

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE FÍSICA

# Controle de *sintering* em nanopartículas de Cu/MgO

Fabio Raser Figueiredo

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado  
para a obtenção do grau de Bacharel no Curso  
de Física.

Orientador: Prof. Dr. Fabiano Bernardi.

Porto Alegre - RS

Dezembro de 2018

# Agradecimentos

À minha mãe, Ivani Cristina Raser, não somente pelo apoio durante minha graduação, mas especialmente por todos os sacrifícios que fez durante sua vida para que pudesse sustentar a mim e meus irmãos praticamente sozinha. Sem ela e sua admirável força nenhuma das palavras aqui escritas teriam a oportunidade de existir.

Aos meus amigos, especialmente Luan e Augusto, que me acompanharam nos estudos e foram companhias constantes no dia a dia na universidade. Com eles sempre pude discutir sobre tudo, desde física a futebol e política.

À minha namorada Marina, que sempre me apoiou nos momentos de insegurança e me deu muita ajuda nessa reta final de graduação. Foram muitas as dicas e sugestões vindas dela que melhoraram este trabalho. Com ela pude repensar todas minhas escolhas neste período de indefinições e me sentir mais seguro sobre as que tomei. A presença dela diluiu o estresse de dias exaustivos e tornou muito mais leve a lida com toda a correria das semanas finais.

Aos meus colegas do Laboratório de Física de Nanoestruturas, cujas contribuições para o trabalho foram muito valiosas. Os seminários semanais do grupo sempre são extremamente enriquecedores e têm sido essenciais no meu crescimento como pesquisador.

Aos professores da UFRGS por todo conhecimento compartilhado comigo durante minha graduação. Em especial o professor Dr. Fabiano Bernardi, a quem admiro muito pela diligência e simpatia, e que me introduziu à pesquisa, sendo sempre muito didático e dedicado na sua orientação.

Ao Centro de Microscopia e Microanálise (CMM) pelas imagens de microscopia eletrônica de transmissão.

Ao Sr. Otelo José Machado, do Instituto de Física da UFRGS, pelas medidas de difração de raios X.

À CNPq, pelo fomento à pesquisa no país e auxílio a jovens pesquisadores.

À todos estudantes e professores que conheci na UFRGS e estiveram comigo nas manifestações contra o congelamento de investimentos em saúde e educação, e lutando pela democratização da universidade. À todos que contribuem na resistência contra os retrocessos impostos nos últimos anos e somam à árdua luta pela valorização de estudantes

e professores brasileiros.

Acima de tudo, agradeço a todos que trabalharam pela existência e manutenção da universidade pública gratuita, que atualmente tem sua continuidade ameaçada pela emergência de um governo arcaico que trata a ciência e educação com descaso. Toda minha educação foi no sistema educacional público, assim como a da maioria do povo brasileiro, e vou estar constantemente na luta pela preservação e melhora deste sistema pois tenho a profunda convicção de que educação gratuita e de qualidade é direito de todos. Que a ciência brasileira resista aos retrocessos atuais e consiga prosperar.

# Resumo

*Sintering* é o aumento do tamanho médio de partículas, que ocorre tipicamente em altas temperaturas. Esse efeito é a principal causa de desativação de catalisadores, dado que reações catalíticas geralmente necessitam de temperaturas elevadas. O *sintering* provoca a redução de área superficial, onde ocorrem as reações, levando à perda de atividade catalítica. Dado que o *sintering* é geralmente irreversível, sua prevenção é essencial para o desenvolvimento de catalisadores mais eficientes e duradouros. Os métodos abordados na literatura para prevenir *sintering* geralmente envolvem mudanças nas propriedades químicas e físicas das nanopartículas, podendo levar à prejuízos na atividade catalítica e seletividade. Neste trabalho, um método inédito é proposto com o intuito de prevenir a ocorrência de *sintering* em nanopartículas de Cu/MgO. As amostras foram expostas a uma atmosfera de H<sub>2</sub> à 300 ° C. Nessa reação química, o H<sub>2</sub> tende a ceder elétrons para algumas espécies da amostra, levando à diminuição da carga formal destas espécies. Denomina-se essa reação por tratamento redutor, que é um procedimento muito comum para a ativação de catalisadores. As técnicas de difração de raios X e microscopia eletrônica de transmissão foram usadas para determinar o tamanho médio das nanopartículas antes e após a redução. Os resultados obtidos mostram a prevenção de *sintering* em ao menos uma das amostras, indicando que o método é promissor no combate ao *sintering*. O método pode ser aplicado para outros sistemas, impactando fortemente no desenvolvimento de novos catalisadores.

# *Abstract*

Sintering is the increase of the mean particle size, which typically occurs at high temperatures. It is the main reason for catalyst deactivation, since catalytic reactions usually occur at elevated temperature regimes. Sintering leads to reduction of superficial area, where the reactions occur, resulting in a decrease of the catalytic activity. Since sintering is generally irreversible, its prevention is essential for the development of more efficient and lasting catalysts. The main approaches found in the literature for sintering prevention involve changes in chemical and physical properties of nanoparticles, potentially leading to damage for the catalytic activity and selectivity. In this work, a new method is proposed aiming to prevent sintering in Cu/MgO nanoparticles. The samples were exposed to a reduction treatment at 300 ° C. In this chemical reaction, H<sub>2</sub> tends to give electrons to some species of the sample, leading to the decrease of formal charge in this species. This reaction is denominated by reducing treatment, which is a very common procedure for the activation of catalysts. X-ray diffraction and transmission electron microscopy techniques were used to determine nanoparticles mean size before and after reduction treatment. The results show no signs of sintering in at least one of the samples, indicating that this is a promising method for sintering prevention. The method could possibly be adapted to other systems, impacting strongly on the development of new catalysts.

# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>8</b>
1.1	Nanociência . . . . .	8
1.2	Catálise e nanopartículas . . . . .	9
1.3	Desativação de catalisadores . . . . .	11
1.4	<i>Sintering</i> . . . . .	12
1.4.1	Mecanismos de <i>sintering</i> . . . . .	12
1.4.2	Prevenção de <i>sintering</i> . . . . .	16
<b>2</b>	<b>Técnicas de análise</b>	<b>21</b>
2.1	Difração de raios X (XRD - <i>X-Ray Diffraction</i> ) . . . . .	21
2.1.1	Estruturas cristalinas . . . . .	21
2.1.2	Formulação de Bragg para difração de raios X . . . . .	23
2.1.3	Método de difração de pó . . . . .	24
2.1.4	Instrumentação . . . . .	29
2.1.5	Refinamento Rietveld . . . . .	30
2.2	Microscopia Eletrônica de Transmissão ( <i>TEM - Transmission Electron Microscopy</i> ) . . . . .	31
2.2.1	Instrumentação . . . . .	32
<b>3</b>	<b>Metodologia e resultados</b>	<b>34</b>
3.1	Síntese das amostras . . . . .	34
3.2	Difração de raios X . . . . .	35
3.2.1	Identificação das estruturas cristalinas . . . . .	35
3.2.2	Refinamento Rietveld . . . . .	38
3.3	Microscopia Eletrônica de Transmissão . . . . .	41
3.4	Discussão . . . . .	42
<b>4</b>	<b>Conclusão</b>	<b>46</b>

# Lista de Figuras

1	Diagrama de energia potencial de uma reação com ou sem a presença de um catalisador. . . . .	10
2	Razão da área superficial por volume conforme aumento de partícula. . .	11
3	Principais mecanismos de <i>sintering</i> : <i>coalescência e Ostwald ripening</i> . . .	13
4	Simulação de dinâmica molecular de <i>sintering</i> entre duas partículas. . . .	14
5	Imagens de TEM <i>in situ</i> de nanopartículas de Ni demonstrando processo de migração e coalescência. . . . .	15
6	Imagens de TEM <i>in situ</i> de nanopartículas de Pt/SiO <sub>2</sub> demonstrando o processo de <i>Ostwald ripening</i> . . . . .	16
7	Imagens de TEM de nanopartículas de Pt encapsuladas por SiO <sub>2</sub> após calcinação. . . . .	17
8	Representação de nanopartículas inseridas em um nanotubo participando de uma reação catalítica, e imagem de TEM de nanopartículas de Ru em nanotubos de carbono. . . . .	18
9	Representação de possíveis arranjos atômicos em partículas bimetálicas. .	19
10	Nanopartículas suportadas em superfícies de diferentes topologias. . . . .	19
11	Esquema representativo de materiais: amorfos, policristalinos e cristalinos.	21
12	Representação de vetores primitivos e suas possíveis escolhas. . . . .	22
13	Representação das redes de Bravais distribuídas em suas estruturas cristalinas. . . . .	23
14	Representação de planos cristalinos e seus índices de Miller. . . . .	23
15	Representação da Lei de Bragg. . . . .	24
16	Difratograma de uma amostra de Cu <sub>2</sub> O. . . . .	25
17	Efeito do tamanho de um cristal na difração de raios X. . . . .	26
18	Efeito do tamanho de cristal em uma reflexão de Bragg. . . . .	27
19	Esquema de montagem de um difratômetro de raios X. . . . .	29
20	Esquema de possíveis interações do elétron com a matéria. . . . .	31
21	Esquema de um microscópio eletrônico de transmissão. . . . .	32
22	Exemplo de imagem obtida por TEM de nanopartículas de Au suportadas em SiO <sub>2</sub> . . . . .	33

