserção de  $H_2$  (ativação) e  $H_2S$  (sulfetação).

### 5.3.2 Redução das nanopartículas de Pt

Logo após o processo de sulfetação foi realizado o processo de redução das NPs de Pt, com objetivo de revertê-las ao seu estado metálico. Em aproximadamente 1h de exposição a  $H_2$  ocorreram mudanças significativas, como mostrado na região de XANES, onde é possível perceber uma grande semelhança à etapa de ativação. A mudança foi monitorada pelas medidas de DXAS *in situ*, mostrada na Figura 54. É possível notar uma diminuição na intensidade da borda de absorção, atribuída ao preenchimento do número de buracos existentes na banda 5d, proveniente de uma transição eletrônica do nível  $2p \rightarrow 5d$ , que ocorreu durante o processo de redução. Isto é mostrado na figura 55 pela diferença entre a curva em verde (momento da adição de  $H_2$ ) e a curva em vermelho (final da reação com  $H_2$ , após 60 min). Ainda na figura 55 é possível notar, através da comparação de XANES entre o final da etapa de ativação em  $350\text{ }^\circ\text{C}$  e o final da etapa de redução a  $450\text{ }^\circ\text{C}$ , que as NPs não voltaram completamente para seu estado metálico.

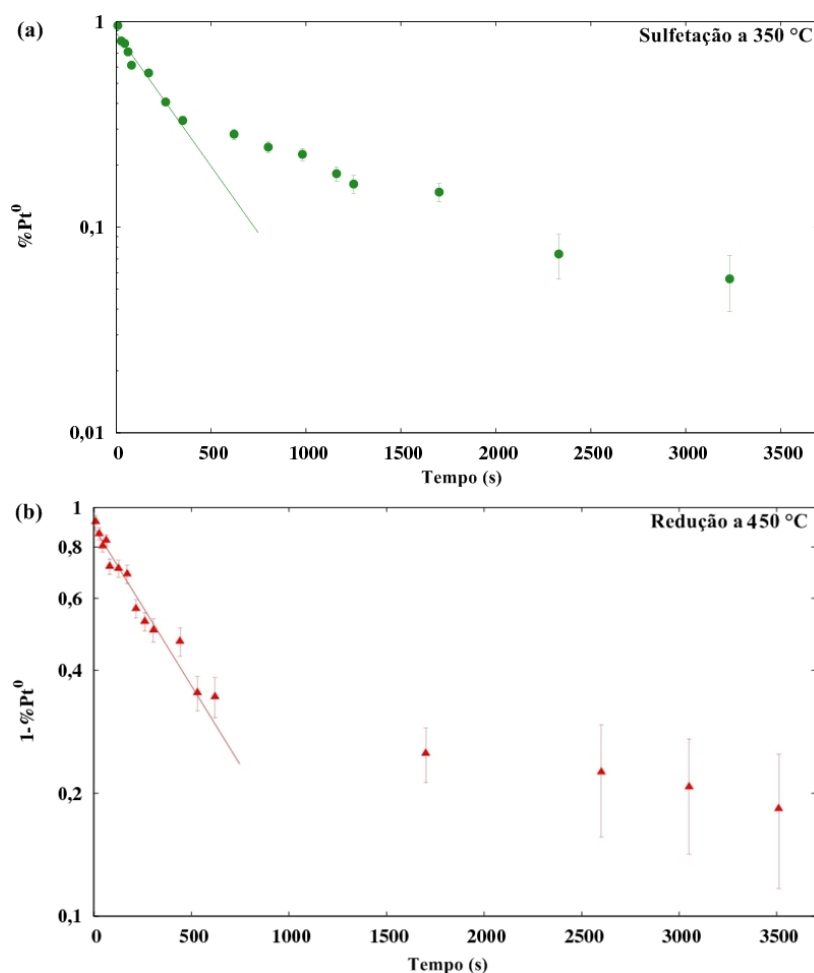


**Figura 54:** Evolução temporal de XANES *in situ* da borda  $L_3$  da Pt durante o processo de redução a 450 °C, com duração de aproximadamente 60 minutos.



**Figura 55:** Processo de redução a 450 °C, com duração de aproximadamente 60 minutos. É comparado em 0 min o início da redução, o final com 60 min, a ultima curva do processo de ativação em 104 min junto dos padrões de  $PtS_2$  e Pt padrão.

As cinéticas da variação da fração de Pt durante o processo de sulfetação e redução foram obtidas pelas deconvoluções a partir da equação:  $\mu_{obs} = C_1\mu^{+4} + C_2\mu^N$ , onde  $\mu_{obs}$  é o coeficiente de absorção observado, tomando como referência a primeira curva de  $Pt^N$  (0 min) e a última curva  $Pt^{+4}$  (105 min). Os coeficientes foram normalizados ( $C_1 + C_2 = 1$ ) a fim de quantificar a fração relativa de platina. A cinética de sulfetação (Figura 56 (a)) e redução (Figura 56 (b)) são mostradas na figura 56. Utilizando da equação  $f(t) = ae^{-t/\tau}$ , foi possível extrair o tempo característico  $\tau$  para o início do processo de sulfetação e redução, resultando em  $334 \pm 40$  s para começar a sulfetar e  $562 \pm 38$  s para dar início ao processo de redução. No caso da redução, não ocorre a total reversibilidade das NPs de Pt ao estado metálico.



**Figura 56:** Gráficos Log-lineares para a evolução temporal da sulfetação (a) e a redução (b), dos processos representados em termos da percentagem de platina metálica (%  $Pt^0$ ) presente nas NPs. As linhas sólidas são os melhores ajustes para  $f(t) = a \exp(-t/\tau)$ .



### 5.3.3 Ativação e sulfetação das nanopartículas de Cu

O XANES inicial da figura 57 (a) não corresponde a cobre no estado metálico, provavelmente devido a oxidação da amostra (Tvac-Cu). Ao submeter essa amostra a uma atmosfera de H<sub>2</sub> e temperaturas de até 500 °C, foi possível acompanhar a redução ao estado metálico através de medidas de DXAS *in situ*. Este processo corresponde à ativação das NPs de Cu (Tvac-Cu) de acordo com Tabela 13, junto dos demais processos de sulfetação e redução.

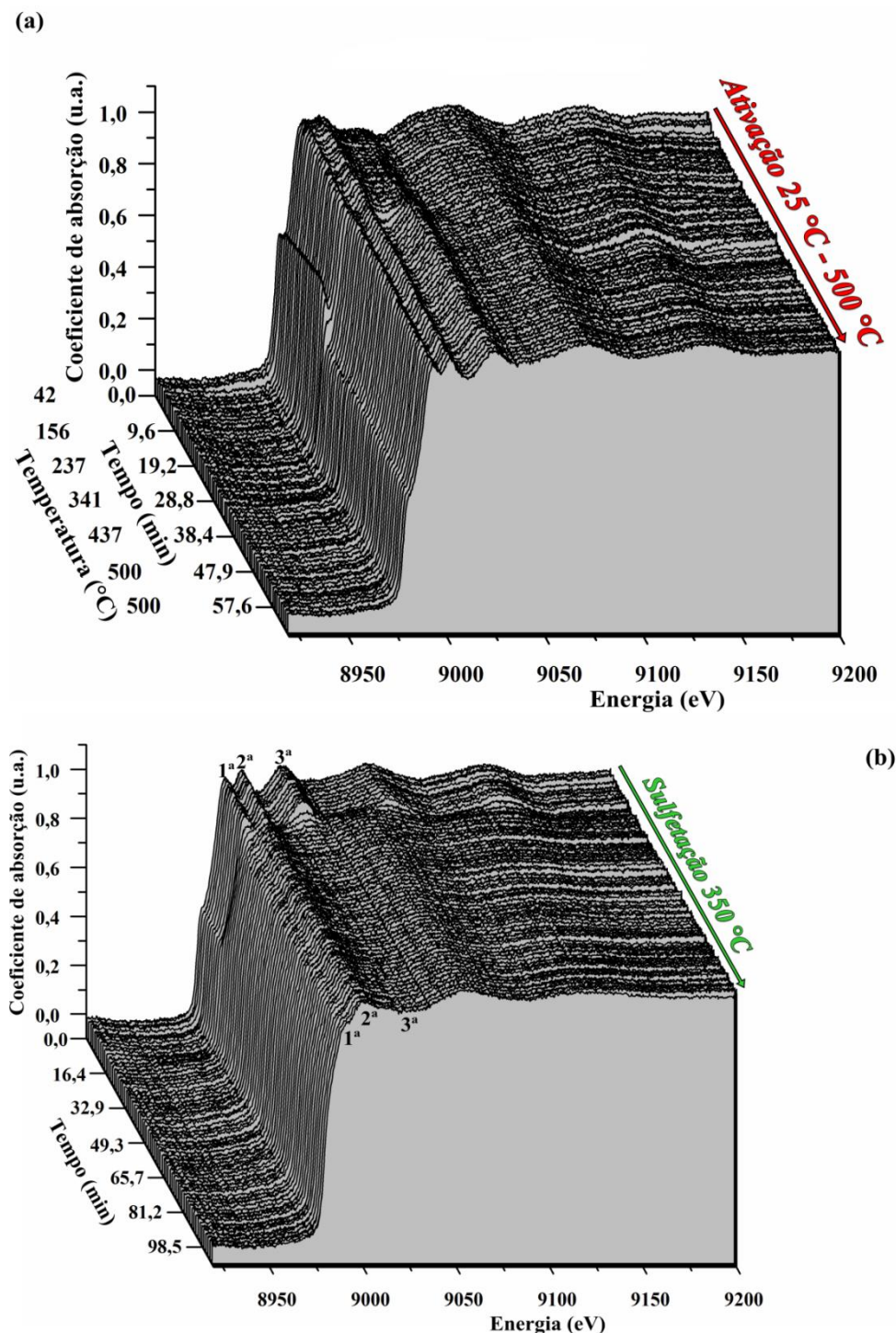
**Tabela 13:** Identificação das amostras e sua etapa de reatividade, todas na fase sólida (pó) para as NPs de Tvac-Cu.

Amostra Tvac-Cu	Reatividade (H <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> S)
<i>Ativada</i>	Ativação com fluxo de H <sub>2</sub> de temperatura ambiente até 500 °C
<i>Sulfetada</i>	Sulfetação com fluxo de H <sub>2</sub> S a 350 °C
<i>Reduzida</i>	Redução com fluxo de H <sub>2</sub> a 450 °C e 550 °C

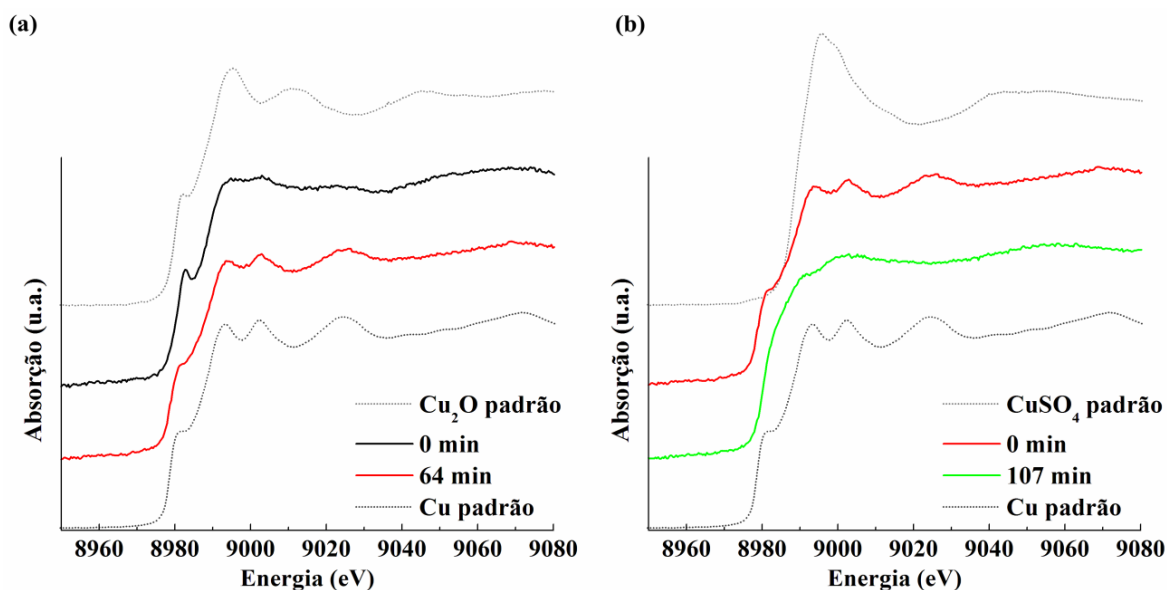
Inicialmente as NPs de Cu (Tvac-Cu), foram submetidas a um processo de ativação sob uma atmosfera contendo H<sub>2</sub>, partindo de temperatura ambiente até 500 °C, durante 1h 4 min, com um tempo de coleta para cada espectro de 11,5 s. Logo após 12 minutos de reação, é notável a remoção das impurezas que contribuíam para não ter um sinal de XANES correspondente ao Cu metálico, de acordo com as transições eletrônicas descritas anteriormente (seção 5.1.2). A partir de 9150 eV ocorre um amortecimento nas oscilações de XANES, efeito característico do tamanho reduzido das NPs.

Em seguida do processo de ativação das NPs de Cu, as mesmas encontravam-se prontas para a reação com enxofre, sendo monitoradas através de medidas de DXAS *in situ*. Os espectros de XANES coletados durante o processo de sulfetação de Cu, indicam mudanças significativas no estado de oxidação das NPs. Aparecendo assim, um amortecimento muito intenso na região de XANES e desaparecendo por completo a transição proibida pelas regras de seleção dipolares  $1s \rightarrow 3d$ , conhecida como pré-borda, e desaparecendo por completo as 1ª e 3ª oscilações da região de XANES, como indicado na figura 57 (b). Também é possível notar um amortecimento por completo após 9090 eV, resultado das ligações entre Cu-S. A comparação de XANES antes e depois do processo de ativação, são mostrados junto do padrão de Cu metálico na figura 58 (a). A figura 58 (b) mostra com mais detalhes a curva inicial destacada em vermelho,

instantes antes da injeção de  $\text{H}_2\text{S}$ , comparada com o último espectro medido após a sulfetação, representado pela curva verde. Junto das curvas é apresentado o padrão de  $\text{CuSO}_4$ , mostrando que não há semelhança com as NPs sulfetadas, indicando uma estrutura muito diferente deste padrão.

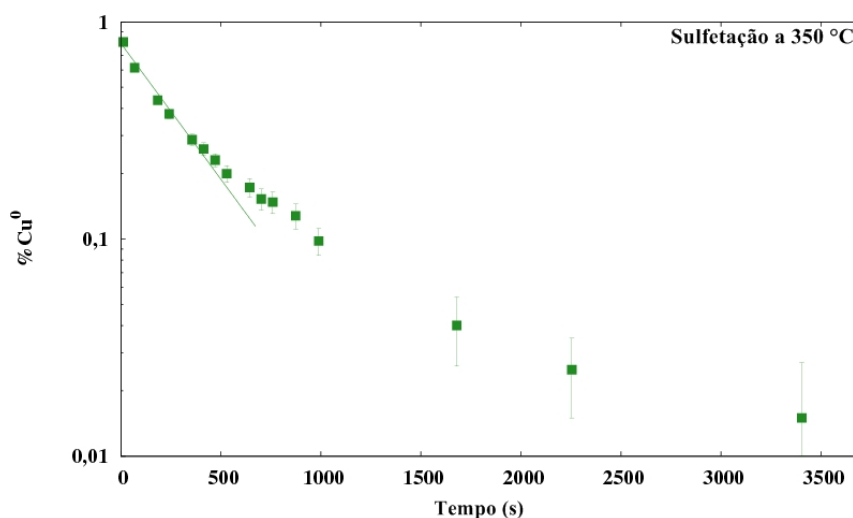


**Figura 57:** (a) Espectros de XANES normalizados para as NPs de Tvac-Cu, coletados durante o processo de ativação a partir da temperatura ambiente até 500 °C, e (b) processo de sulfetação a 350 °C, com as indicações 1ª, 2ª e 3ª são para guiar os olhos ao longo das mudanças na região de XANES.



**Figura 58:** (a) Comparação entre as curvas de XANES para as NPs de Cu antes do processo de ativação (Tvac-Cu), representado por 0 min, e o final do processo de ativação (64 min), comparado ao padrão de Cu metálico. Em (b) é mostrado o processo de sulfetação a 350 °C, com o espectro antes da adição de H<sub>2</sub>S (0 min) e o final da etapa de sulfetação (107 min), junto do padrão de CuSO<sub>4</sub>.

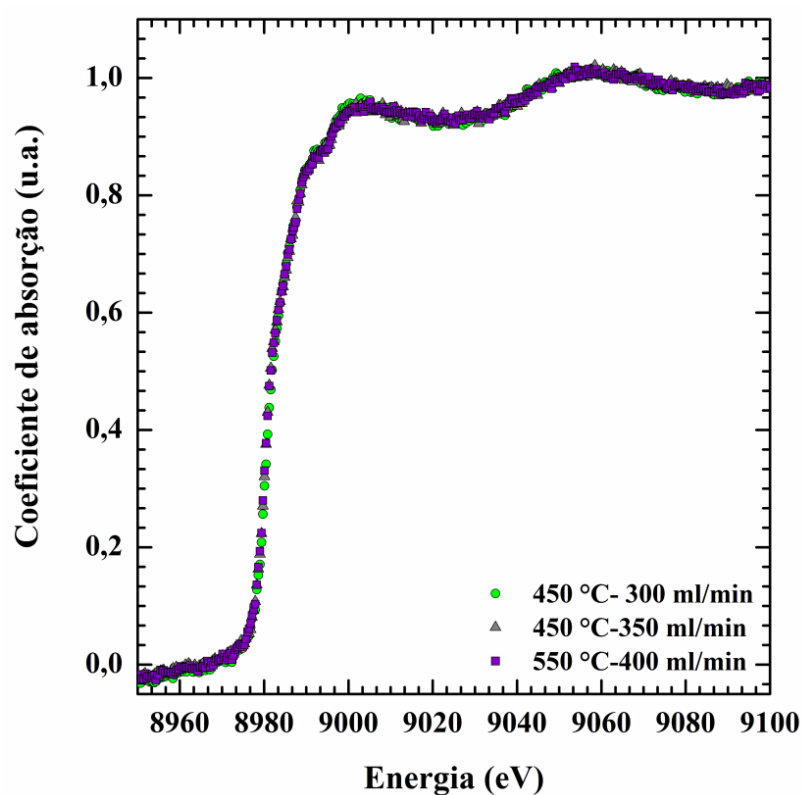
A cinética da fração de Cu<sup>0</sup> durante o processo de sulfetação também foi adquirida por meio de combinações lineares de espectros XANES, seguindo o mesmo modo realizado no item 4.3.2. Foi possível determinar o tempo característico para que começasse o processo de sulfetação, correspondendo a um valor de  $347 \pm 23$  s, tempo similar ao tempo característico do processo de sulfetação para as NPs de Pt.



**Figura 59:** Gráfico Log-linear para a evolução temporal do processo de sulfetação representado em termos da percentagem de cobre metálico (% Cu<sup>0</sup>) presente nas NPs. A linha sólida é o melhor ajuste para  $f(t) = a \exp(-t/\tau)$ .

### 5.3.4 Redução das nanopartículas de Cu

Terminada a etapa de sulfetação, foram realizadas tentativas de remoção do enxofre (redução ao estado metálico) em diferentes condições de fluxo de  $H_2$  e diferentes temperaturas. As NPs foram submetidas a fluxos de 95 %  $H_2$  + 5 %  $He$  300 ml/min a 450 °C, 350 ml/min a 450 °C e 400 ml/min a 550 °C. Após estas tentativas não foi possível reduzir as NPs de Cu ao seu estado metálico, mesmo depois de 98 min. Não foram observadas alterações na região de XANES, prevalecendo ligações Cu-S. O espectro correspondente a este processo está mostrado na figura 60.



**Figura 60:** Espectros de XANES coletados antes e depois da tentativa de remoção de enxofre, de 450 °C a 550 °C em diferentes fluxos de  $H_2$  +  $He$ . Após 1h 38 min não houve mudanças significativas na região de XANES das NPs de Cu.

### 5.3.5 Ativação e sulfetação das nanopartículas de $Pt_{0,3}Pd_{0,7}$

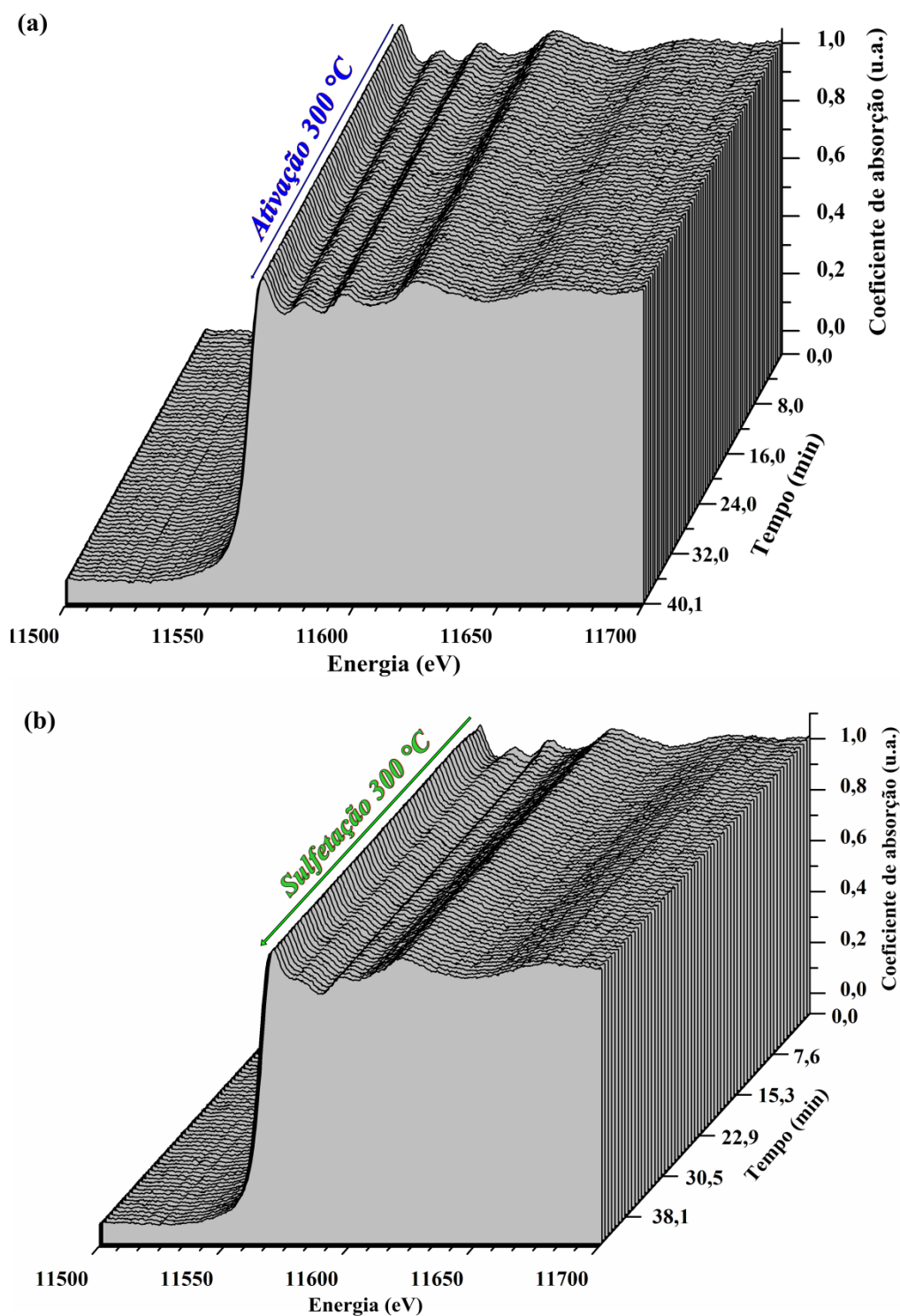
Conforme observado em trabalhos anteriores do grupo (LEe-) [44], NPs de  $Pt_{0,5}Pd_{0,5}$  ativadas em um tempo de 20 minutos e sulfetadas em um tempo de 30

minutos, apresentam mudanças dramáticas no espectro de absorção após o processo de sulfetação. Além disso, a quantidade de S presente nas NPs, é proporcional à quantidade de Pd existente nas NPs bimetálicas.

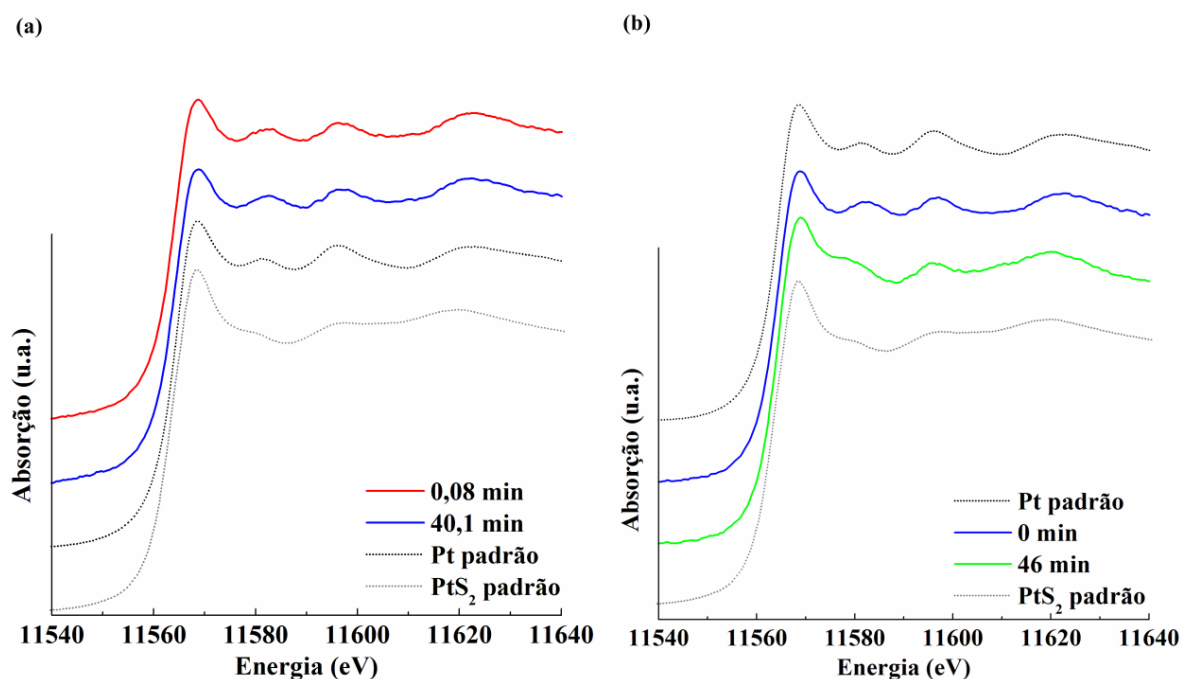
Neste trabalho, o sistema PtPd serve como o sistema de referência do estudo da reatividade de NPs, e seus resultados serão comparados com o sistema Pt-Cu desenvolvido nesta tese. Inicialmente, as NPs de  $Pt_{0,3}Pd_{0,7}$ , foram submetidas a um processo de ativação sob uma atmosfera contendo  $H_2$  a  $300\text{ }^\circ\text{C}$  durante 2h 20 min, etapa fundamental para um processo de sulfetação eficiente [31, 38, 44]. Após o processo de ativação das NPs, as mesmas são submetidas ao processo de sulfetação sob uma atmosfera com  $H_2S$  a  $300\text{ }^\circ\text{C}$  por 2h 20 min, com fluxos de gás equivalente ao usado nesta mesma etapa para as NPs monometálicas de Pt e Cu. Na Figura 61, temos o monitoramento através de medidas de XANES *in situ* dos processos de ativação e sulfetação das NPs de  $Pt_{0,3}Pd_{0,7}$ . A parte inicial do espectro corresponde ao processo de ativação (Figura. 61 (a)), mostrado com a duração de aproximadamente 40,1 minutos e o processo de sulfetação mostrada com duração de 45,9 minutos (Figura 61 (b)), intervalos de tempo suficientes para ocorrer, com eficiência, ambos os processos. A Figura 62 (a) mostra uma comparação entre espectros XANES coletados em 4,8 s (início da ativação) e 40,1 min (final da ativação), junto dos padrões de Pt e  $PtS_2$ , mostrando que nesta etapa não ocorrem mudanças significativas entre o início e o fim do processo. Na figura 62 (b) temos a comparação entre espectros XANES coletados em 0 min (inserção de  $H_2S$ ) e 46 min (final da sulfetação), junto dos padrões de Pt e  $PtS_2$ , sendo que aqui existe mudanças significativas. Na etapa de sulfetação é notável um aumento da intensidade da borda de absorção, atribuído a uma transição  $2p \rightarrow 5d$ . Este aumento do coeficiente de absorção corresponde a um acréscimo no número de estados eletrônicos vazios de simetria 5d. A mudança está de acordo com a presença de ligações entre Pt-S.

Notamos uma grande mudança no estado de oxidação das NPs, onde inicialmente, temos um espectro típico de metal semelhante a folha de Pt metálica (figura 62 (a)). Ocorre então um aumento significativo da sua intensidade, indicando mudanças no estado de oxidação, passando de  $Pt^0 \rightarrow Pt^S$  (notação usada para representar ligações Pt-S no caso bimetálico). A Figura 62 (b) mostra com mais detalhes a curva inicial destacada em azul, instantes antes da injeção de  $H_2S$ , comparada com o último espectro medido após a sulfetação, representado pela curva verde. O tempo de 0 min

corresponde ao momento da inserção de  $\text{H}_2\text{S}$ . A partir desta etapa ocorrem ligações Pt-S.



**Figura 61:** Espectros de XANES normalizados para as NPs de  $\text{Pt}_{0,3}\text{Pd}_{0,7}$ , coletados durante os processos de (a) ativação e (b) sulfetação a 300 °C.



**Figura 62:** Espectros de XANES comparando a primeira e ultima curva do processo de ativação em (a) e de sulfetação em (b) comparados com os espectros de XANES dos padrões de Pt e PtS<sub>2</sub>.

Os espectros de XANES coletados durante o processo de sulfetação de Pt<sub>0,3</sub>Pd<sub>0,7</sub>, indicam mudanças significativas no estado de oxidação das NPs, o que está de acordo com publicações anteriores [31, 44]. Para cada curva de XANES representativa da etapa de sulfetação, mostradas na Figura 61 (b), foram realizadas deconvoluções através de combinações lineares para verificar a fração de Pt metálica (Pt<sup>0</sup>) durante o processo de sulfetação.

A evolução temporal da fração de Pt<sup>0</sup> foi obtida através de uma combinação linear dos espectros medidos, dada por:

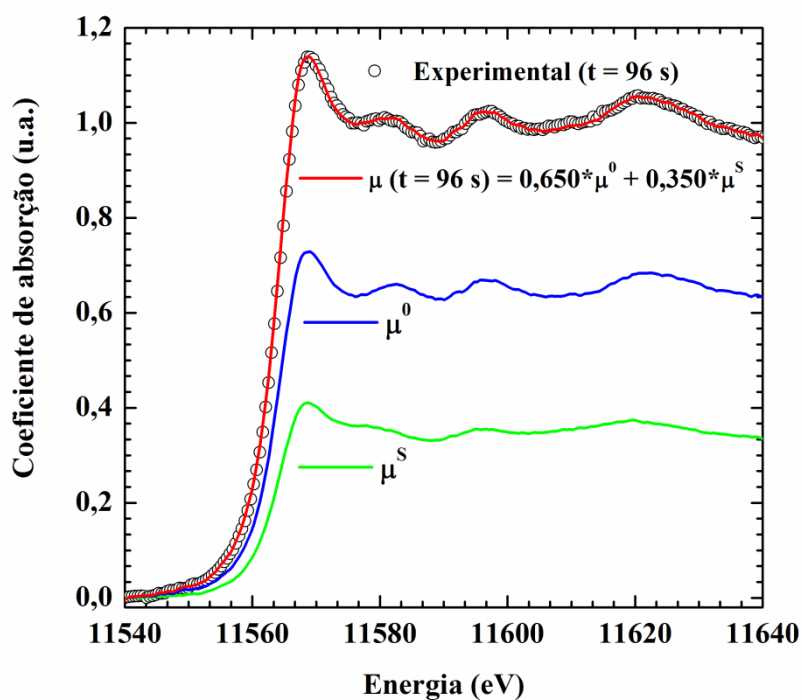
$$\mu_{obs} = C_1\mu^S + C_2\mu^0, \quad (\text{eq. 10})$$

onde  $\mu_{obs}$ ,  $\mu^0$  e  $\mu^S$  representam o espectro DXAS medido em um tempo  $t$ , o primeiro espectro medido e a última aquisição, respectivamente. As constantes  $C_1$  e  $C_2$  são vinculadas por:

$$C_1 + C_2 = 1 \quad (\text{eq. 11})$$

A faixa de energia utilizada em torno da borda de absorção para a combinação linear foi de  $\Delta E = 118$  eV. As curvas na Figura 63, representadas na cor azul e verde correspondem a Pt<sup>0</sup> e Pt<sup>S</sup> respectivamente.





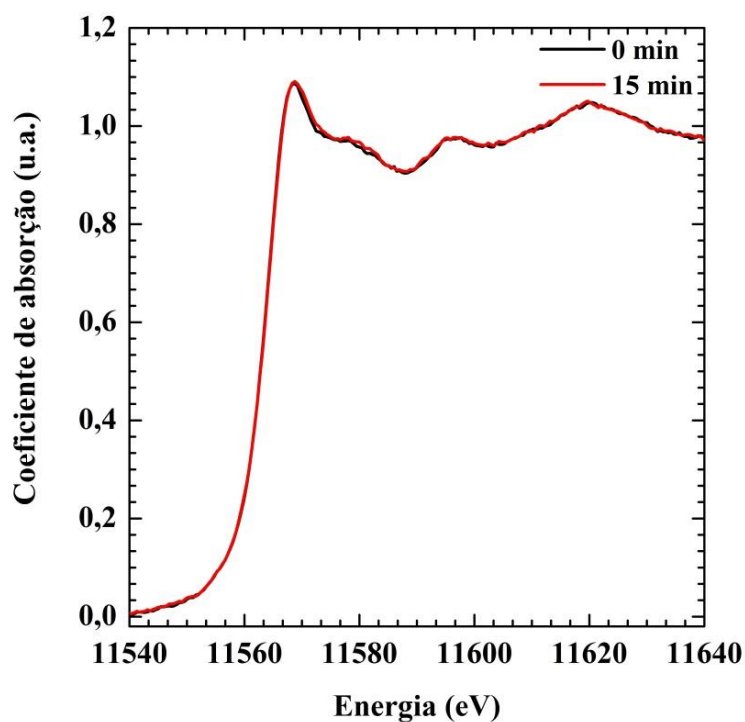
**Figura 63:** Típica deconvolução do XANES medido para o processo de sulfetação em  $t = 96$  s, utilizando a combinação linear do primeiro ( $\text{Pt}^0$ ) com o último ( $\text{Pt}^S$ ) espectro coletado.

### 5.3.6 Redução das nanopartículas de $\text{Pt}_{0,3}\text{Pd}_{0,7}$

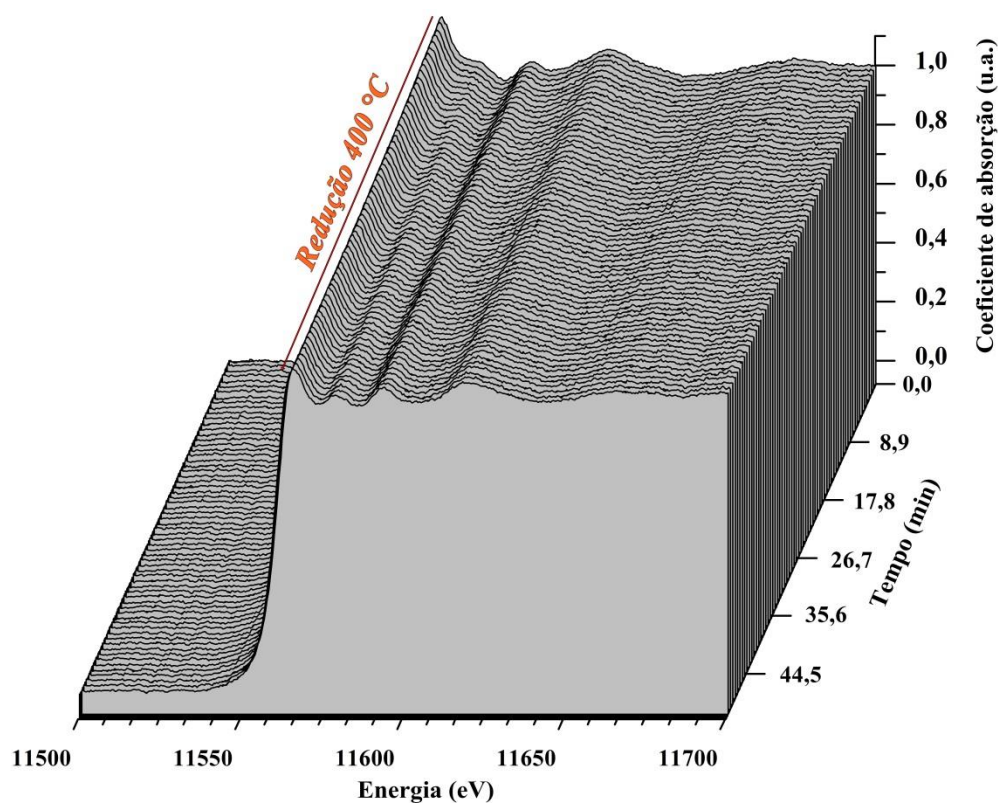
Logo após o processo de sulfetação, foram realizadas tentativas de remoção do enxofre (redução ao estado metálico) em diferentes condições de fluxo de  $\text{H}_2$ . No início as NPs foram submetidas a um fluxo de 95 %  $\text{H}_e$  + 5 %  $\text{H}_2$  a 300 °C, e após 15 minutos, não foram observadas alterações na região de XANES, prevalecendo as ligações entre Pt-S, como mostra a Figura 64.

Na segunda tentativa foi aumentada a temperatura de reação para 400 °C. Em aproximadamente 49 minutos ocorreu a eliminação das ligações Pt-S, que resultaram NPs metálicas, voltando ao estado que estavam após ativação. A mudança foi monitorada pelas medidas de DXAS *in situ*, mostrada na Figura 65. É possível notar uma diminuição na intensidade da borda de absorção, característico do preenchimento do número de buracos na banda 5d, proveniente de uma transição eletrônica do nível  $2p \rightarrow 5d$ .



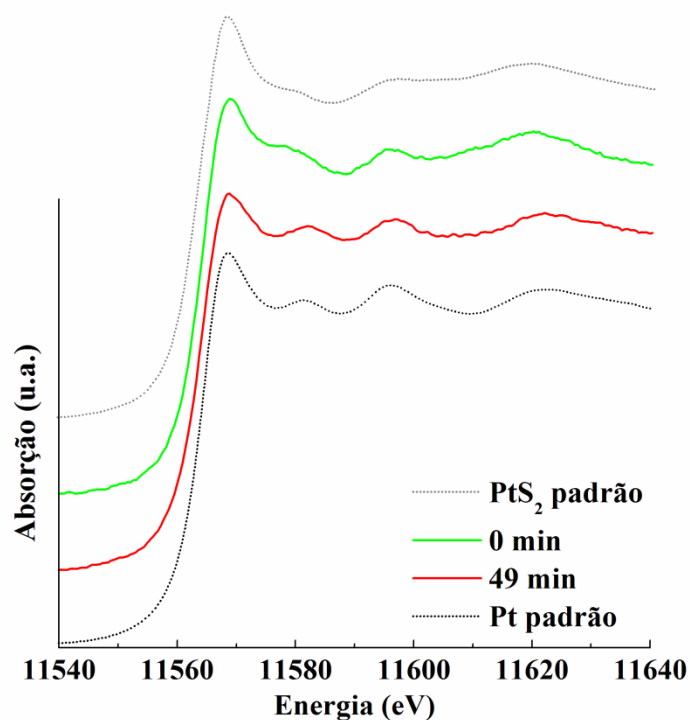


**Figura 64:** Espectros XANES coletados antes e depois da tentativa de remoção dos átomos de S a 300 °C. Após 15 min não houve mudanças significativas no espectro.



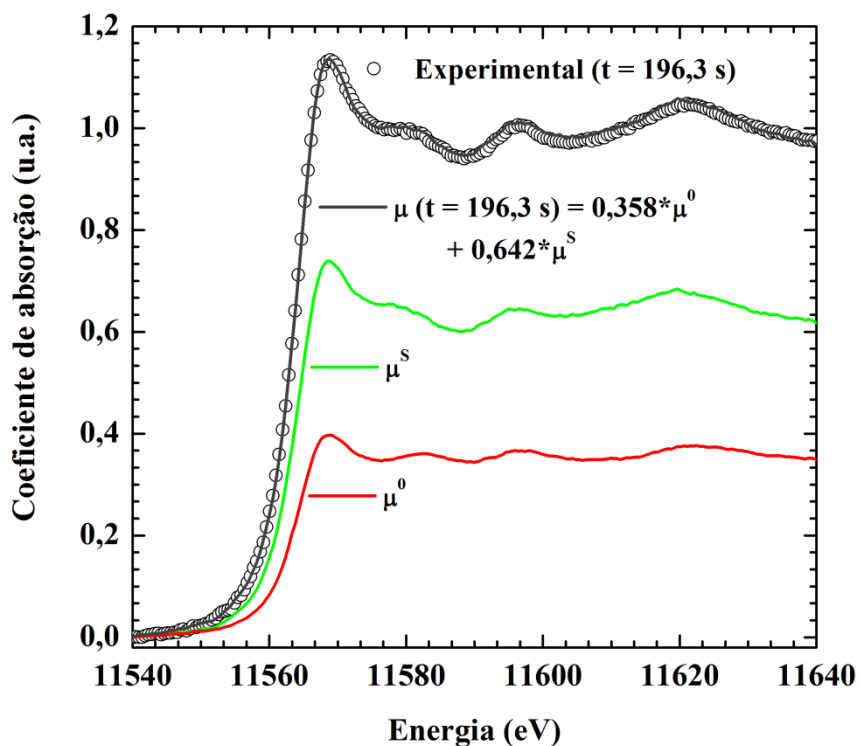
**Figura 65:** Evolução temporal de XANES *in situ* da borda  $L_3$  da Pt durante o processo de redução a 400 °C. Duração de aproximadamente 49 minutos.

A Figura 66 mostra espectros de XANES representativos, do início (0 min) e do final com 49 min de reação, comparados aos padrões de Pt metálica e PtS<sub>2</sub>. Isso possibilitou a remoção de grande parte do S existente nas NPs, tal mudança é mostrada através da região de XANES.



**Figura 66:** Espectros de XANES comparando a primeira e última curva do processo de redução, comparado com os espectros de XANES dos padrões de Pt e PtS<sub>2</sub>.

A deconvolução dos espectros utilizando o método de combinação linear foi feita nesta etapa, para assim verificar a fração de Pt<sup>0</sup> presente durante a exposição à atmosfera de H<sub>2</sub> a 400 °C. Na Figura 67 temos uma curva representativa da cinética de redução coletada em t = 196,3 s, deconvolvida pela combinação linear entre Pt<sup>S</sup> e Pt<sup>0</sup>.



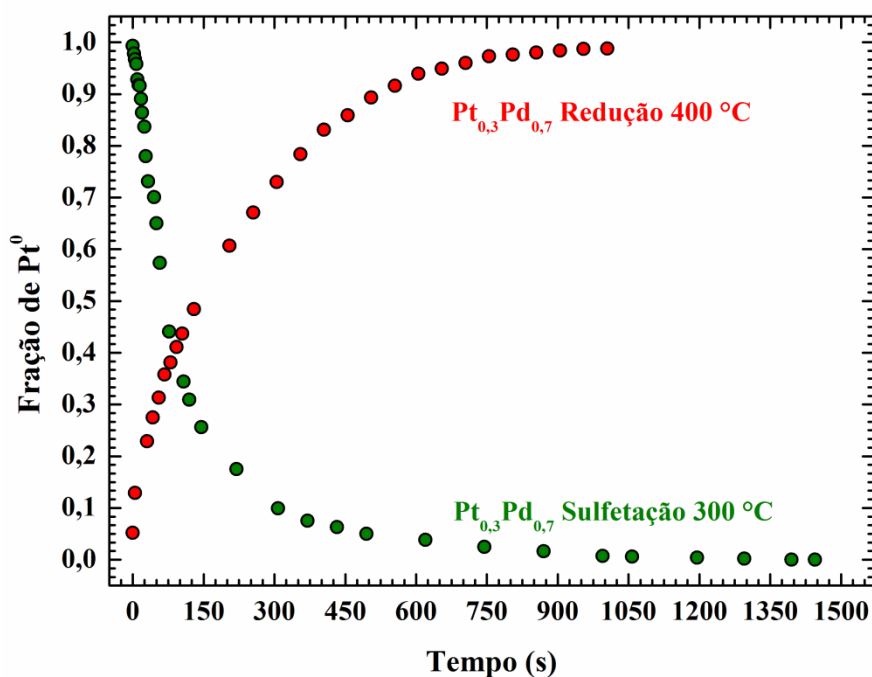
**Figura 67:** Deconvolução do XANES medido para o processo de redução a 400 °C em  $t = 196,3$  s, utilizando a combinação linear do primeiro ( $\text{Pt}^{\text{S}}$ ) com o último ( $\text{Pt}^{\text{O}}$ ) espectro coletado.

A fração resultante de platina metálica (valores de  $C_2$ ), durante os processos de sulfetação a 300 °C e redução a 400 °C das NPs de  $\text{Pt}_{0,3}\text{Pd}_{0,7}$ , são apresentados na figura 68, onde cada ponto corresponde a um espectro de XANES selecionado.