23	Representação das moléculas de ditiol utilizadas no suporte. . . . .	35
24	Difratogramas das nanopartículas de Cu e suporte de MgO. . . . .	36
25	Difratogramas das amostras K2, G3, G4 e G5 antes e após redução. . . .	37
26	Refinamento Rietveld das amostras G3, G4, G5 e K2 e nanopartículas de Cu. . . . .	39
27	Imagens de TEM e respectivos histogramas da amostra G5 antes e após redução e amostra K2 após redução. . . . .	42
28	Representação esquemática de uma nanopartícula de Cu confinada pelas moléculas de ditiol ligadas ao suporte de MgO. . . . .	44

# 1 Introdução

No século XX a física aprofundou-se no universo invisível das pequenas escalas. A consolidação da mecânica quântica permitiu modelar e sondar experimentalmente o comportamento de sistemas de baixa dimensionalidade, levando ao desenvolvimento de novas áreas científicas. A nanociência emergiu deste contexto e produziu diversas aplicações de alto impacto, não apenas na comunidade científica, mas no desenvolvimento de novas tecnologias. Neste capítulo introduz-se a nanociência e um de seus ramos, o estudo de nanopartículas com propriedades catalíticas. Aborda-se então um dos principais problemas no desenvolvimento de novos catalisadores, o *sintering* de nanopartículas sob altas temperaturas, e as estratégias para preveni-lo. As limitações das estratégias de prevenção de *sintering* vigentes são discutidas e um novo método é apresentado.

## 1.1 Nanociência

A nanociência é a ciência que estuda fenômenos e a manipulação de materiais na escala nanométrica, onde as propriedades físicas diferem significativamente de materiais em larga escala.<sup>1</sup> O prefixo *nano* (símbolo *n*) vem do grego, significando anão, e representa a bilionésima parte de uma unidade. Ou seja, a nanociência estuda materiais em escala de 1 bilionésimo do metro ( $10^{-9} \text{ m} = 1 \text{ nm}$ ). Para comparação, um fio de cabelo humano possui cerca de 80000 *nm* de diâmetro, uma hemácia (glóbulo vermelho presente no sangue) possui cerca de 7000 *nm* de diâmetro e uma única molécula de água tem cerca de 0.3 *nm* de comprimento. Em sistemas de baixa dimensão domina a validade da mecânica quântica, repleta de fenômenos estranhos à escala macroscópica, onde nossa intuição é moldada. Naturalmente, a nanociência dependeu de avanços na mecânica quântica e de instrumentos de alta precisão para desenvolver-se. Começou a ganhar popularidade e medrar-se como uma área científica por volta da década de 1980, seguindo a invenção do microscópio eletrônico de tunelamento (STM - *Scanning Tunneling Microscope*) em 1981, que abriu possibilidades para imageamento e manipulação atômica.<sup>2</sup> Frequentemente cita-se uma palestra ministrada por Richard Feynman em 1959 no encontro anual da *American Physical Society* como uma das chamadas que estimularam o advento da nanociência. No discurso intitulado "Há muito espaço lá embaixo: um convite para entrar em um novo campo da física",<sup>3</sup> Feynman narra com empolgação as possíveis realizações

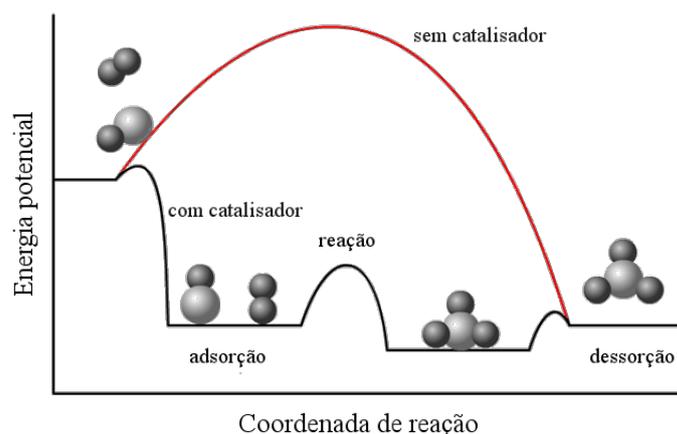
decorrentes da capacidade de manipular materiais em escala nanométrica. Da nanociência originou-se o ramo chamado de nanotecnologia, onde nanoestruturas são projetadas para as mais diversas aplicações, e que já se consolidou como uma grande revolução tecnológica.<sup>4-6</sup> Chegou a ser comparada à revolução industrial que se sucedeu no século XVIII por seus possíveis impactos sociais.<sup>7</sup> A nanociência é altamente interdisciplinar e se tornou uma esfera de convergência entre ciências distintas. Desde seu surgimento prosperou levando a novos conhecimentos na física,<sup>8,9</sup> química,<sup>10,11</sup> geologia,<sup>12,13</sup> ciência de materiais,<sup>14</sup> biociências,<sup>15</sup> eletrônica,<sup>16,17</sup> entre outras áreas. Uma área altamente impactada pela nanociência foi o estudo e desenvolvimento de catalisadores. A produção científica envolvendo nanopartículas em catálise cresceu largamente e hoje é um nicho altamente relevante da ciência.<sup>18-20</sup>

## 1.2 Catálise e nanopartículas

A catálise realiza um papel proeminente na sociedade moderna, dado que a vasta maioria de químicos e combustíveis são produzidos em processos catalíticos. Sua contribuição se estende para as áreas de energia, transporte, produção de alimentos e saúde. Para além da relevância na produção industrial, a catálise tornou-se indispensável no controle de poluentes, sendo utilizada para a geração de combustíveis limpos,<sup>21-23</sup> no tratamento de gases tóxicos provenientes de sistemas de exaustão<sup>24-26</sup> e na redução de gases do efeito estufa,<sup>27-29</sup> que estão diretamente relacionados com o fenômeno de aquecimento global.<sup>30</sup>

Um catalisador é um composto que aumenta a taxa de uma reação química sem ser consumido no processo. Ao participar de uma reação, oferece um caminho reacional alternativo e energeticamente favorável em relação à reação não catalítica. Na figura 1 estão representadas as barreiras de potencial para uma reação não catalítica e uma reação catalítica. Um exemplo de reação catalítica é a decomposição da água oxigenada ( $H_2O_2$ ) formando  $O_2$  e  $H_2O$  quando em contato com o sangue humano. A reação é acelerada por um catalisador biológico presente no sangue, a enzima chamada catalase.

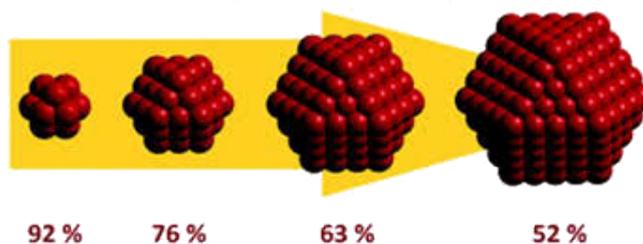
A catálise é classificada como homogênea quando os reagentes e o catalisador constituem um sistema monofásico e como heterogênea quando o sistema é polifásico. Na catálise heterogênea, as reações ocorrem na superfície do catalisador, que geralmente se encontra em estado sólido. Na rota inferior da figura 1 é descrita uma típica reação catalítica heterogênea. Os reagentes são adsorvidos em um determinado sítio catalítico da



**Figura 1:** Diagrama de energia potencial de uma reação com ou sem a presença de catalisadores. O catalisador divide a reação em diferentes etapas, reduzindo a energia de ativação necessária para que a reação ocorra. Adaptado.<sup>31</sup>

superfície do catalisador, reduzindo a energia potencial do sistema. Após, ocorre a ligação das espécies atômicas na superfície do catalisador e, em seguida, ocorre a reação. Então o produto é dessorvido e o sítio catalítico pode participar de outro ciclo reativo. A catálise heterogênea é a mais utilizada em processos industriais, pois tem como vantagens a facilidade na separação entre reagentes e produtos, além de fácil reciclagem. A maior desvantagem da catálise heterogênea é a baixa concentração efetiva de sítios catalíticos, dado que a reação ocorre apenas na superfície ativa exposta. Em um catalisador homogêneo o acesso dos reagentes é facilitado pois reagentes e catalisador se encontram em solução, por exemplo. Um catalisador homogêneo pode atingir a mesma atividade catalítica de um catalisador heterogêneo em condições de operação mais moderadas. Para combater a principal desvantagem da catálise heterogênea são introduzidas nanopartículas, pois isso leva a um aumento da área superficial do catalisador. Nanopartículas possuem alta razão de área superficial para volume (figura 2), o que implica no aumento percentual de átomos na superfície do material e torna possível que ocorram mais reações simultaneamente.

A priori, o uso de nanopartículas para catálise resulta em maior atividade catalítica quando comparado ao uso de partículas maiores. A superfície de materiais apresenta propriedades distintas do *bulk*, devido à sua alta energia livre e baixo número de coordenação. Estas diferenças afetam a distribuição eletrônica da superfície em comparação ao *bulk* e conseqüentemente sua reatividade.<sup>33</sup> Assim, uma alta razão de área de superfície para volume tende a gerar mais sítios ativos para catálise. A diminuição do tamanho da nanopartícula por si só não implicará necessariamente no aumento da atividade catalítica



**Figura 2:** Diminuição da razão da área superficial por volume conforme aumento de unidades constituintes de uma partícula. Os valores indicam o percentual de átomos presentes na superfície de cada nanopartícula. Adaptado.<sup>32</sup>

da nanopartícula. Porém, a redução no tamanho da nanopartícula é, em geral, benéfica para catálise.<sup>34-36</sup> Uma prática comum na preparação de catalisadores é suportar as nanopartículas em óxidos de metal de grande área superficial para que se possa obter boa dispersão e estabilidade térmica.<sup>37</sup> Além disso, em muitos casos os suportes podem participar ativamente do processo catalítico, afetando as propriedades químicas e físicas das nanopartículas suportadas.<sup>38</sup> O suporte é geralmente composto de partículas da ordem de centenas de *nm* ou alguns  $\mu m$ , nas quais as nanopartículas catalíticas devem se ancorar.

Catalisadores possuem uma vida útil e um dos tópicos de pesquisa importantes na área de catálise é o estudo dos mecanismos pelos quais os catalisadores se tornam inoperantes e como impedir a desativação de catalisadores.

### 1.3 Desativação de catalisadores

No desenvolvimento de catalisadores, busca-se alta atividade catalítica e alta seletividade do produto resultante da reação. Além disso, deseja-se que a atividade e seletividade de um catalisador mantenham-se inalteradas pela maior quantidade de tempo operacional possível. Porém, é inevitável que um catalisador real tenha diminuição de atividade e seletividade depois de muitos ciclos. Chama-se de desativação do catalisador a perda brusca de atividade e seletividade. O tempo necessário para que a desativação ocorra pode variar de alguns segundos até vários anos, dependendo da reação catalítica.<sup>39</sup> As causas da desativação de catalisadores são diversas,<sup>40,41</sup> dentre as principais estão:

- envenenamento: ocorre quando uma molécula ou átomo, diferente daqueles envolvidos na reação, é adsorvida no sítio catalítico do catalisador, prejudicando a reação catalítica;

- *fouling* e *coking*: *fouling* é a deposição de material indesejado na superfície do catalisador, bloqueando sítios ativos. A deposição de carbono na superfície do catalisador é chamada *coking* ou carbonização;
- corrosão: ocorre quando há formação de óxidos metálicos na superfície de metais, reuzindo a superfície ativa do catalisador;
- *sintering*: é o aumento do tamanho médio de partículas, que em catálise resulta na diminuição de sítios cataliticamente ativos.

Métodos para prevenir a desativação de catalisadores são de grande importância, pois impactam diretamente na economia de recursos, redução de resíduos e desenvolvimento de tecnologias sustentáveis. Este trabalho busca propor uma nova abordagem na prevenção do principal mecanismo de desativação de catalisadores heterogêneos: *sintering*.<sup>42</sup>

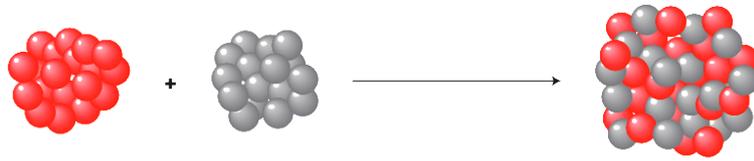
## 1.4 *Sintering*

*Sintering* é o aumento do tamanho médio de partículas de um sistema, especialmente devido à energia térmica, e é geralmente irreversível. O aumento de tamanho médio de partículas implica na perda de área superficial, onde se encontram os sítios cataliticamente ativos. Na catálise heterogênea, a prevenção de *sintering* é um dos principais problemas em aberto,<sup>43,44</sup> pois representa a maior causa de desativação de catalisadores. A taxa de *sintering* depende de diversos fatores, como a interação entre o metal e o suporte, a atmosfera de reação e a presença de aditivos no sistema, mas o fator fundamental é a temperatura, com a qual a taxa de *sintering* cresce exponencialmente.<sup>40,41</sup> Como uma reação catalítica infelizmente ocorre em altas temperaturas (tipicamente acima de 300 °C), o processo de *sintering* é altamente prejudicial para catálise.

### 1.4.1 Mecanismos de *sintering*

Os mecanismos físicos pelos quais o processo de *sintering* ocorre não são plenamente compreendidos e ainda muito discutidos. Dois cenários gerais são comumente utilizados na descrição teórica do processo de *sintering* em nanopartículas suportadas:<sup>45-47</sup> migração de partículas inteiras seguida de colisão e coalescência (figura 3a), e migração

de átomos para partículas, conhecido na literatura por *Ostwald ripening* (figura 3b). Ambos mecanismos podem ocorrer simultaneamente, havendo possível dominância de um deles em cada estágio da reação.<sup>48,49</sup>



(a) Mecanismo de coalescência.

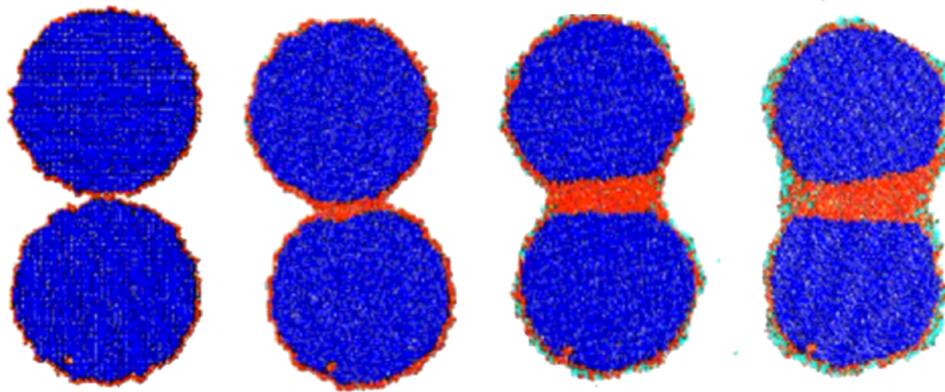


(b) Mecanismo de *Ostwald ripening*.