A observação da remoção de enxofre das NPs, usando uma temperatura mais elevada (400 °C) em relação ao processo de ativação (300 °C), sugere que este processo seja ativado termicamente para que ocorram as remoções das ligações de Pt-S. Na seção 5.3.5, foi estabelecida a diminuição gradual da platina metálica nas NPs durante o processo de sulfetação, como consequência do envenenamento das NPs por enxofre. Em termos gerais, espera-se que ambos os processos de transformação de fase das NPs possam ser acionados termicamente. Fenômenos deste tipo traduzem-se em uma dependência de Arrhenius das taxas de reação com a temperatura, ou seja, a escala de tempo para a reação se efetivar é dada pela equação:

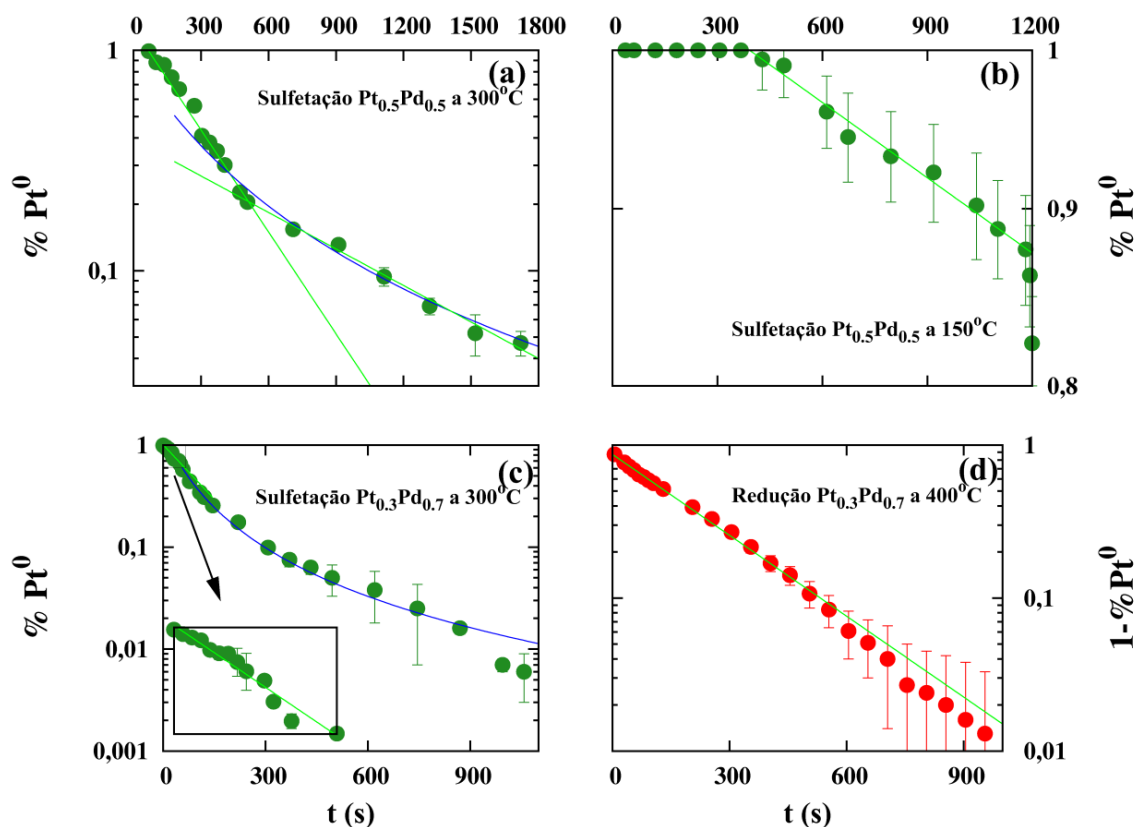
$$\tau = \tau_0 \exp(E_A/k_B T) \quad [94] \quad (\text{eq. 12})$$

onde  $E_A$  é a energia de ativação e  $\tau_0$  é uma escala de tempo característica desconhecida que depende dos componentes específicos e de processos microscópicos. Essa dependência de Arrhenius, para as taxas das reações químicas em estado sólido, é esperada independentemente dos mecanismos dominantes subjacentes, quer sejam limitadas pelos processos de difusão (o transporte dos reagentes) ou de reação (série de redistribuições de ligações), em geral na interface da reação de transformação sólida [94].



**Figura 68:** Cinética da fração de  $Pt^0$  presente nas NPs durante os processos de sulfetação e redução.

A fim de apoiar a análise sobre o processo de sulfetação, foram reunidos dados de trabalhos anteriores de sulfetação para NPs bimetálicas de  $Pt_{0,5}Pd_{0,5}$  realizados em  $150\text{ °C}$  e  $300\text{ °C}$  [44]. A cinética da fração de platina metálica, realizada a partir destes dados, é mostrada utilizando uma escala log-linear mostrada na figura 69 (a) ( $300\text{ °C}$ ) e 69 (b) ( $150\text{ °C}$ ). Os resultados dessa tese são agora mostrados na escala log-linear nas figuras 69 (c) e (d), para os processos de sulfetação e redução respectivamente.



**Figura 69:** Gráficos Log-lineares para a evolução temporal da sulfetação (a - c) e a redução (d), dos processos representados em termos da percentagem de platina metálica (% Pt<sup>0</sup>) presente nas NPs. As linhas sólidas são os melhores ajustes para  $A \exp(-t/\tau)$  (verde) e  $(t/\tau_2 + B)^{-2}$  (azul).

A sulfetação de átomos de Pt, para as NPs bimetálicas, dependem da temperatura e da concentração relativa de ambos os metais, mas também compartilham de características comuns. No caso de baixa temperatura para Pt<sub>0,5</sub>Pd<sub>0,5</sub> a 150 °C, houve um período inativo inicial de tempo, o qual é necessário para os átomos de enxofre reagirem com os átomos da casca, rico em Pd, e atingir o núcleo de átomos rico em Pt. Então, a sulfetação tem seu início em um processo muito lento, e no experimento em escala de tempo ela estava em seu início. Para além deste caso, com sulfetação a 300 °C, o processo começa imediatamente, e consiste em duas fases para ambas as concentrações: a primeira uma exponencial (mais rápida) e a segunda quadrática (mais lenta), mesmo que os melhores ajustes para a segunda parte da Pt<sub>0,5</sub>Pd<sub>0,5</sub> não possam discriminar uma exponencial de evoluções de tempo quadrática. Argumenta-se que, em ambientes reativos semelhantes, a escala de tempo característica ( $\tau_0$ ), que diz respeito aos mecanismos microscópicos para o início da sulfetação da fase de Pt metálica, são semelhantes e podem ser considerados aproximadamente os mesmos para os dois casos

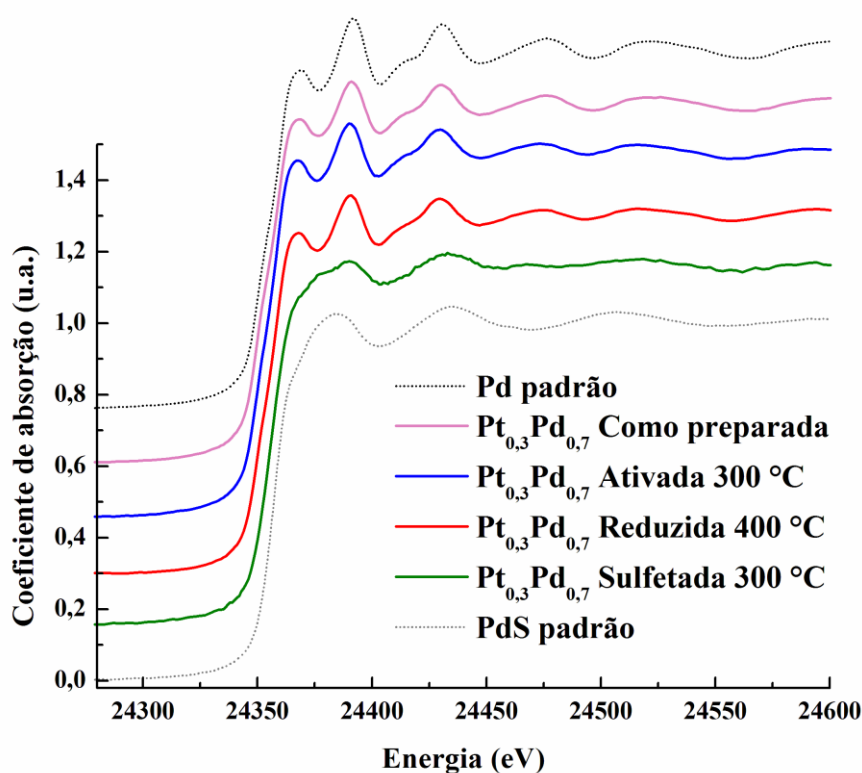
de concentração de Pt, especialmente quando confrontado com a forte dependência da temperatura na forma de Arrhenius. O melhor ajuste para o decaimento exponencial ( $A \exp(-t/\tau)$ ) para a fração de  $Pt^0$ , é:

- $Pt_{0,5}Pd_{0,5}$  a 150 °C:  $\tau = 5988 \pm 276$  s
- $Pt_{0,5}Pd_{0,5}$  a 300 °C:  $\tau = 250 \pm 6$  s
- $Pt_{0,3}Pd_{0,7}$  a 300 °C:  $\tau = 120 \pm 4$  s

Comparando os resultados da amostra  $Pt_{0,5}Pd_{0,5}$  a 150 °C e 300 °C, obteve-se uma estimativa da energia de ativação para que o processo de sulfetação tivesse seu início,  $E_A(Pt_{0,5}Pd_{0,5}) = 0,442$  (5) eV. A energia de ativação para  $Pt_{0,3}Pd_{0,7}$  pode ser obtida comparando a cinética de 300 °C para as duas concentrações diferentes:  $E_A(Pt_{0,3}Pd_{0,7}) = 0,406$  (5) eV. Estes valores, estão de acordo com o observado aumento da reatividade do enxofre com o aumento da quantidade de paládio presente nas NPs bimetálicas.

Ao contrário do processo de sulfetação, a redução com atmosfera de  $H_2$  ocorre mais lentamente, porém segue um aumento exponencial da fração de  $Pt^0$  a 400 °C, semelhante ao que é esperado em processos de nucleação. O tempo característico para esta reação é  $\tau = 248 \pm 4$  s, não sendo possível obter uma energia de ativação por não ter duas temperaturas.

Medidas complementares da borda K do Pd através de XAS *ex situ*, também foram realizadas com a ideia de sondar o ambiente local dos átomos de Pd para as NPs de  $Pt_{0,3}Pd_{0,7}$ . A figura 70 mostra medidas de XANES para as NPs de  $Pt_{0,3}Pd_{0,7}$  "como preparada", "ativada", "sulfetada" e "reduzida", comparado aos padrões de Pd e PdS. Os resultados confirmam que as NPs na fase ativada possuem a mesma similaridade com as NPs "como preparada", o que indica que elas estão no estado metálico, quando comparada com o padrão de Pd. A curva correspondente às NPs sulfetadas, mostra algumas similaridades ao padrão de PdS, o que significa que existe ligações do tipo Pd-S. O mesmo é observado na borda  $L_3$  da Pt. Após o processo de redução a 400 °C, foi observado o mesmo efeito de redução na borda K do Pd, quando analisada a borda  $L_3$  da Pt, onde as curvas de XANES mostram sua fiel concordância com as NPs de  $Pt_{0,3}Pd_{0,7}$  na etapa ativada. Isso confirma que as NPs foram completamente regeneradas ao estado metálico.



**Figura 70:** Espectros de XANES normalizados na borda K do Pd, para as NPs de  $\text{Pt}_{0,3}\text{Pd}_{0,7}$  "como preparada", "ativada", "sulfetada" e "reduzida". As medidas de XANES dos padrões de Pd e PdS também são mostrados.

### 5.3.7 Ativação e sulfetação das nanopartículas de Pt-Cu (borda $L_3$ da Pt)

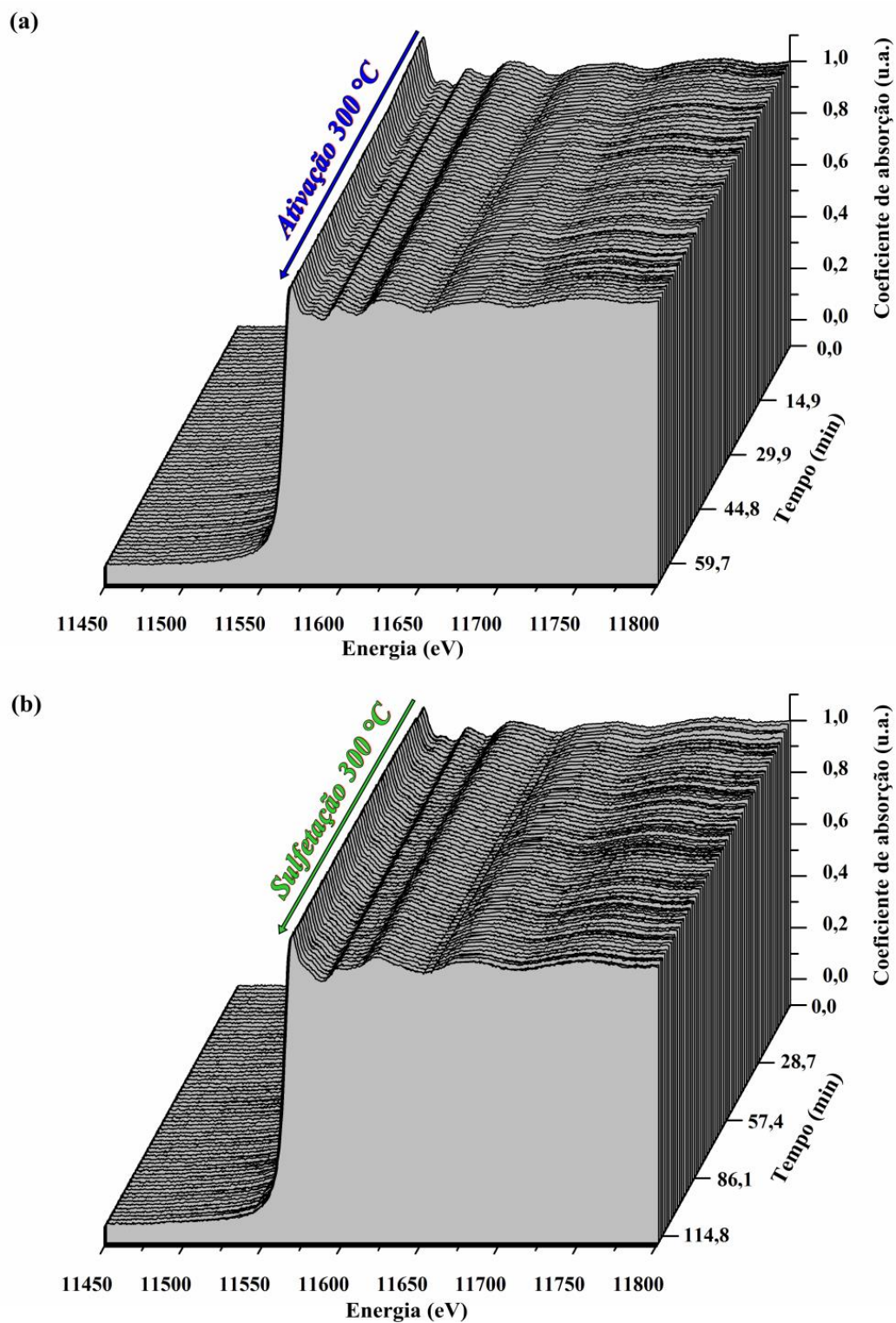
No trabalho desta tese foi desenvolvido uma síntese que permite a preparação de NPs Pt-Cu, que em comparação com sistema Pt-Pd discutido anteriormente, oferece uma vantagem. O paládio foi substituído pelo cobre, tornando um sistema mais favorável economicamente (menor custo). A amostra utilizada neste estudo foi tratada termicamente a 500 °C em fluxo de  $\text{N}_2$ , mantendo uma atmosfera inerte evitando a oxidação durante o tratamento térmico, antes de ser submetida às etapas de reatividade, tendo como nome "T500N<sub>2</sub>-PtCu". A tabela 14 mostra as etapas deste estudo.

**Tabela 14:** Identificação das amostras e sua etapa de reatividade, todas na fase sólida (pó) para a amostra T500N<sub>2</sub>-PtCu.

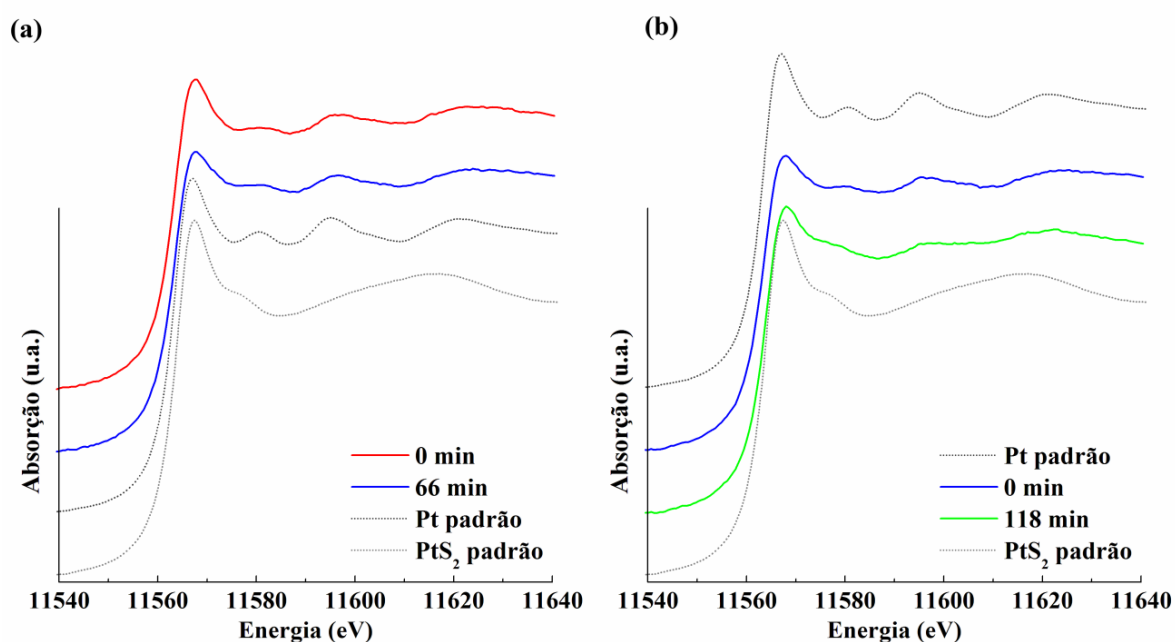
<b>Amostra T500N<sub>2</sub>-PtCu</b>	<b>Reatividade (H<sub>2</sub> / H<sub>2</sub>S)</b>
<i>Ativada</i>	Ativação com fluxo de H <sub>2</sub> a 300 °C
<i>Sulfetada</i>	Sulfetação com fluxo de H <sub>2</sub> S a 300 °C
<i>Reduzida</i>	Redução com fluxo de H <sub>2</sub> a 400 °C

Inicialmente as NPs de Pt-Cu (T500N<sub>2</sub>-PtCu) foram submetidas a um processo de ativação sob uma atmosfera contendo H<sub>2</sub> a 300 °C durante 1h 6 min. Esta etapa realizada não precisou de um tempo elevado para que as NPs chegassem ao estado ativado. Após o processo de ativação das NPs, as mesmas são submetidas ao processo de sulfetação sob uma atmosfera com H<sub>2</sub>S a 300 °C por 1h 58 min. Na Figura 71 temos o monitoramento através de medidas de XANES *in situ*, dos processos de ativação e sulfetação das NPs de Pt-Cu na borda L<sub>3</sub> da Pt. A parte inicial do espectro corresponde ao processo de ativação (Figura. 71 (a)), mostrado com duração total de 1h 6 minutos, tornando-se estável com um pouco mais 20 minutos de reação. Já a sulfetação é mostrada com duração total de 1h 58 minutos (Figura 71 (b)), intervalos de tempos suficientes para que ocorra com êxito este estágio. A Figura 72 (a) mostra uma comparação entre espectros XANES coletados em 0 min (início da ativação) e 66 min (final da ativação), junto dos padrões de Pt metálica e PtS<sub>2</sub>, mostrando que nesta etapa não ocorrem mudanças muito significativas entre o início e o final da ativação, mas sim, uma diminuição da intensidade da borda de absorção, proveniente de impurezas adsorvidas pelas NPs. Outra comparação inclui o início da inserção de enxofre em 0 min e o final da etapa de sulfetação em 118 min, como é mostrado na figura 72 (b), também junto dos padrões de Pt<sup>0</sup> e PtS<sub>2</sub>. Na evolução de XANES da sulfetação é notável a transformação do pico existente em 11578 eV, em algo amortecido e deformado, características de ligações químicas do tipo Pt-S.





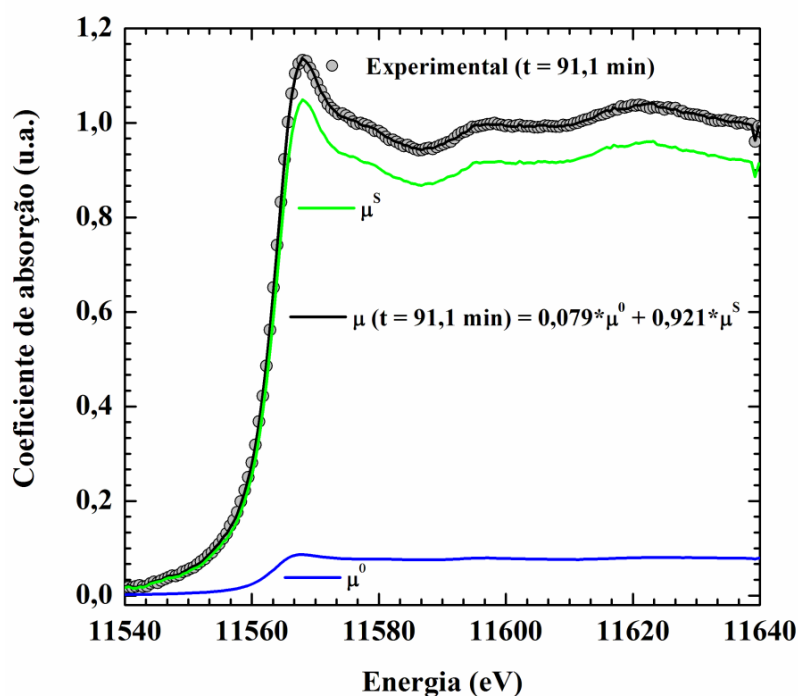
**Figura 71:** Espectros de XANES normalizados para as NPs de Pt-Cu medidos na borda  $L_3$  da Pt, coletados durante os processos de (a) ativação e (b) sulfetação a 300 °C.



**Figura 72:** Espectros de XANES comparando à primeira e última curva do processo de ativação em (a) e de sulfetação em (b) comparados com os espectros de XANES dos padrões de Pt e PtS<sub>2</sub>.

Os espectros de XANES, coletados durante o processo de sulfetação de Pt-Cu, indicam mudanças significativas no estado de oxidação das NPs, o que está de acordo com trabalhos anteriores [95]. Para cada curva representativa de XANES da etapa de sulfetação, mostradas na Figura 71 (a), foram realizadas deconvoluções através de combinações lineares para verificar a fração de Pt metálica (Pt<sup>0</sup>) durante o processo de sulfetação.