**Figura 3:** Os dois principais mecanismos de *sintering*: (a) coalescência e (b) *Ostwald ripening*. No processo de *sintering* por *Ostwald ripening* ambas partículas trocam átomos entre si, no entanto a taxa de perda de átomos é maior para partículas menores, pois é inversamente proporcional ao tamanho da partícula. Adaptado.<sup>33</sup>

A ligação metal-metal é geralmente mais forte do que a ligação metal-suporte. Assim, partículas maiores tendem a ser mais estáveis em relação à perda de átomos constituintes. No entanto, a estabilidade de átomos metálicos em uma partícula decai dramaticamente em função do tamanho da mesma,<sup>50</sup> de forma que partículas muito pequenas tendem a diminuir e partículas grandes a aumentar de tamanho, caracterizando o processo de *Ostwald ripening*. Já o cenário de migração de partículas visualiza o movimento ao longo do suporte e eventual coalescência entre partículas inteiras, formando novas partículas de tamanho sempre maior que as anteriores. Os detalhes do processo de coalescência são difíceis de serem estudados, pois é um fenômeno que ocorre muito rapidamente. Um mecanismo proposto é o de anexação orientada (*Oriented Attachment*), que envolve a auto organização espontânea de partículas adjacentes de forma que compartilhem uma mesma orientação cristalográfica, seguida da junção das partículas em uma interface planar.<sup>51</sup>

Os modelos típicos de *sintering* são geralmente baseados nas propriedades cinéticas, termodinâmicas e mecânicas de sólidos que são típicas de materiais cujas propriedades do *bulk* são dominantes. Para nanopartículas, onde as propriedades de superfície são extremamente relevantes, essa descrição se torna imprecisa e uma abordagem atomística

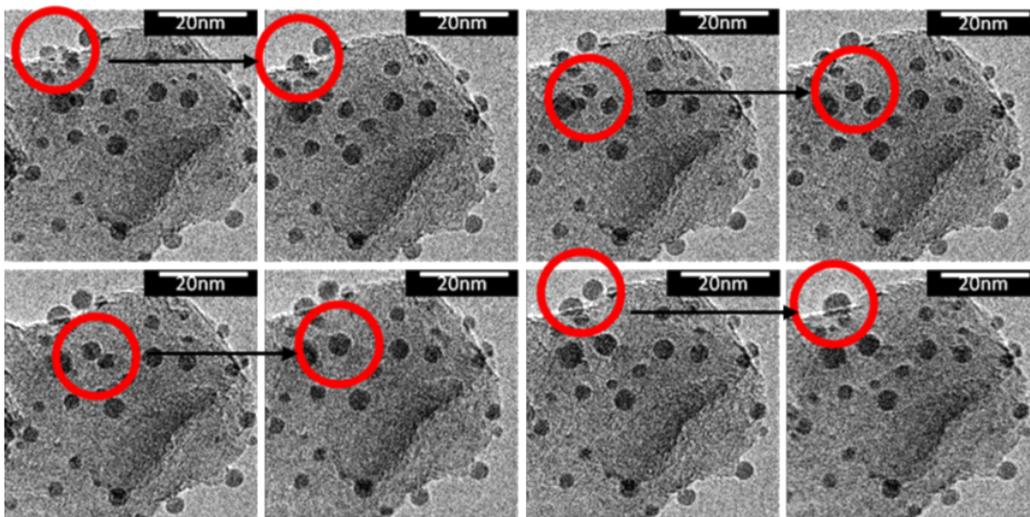


**Figura 4:** Simulação de dinâmica molecular de *sintering* entre duas partículas, progredindo temporalmente da esquerda para a direita. Os átomos de *bulk* estão representados em azul, qualquer átomo que tenha estado na superfície ou na fronteira de grãos está representado em vermelho e em *cyan* estão os átomos que estiveram separados da partícula em algum instante. Adaptado.<sup>52</sup>

é mais apropriada. Muitos trabalhos demonstram a viabilidade de simulações de dinâmica molecular para reproduzir o processo de *sintering*.<sup>52-54</sup> Em um trabalho específico, Ding e colaboradores<sup>52</sup> discutem a capacidade de previsão de *sintering* de um modelo clássico que trata as partículas como contínuas, e de um modelo proposto de dinâmica molecular, onde a partícula é tratada como um conjunto de átomos. O modelo clássico descreve o processo de *sintering* pela difusão de matéria do *bulk* e de matéria sobre a superfície para a fronteira entre partículas.<sup>55</sup> Outros estudos aplicam adaptações deste modelo para investigar o processo de *sintering*.<sup>56,57</sup> Ding e seus colaboradores demonstram que o modelo de difusão não prevê satisfatoriamente o comportamento de *sintering* das nanopartículas, pois estas se comportam dentro de muitos cenários distintos do mesmo. O modelo clássico de difusão exige que se assumam a priori os mecanismos corretos de redistribuição de massa, enquanto que o modelo de dinâmica molecular consegue prever a ocorrência de *sintering* sem a exigência de qualquer suposição para a redistribuição de massa. Além disso, as simulações de dinâmica molecular realizadas preveem a ocorrência de orientação anexada, onde as partículas tendem a alinhar sua orientação cristalográfica antes da coalescência. Na figura 4, é mostrada a progressão temporal da simulação de 2 partículas em colisão. As cores mapeiam a história do processo, ao invés do estado atual das partículas, indicando como a matéria se redistribuiu durante a simulação. Átomos de *bulk* estão representados pela cor azul, átomos que estiveram na superfície em algum instante da simulação se encontram em vermelho e os átomos de vapor (átomos que estiveram separados da partícula em algum instante) se encontram na cor *cyan*. Neste caso vê-se a constituição de uma

estrutura entre as partículas formada predominante de átomos que estiveram na superfície da partícula em algum momento.

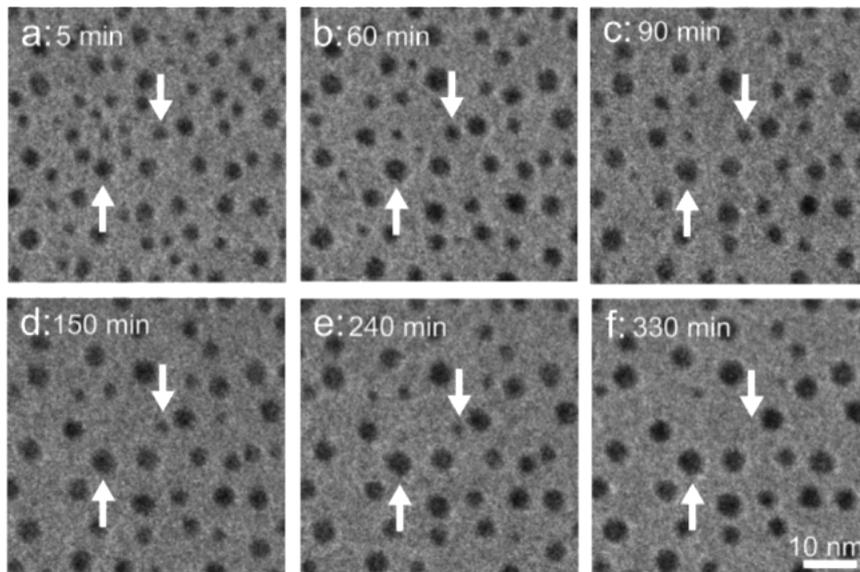
Por meio de técnicas de análise *in situ*, muitos estudos investigaram experimentalmente a dinâmica do processo de *sintering*.<sup>58</sup> A técnica mais utilizada para este fim é a de microscopia eletrônica de transmissão (TEM - *Transmission Electron Microscopy*) *in situ*, pela qual são obtidas imagens subsequentes de uma amostra que pode estar sob altas temperaturas e atmosferas reativas. Tanto o mecanismo de *Ostwald ripening* quanto o de migração de partículas seguida de coalescência foram observados. No entanto, não há consenso na literatura sobre a predominância de um ou outro mecanismo. O mecanismo de *sintering* dominante parece depender muito das condições do sistema, como a dispersão inicial entre as partículas, a escolha dos metais e suporte utilizados e da reação e temperatura envolvidas.<sup>40</sup>



**Figura 5:** Imagens de TEM *in situ* obtidas num intervalo de aproximadamente 1 h mostrando migração e coalescência de nanopartículas de Ni na superfície de 1 wt% Ni/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sob pressão de 4 mbar H<sub>2</sub>O:H<sub>2</sub> 1:1 à 750 ° C. Adaptado.<sup>59</sup>

A sequência de imagens na figura 5 demonstra o fenômeno de migração e coalescência de nanopartículas de Ni sob uma mistura em 1:1 de H<sub>2</sub>O e H<sub>2</sub>, pressão de 4 mbar e temperatura de 750 ° C. Neste estudo, Hansen e colaboradores<sup>48</sup> observam a migração lenta e aleatória das nanopartículas, mas rápida coalescência assim que as partículas encontram-se próximas (usualmente no intervalo da ordem de 1 s). Isto indica que o processo de *sintering* pelo mecanismo de migração de partículas pode ser retardado em sistemas cujas nanopartículas estejam inicialmente bem dispersas, porém a única maneira de prevení-lo é impedindo o contato entre as nanopartículas. A grande rapidez com

que ocorre a coalescência torna a aquisição de uma sequência de imagens que elucidam a dinâmica do processo um desafio. Graças ao grande desenvolvimento de microscópios eletrônicos de alta resolução, hoje em dia é possível fazer vídeos com o processo de migração de partículas expostas à diferentes temperaturas e atmosferas.



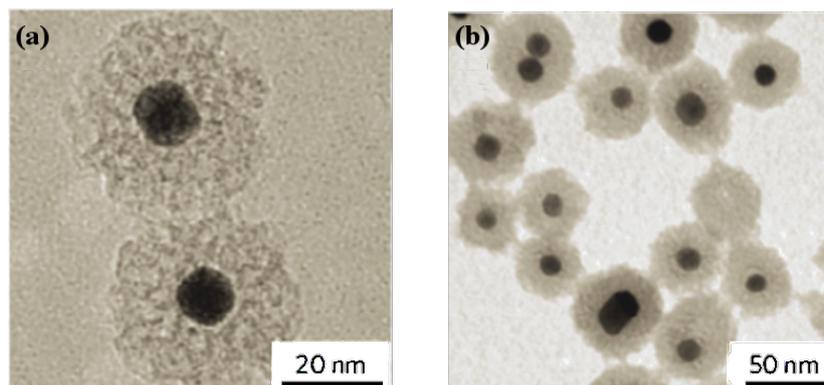
**Figura 6:** (a-f) Imagens de TEM *in situ* de nanopartículas de Pt/SiO<sub>2</sub> durante exposição à atmosfera oxidante de O<sub>2</sub> sob 10 mbar e 650 ° C. As setas indicam 2 partículas, uma cujo tamanho aumenta e outra cujo tamanho diminui. Adaptado.<sup>60</sup>

O processo de *Ostwald ripening* em nanopartículas de Pt/SiO<sub>2</sub> expostas a uma atmosfera oxidante sob pressão de 10 mbar e 650 ° C pode ser observado na figura 6, por imagens de TEM *in situ* obtidas por Simonsen e colaboradores.<sup>60</sup> As nanopartículas de Pt permanecem imóveis e vê-se o aumento ou diminuição do tamanho de partículas individuais. Assim, as observações demonstram claramente a ocorrência de *sintering* das nanopartículas pelo processo de *Ostwald ripening*.

Dados os mecanismos conhecidos, a prevenção de *sintering* exige nanopartículas estáveis sob altas temperaturas e cuja mobilidade pela superfície do suporte seja coibida de alguma forma.

#### 1.4.2 Prevenção de *sintering*

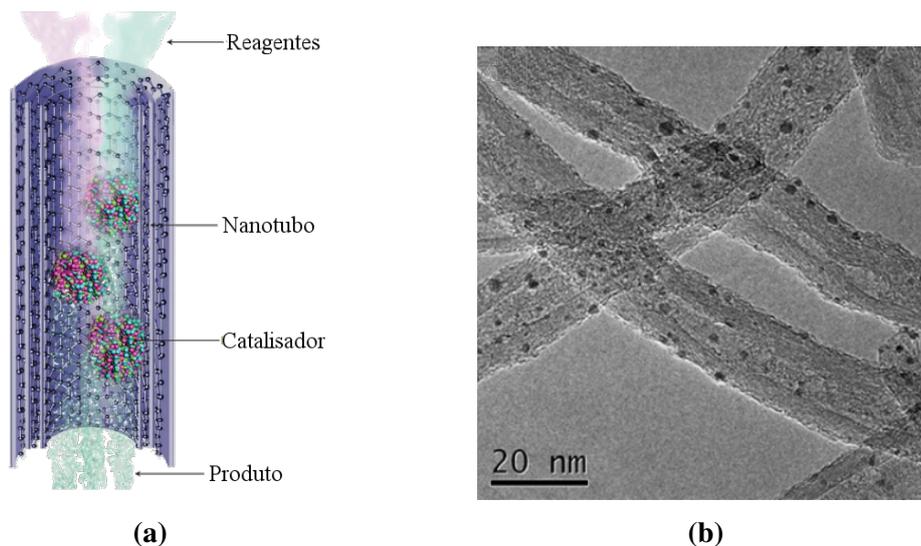
As principais abordagens na prevenção de *sintering* em um típico catalisador composto de nanopartículas metálicas suportadas são: modificação da interface entre partículas e entre as partículas e o suporte, modificação da nanopartícula metálica por ligação com outros metais (*alloying*) e modificação do suporte por nanoestruturação.



**Figura 7:** Imagens de TEM de nanopartículas de Pt encapsuladas por SiO<sub>2</sub> após calcinação à (a) 350 ° C e (b) 700 ° C. Adaptado.<sup>61</sup>

O encapsulamento de nanopartículas é um método que modifica a interface entre partículas e é o procedimento mais comum na prevenção de *sintering*. As nanopartículas são geralmente envoltas por um óxido poroso inorgânico que age como barreira física para prevenir a coalescência e perda de átomos pelo mecanismo de *Ostwald ripening*.<sup>52,61-66</sup> Também é comumente utilizado o encapsulamento de partículas com surfactantes na superfície.<sup>67</sup> O encapsulamento é realizado em síntese e produz tipicamente uma estrutura do tipo caroço-casca em que a nanopartícula constitui o caroço e o óxido poroso ou surfactante constitui a casca. A casca deverá ser cataliticamente inerte, de forma que os reagentes devem permear a casca protetora e entrar em contato com a nanopartícula encapsulada para que a reação ocorra. Na figura 7 são mostradas imagens de TEM de nanopartículas de Pt encapsuladas por SiO<sub>2</sub>, onde Joo e colaboradores<sup>61</sup> confirmaram a presença de mesoporos de 2-3 nm nas cápsulas de sílica. Em aplicações onde as propriedades de *bulk* são importantes, este método é amplamente utilizado. No entanto, para catálise, onde a superfície das nanopartículas é de interesse, o encapsulamento por óxidos porosos ou surfactantes está sujeito a restrições. O encapsulamento inevitavelmente bloqueia sítios cataliticamente ativos, já que cobre parcialmente ou totalmente a superfície das nanopartículas.<sup>68</sup> Assim, o processo de *sintering* é evitado à custo de considerável redução da atividade catalítica. Além disso, a proteção externa deve resistir às altas temperaturas e colisões mecânicas.

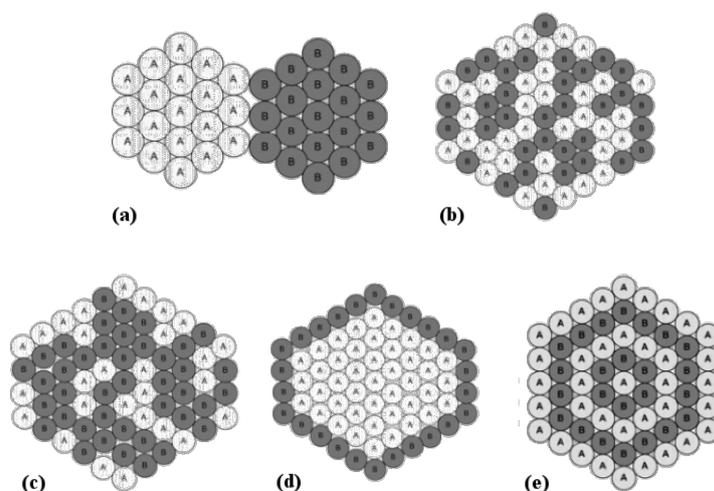
Outro método utilizado na prevenção de *sintering* com crescente número de aplicações é comportar nanopartículas no interior de nanotubos.<sup>69,70</sup> As estruturas tubulares servem como barreira física para prevenir coalescência, mas suas extremidades livres de obstruções são canais para transferência de massa e permitem que a reação catalítica



**Figura 8:** (a) Figura esquemática de nanopartículas confinadas em um nanotubo atuando em uma reação catalítica. Adaptado.<sup>69</sup> (b) Imagem obtida por TEM de nanopartículas de Ru em nanotubos de carbono. Adaptado.<sup>70</sup>