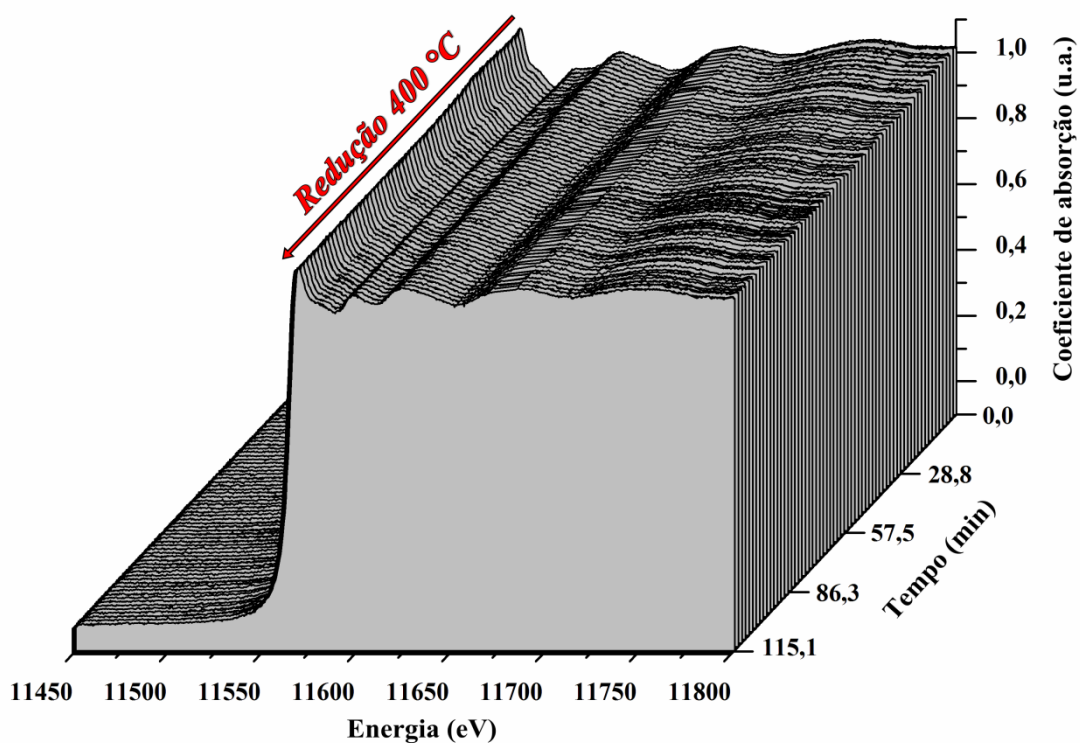
A evolução temporal da fração de Pt<sup>0</sup> foi obtida através de uma combinação linear dos espectros medidos, dada pela equação 10, adotando o mesmo procedimento usado para as NPs de Pt<sub>0,3</sub>Pd<sub>0,7</sub>. Um espectro típico das combinações lineares realizadas é mostrado na figura 73, onde são representadas nas cores azul e verde espectros inicial e final representados como padrões que correspondem a Pt<sup>0</sup> e Pt<sup>S</sup> respectivamente.



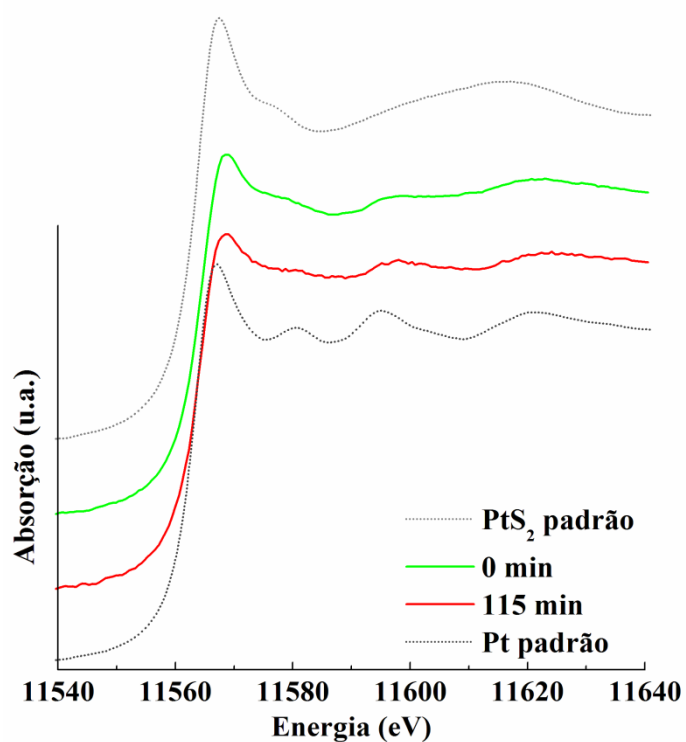
**Figura 73:** Deconvolução do XANES medido para o processo de sulfetação a 300 °C em  $t = 91,1$  min, utilizando a combinação linear do primeiro ( $\text{Pt}^0$ ) com o último ( $\text{Pt}^S$ ) espectro coletado.

### 5.3.8 Redução das nanopartículas de Pt-Cu (borda $L_3$ da Pt)

Logo após o processo de sulfetação foi realizada a etapa de redução das NPs de Pt-Cu a 400 °C, com fluxo de  $\text{H}_2$  durante 115 minutos. Ao final da etapa de redução é possível notar uma mudança em torno da borda de absorção, indicando uma possível redução das ligações de Pt-S, como é mostrado na figura 74. Na figura 75 temos a comparação entre o início da etapa de redução (0 min) e o final da redução (115 min), junto dos padrões de  $\text{Pt}^0$  e  $\text{PtS}_2$ .

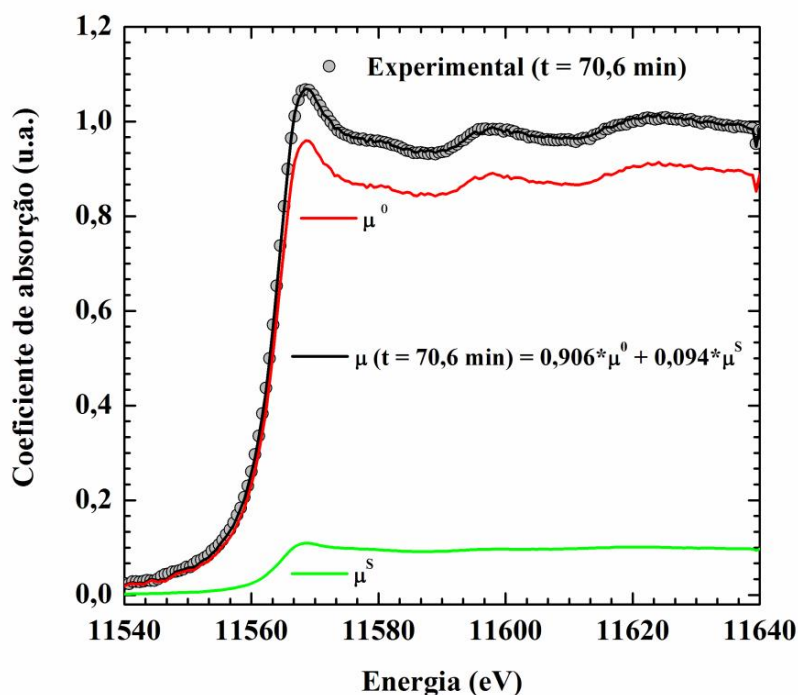


**Figura 74:** Espectros de XANES normalizados para as NPs de Pt-Cu, coletados durante o processo de redução a 400 °C.



**Figura 75:** Espectros de XANES comparando a primeira e última curva do processo de redução, comparado com os espectros de XANES dos padrões de Pt e PtS<sub>2</sub>.

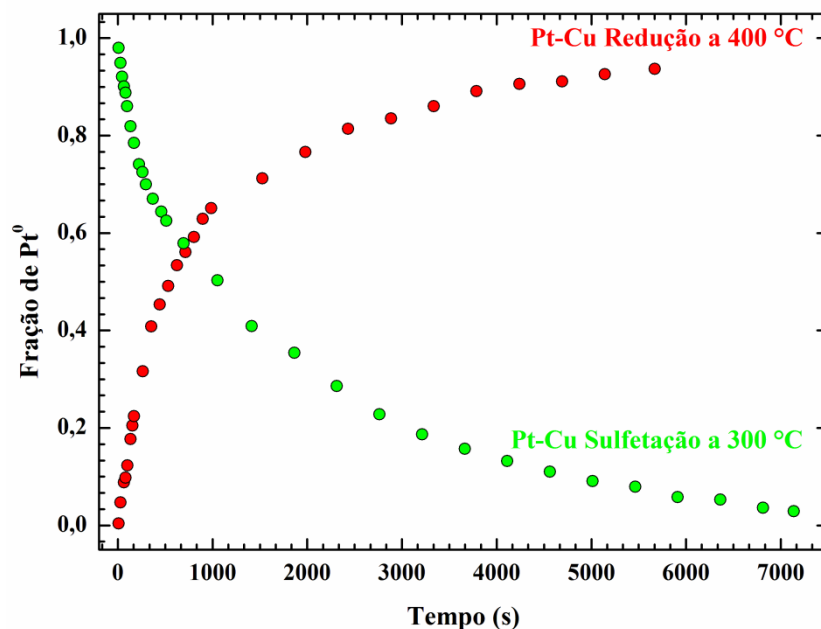
A deconvolução dos espectros utilizando o método de combinação linear, foi feita também para esta etapa, para assim verificar a fração de  $\text{Pt}^0$  presente durante a exposição à atmosfera de  $\text{H}_2$  a  $400\text{ }^\circ\text{C}$ . Na Figura 76 temos uma curva representativa da cinética de redução coletada em  $t = 70,6$  min, deconvolvida pela combinação linear entre  $\text{Pt}^{\text{S}}$  e  $\text{Pt}^0$ . A fração resultante de platina metálica (valores de  $C_2$ ), durante os processos de sulfetação a  $300\text{ }^\circ\text{C}$  e redução a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  das NPs de Pt-Cu, medida na borda  $L_3$  da Pt, são apresentados na figura 77, onde cada ponto corresponde a um espectro de XANES selecionado e combinado linearmente.



**Figura 76:** Deconvolução do XANES medido para o processo de redução a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  em  $t = 70,6$  min, utilizando a combinação linear do primeiro ( $\text{Pt}^0$ ) com o último ( $\text{Pt}^{\text{S}}$ ) espectro coletado.

A observação da remoção de enxofre das NPs, usando uma temperatura mais elevada ( $400\text{ }^\circ\text{C}$ ) em relação ao processo de ativação ( $300\text{ }^\circ\text{C}$ ), tomando como referência o sistema  $\text{Pt}_{0,3}\text{Pd}_{0,7}$ . Neste caso, como no anterior ( $\text{Pt}_{0,3}\text{Pd}_{0,7}$ ), temos fenômenos termicamente ativados, que envolvem a dependência da temperatura de Arrhenius, das taxas de reação de estado sólido, independentemente do mecanismo de condução subjacente (difusão-limitada ou nucleação-limitada), ou seja, as escalas e tempo para atingir essas reações obedecem à equação 12.

Com o objetivo de tornar os resultados teóricos obtidos para o caso de 300 °C (sulfetação) e 400 °C (redução) mais consistentes, foram reunidos dados de sulfetação e redução para as NPs de Pt-Cu em outras temperaturas.

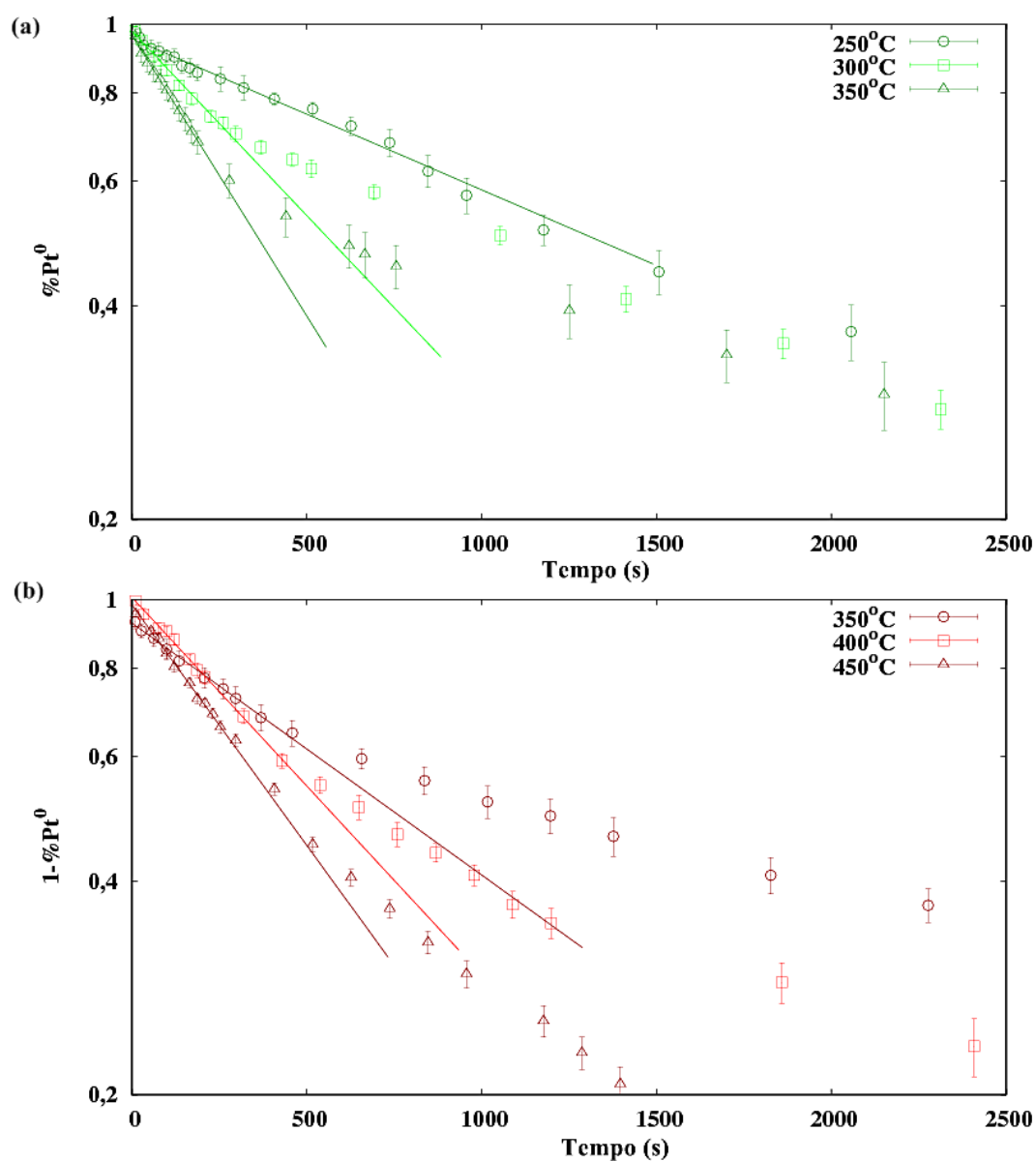


**Figura 77:** Cinética da fração de Pt<sup>0</sup> presente nas NPs durante os processos de sulfetação e redução a 300 e 400 °C respectivamente.

Para as sulfetações e consequentes reduções, foram usadas as seguintes temperaturas respectivamente:

- 250 °C - 350 °C;
- 300 °C - 400 °C;
- 350 °C - 450 °C.

A cinética da fração de platina metálica, realizada a partir destes dados, é mostrada utilizando uma escala log-linear (figura 78 (a) e (b)). Em 78 (a), temos as sulfetações para as NPs de Pt-Cu na borda L<sub>3</sub> da Pt e em 78 (b), as reduções para as NPs de Pt-Cu, medidas de forma *in situ* com resolução no tempo.



**Figura 78:** Gráficos Log-lineares para a evolução temporal da sulfetação (a) e a redução (b), dos processos representados em termos da percentagem de platina metálica (% Pt<sup>0</sup>) presente nas NPs. As linhas sólidas são os melhores ajustes para  $A \exp(-t/\tau)$  (verde) e  $(t/\tau_2 + B)^{-2}$  (vermelho).

A sulfetação de átomos de Pt para as NPs bimetálicas depende da temperatura. Nos três casos de temperatura usados para a sulfetação, é possível verificar que ocorre um aumento da taxa de sulfetação de acordo com a temperatura adotada, sendo que, para baixas temperaturas o processo é mais lento e para temperaturas mais elevadas o processo começa imediatamente consistindo em duas fases para todas as temperaturas, tanto na sulfetação quanto na redução: a primeira uma exponencial (mais rápida), e uma segunda etapa mais lenta. O melhor ajuste para o decaimento exponencial inicial

( $A \exp(-t/\tau)$ ) para a fração de  $\text{Pt}^0$  durante a sulfetação, resulta nos valores descritos abaixo:

- Pt-Cu 250 °C:  $\tau = 2040 \pm 83$  s;
- Pt-Cu a 300 °C:  $\tau = 833 \pm 28$  s;
- Pt-Cu a 350 °C:  $\tau = 546 \pm 12$  s;

Comparando as três temperaturas, 250, 300 e 350 °C, através de um ajuste linear, conforme a figura 88, obteve-se uma estimativa da energia de ativação para o início do processo de sulfetação de  $E_A (\text{Pt-Cu}) = 0,35$  (5) eV.

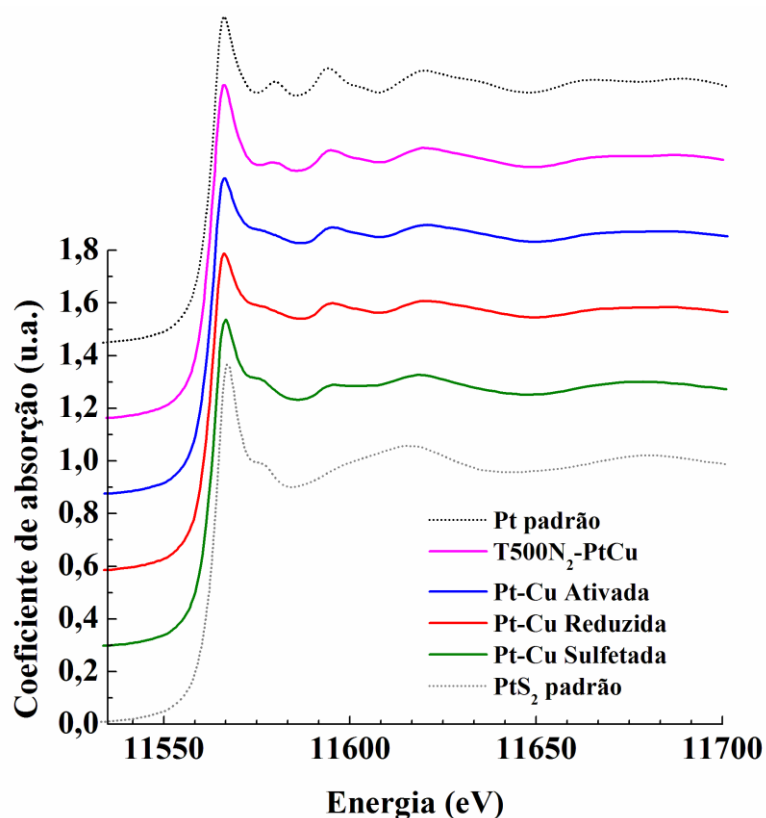
Para a etapa de redução a 350, 400 e 450 °C, foram adquiridos os tempos característicos para o início de cada processo, sendo:

- Pt-Cu 350 °C:  $\tau = 1219 \pm 30$  s;
- Pt-Cu a 400 °C:  $\tau = 813 \pm 13$  s;
- Pt-Cu a 450 °C:  $\tau = 641 \pm 18$  s;

Neste caso, foi possível extrair a energia de ativação para a parte inicial de cada processo, resultando em  $E_A (\text{Pt-Cu}) = 0,26$  (3) eV. De acordo com os resultados de energia de ativação é mais difícil, inicialmente, quebrar a barreira de energia para sulfetar as NPs de Pt-Cu (borda  $L_3$  da Pt), tornando-se mais fácil a remoção de enxofre com a adição de  $\text{H}_2$ .

A figura 79 mostra medidas de XANES para as NPs de Pt-Cu na borda  $L_3$  da Pt "ativada", "sulfetada" e "reduzida", comparado aos padrões de Pt e  $\text{PtS}_2$ . Os resultados confirmam que as NPs na fase ativada possuem similaridade com as NPs "reduzidas", o que indica que elas estão no estado metálico, quando comparadas com o padrão de Pt. A diferença de aumento na primeira oscilação após a região da pré-borda (11566 eV), está associada, a presença de cobre. A curva correspondente às NPs sulfetadas, mostra algumas similaridades ao padrão de  $\text{PtS}_2$ , o que significa que existem ligações do tipo Pt-S.



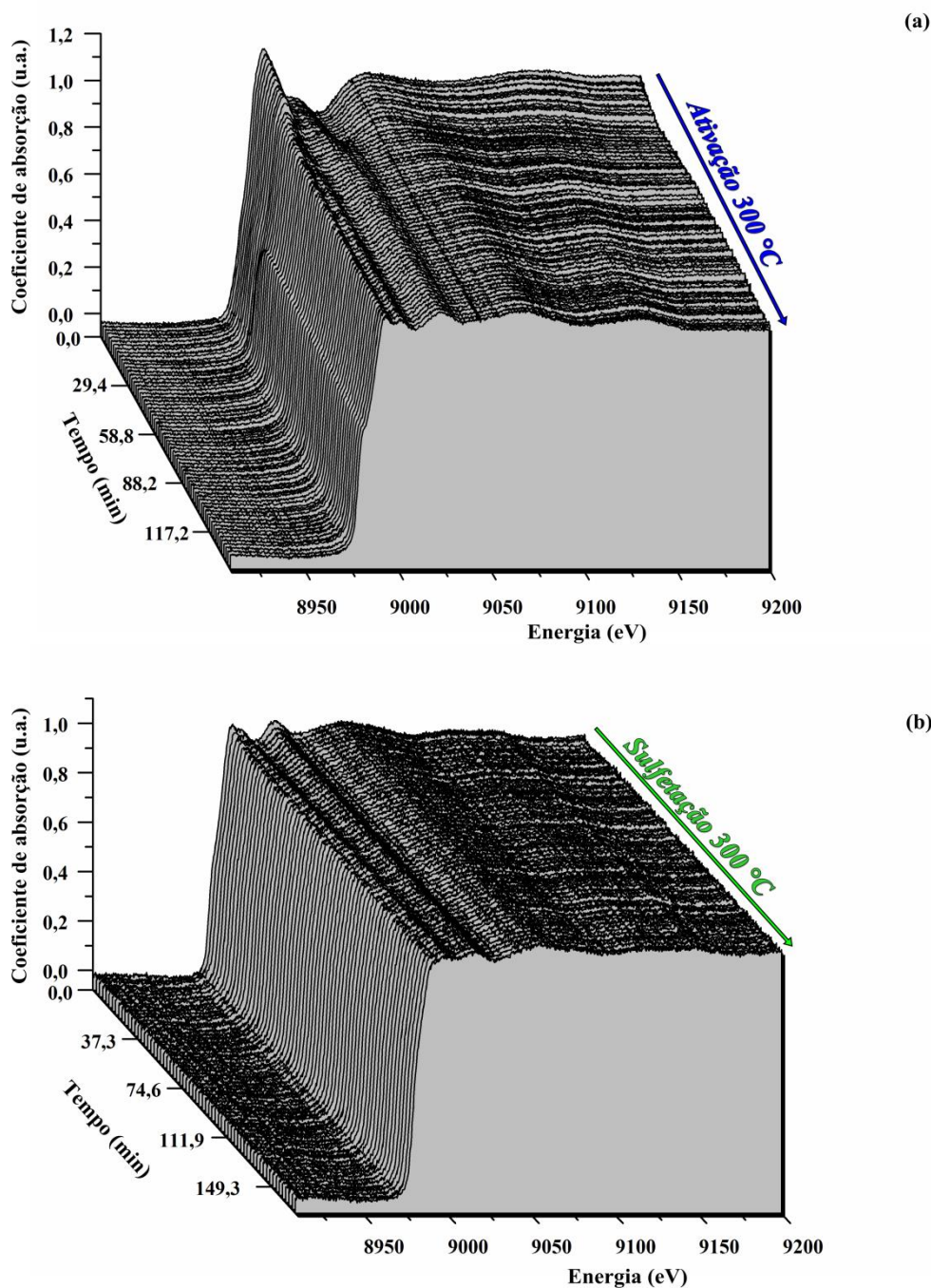


**Figura 79:** Espectros de XANES normalizados na borda  $L_3$  da Pt, para as NPs de Pt-Cu "T500N<sub>2</sub>-PtCu", "ativada", "sulfetada" e "reduzida". As medidas de XANES dos padrões de Pt e PtS<sub>2</sub> também são mostrados.

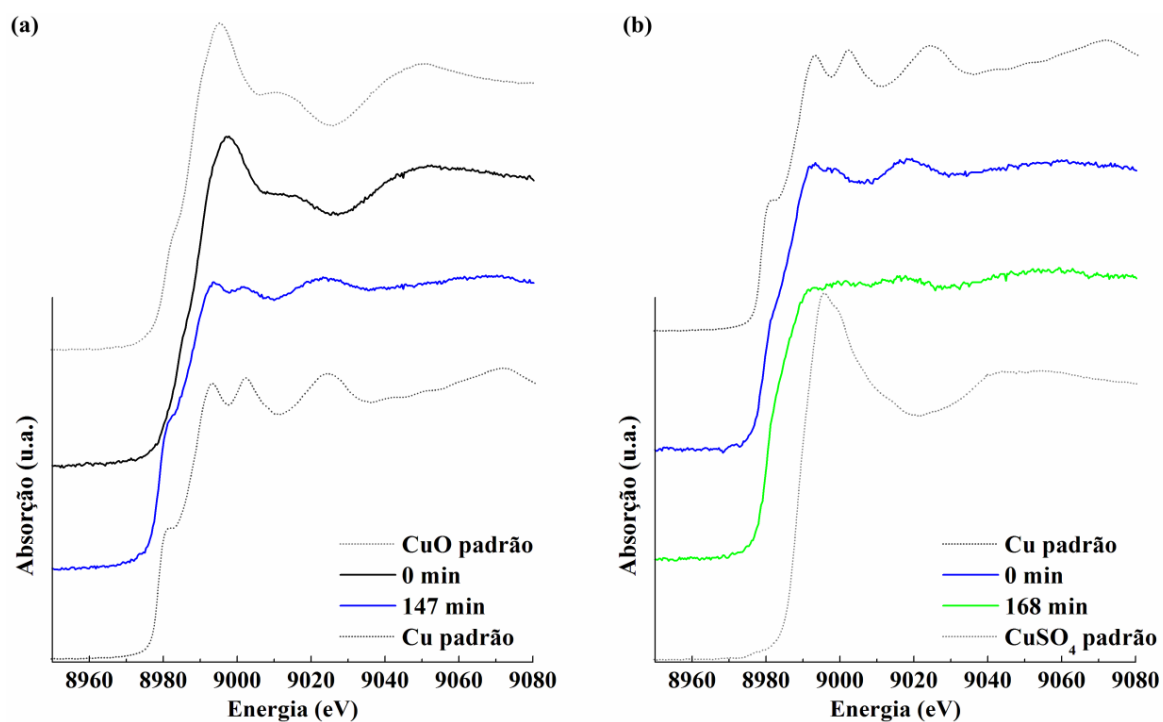
### 5.3.9 Ativação e sulfetação das nanopartículas de Pt-Cu (borda K do Cu)

Seguindo os mesmos passos realizados na borda  $L_3$  da Pt, as NPs de Pt-Cu (T500N<sub>2</sub>-PtCu) foram submetidas a um processo de ativação sob uma atmosfera contendo H<sub>2</sub> a 300 °C durante 2h 28 min, etapa primordial para a realização da sulfetação. Após o processo de ativação das NPs, as mesmas são submetidas ao processo de sulfetação sob uma atmosfera com H<sub>2</sub>S a 300 °C por 2h 48 min. Na Figura 80 temos o monitoramento, através de medidas de XANES *in situ*, dos processos de ativação e sulfetação das NPs de Pt-Cu na borda K do Cu. A parte inicial do espectro corresponde ao processo de ativação (Figura. 80 (a)), mostrado com a duração total de 2h 28 minutos, tornado-se estável com um pouco mais 50 minutos de reação. Já a sulfetação é mostrada com duração total de 2h 48 minutos (Figura 80 (b)), intervalos de tempos suficientes para ocorrer ambos os processos. A Figura 81 (a) mostra uma comparação entre espectros XANES coletados em 0 min (início da ativação) e 147 min (final da ativação), junto dos padrões de Cu metálico e CuSO<sub>4</sub>, mostrando que nesta

etapa ocorrem mudanças significativas entre o início e o final do processo. Outra comparação inclui o início da inserção de enxofre (0 min) e o final da etapa de sulfetação (168 min), como mostrado na figura 81 (b), onde também há mudanças em torno da borda de absorção. Na região de XANES, para a sulfetação, é notável um amortecimento com a total extinção da região da pré-borda, característica de materiais à base de cobre. As transições envolvidas correspondem a  $1s \rightarrow 4p$ , que é resultado da criação de estados eletrônicos vazios na simetria 4p.

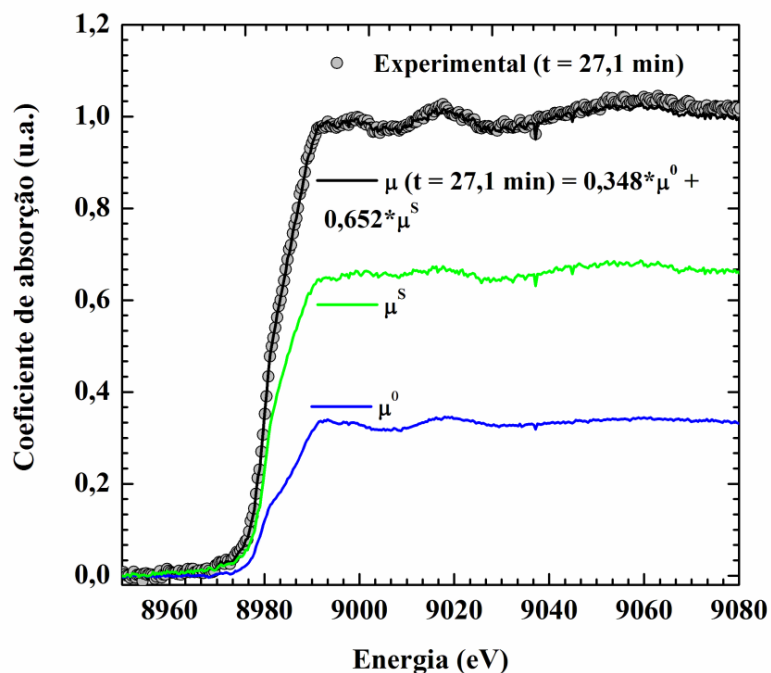


**Figura 80:** Espectros de XANES normalizados para as NPs de Pt-Cu medidos na borda K do Cu, coletados durante os processos de (a) ativação e (b) sulfetação a 300 °C.



**Figura 81:** (a) Processo de ativação, (b) processo de sulfetação a 300 °C, para as NPs de Pt-Cu, junto dos padrões de  $\text{Cu}^0$ , CuO e  $\text{CuSO}_4$ .

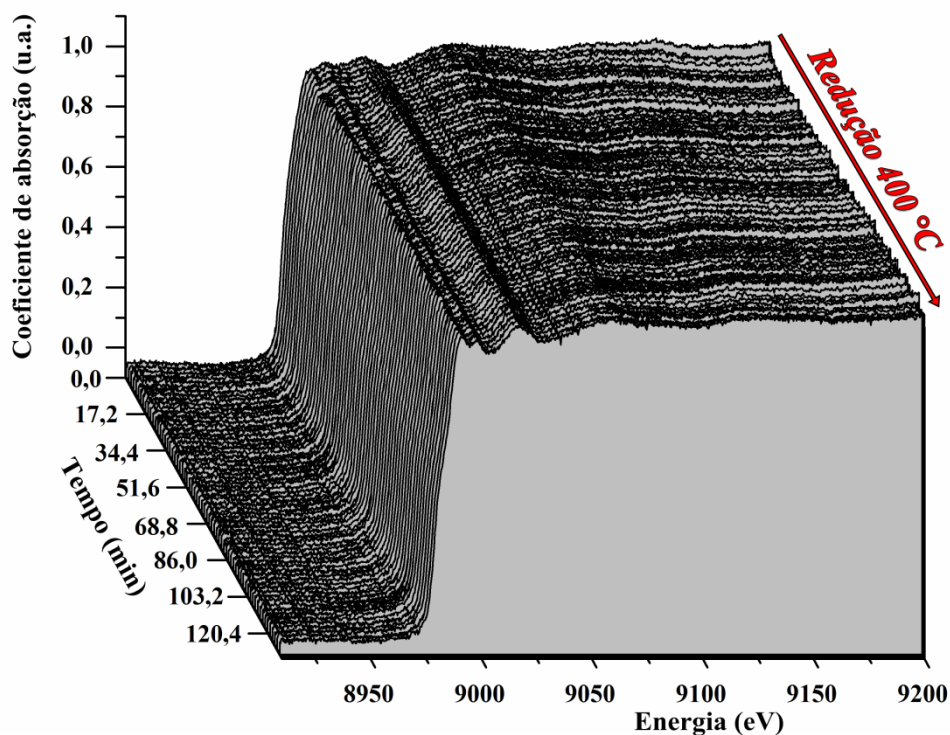
A evolução temporal da fração de  $\text{Cu}^0$  foi obtida através de uma combinação linear dos espectros medidos, dada pela equação 10, adotando o mesmo procedimento usado para a borda  $L_3$  da Pt. Um espectro típico das combinações lineares realizadas é mostrado na figura 82, onde são representadas nas cores azul e verde, padrões que correspondem a  $\text{Cu}^0$  e  $\text{Cu}^S$  respectivamente, e são extraídos da própria cinética de Pt-Cu.



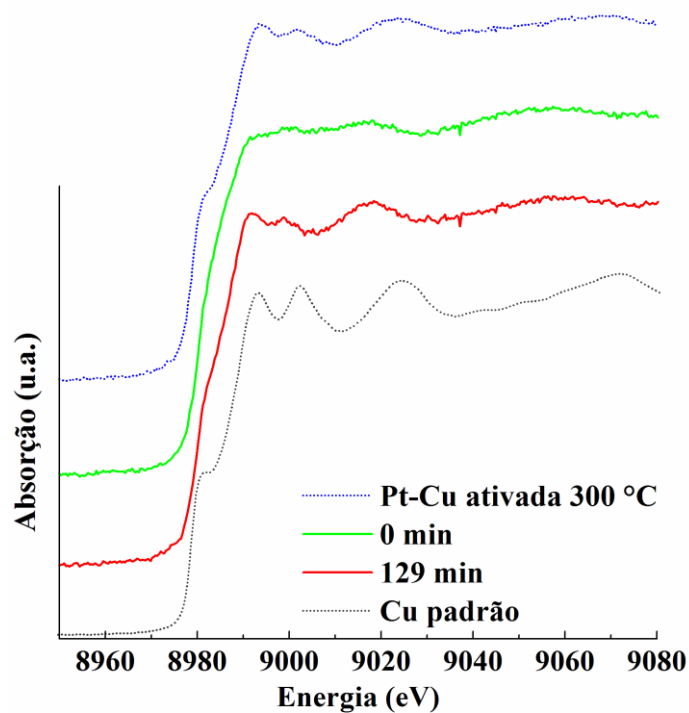
**Figura 82:** Deconvolução de espectros de XANES para o processo de sulfetação a 300 °C em  $t = 27,1$  min, utilizando a combinação linear do primeiro ( $\text{Cu}^0$ ) com o último ( $\text{Cu}^S$ ) espectro coletado das NPs de Pt-Cu.

### 5.3.10 Redução das nanopartículas de Pt-Cu (borda K do Cu)

Terminado o processo de sulfetação, foi realizada a etapa de redução das NPs de Pt-Cu, com mesmo fluxo de  $\text{H}_2$  usado na borda  $L_3$  da Pt a 400 °C, durante 129 minutos. Em aproximadamente 50 minutos ocorreu a eliminação de grande parte das contribuições Cu-S, que resultaram em NPs com fração de  $\text{Cu}^S$  reduzidas, voltando próximo ao estado final de ativação. A mudança foi monitorada pelas medidas de DXAS *in situ*, mostrada na Figura 83. É possível notar a assinatura das oscilações na região de XANES muito semelhante ao estado ativado, em função da eliminação de grande parte das ligações de S nas NPs de Pt-Cu. Na figura 84 é possível verificar uma mudança evidente em aproximadamente 8980 eV, quando comparado com as medidas inicial e final do processo de redução a 400 °C, ou seja, as NPs sofrem um processo de reversibilidade voltando ao seu estado metálico, como já ocorrido na borda  $L_3$  da Pt e no sistema  $\text{Pt}_{0,3}\text{Pd}_{0,7}$ .

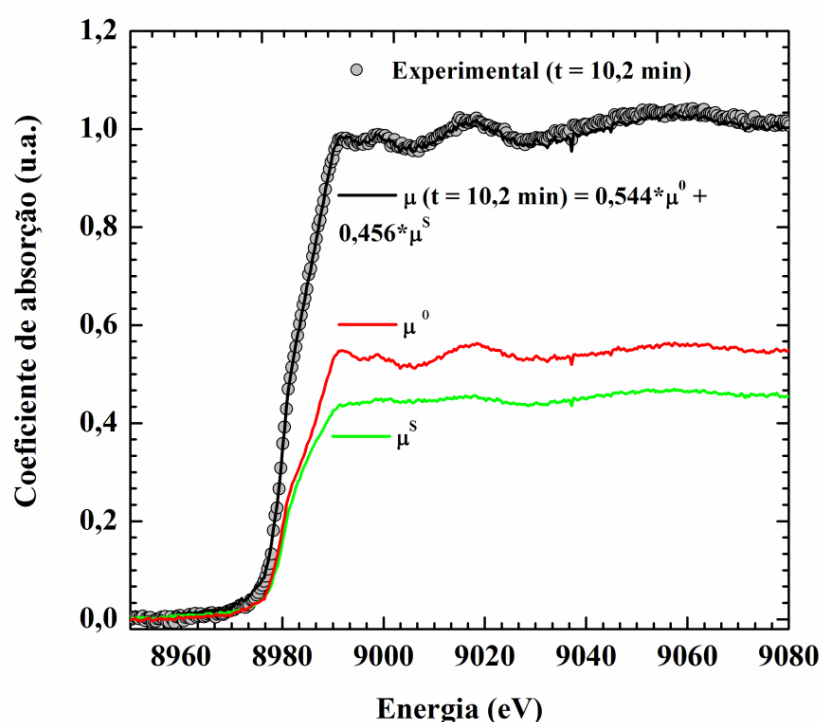


**Figura 83:** Espectros de XANES normalizados para as NPs de Pt-Cu, coletados durante o processo de redução a 400 °C, medido na borda K do Cu.



**Figura 84:** Processo de redução a 400 °C para as NPs de Pt-Cu, mostrando o início do processo (curva verde) e o final (curva vermelha), junto do padrão de Cu metálico e a última curva adquirida no processo de ativação a 300 °C, medidos na borda K do Cu.

A deconvolução dos espectros, utilizando o método de combinação linear, também foi usado para as NPs de Pt-Cu na borda K do Cu, com o objetivo de verificar a fração de  $\text{Cu}^0$  presente durante a exposição à atmosfera de  $\text{H}_2$  a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  (redução). Na Figura 85, temos uma curva representativa das deconvoluções realizadas para o processo de redução coletada em  $t = 10,2\text{ min}$ , deconvoluídas pelas combinações lineares entre  $\text{Cu}^0$  e  $\text{Cu}^{\text{S}}$  advindas das NPs de Pt-Cu. A fração resultante de cobre metálico (valores de  $C_2$ ), durante os processos de sulfetação a  $300\text{ }^\circ\text{C}$  e redução a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  das NPs de Pt-Cu, medido na borda K do Cu, são apresentados na figura 86, onde cada ponto corresponde a um espectro de XANES combinado linearmente.

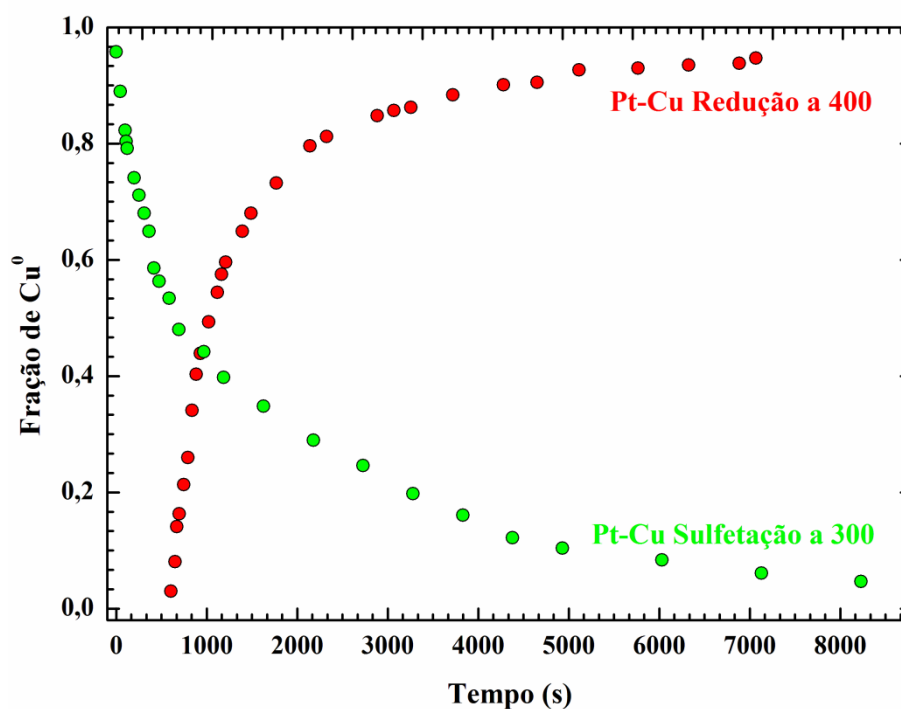


**Figura 85:** Deconvolução de medidas de XANES para o processo de redução a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  em  $t = 10,2\text{ min}$ , utilizando a combinação linear do primeiro ( $\text{Cu}^{\text{S}}$ ) com o último ( $\text{Cu}^0$ ) espectro coletado das NPs de Pt-Cu.

A observação da remoção de enxofre das NPs de Pt-Cu, foi obtida com êxito, usando uma temperatura mais elevada ( $400\text{ }^\circ\text{C}$ ) em relação ao processo de ativação ( $300\text{ }^\circ\text{C}$ ), como sugerido para o sistema  $\text{Pt}_{0,3}\text{Pd}_{0,7}$ , e também de acordo com o ocorrido na borda  $L_3$  destas mesmas NPs de Pt-Cu. Neste caso, como nos anteriores ( $\text{Pt}_{0,3}\text{Pd}_{0,7}$  e Pt-Cu ( $L_3$ )), temos fenômenos termicamente ativados que envolvem a dependência da temperatura de Arrhenius, das taxas de reação de estado sólido, independentemente do

mecanismo de condução subjacente (difusão-limitada ou nucleação-limitada), ou seja, as escalas e tempo para atingir essas reações obedecem a equação 12.

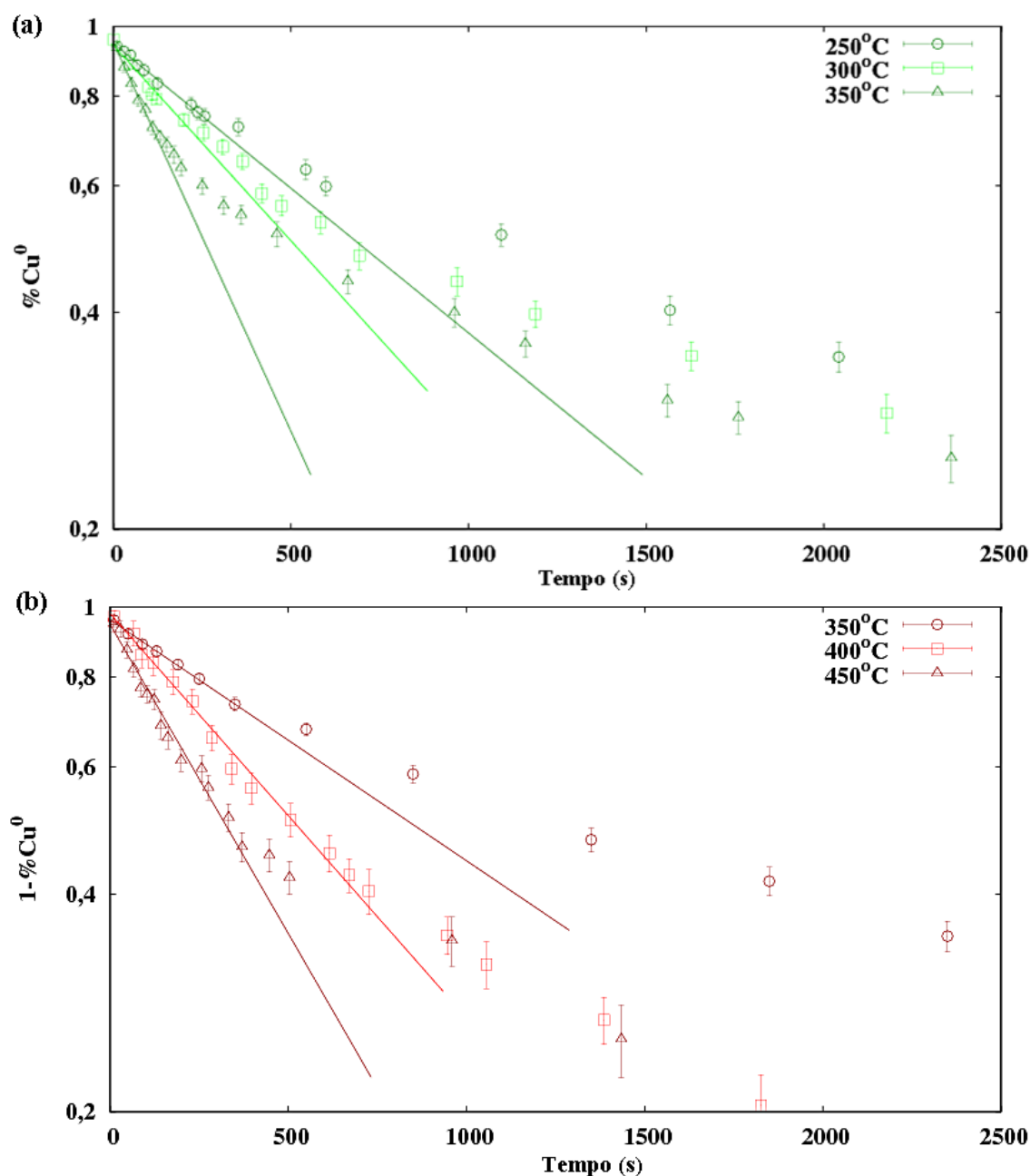
Para consolidar os resultados obtidos principalmente na borda  $L_3$  da Pt para as NPs de Pt-Cu, foram reunidos dados de sulfetação e redução para as NPs de Pt-Cu em outras temperaturas, medido na borda K do Cu, igual ao que foi feito na borda  $L_3$  da Pt.



**Figura 86:** Cinética da fração de  $Cu^0$  presente nas NPs de Pt-Cu, medido na borda K do Cu, durante os processos de sulfetação e redução a 300 °C e 400 °C respectivamente.

Para as sulfetações e reduções, seguiram as mesmas temperaturas usadas na borda  $L_3$  da Pt. A cinética da fração de platina metálica realizada a partir destes dados é mostrada utilizando uma escala log-linear, mostrado na figura 87 (a) e (b). Em 87 (a), temos as sulfetações para as NPs de Pt-Cu na borda K do Cu, e em 87 (b) temos as reduções para as NPs de Pt-Cu medidas por DXAS *in situ*, com resolução no tempo na borda K do Cu.