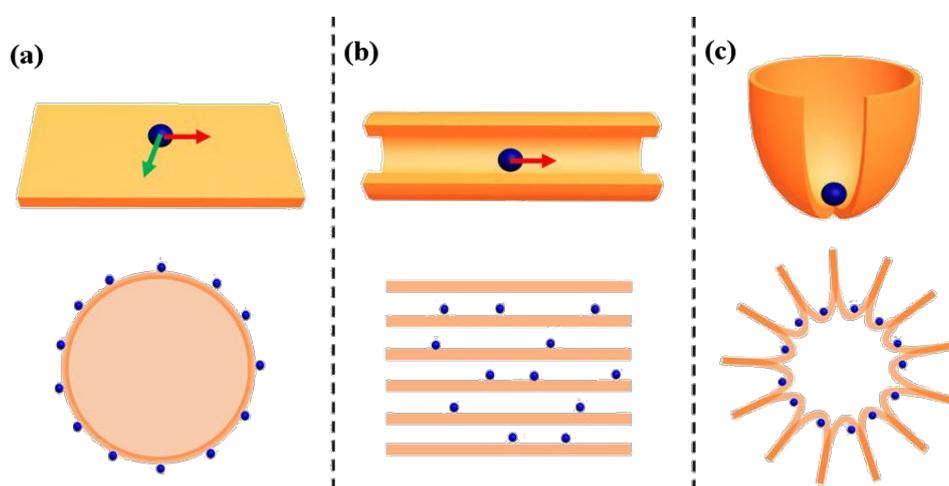
ocorra. A figura 8a mostra esquematicamente um sistema deste tipo. Utilizam-se geralmente nanotubos de carbono pela sua estabilidade mecânica e térmica.<sup>71</sup> A figura 8b apresenta imagens de TEM onde é possível visualizar claramente nanopartículas de Ru inseridas em nanotubos de cerca de 20 nm de diâmetro.<sup>70</sup> No entanto, apesar de reduzir a mobilidade bidimensional sobre o suporte à mobilidade unidimensional pelo canal tubular, o método não impede que partículas dentro dos mesmos canais coalesçam. Ainda, interações eletrônicas entre o metal e o nanotubo de carbono podem afetar a atividade catalítica das nanopartículas.<sup>71</sup>

A introdução de um segundo metal de alto ponto de fusão para formar ligas bimetálicas pode resultar em nanopartículas com maior estabilidade térmica, prevenindo a ocorrência de *sintering*.<sup>73,74</sup> As propriedades do catalisador podem ser manipuladas baseadas na natureza do segundo metal, que afetará a estrutura eletrônica da superfície.<sup>74,75</sup> Outra forma pela qual o uso de nanopartículas bimetálicas pode prevenir *sintering* é através da formação de uma estrutura caroço-casca.<sup>74,76</sup> As nanopartículas bimetálicas podem formar diferentes estruturas atômicas em resposta à reação. Estes arranjos são demonstrados esquematicamente na figura 9. Na estrutura caroço-casca um dos metais envolve o outro e pode servir como escudo contra coalescência. Esta estrutura difere do encapsulamento descrito anteriormente, pois a casca se forma *in situ* e é diretamente originada da liga de nanopartículas metálicas, além de não ser uma casca cataliticamente inerte. A mistura de



**Figura 9:** Representação esquemática de possíveis arranjos atômicos em nanopartículas bimetalicas compostas de duas espécies A e B. Os átomos podem arranjar-se em (a) aglomerados completamente separados, (b) distribuições aleatórias, (c) pequenos aglomerados internos de uma das espécies, (d) estrutura caroço-casca, e (e) estrutura em camadas. Adaptado.<sup>72</sup>

metais, no entanto, pode alterar consideravelmente as propriedades físicas e químicas de um catalisador e conseqüentemente sua atividade. Em nanopartículas bimetalicas, o ponto de fusão varia de uma maneira altamente não linear com a composição,<sup>77</sup> podendo levar o sistema a se comportar de maneira não previsível sob altas temperaturas.



**Figura 10:** Nanopartículas dispersas em (a) suporte sólido com superfície bidimensional aberta, (b) suporte poroso com nanocanais unidimensionais, e (c) suporte apresentando compartimentos côncavos na superfície. Adaptado.<sup>78</sup>

Suportes contendo mesoporos têm sido estudados como meio de prevenir *sintering*.<sup>79</sup> A presença de poros da ordem de nanômetros cria espaços de confinamento para as nanopartículas, suprimindo sua mobilidade.<sup>80</sup> Os mesoporos devem ser estáveis durante uma reação para que o procedimento seja aplicável em catálise. Problemas como

o colapso dos poros e surgimento de interconetividade entre os mesmos, permitindo migração de partículas, podem ocorrer sob altas temperaturas.<sup>71</sup> Para além da introdução de mesoporos, sistemas resistentes à *sintering* podem ser alcançados pelo *design* de suportes que busquem dificultar a colisão entre partículas.<sup>78</sup> Na figura 10 é demonstrada esquematicamente uma partícula sobre suportes de diferentes topologias e suas possibilidades de locomoção. Apesar de propostas criativas de estrutura de suporte apresentarem grande potencial na supressão de *sintering*, a realização prática destas estruturas é desafiadora. O *design* de suportes encarece a produção do catalisador e exige um estudo cuidadoso do material utilizado e das estruturas cunhadas, dada a exigência de que sejam estáveis sob altas temperaturas.

Neste trabalho apresenta-se um novo método de prevenção de *sintering*, que almeja restringir a mobilidade das nanopartículas sem a necessidade de encapsulamento, do uso de ligas metálicas ou de nanoestruturação do suporte. Para tal, moléculas orgânicas são ligadas ao suporte, onde se espera que ajam como barreiras físicas à locomoção das partículas sem interagir com as mesmas. Estudou-se o sistema Cu/MgO, onde diferentes moléculas do tipo tiol foram impregnadas sobre MgO. As amostras foram expostas à uma atmosfera de H<sub>2</sub> sob temperatura de 300° C. Nessa reação química, o H<sub>2</sub> tende a ceder elétrons para algumas espécies da amostra, levando à diminuição da carga formal destas espécies. Denomina-se essa reação por tratamento redutor, que é um procedimento muito comum para a ativação de catalisadores. O tamanho médio das nanopartículas antes e após a redução foram calculados pelas técnicas de difração de raios X e microscopia eletrônica de transmissão.

## 2 Técnicas de análise

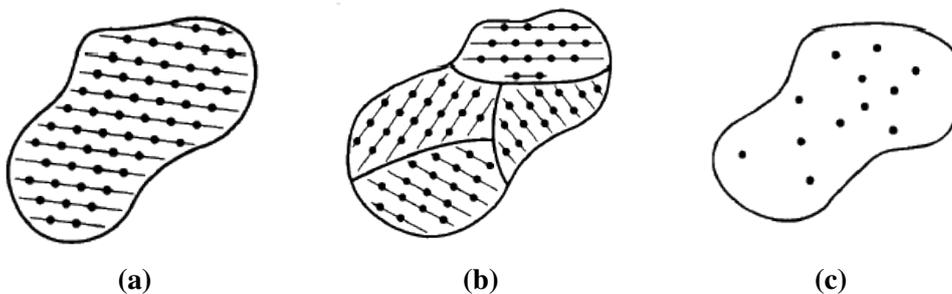
Neste capítulo serão descritas as técnicas de análise utilizadas para a realização deste trabalho, apresentando os seus fundamentos teóricos e a instrumentação necessária para a execução dos experimentos.

### 2.1 Difração de raios X (XRD -*X-Ray Diffraction*)

A difração de raios X por cristais é conhecida desde 1912, quando foi descoberta por Max Laue e lhe rendeu o prêmio Nobel de Física de 1914.<sup>81</sup> Quando aplicada experimentalmente constitui uma técnica analítica não destrutiva que consiste na detecção dos raios X difratados por uma amostra cristalina. Raios X possuem energia suficiente para penetrar em sólidos e sondar sua estrutura interior,<sup>82,83</sup> tornando esta técnica conveniente para a determinação de estruturas cristalinas e do tamanho de partículas presentes em uma amostra. Esta técnica é empregada em distintas áreas da ciência, incluindo biologia,<sup>84</sup> ciências ambiental e de materiais,<sup>85</sup> engenharia química<sup>86</sup> e geologia.<sup>87</sup>

#### 2.1.1 Estruturas cristalinas

Um cristal pode ser definido como um composto sólido de componentes (átomos, íons ou moléculas) arranjadas em um padrão periódico tridimensional.<sup>88</sup> O arranjo espacial das componentes é propriamente a estrutura cristalina. Um sólido cristalino formado inteiramente por um único cristal é denominado monocristalino (figura 11a). Quando formado por cristais adjacentes, é denominado policristalino (figura 11b). Sólidos que não apresentam estrutura cristalina são chamados de amorfos (figura 11c).