**Figura 87:** Gráficos Log-lineares para a evolução temporal da sulfetação (a) e a redução (b), dos processos representados em termos da percentagem de cobre metálico ( $\% \text{Cu}^0$ ) presente nas NPs. As linhas sólidas são os melhores ajustes para  $A \exp(-t/\tau)$  (verde) e  $(t/\tau_2 + B)^{-2}$  (vermelho).

Nos três casos de temperatura usados para a sulfetação, é possível verificar que à medida que a temperatura aumenta, o processo de sulfetação ocorre mais rapidamente do que em baixas temperaturas. Estes processos consistem de duas fases para todas as temperaturas, tanto na sulfetação quanto na redução: a primeira uma exponencial (mais rápida), e a segunda, quadrática (mais lenta). O melhor ajuste para o decaimento



exponencial ( $A \exp(-t/\tau)$ ) para a fração de  $\text{Cu}^0$  durante a sulfetação esta descrito abaixo:

- Pt-Cu 250 °C:  $\tau = 1075 \pm 34$  s;
- Pt-Cu a 300 °C:  $\tau = 800 \pm 64$  s;
- Pt-Cu a 350 °C:  $\tau = 400 \pm 16$  s;

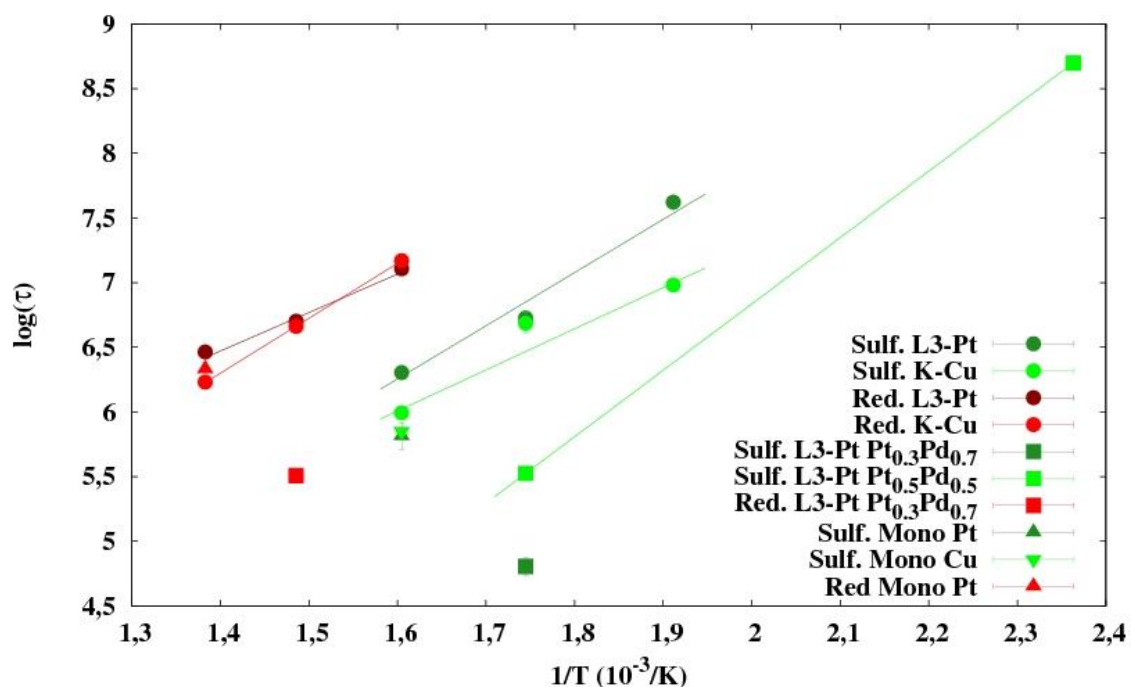
Comparando as três temperaturas, 250, 300 e 350 °C, obteve-se uma estimativa da energia de ativação para o surgimento da sulfetação de  $E_A (\text{Pt-Cu}) = 0,27$  (4) eV.

Para a etapa de redução a 350, 400 e 450 °C foram adquiridos os tempos característicos para o início de cada processo, sendo:

- Pt-Cu 350 °C:  $\tau = 1299 \pm 33$  s;
- Pt-Cu a 400 °C:  $\tau = 781 \pm 18$  s;
- Pt-Cu a 450 °C:  $\tau = 508 \pm 22$  s;

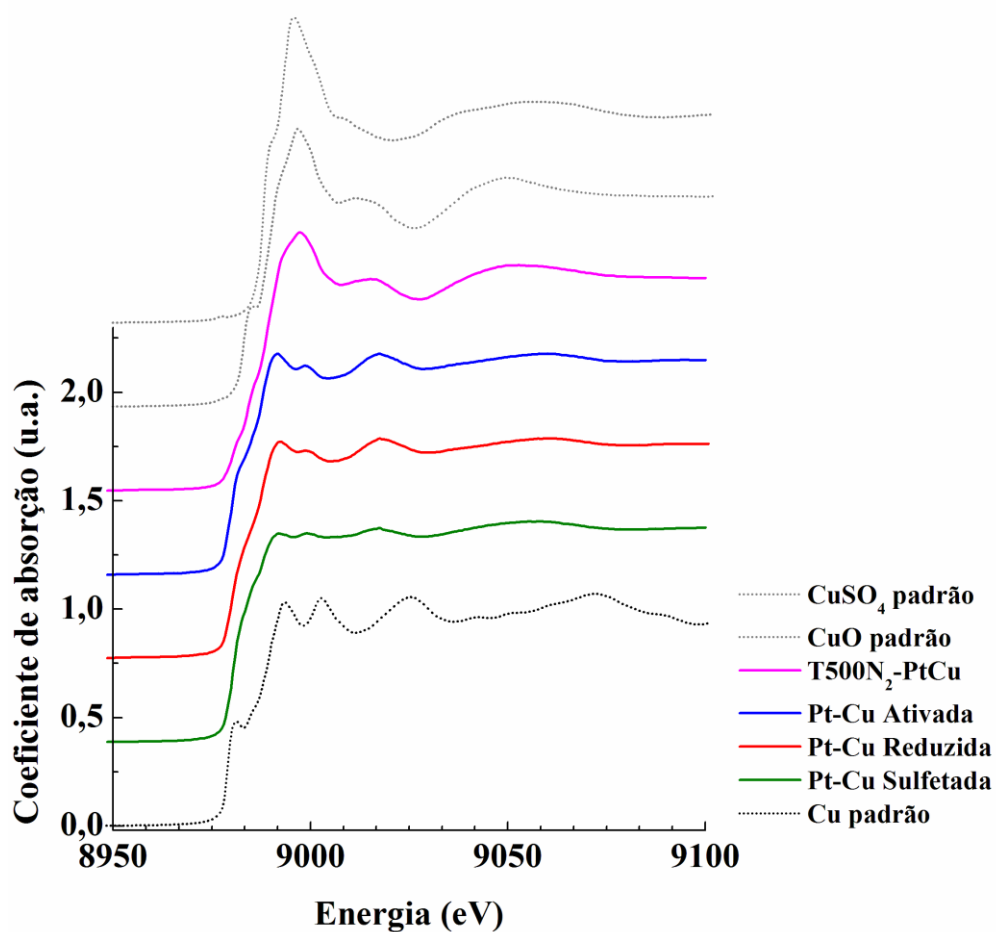
Neste caso, foi possível extrair a energia de ativação para a parte inicial do processo de redução, resultando em  $E_A (\text{Pt-Cu}) = 0,36$  (2) eV. De acordo com os resultados de energia de ativação, é mais fácil inicialmente superar a barreira de energia para sulfetar as NPs, tornando mais difícil a remoção de enxofre, com a adição de  $\text{H}_2$ .

A partir das energias de ativação e dos tempos característicos para as duas bordas de absorção ( $K$  e  $L_3$ ), é possível a extração do parâmetro  $\log(\tau)$  em função de  $1/T$ . Este resultado colabora na confirmação de que os processos são ativados termicamente para que ocorram as sulfetações e reduções. A inclinação da curva corresponde à energia de ativação, e o tempo característico mostra o quão lento ou rápido ocorre cada processo, como mostrado na figura 88.



**Figura 88:** Gráficos Log-lineares em função de  $1/T$  para os processos de sulfetação e redução, nas bordas K do Cu e L<sub>3</sub> da Pt para os casos bimetálicos (Pt<sub>0,5</sub>Pd<sub>0,5</sub>, Pt<sub>0,3</sub>Pd<sub>0,7</sub>, Pt-Cu) e monometálicos de Pt e Cu.

A figura 89 mostra medidas de XANES para as NPs de Pt-Cu "T500N<sub>2</sub>-PtCu", "ativada", "sulfetada" e "reduzida", comparado aos padrões de Cu, CuO e CuSO<sub>4</sub> para a borda K do Cu. A primeira oscilação da região de XANES após a região do pré-pico possui uma intensidade um pouco mais elevada do que a do Cu padrão, isso, como no caso da borda L<sub>3</sub>, ocorre pela presença de átomos de Pt, causando mudanças na estrutura eletrônica das NPs de Pt-Cu [86-88]. Após o processo de redução a 400 °C, foi observado o mesmo efeito de redução na borda K do Cu, quando analisado a borda L<sub>3</sub> da Pt, onde as curvas de XANES mostram sua fiel concordância com as NPs de Pt-Cu na etapa ativada. Isso confirma que as NPs foram completamente regeneradas ao estado metálico.



**Figura 89:** Espectros de XANES normalizados na borda K do Cu, para as NPs de Pt-Cu "T500N<sub>2</sub>-PtCu", "ativada", "sulfetada" e "reduzida". As medidas de XANES dos padrões de Cu, CuO e CuSO<sub>4</sub> também são mostrados.

## 6. CONCLUSÕES

Através de medidas DXAS *in situ* foi possível monitorar a formação das NPs de Pt, Cu e Pt-Cu. Durante a formação das NPs de Pt, foi possível obter três fases distintas em função do tempo. A primeira fase corresponde aos 4 primeiros minutos, onde temos um período de nucleação rápido e limitado. A segunda etapa compreende o intervalo de tempo entre 5 e 100 minutos, nesta etapa o crescimento das NPs é limitado pela difusão e representadas por  $R \propto t^{1/3}$ , e a última parte é dominado por um crescimento mais lento até o final da reação, característico de um comportamento logarítmico.

As reações em atmosferas reacionais contendo H<sub>2</sub>S para os casos monometálicos resultaram em tempos característicos (tempo de início da reação) similares. Para o caso das NPs de Pt, o processo de redução não ocorreu por completo, não obtendo a total reversibilidade ao estado metálico, e evolui mais lentamente do que o processo de sulfetação. Já para as NPs de Cu, foram realizadas tentativas em diferentes fluxos de H<sub>2</sub> e diferentes temperaturas, mas não ocorreu a reversibilidade do processo de sulfetação. O processo de sulfetação para as NPs de Pt-Cu se mostrou mais lento que o sistema Pt<sub>0,3</sub>Pd<sub>0,7</sub> e que os casos monometálicos de Pt e Cu, observado em ambas as bordas de absorção. Isso demonstra que as NPs de Pt-Cu possuem uma maior resistência ao envenenamento por enxofre se comparado ao sistema Pt-Pd. Além disso, elas apresentaram reversibilidade ao estado metálico, tornando-as isentas de enxofre após o processo de redução.

A energia de ativação ( $E_A = 0,35$  (5) eV) para dar início ao processo de sulfetação das NPs de Pt-Cu, obtida com medidas DXAS na borda L<sub>3</sub> da Pt, é maior do que a energia de ativação para começar a reverter o processo ( $E_A = 0,26$  (3) eV). Dados obtidos na borda K do Cu para a mesma amostra (Pt-Cu), a energia de ativação para sulfetação ( $E_A = 0,27$  (4) eV) é menor do que a energia necessária para começar a reversibilidade do processo ( $E_A = 0,36$  (2) eV). Este comportamento poderia ser devido a existência de um arranjo atômico especial nas NPs Pt-Cu, e deve ser futuramente investigado.

Este trabalho resultou em um material nanoestruturado contendo NPs bimetalicas de Pt-Cu, que apresenta maior resistência ao envenenamento por enxofre, se comparado ao sistema Pt<sub>0,3</sub>Pd<sub>0,7</sub>, e que pode ser revertido ao estado metálico. Tais características o torna atraente para uso em catálise do Petróleo.

## Apêndice A - BET e TGA

Técnicas de adsorção de gás são amplamente utilizadas para determinar a área superficial e a distribuição de tamanho de poro de materiais, especialmente de catalisadores heterogêneos. A área superficial específica de um sólido é determinada pela adsorção de uma espécie molecular gasosa à sua superfície. A área ocupada por cada molécula de gás em condições de formação de uma monocamada está diretamente relacionada à área total do sólido.

A classificação dos poros de sólidos é de acordo com o tamanho de seus diâmetros:

- a) macroporos ( $d_p > 50$  nm)
- b) mesoporos ( $2 \leq d_p \leq 50$  nm)
- c) microporos ( $d_p < 2$  nm)

Uma isotérmica de adsorção representa a relação, a temperatura constante, entre a pressão parcial de adsorbato e a quantidade adsorvida, no equilíbrio. Esta varia entre zero para  $P/P_0 = 0$  e uma quantidade infinita para  $P/P_0 = 1$ . De acordo com a IUPAC as formas das isotérmicas de adsorção são classificadas em seis grupos [96].

As medidas de área superficial específica apresentada nesta tese foram realizadas com o método de Brunauer-Emmett-Teller (BET).

As medidas da área superficial específica BET das NPs de T500N<sub>2</sub>-Pt, T500N<sub>2</sub>-Cu e T500N<sub>2</sub>-Pt-Cu foram realizadas com o equipamento II TriStar Micromeritics 3020 (UFRGS).

A técnica termoanalítica consiste do uso de termobalanças que permitem registrar diretamente a alteração de massa em função da temperatura. As análises térmicas podem ser dinâmicas quando feitas seguindo uma variação pré-estabelecida de temperatura, ou sob temperaturas constantes (isotérmicas).

Os experimentos não-isotérmicos submetem a amostra a uma rampa de temperatura, controlada automaticamente. A temperatura do forno aumenta segundo uma taxa de aquecimento e possibilita a análise do comportamento da amostra quando sujeita a diversas temperaturas na faixa de interesse.

Os equipamentos de termogravimetria variam muito de tipo, qualidade, sensibilidade, precisão e exatidão. Contudo, de forma genérica podem ser descritos por

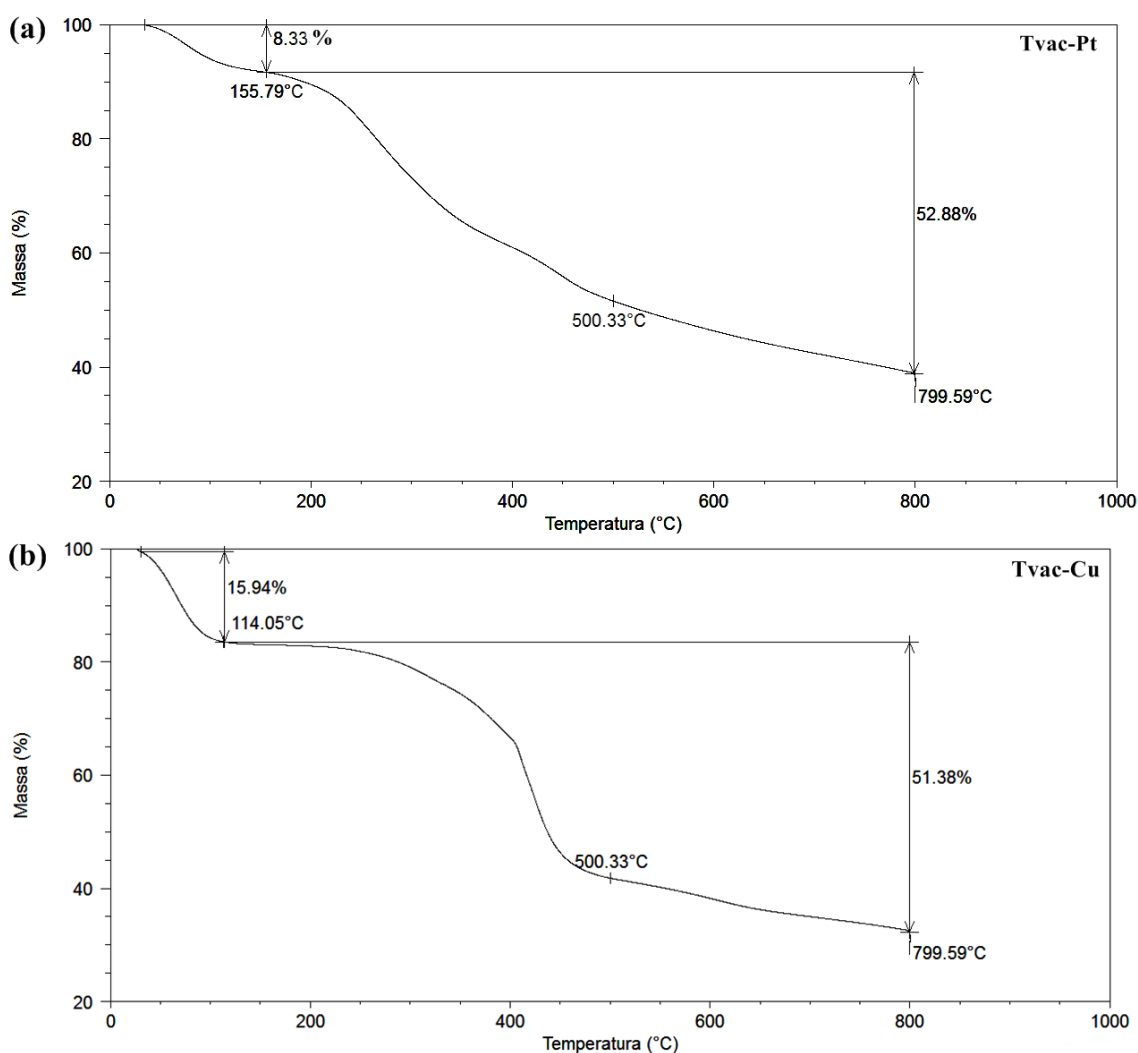
acoplamento de um forno onde fica o cadinho, no qual se coloca a amostra, e que através de um suporte, ou sistema de suspensão, é acoplado a um sistema de medida de massa (balança). As pesagens podem ser feitas por um elemento sensor que detecta qualquer desvio do travessão que constitui o braço da balança (como feixes luminosos atingindo fotocélulas, por exemplo). Outra forma de detecção da variação de massa se dá pela contração ou o alongamento de uma mola helicoidal de precisão, cujo movimento é transmitido ao núcleo de um transformador diferencial.

Por microprocessamento e uso de transdutores específicos em cada caso, o sinal referente à massa é registrado e salvo em periodicidade definida pelo usuário, gerando ao fim da análise um conjunto de dados de massa, tempo e temperatura que permitem a obtenção das curvas TG em relação à perda de massa da amostra.

A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada com o equipamento TGA Q50 versão 6.7 (IQ-UFRGS), com o objetivo de verificar a temperatura e a quantidade mássica de impurezas possivelmente eliminadas das NPs durante os tratamentos térmicos. Esta técnica consiste na adsorção e dessorção de  $N_2$  gasoso nos poros do material em análise [97].

## Apêndice B - Extração das Nanopartículas de Pt, Cu e Pt-Cu

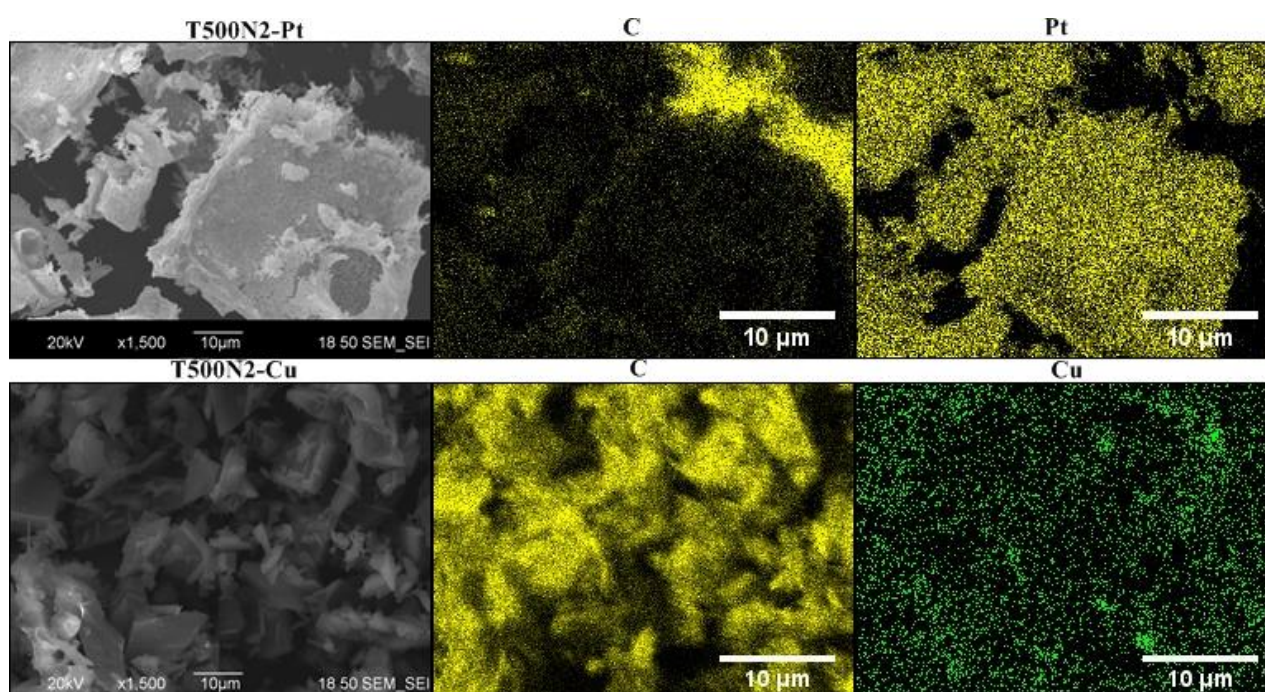
Além das medidas de composição e TEM das NPs de Pt, Cu e Pt-Cu na forma de pó (Tvac-Pt, Tvac-Cu e Tvac-PtCu), estas amostras foram analisadas por TGA com objetivo de verificar sua perda de massa a 500 °C. A massa de amostra utilizada foi de 20,28 mg para as NPs Tvac-Pt, numa faixa de temperatura ambiente até a temperatura de 800 °C, com rampa de 20 °C/min. Ao final da medida foi obtido um termograma que está mostrado na figura B1. Para o caso Tvac-Pt na temperatura de 155 °C, gerou uma perda de massa  $\approx$  de 8,3 % do total. Até 800 °C não ocorre o aparecimento de estágios de mudança de temperatura, mostrando uma perda de massa contínua, chegando há um pouco mais de 60 % do total de massa. Já nas NPs de Cu (Tvac-Cu) (figura B1 (b)), ocorre uma perda maior com cerca de 67 % da massa total.



**Figura B1:** Termograma mostrando a perda de massa na faixa de temperatura de ambiente até 800 C. (a) para Tvac-Pt e (b) Tvac-Cu monometálicas.

Um tratamento térmico de 500 °C com fluxo de N<sub>2</sub>, foi realizado para as nanopartículas T500N<sub>2</sub>-Pt, T500N<sub>2</sub>-Cu e T500N<sub>2</sub>-PtCu para posterior análises de FIB, BET.