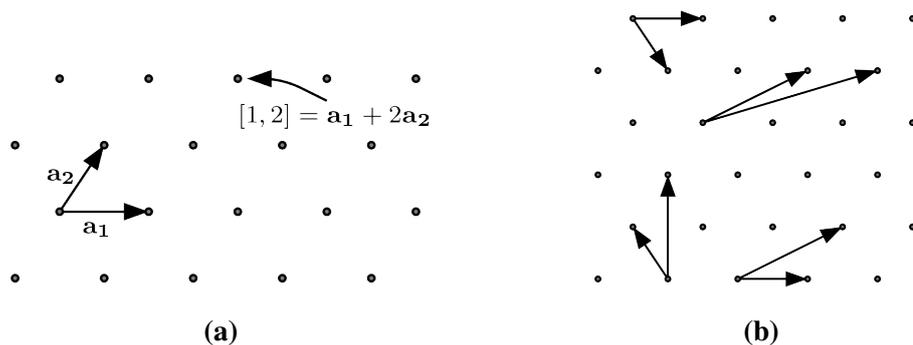


**Figura 11:** Esquema representativo de materiais: (a) amorfo, (b) policristalino, (c) cristalino. Adaptado.<sup>89</sup>

A geometria da estrutura periódica de um cristal pode ser representada matematicamente por uma rede de Bravais.<sup>88</sup> A rede de Bravais é constituída por todos os pontos com vetores de posição na forma

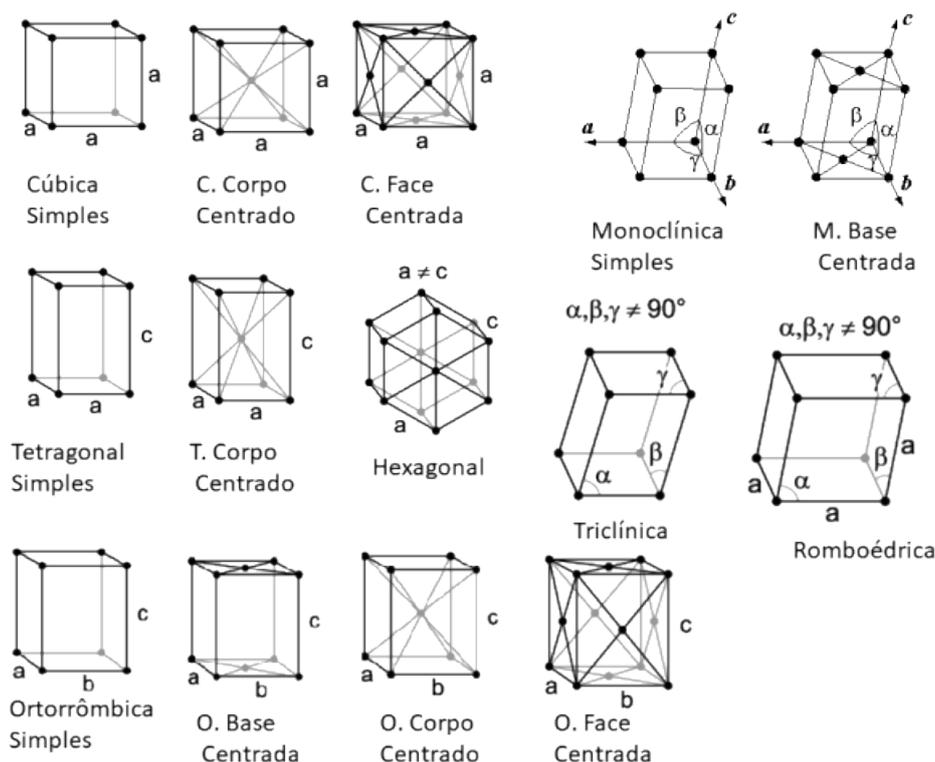
$$\mathbf{R} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3 , \quad (1)$$

onde  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$  e  $\mathbf{a}_3$  são os chamados vetores primitivos, e  $n_1$ ,  $n_2$  e  $n_3$  são números inteiros. Chama-se de célula primitiva o volume que ao ser transladado por todos os vetores  $\mathbf{R}$  da rede preenche o espaço sem sobreposição. A figura 12a mostra dois vetores primitivos em uma rede bidimensional e como a posição de outro ponto da rede pode ser descrita pela combinação linear deles. Existem diversas escolhas possíveis para vetores primitivos, como pode ser visto na figura 12b. Bravais demonstrou que existem apenas 14 redes espaciais diferentes, que são divididas entre 7 sistemas cristalinos, conforme ilustrado na figura 13.

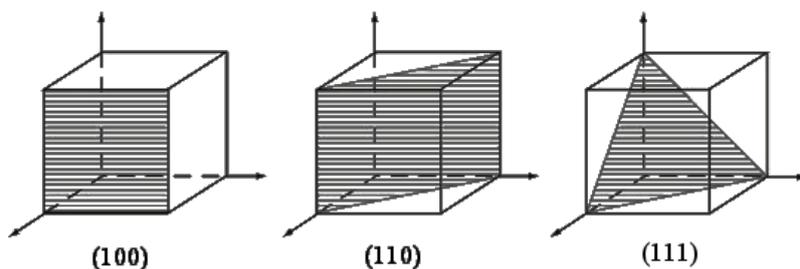


**Figura 12:** (a) Rede bidimensional com vetores primitivos  $\mathbf{a}_1$  e  $\mathbf{a}_2$ . Todos os pontos tem sua posição descrita pela soma de múltiplos dos vetores primitivos. (b) Possíveis escolhas de vetores primitivos para esta rede. A escolha de vetores primitivos não é única. Adaptado.<sup>90</sup>

A orientação de um plano cristalino pode ser identificada através das coordenadas de 3 elementos da célula primitiva que se encontram neste plano, os chamados índices de Miller. Os índices de Miller são largamente utilizados para designar famílias de planos cristalinos ou orientações cristalinas e podem ser determinados da seguinte forma: para planos, encontram-se os pontos interceptados pelo plano nos vetores primitivos em termos das constantes de rede  $n_1$ ,  $n_2$  e  $n_3$ , e tomam-se os menores inteiros dos recíprocos destes números. Denota-se, então, estes três novos números como:  $(hkl)$ , onde  $h = 1/n_1$ ,  $k = 1/n_2$ ,  $l = 1/n_3$ . Exemplos de planos cristalinos e seus respectivos índices de Miller podem ser vistos na figura 14.



**Figura 13:** As 14 redes de Bravais distribuídas em 7 estruturas cristalinas. Adaptado.<sup>91</sup>



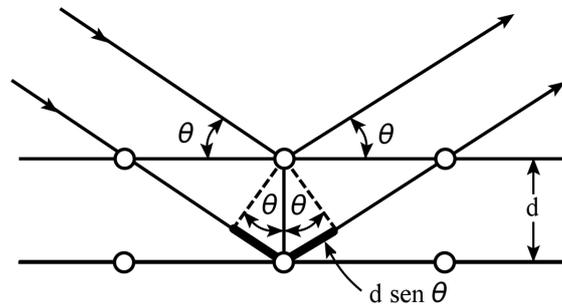
**Figura 14:** Índices de Miller para alguns planos cristalinos em um sistema cúbico. Adaptado.<sup>92</sup>

### 2.1.2 Formulação de Bragg para difração de raios X

A distância interatômica em sólidos cristalinos é da ordem de  $10^{-8}$  cm ( $1\text{\AA}$ ), de forma que somente radiação incidente com comprimento de onda de mesma ordem poderá produzir fenômenos que dependem dos detalhes estruturais de um cristal. O raio X pode ter comprimento de onda de  $10^{-9}$  cm até  $10^{-6}$  cm.

No ano após a descoberta de Laue, W.L. Bragg descreveu a difração de raios X retratando o cristal como um conjunto de planos paralelos de átomos nos quais a radiação incidente sofre espalhamento.<sup>93</sup> O raio X incidente e espalhado é coerente e monocromático, de forma que existe a possibilidade de ocorrer interferência construtiva entre os raios X espalhados por planos atômicos adjacentes. Assim, quando os raios X espalhados se

encontrarem em fase produzirão interferência construtiva total, ocasionando um máximo de intensidade.