O uso de feixe de íons focalizado (FIB) através de um microscópio eletrônico de varredura, foi utilizado para a aquisição de mapas composicionais, com o objetivo de tentar distinguir a sobreposição das NPs de Pt e Cu. As medidas de EDS não foram utilizadas para gerar dados quantitativos de cada elemento presente nas NPs, pela irregularidade na deposição das NPs que não são filmes finos. Os mapas composicionais contribuíram qualitativamente para determinar a existência de outros materiais além da Pt e do Cu, principalmente o carbono (C). Os mapas podem ser visualizados na figura B2, onde temos a presença de compostos de carbono presente nas NPs de Pt e Cu, oriundos do PVP e EG.



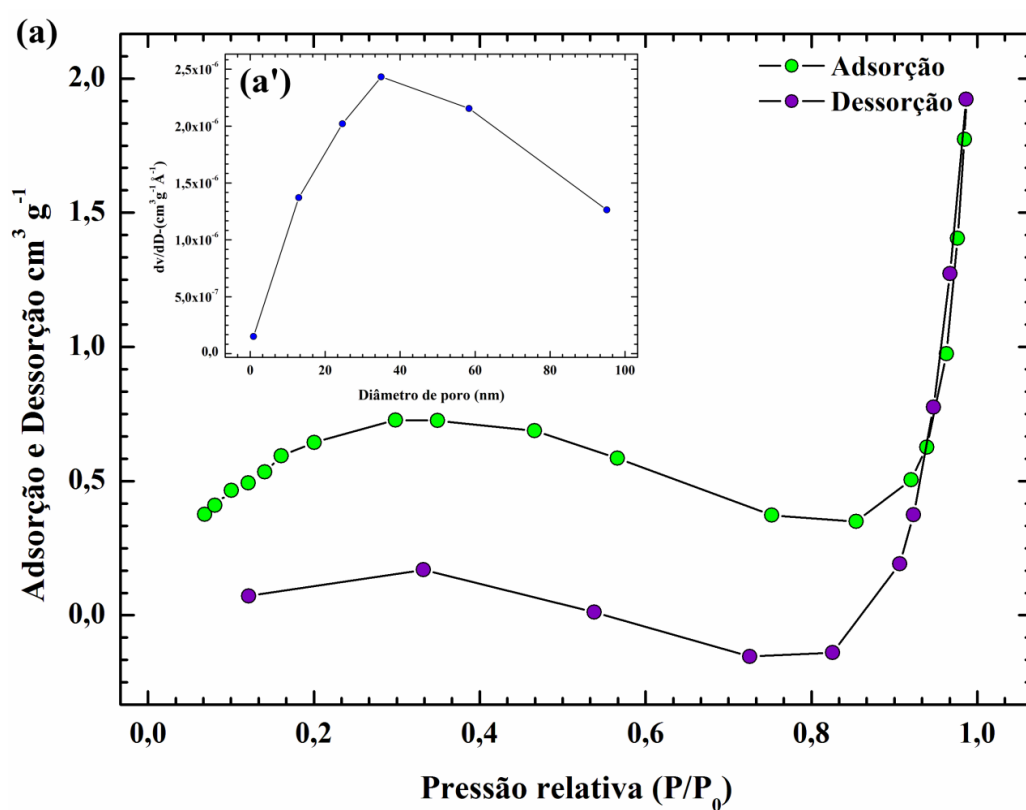
**Figura B2:** Mapa composicional para as NPs de Pt (T500N<sub>2</sub>-Pt) e Cu (T500N<sub>2</sub>-Cu), contendo a varredura do carbono e a imagem feita por varredura das NPs. A escala para os mapas foi ampliada para melhor visualização.

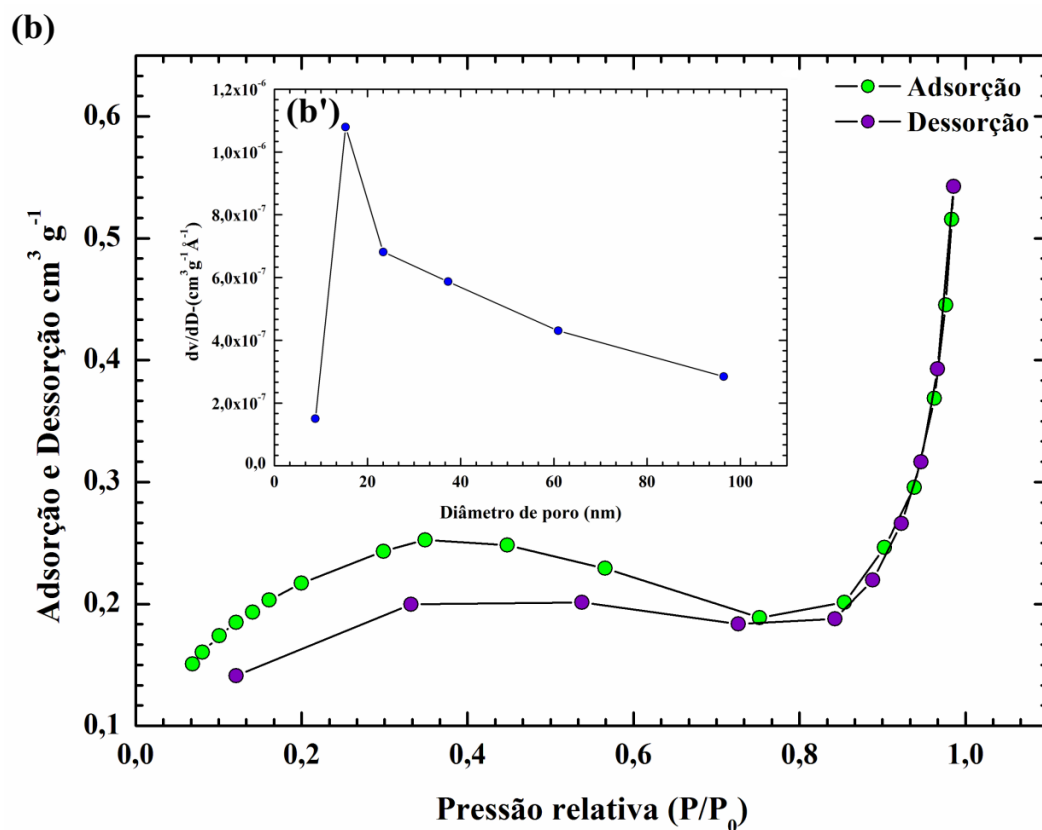
Na figura B3 temos a isoterma de adsorção e dessorção junto da curva de diâmetro de poro para as NPs de Pt (T500N<sub>2</sub>-Pt) e Cu (T500N<sub>2</sub>-Cu). A área específica gerada para as NPs de Pt foi de 2,24 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, seguida de um diâmetro de poro com cerca de 35,64 nm e volume de poro 0,0026 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>. Para as NPs de Cu, a área específica medida por BET foi de 0,84 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> e diâmetro de poro de 22,0 nm, seguida de um



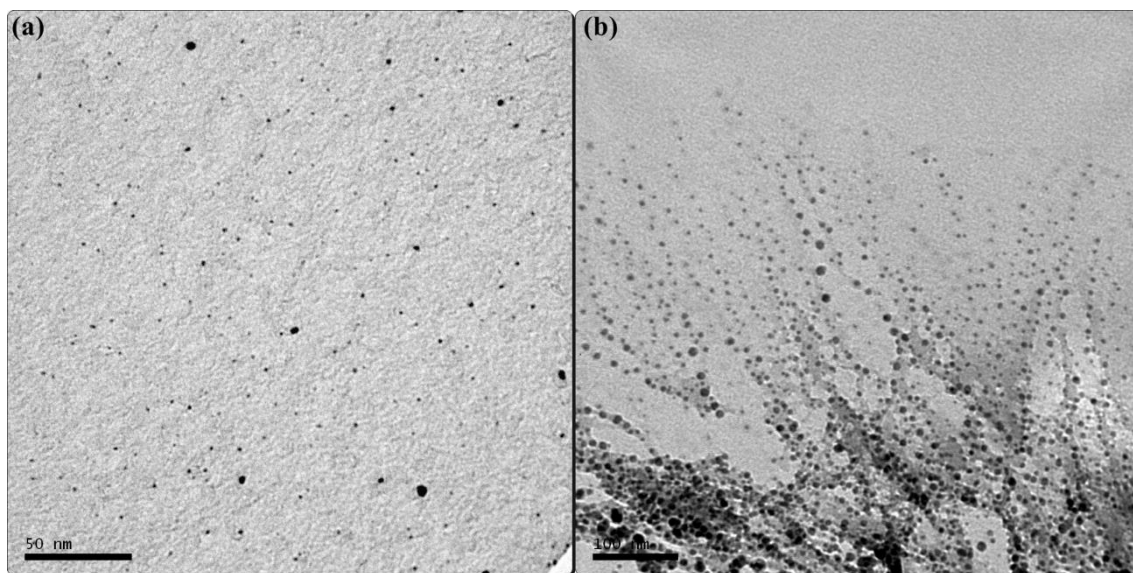
volume de poro de  $0,00066 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ . A diferença de valor entre as NPs de Pt e Cu resulta em valores ligeiramente diferentes. As curvas de adsorção e dessorção são muito semelhantes, propondo que seja o mesmo mecanismo de adsorção e dessorção entre as NPs monometálicas. As áreas superficiais medidas e o diâmetro de poro estão abaixo do encontrado na literatura [98] usado como material suporte.

A medida de TEM 120 kV após o tratamento térmico em  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  sob fluxo de  $\text{N}_2$ , mostra as NPs suportadas em uma espécie de material com uma estimativa de distribuição de tamanho de alguns nanômetros. A imagem de TEM para estas NPs de Pt e Cu é apresentada na figura B4.



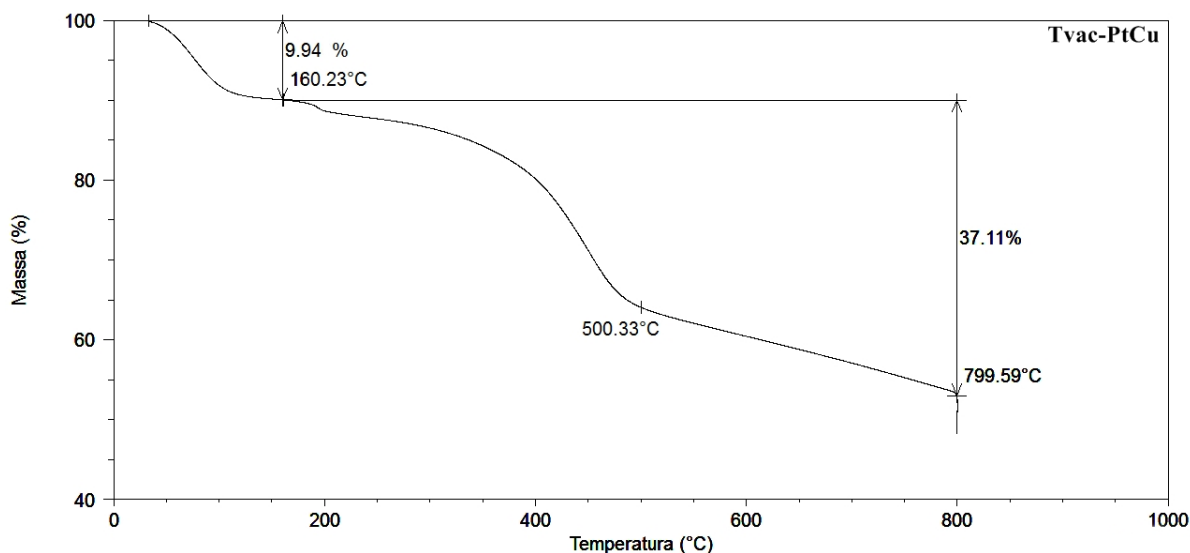


**Figura B3:** Isoterma de adsorção e dessorção de  $\text{N}_2$ , em (a) para as NPs de Pt (T500N<sub>2</sub>-Pt) e (b) NPs de Cu (T500N<sub>2</sub>-Cu). Distribuição de tamanho de poro, em (a') para as NPs de Pt, e (b') para as NPs de Cu.



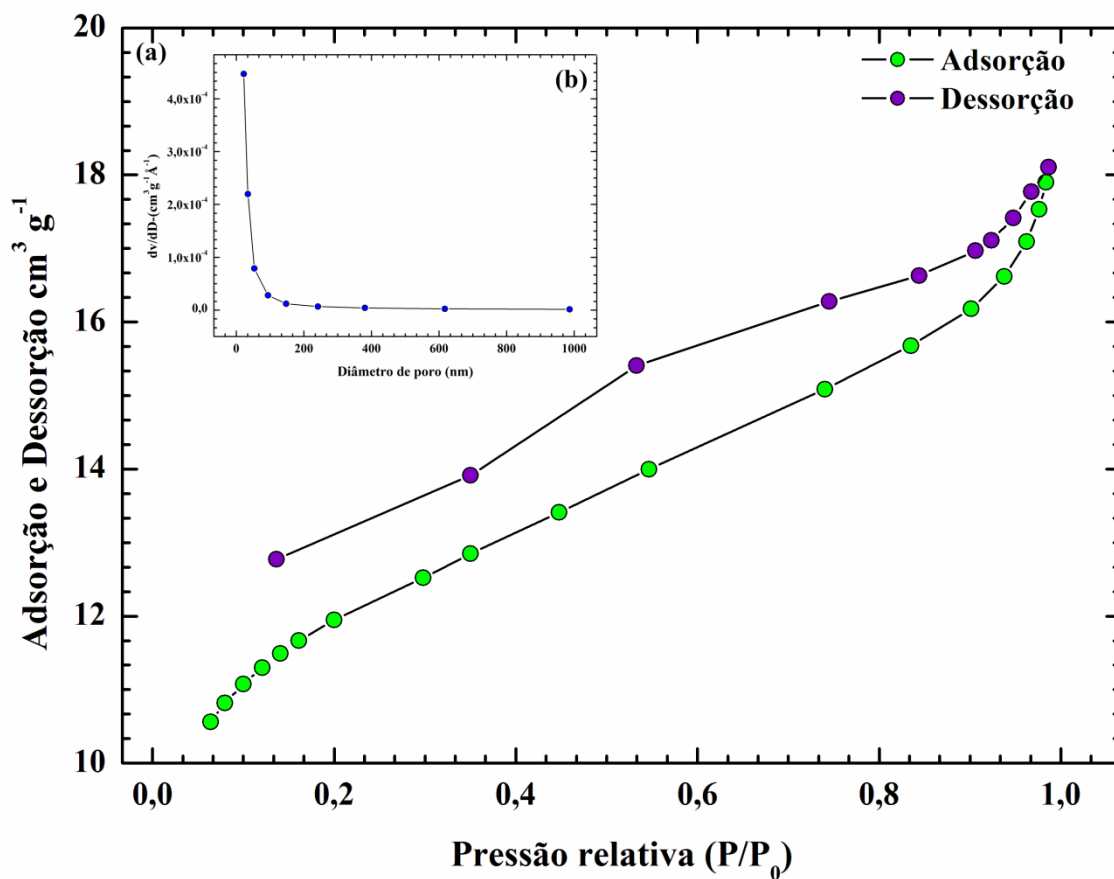
**Figura B4:** Imagem de TEM após tratamento térmico a 500 °C em fluxo de  $\text{N}_2$  para as NPs de Pt (T500N<sub>2</sub>-Pt) (a) e Cu(T500N<sub>2</sub>-Cu) (b).

A análise das NPs de Pt-Cu (Tvac-PtCu) por TGA revela uma diminuição na perda de massa total menor que 47 % em 800 °C (figura B5), resultado este diferente das NPs monometálicas de Pt e Cu. A curva de adsorção e dessorção também são diferentes, bem como a área superficial específica mostrado na figura B6. Mesmo juntando as duas áreas específicas das NPs monometálicas, não resultam na área superficial das NPs bimetálicas. Isso indica a formação de um material que esta suportando as NPs, resistente mesmo a altas temperaturas.



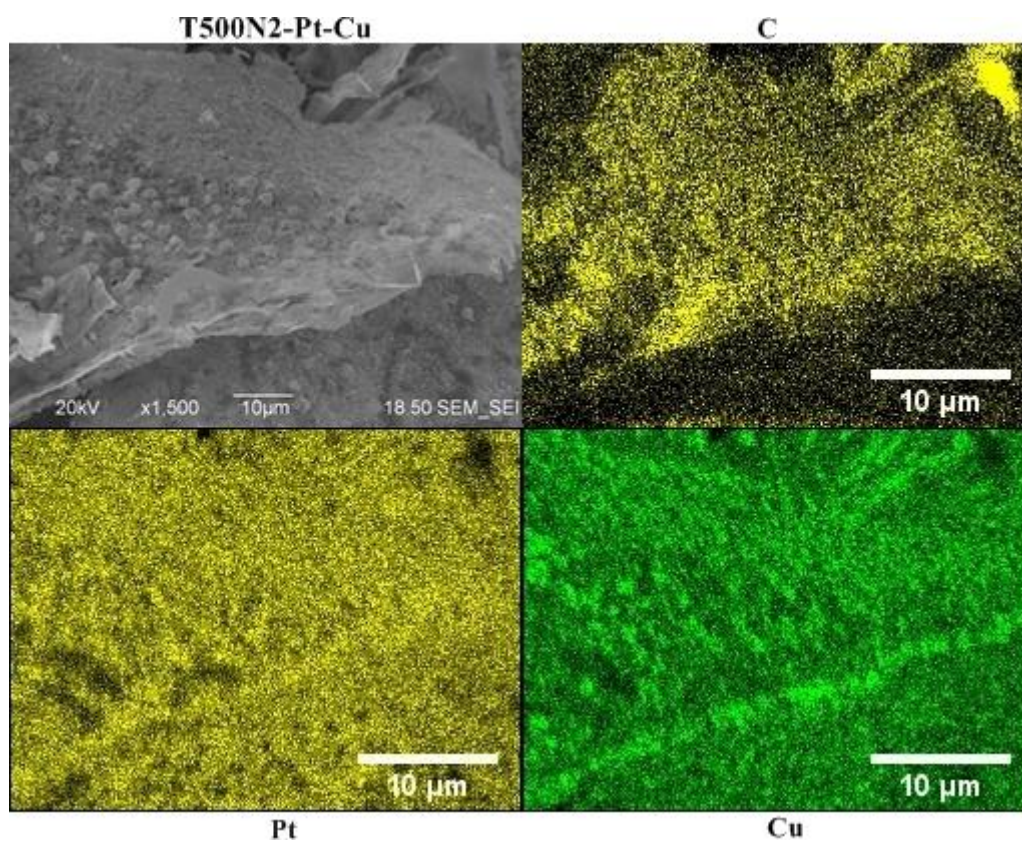
**Figura B5:** Curva termogravimétrica mostrando que mesmo em 800 °C, a perda de massa não ultrapassa os 47 % do total.

As NPs bimetálicas possuem ligações com compostos de carbono, neste caso supomos ter um material formado durante a síntese de Pt-Cu (Col-PtCu) fortemente ligado as NPs de Pt-Cu [99]. Sua área específica medida por BET chega a 41, 28 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>. Seu tamanho de poro é de 2,6 nm (figura B6), seguido de um volume de poro de 0,015 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>, sendo ambos diferentes em relação aos casos monometálicos.



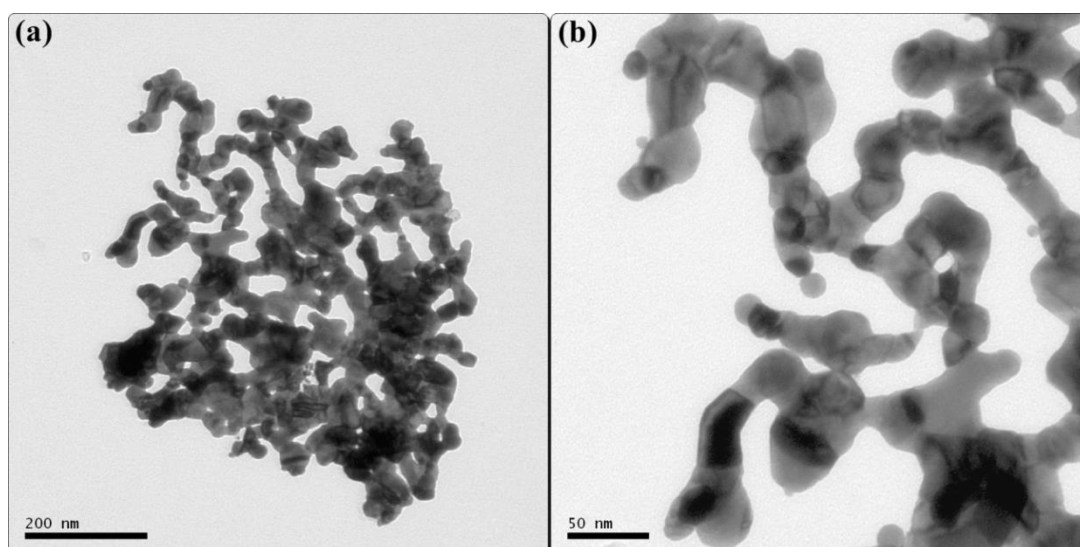
**Figura B6:** Isotherma de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> e distribuição de tamanho de poro para as NPs de Pt-Cu (T500N<sub>2</sub>-PtCu).

Nas NPs de Pt-Cu estão presentes compostos de carbono advindos da própria reação (figura B7), como mostrado nos mapas composicionais nos casos monometálicos (Pt e Cu).



**Figura B7:** Mapa composicional para as NPs de Pt-Cu (T500N<sub>2</sub>-PtCu), contendo C, Pt e Cu . A escala nos mapas foi ampliada para melhor visualização.

As imagens obtidas de TEM 120 kV para a amostra T5000N<sub>2</sub>-PtCu, mostra as NPs suportadas em uma espécie de material na forma de nanotubos( Figura B8).



**Figura B8:** Imagem de TEM após tratamento térmico a 500 °C para NPs de Pt-Cu "T500N<sub>2</sub>-PtCu". Em (a) com aumento de 150 k e (b) 500 k.



## Trabalhos produzidos durante o doutorado

### Trabalhos publicados relacionados à tese (i)

- I. Boita, J., M. do Carmo Martins Alves, and J. Morais, *A reaction cell for time-resolved in situ XAS studies during wet chemical synthesis: the  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{Cl}$  case*. Journal of Synchrotron Radiation, 2014. **21** (1): p. 254-258.
- II. Boita, J., Bernardi, F., Castegnaró, V. M., Nicolao, L., Alves, M. C. M, and Morais, J. *Reversible Sulfidation of  $\text{Pt}_{0.3}\text{Pd}_{0.7}$  Nanoparticles Investigated by in Situ Time-Resolved XAS*. The Journal of Physical Chemistry C, 2014. **118** (10): p. 5538-5544.
- III. Boita, J., Nicolao, L., Alves, M. C. M, and Morais, J. *Observing Pt Nanoparticle Formation at the Atomic Level During Polyol Synthesis*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2014. **16**, 17640-17647.

### Trabalhos submetidos relacionados à tese (ii)

- I. Following Pt Nanoparticles Formation During Mild Chemical Synthesis by *in situ* Time Resolved XAS. (*Submitted to Journal Synchrotron Radiation*).

### Activity Reports (iii)

- I. Monitoring the formation of  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  particles by *in situ* DXAS and *ex situ* XPS.
- II. Characterization of a ZnO/Si (111) Film Prepared by Chemical Bath Deposition.

### Pedidos de depósito de patente (iv)

- I. “Método simples e direto de fabricação de catalisadores suportados contendo nanopartículas monometálicas e bimetálicas de cobre, platina, prata e paládio (metais de transição em geral)”.
- II. “Instrumentação para dosagem de reagentes líquidos em experimentos de espectroscopia de absorção de raios X dispersivo (DXAS) e não dispersivo (XAS)”.

**Participação em eventos e congressos (v)**

- I. LNLS 24<sup>th</sup> ANNUAL USERS MEETING. Estudo da Formação de NPs Bimetálicas de Pt-Cu por DXAS *in situ*. 2014. (Pôster).
- II. 23<sup>a</sup> Reunião Anual de Usuários do LNLS. Hydrothermal synthesis of ZnO: Correlation between structural properties and photocatalytic activity. 2013. (Pôster).
- III. 23<sup>a</sup> Reunião Anual de Usuários do LNLS. Estudo da formação de NPs de Cu e Pt por DXAS *in situ*. 2013. (Pôster).
- IV. 23<sup>a</sup> Reunião Anual de Usuários do LNLS. Estudo de XANES *in situ* durante o crescimento de estruturas de ZnO. 2013. (Pôster).
- V. 22<sup>a</sup> Reunião Anual de Usuários do LNLS. Structural Evolution of Pt<sub>0.3</sub>Pd<sub>0.7</sub> Nanoparticles Under Reactive Conditions. 2012. (Seminário).
- VI. 22<sup>a</sup> Reunião Anual de Usuários do LNLS. Síntese e Caracterização de Nanocolunas de ZnO. 2012. (Pôster).
- VII. 21<sup>a</sup> RAU Reunião Anual de Usuários de Luz Síncrotron. Estudo da formação de Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>Cl por DXAS *in situ*. 2011. (Pôster).
- VIII. 7<sup>th</sup> Brazilian/German Workshop on Applied Surface Science. Monitoring the formation of Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>Cl particles by *in situ* DXAS and *ex situ* XPS. 2011. (Pôster).
- IX. 21<sup>a</sup> Reunião Anual de Usuários do LNLS. Desenvolvimento de nanoestruturas de ZnO para aplicação em um biosensor de glicose. 2011. (Pôster).
- X. 21<sup>a</sup> Reunião Anual de Usuários do LNLS. Preparação e caracterização do catalisador modelo Pd/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ag(111). 2011. (Pôster).
- XI. 20<sup>a</sup> Reunião Anual de usuários (RAU) - LNLS. Gênese e propriedades estruturais e fotocatalíticas de partículas micro e nanoestruturadas de ZnO. 2010. (Pôster).
- XII. VIII Mostra de Trabalhos dos Pós-Graduandos do IF-UFRGS. Monitoramento da Formação de Partículas Contendo Cobre por DXAS *in situ*. 2010. (Pôster).
- XIII. 1<sup>a</sup> UFRGS/OSA Chapter Workshop - Optics and Thin Films. 2010. (Pôster).
- XIV. 3<sup>a</sup> Mostra do CNANO & 1<sup>o</sup> Workshop do CME. 2010. (Ouvinte).
- XV. 20<sup>a</sup> Reunião Anual de usuários (RAU) - LNLS. *In situ* XANES study of Pt<sub>x</sub>Pd<sub>1-x</sub> (x = 1, 0.7 or 0.5) nanoparticles subjected to H<sub>2</sub> reduction. 2010. (ouvinte).
- XVI. 20<sup>a</sup> Reunião Anual de usuários (RAU) - LNLS. Monitoring the formation of Cu-based nanoparticles by *in situ* DXAS. 2010. (Pôster).

## Referências

1. Ferreira, H.S. and M.d.C. Rangel, *Nanotecnologia: aspectos gerais e potencial de aplicação em catálise*. Química Nova, 2009. **32**: p. 1860-1870.
2. Silva, E.Z.d., *Nanociência: a próxima grande idéia?* Revista USP, 2008: p. 78-87.
3. Habas, S.E., et al., *Shaping binary metal nanocrystals through epitaxial seeded growth*. Nat Mater, 2007. **6**(9): p. 692-697.
4. Belyakova, O.A. and Y.L. Slovokhotov, *Structures of large transition metal clusters*. Russian Chemical Bulletin, 2003. **52**(11): p. 2299-2327.
5. Psaro, R., Guidotti, M., Sgobba, M, *Encyclopedia of Life Support Systems (EOLSS) – Nanosystems*, 2003.
6. Park, B.K., et al., *Synthesis and size control of monodisperse copper nanoparticles by polyol method*. Journal of Colloid and Interface Science, 2007. **311**(2): p. 417-424.
7. Thi My Dung, D., et al., *The influence of solvents and surfactants on the preparation of copper nanoparticles by a chemical reduction method*. Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology, 2011. **2**(2): p. 025004.
8. Thi My Dung, D., et al., *Synthesis and optical properties of copper nanoparticles prepared by a chemical reduction method*. Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology, 2011. **2**(2): p. 015009.
9. Ren, X., D. Chen, and F. Tang, *Shape-Controlled Synthesis of Copper Colloids with a Simple Chemical Route*. The Journal of Physical Chemistry B, 2005. **109**(33): p. 15803-15807.
10. Yeh, M.-S., et al., *Formation and Characteristics of Cu Colloids from CuO Powder by Laser Irradiation in 2-Propanol*. The Journal of Physical Chemistry B, 1999. **103**(33): p. 6851-6857.
11. Lim, S.I., et al., *Synthesis of Platinum Cubes, Polypods, Cuboctahedrons, and Raspberries Assisted by Cobalt Nanocrystals*. Nano Letters, 2010. **10**(3): p. 964-973.
12. Xia, B.Y., J.N. Wang, and X.X. Wang, *Synthesis and Application of Pt Nanocrystals with Controlled Crystallographic Planes*. The Journal of Physical Chemistry C, 2009. **113**(42): p. 18115-18120.
13. Herricks, T., J. Chen, and Y. Xia, *Polyol Synthesis of Platinum Nanoparticles: Control of Morphology with Sodium Nitrate*. Nano Letters, 2004. **4**(12): p. 2367-2371.
14. Mostafa, S., et al., *Shape-Dependent Catalytic Properties of Pt Nanoparticles*. Journal of the American Chemical Society, 2010. **132**(44): p. 15714-15719.
15. Harada, M. and Y. Kamigaito, *Nucleation and Aggregative Growth Process of Platinum Nanoparticles Studied by in Situ Quick XAFS Spectroscopy*. Langmuir, 2011. **28**(5): p. 2415-2428.
16. Angermund, K., et al., *In Situ Study on the Wet Chemical Synthesis of Nanoscopic Pt Colloids by “Reductive Stabilization”*. The Journal of Physical Chemistry B, 2003. **107**(30): p. 7507-7515.
17. Feng, B., et al., *Functionalized Poly(ethylene glycol)-Stabilized Water-Soluble Palladium Nanoparticles: Property/Activity Relationship for the Aerobic Alcohol Oxidation in Water*. Langmuir, 2009. **26**(4): p. 2505-2513.



18. Carbonio, E.A., et al., *Pt-Cu/C and Pd Modified Pt-Cu/C electrocatalysts for the oxygen reduction reaction in direct methanol fuel cells*. Journal of the Brazilian Chemical Society, 2010. **21**: p. 590-602.
19. Carino, E.V., et al., *Site-Selective Cu Deposition on Pt Dendrimer-Encapsulated Nanoparticles: Correlation of Theory and Experiment*. Journal of the American Chemical Society, 2012. **134**(9): p. 4153-4162.
20. Cochell, T. and A. Manthiram, *Pt@PdxCu<sub>y</sub>/C Core-Shell Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction in Fuel Cells*. Langmuir, 2011. **28**(2): p. 1579-1587.
21. Long, N.V., et al., *Synthesis and characterization of Pt-Pd nanoparticles with core-shell morphology: Nucleation and overgrowth of the Pd shells on the as-prepared and defined Pt seeds*. Journal of Alloys and Compounds, 2011. **509**(29): p. 7702-7709.
22. Ghosh Chaudhuri, R. and S. Paria, *Core/Shell Nanoparticles: Classes, Properties, Synthesis Mechanisms, Characterization, and Applications*. Chemical Reviews, 2011. **112**(4): p. 2373-2433.
23. Hwang, B.-J., et al., *Genesis of Bimetallic Pt-Cu Clusters in Reverse Micelles Investigated by in Situ X-ray Absorption Spectroscopy*. The Journal of Physical Chemistry B, 2004. **108**(52): p. 20427-20434.
24. Muraviev, D.N., et al., *Synthesis, stability and electrocatalytic activity of polymer-stabilized monometallic Pt and bimetallic Pt/Cu core-shell nanoparticles*. physica status solidi (a), 2008. **205**(6): p. 1460-1464.
25. Chen, C.-H., et al., *Nucleation and Growth Mechanism of Pd/Pt Bimetallic Clusters in Sodium Bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinate (AOT) Reverse Micelles as Studied by in Situ X-ray Absorption Spectroscopy*. The Journal of Physical Chemistry B, 2005. **109**(46): p. 21566-21575.
26. Chang, S.-H., et al., *Structural and Electronic Effects of Carbon-Supported Pt<sub>x</sub>Pd<sub>1-x</sub> Nanoparticles on the Electrocatalytic Activity of the Oxygen-Reduction Reaction and on Methanol Tolerance*. Chemistry – A European Journal, 2010. **16**(36): p. 11064-11071.
27. Yin, A.-X., et al., *Pt-Cu and Pt-Pd-Cu Concave Nanocubes with High-Index Facets and Superior Electrocatalytic Activity*. Chemistry – A European Journal, 2012. **18**(3): p. 777-782.
28. Lee, Y.-W., et al., *Octahedral Pt-Pd alloy catalysts with enhanced oxygen reduction activity and stability in proton exchange membrane fuel cells*. RSC Advances, 2012. **2**(3): p. 1119-1125.
29. Yoshimura, Y., et al., *Active phases and sulfur tolerance of bimetallic Pd-Pt catalysts used for hydrotreatment*. Applied Catalysis A: General, 2007. **322**(0): p. 152-171.
30. Bernardi, F., et al., *Unraveling the Formation of Core-Shell Structures in Nanoparticles by S-XPS*. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2010. **1**(6): p. 912-917.
31. Bernardi, F., et al., *Correlating Sulfur Reactivity of Pt<sub>x</sub>Pd<sub>1-x</sub> Nanoparticles with a Bimetallic Interaction Effect*. The Journal of Physical Chemistry C, 2011. **115**(25): p. 12243-12249.
32. Van Overmeere, Q., K. Kerman, and S. Ramanathan, *Energy Storage in Ultrathin Solid Oxide Fuel Cells*. Nano Letters, 2012. **12**(7): p. 3756-3760.
33. Stratakis, M. and H. Garcia, *Catalysis by Supported Gold Nanoparticles: Beyond Aerobic Oxidative Processes*. Chemical Reviews, 2012. **112**(8): p. 4469-4506.

34. Frenkel, A.I., C.W. Hills, and R.G. Nuzzo, *A View from the Inside: Complexity in the Atomic Scale Ordering of Supported Metal Nanoparticles*. The Journal of Physical Chemistry B, 2001. **105**(51): p. 12689-12703.
35. Guo, X., et al., *Ferrous Centers Confined on Core-Shell Nanostructures for Low-Temperature CO Oxidation*. Journal of the American Chemical Society, 2012. **134**(30): p. 12350-12353.
36. I. Chorkendorff., J.W.N., *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*, 2003: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co.
37. Sinfelt, J.H., *Supported "bimetallic cluster" catalysts*. Journal of Catalysis, 1973. **29**(2): p. 308-315.
38. Bernardi, F., M.C.M. Alves, and J. Morais, *Monitoring of Pt Nanoparticle Formation by H<sub>2</sub> Reduction of PtO<sub>2</sub>: An in Situ Dispersive X-ray Absorption Spectroscopy Study*. The Journal of Physical Chemistry C, 2010. **114**(49): p. 21434-21438.
39. Hwang, B.-J., et al., *Structural Models and Atomic Distribution of Bimetallic Nanoparticles as Investigated by X-ray Absorption Spectroscopy*. Journal of the American Chemical Society, 2005. **127**(31): p. 11140-11145.
40. Xu, Z., et al., *Compositional dependence of the stability of AuCu alloy nanoparticles*. Chemical Communications, 2012. **48**(45): p. 5626-5628.
41. Toshima, N., et al., *Structural analysis of polymer-protected palladium/platinum bimetallic clusters as dispersed catalysts by using extended x-ray absorption fine structure spectroscopy*. The Journal of Physical Chemistry, 1991. **95**(19): p. 7448-7453.
42. Toshima, N., et al., *Novel synthesis, structure and catalysis of inverted core/shell structured Pd/Pt bimetallic nanoclusters*. The European Physical Journal D - Atomic, Molecular, Optical and Plasma Physics, 2001. **16**(1): p. 209-212.
43. Ferrer, D., et al., *Three-Layer Core/Shell Structure in Au-Pd Bimetallic Nanoparticles*. Nano Letters, 2007. **7**(6): p. 1701-1705.
44. Bernardi, F., et al., *Monitoring Atomic Rearrangement in PtxPd1-x (x = 1, 0.7, or 0.5) Nanoparticles Driven by Reduction and Sulfidation Processes*. The Journal of Physical Chemistry C, 2009. **113**(10): p. 3909-3916.
45. Boita, J., M. do Carmo Martins Alves, and J. Morais, *A reaction cell for time-resolved in situ XAS studies during wet chemical synthesis: the Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>Cl case*. Journal of Synchrotron Radiation, 2014. **21**(1): p. 254-258.
46. Hannemann, S., et al., *A versatile in situ spectroscopic cell for fluorescence/transmission EXAFS and X-ray diffraction of heterogeneous catalysts in gas and liquid phase*. Journal of Synchrotron Radiation, 2007. **14**(4): p. 345-354.
47. Erickson, E.M., et al., *In Situ Electrochemical X-ray Absorption Spectroscopy of Oxygen Reduction Electrocatalysis with High Oxygen Flux*. Journal of the American Chemical Society, 2011. **134**(1): p. 197-200.
48. Guilera, G., et al., *Novel high-temperature reactors for in situ studies of three-way catalysts using turbo-XAS*. Journal of Synchrotron Radiation, 2009. **16**(5): p. 628-634.
49. Girardon, J.-S., et al., *A new experimental cell for in situ and operando X-ray absorption measurements in heterogeneous catalysis*. Journal of Synchrotron Radiation, 2005. **12**(5): p. 680-684.

50. Alayoglu, S., et al., *In Situ Surface and Reaction Probe Studies with Model Nanoparticle Catalysts*. ACS Catalysis, 2012. **2**(11): p. 2250-2258.
51. Papa, F., et al., *Morphology and chemical state of PVP-protected Pt, Pt-Cu, and Pt-Ag nanoparticles prepared by alkaline polyol method*. Journal of Nanoparticle Research, 2011. **13**(10): p. 5057-5064.
52. Filho, O.S., *Breve Histórico dos Cem Anos da Descoberta dos Raios X: 1895-1995* Química Nova On-Line, 1995. **Volume 18, Número 6**: p. 574-583.
53. Wiedemann, H., *Synchrotron Radiation*. Stanford Linear Accelerator Center, Stanford University, Stanford, CA 94309, 2001.
54. Blewett, J.P., *Synchrotron Radiation – Early History*. Journal of Synchrotron Radiation, 1998. **5**(3): p. 135-139.
55. Oliveira, M.d., *Brilho maior: Laboratório finaliza projeto de um novo anel para produção de luz síncrotron*. PESQUISA FAPESP 172, junho de 2010.
56. Tolentino, H.C.N., et al., *A 2.3 to 25 keV XAS beamline at LNLS*. Journal of Synchrotron Radiation, 2001. **8**(3): p. 1040-1046.
57. Koningsberger, D.C.P., R (eds). *X-ray Absorption: Principles, applications and techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES in Chemical Analysis*. John Wiley & Sons ed. Vol. 92. 1988: New York. 674.
58. Rehr, J.J. and R.C. Albers, *Theoretical approaches to x-ray absorption fine structure*. Reviews of Modern Physics, 2000. **72**(3): p. 621-654.
59. Particle Data, G., et al., *Review of Particle Physics*. Physical Review D, 2012. **86**(1): p. 010001.
60. Stohr, J., *NEXAFS Spectroscopy* Springer-Verlag Berlin Heidelberg., 1996.
61. Alojz Kodre, I.A., and Jana Padežnik Gomilšek, *X-ray absorption spectroscopy and related techniques*. Acta Chim. Slov, 2004. **51**: p. 1-10.
62. Yano, J. and V. Yachandra, *X-ray absorption spectroscopy*. Photosynthesis Research, 2009. **102**(2): p. 241-254.
63. Hofmann, P., *Lecture Notes on Surface Science*. Arhus University, 2005.
64. Koningsberger, D.C., et al., *XAFS spectroscopy; fundamental principles and data analysis*. Topics in Catalysis, 2000. **10**(3): p. 143-155.
65. Di Cicco, A., et al., *High-pressure EXAFS measurements of solid and liquid Kr*. Physical Review B, 1996. **54**(13): p. 9086-9098.
66. Abbate, M., et al., *The soft X-ray spectroscopy beamline at the LNLS: technical description and commissioning results*. Journal of Synchrotron Radiation, 1999. **6**(5): p. 964-972.
67. Cezar, J.C., et al., *Energy-dispersive X-ray absorption spectroscopy at LNLS: investigation on strongly correlated metal oxides*. Journal of Synchrotron Radiation, 2010. **17**(1): p. 93-102.
68. Hélio C. N. Tolentino, J.C.C., , Noêmia Watanabe, Cíntia Piamonteze,, Narcizo M. Souza-Neto, and A.R. Edilson Tamura, and Regis Neueschwander, *The Dispersive X-ray Absorption Spectroscopy beamline at LNLS*. Physica Scripta., 2005. **Vol. T115**: p. 977-979.
69. Lamberti, C., et al., *Determination of the oxidation and coordination state of copper on different Cu-based catalysts by XANES spectroscopy in situ or in operando conditions*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2003. **5**(20): p. 4502-4509.
70. ZACHARIASEN, W.H., *Theory of X-Ray Diffraction in Crystals*. Willian Houlter Zachariasen, 1945: p. 280.
71. JR, W.D.C., *Fundamentals of materials science and engineering*. Utah: John Wiley & Sons, 2001: p. 920.

72. ASHCROFT, N.W.M., N. D, *Solid State Physics*. Orlando: Harcourt, Inc, 1976: p. 848.
73. CHAIKIN, P.M.L., T. C., *Principles of condensed matter physics*. Great Britain at the University Cambridge, 1995: p. 719.
74. West, A.R., *Solid state chemistry and its applications* 2014, John Wiley & Sons. p. 584.
75. Carter, D.B.W.C.B., *Transmission Electron Microscopy*. Springer Science Business Media, LLC, 2009: p. 760.
76. Scheeren, C.W., et al., *Synthesis and Characterization of Pt(0) Nanoparticles in Imidazolium Ionic Liquids*. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006. **110**(26): p. 13011-13020.
77. Scheeren, C.W., et al., *Nanoscale Pt(0) Particles Prepared in Imidazolium Room Temperature Ionic Liquids: Synthesis from an Organometallic Precursor, Characterization, and Catalytic Properties in Hydrogenation Reactions*. *Inorganic Chemistry*, 2003. **42**(15): p. 4738-4742.
78. Dupont, J., R.F. de Souza, and P.A.Z. Suarez, *Ionic Liquid (Molten Salt) Phase Organometallic Catalysis*. *Chemical Reviews*, 2002. **102**(10): p. 3667-3692.
79. Finger, L.W., D.E. Cox, and A.P. Jephcoat, *A correction for powder diffraction peak asymmetry due to axial divergence*. *Journal of Applied Crystallography*, 1994. **27**(6): p. 892-900.
80. LaMer, V.K. and R.H. Dinegar, *Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols*. *Journal of the American Chemical Society*, 1950. **72**(11): p. 4847-4854.
81. Lifshitz, I.M. and V.V. Slyozov, *The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions*. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1961. **19**(1-2): p. 35-50.
82. Voorhees, L.R.P.W., *Growth and Coarsening: Ostwald Ripening in Materials Processing*, 2002, Springer-Verlag New York.
83. Watzky, M.A. and R.G. Finke, *Transition Metal Nanocluster Formation Kinetic and Mechanistic Studies. A New Mechanism When Hydrogen Is the Reductant: Slow, Continuous Nucleation and Fast Autocatalytic Surface Growth*. *Journal of the American Chemical Society*, 1997. **119**(43): p. 10382-10400.
84. Boönnemann, H. and K.S. Nagabhushana, *Chapter 2 - Metal Nanoclusters: Synthesis and Strategies for their Size Control*, in *Metal Nanoclusters in Catalysis and Materials Science*, B. Corain, G. Schmid, and N. Toshima, Editors. 2008, Elsevier: Amsterdam. p. 21-48.
85. Rothe, J., et al., *In Situ X-ray Absorption Spectroscopy Investigation during the Formation of Colloidal Copper*. *Journal of the American Chemical Society*, 1998. **120**(24): p. 6019-6023.
86. Stamenkovic, V.R., et al., *Trends in electrocatalysis on extended and nanoscale Pt-bimetallic alloy surfaces*, in *Nat Mater* 2007. p. 1476-1122.
87. Xusheng Zheng, S.L., Xing Chen, Jie Cheng, Cheng Si, Zhiyun Pan, Augusto Marcelli, Wangsheng Chu and Ziyu Wu, *Synthesis and Characterization of Cu-Pt Bimetallic Nanoparticles*, 2013: *Journal of Physics: Conference Series*.
88. Chen, X., et al., *Electronic structure of nanoscale Cu/Pt alloys: A combined X-ray diffraction and X-ray absorption investigations*. *Radiation Physics and Chemistry*, 2006. **75**(11): p. 1622-1625.
89. Du, K., et al., *Expansion of interatomic distances in platinum catalyst nanoparticles*. *Acta Materialia*, 2010. **58**(3): p. 836-845.

90. Velho, L.R. and R.W. Bartlett, *Diffusivity and solubility of oxygen in platinum and Pt-Ni alloys*. Metallurgical Transactions, 1972. **3**(1): p. 65-72.
91. Lamber, R., S. Wetjen, and N.I. Jaeger, *Size dependence of the lattice parameter of small palladium particles*. Physical Review B, 1995. **51**(16): p. 10968-10971.
92. Qi, W.H. and M.P. Wang, *Size and shape dependent lattice parameters of metallic nanoparticles*. Journal of Nanoparticle Research, 2005. **7**(1): p. 51-57.
93. *Study on size and shape effects of lattice parameter and cohesive energy of Pd nanoparticles*. Acta Metall Sin, 2006. **42**(10): p. 1065-1070.
94. Bamford C.H., T.C.F.H., *Comprehensive Chemical Kinetics: Reactions in the solid state*. Elsevier, 1980. **22**: p. 355.
95. Boita, J., et al., *Reversible Sulfidation of Pt<sub>0.3</sub>Pd<sub>0.7</sub> Nanoparticles Investigated by in situ Time Resolved XAS*. The Journal of Physical Chemistry C, 2014.
96. Condon, J.B., *Surface Area and Porosity Determinations by Physisorption Measurements and Theory*. Elsevier, 2006. **1**: p. 274.
97. Brunauer, S., P.H. Emmett, and E. Teller, *Adsorption of Gases in Multimolecular Layers*. Journal of the American Chemical Society, 1938. **60**(2): p. 309-319.
98. Jaworski, M.A., et al., *ZrO<sub>2</sub>-modified Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-supported PdCu catalysts for the water denitrification reaction*. Applied Catalysis B: Environmental, 2014. **156-157**(0): p. 53-61.
99. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Jonder Morais., J.B., Maria C. M. Alves., *Processo de Fabricação de Catalisadores Suportados Contendo Nanopartículas Monometálicas e Bimetálicas de Metais de Transição*. BR 10 2014 003744 6. 18 fev, 2014.