**Figura 15:** Representação de raios X espalhados por planos atômicos paralelos.

Seja  $d$  a distância entre os planos e  $\theta$  o ângulo entre o raio X incidente e a superfície do material. Nota-se, pela figura 15, que haverá uma diferença de caminho percorrido entre os raios espalhados em planos atômicos adjacentes equivalente a  $2d \text{ sen } \theta$ . Portanto, a condição para que haja interferência construtiva total é de que esta diferença de caminho seja idêntica a um múltiplo inteiro do comprimento de onda dos raios X incidentes. Assim, formula-se a Lei de Bragg:

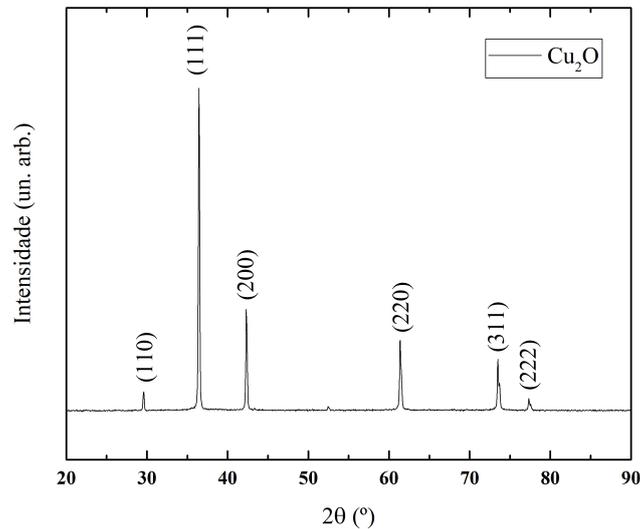
$$n\lambda = 2d \text{ sen } \theta, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (2)$$

### 2.1.3 Método de difração de pó

Dada a relação descrita pela Lei de Bragg (2), para um dado material cristalino ser caracterizado em um experimento é necessário que sejam variados  $\lambda$  ou  $\theta$ , dado que  $d$  é uma característica estrutural do material. Os métodos experimentais da técnica de difração de raios X são distinguidos pela forma que estas quantidades podem variar. No método de difração de pó, o comprimento de onda do raio X incidente é fixo e o ângulo de incidência sobre a amostra é variado. A amostra é reduzida a um pó fino, onde cada partícula do pó é um monocristal, orientado aleatoriamente em relação aos outros. Assim, estatisticamente todos os planos cristalinos serão capazes de espalhar os raios X incidentes, produzindo interferência construtiva, ao variar o ângulo  $\theta$ .

Detectando os raios X espalhados pelos planos cristalinos obtém-se um difratograma que será característico do material analisado, conforme demonstrado na figura 16, onde as regiões de alta intensidade são denominadas reflexões de Bragg, e o ângulo

de ocorrência é chamado de ângulo de Bragg. Devido à geometria da medida, o padrão de difração tipicamente é construído em função de  $2\theta$ , que representa o ângulo do raio X espalhado em relação ao raio X incidente.

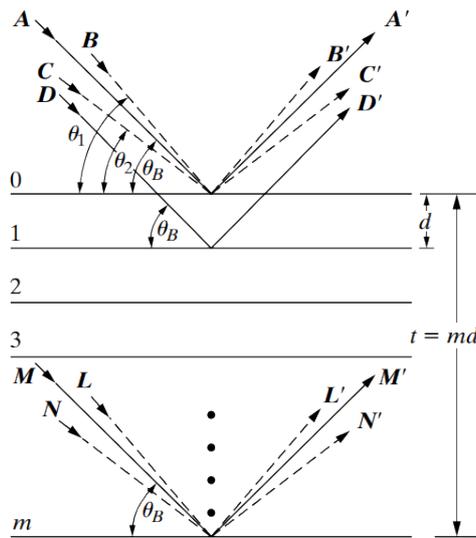


**Figura 16:** Difratograma de uma amostra de  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Os índices de Miller denotam os planos cristalinos correspondentes a cada reflexão de Bragg.

A largura das reflexões de Bragg dependerá de diversos fatores, dentre os quais o tamanho do cristalito e a presença de defeitos.<sup>94</sup> Para planos interatômicos subsequentes a diferença de caminho entre raios X espalhados é levemente menor, não sendo próxima o suficiente de um múltiplo do comprimento de onda incidente para constituir interferência destrutiva completa. O plano para o qual deverá ocorrer interferência destrutiva situa-se mais profundamente no cristal. Cullity e Stock<sup>95</sup> apresentam a seguinte construção para ilustrar o efeito do tamanho de um cristal na largura da reflexão de Bragg. Suponha, por exemplo, um cristal de largura finita  $t$  medida na direção perpendicular a um conjunto de  $(m + 1)$  planos atômicos, conforme a figura 17. Seja  $\theta_B$  o ângulo que satisfaz exatamente a Lei de Bragg, de forma que

$$\lambda = 2d \operatorname{sen} \theta_B .$$

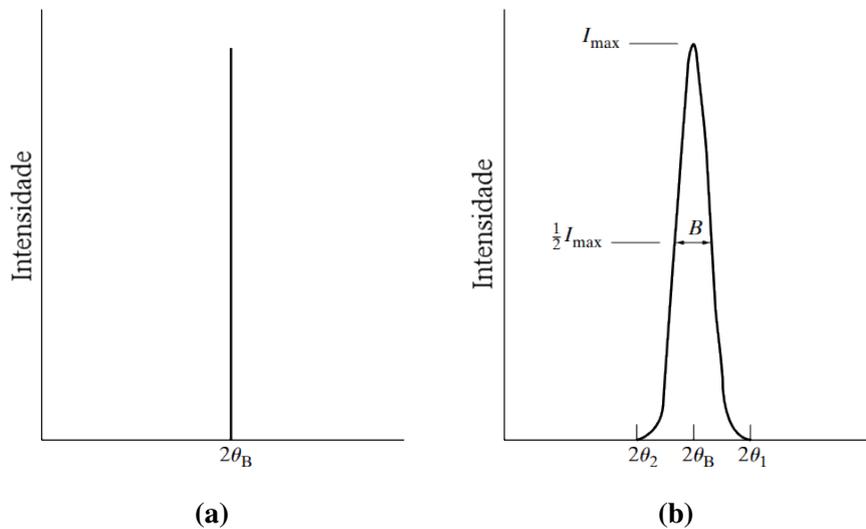
Na figura 17, os raios **A**, **D**, ..., **M** incidem com ângulo  $\theta_B$ , de forma que os raios **A'**, **D'**, ..., **M'**, espalhados a um ângulo  $2\theta_B$ , estão completamente em fase e interferem construtivamente. Raios x incidentes com ângulo ligeiramente diferente de  $\theta_B$  produzem



**Figura 17:** Efeito do tamanho de um cristal na difração de raios X. Adaptado.<sup>95</sup>

interferência destrutiva incompleta. O raio **B**, por exemplo, incide em um ângulo  $\theta_1$ , de forma que o raio **L'**, do  $m$ -ésimo plano abaixo, estará  $(m + 1)$  comprimentos de onda fora de fase com **B'**. Ou seja, deverá haver um plano cristalino entre a superfície e o  $m$ -ésimo plano onde há interferência destrutiva completa, dado que a diferença de caminho entre o raio **B'** e um raio espalhado por um plano abaixo da superfície vai gradativamente aumentando conforme a profundidade em que este plano se situa. Haverão, então, estes pares de planos do cristal cujos raios espalhados a  $2\theta_1$  se cancelam, de forma que o efeito resultante seja que os raios espalhados pela metade superior do cristal anulam aqueles espalhados pela metade inferior. Assim,  $2\theta_1$  constitui um ângulo no qual o raio difratado tem intensidade nula. O mesmo raciocínio se aplica para  $2\theta_2$ , sendo  $\theta_2$  o ângulo tal que o raio **N'**, espalhado pelo  $m$ -ésimo plano atômico, está  $(m - 1)$  comprimentos de onda fora de fase com o raio **C'**, espalhado pela superfície. Assim são definidos os ângulos limitantes  $2\theta_1$  e  $2\theta_2$  em que a intensidade de difração se torna nula. Para ângulos entre  $2\theta_1$  e  $2\theta_2$  a intensidade é maior que zero mas menor que a intensidade dos raios espalhados com ângulo  $2\theta_B$ . A reflexão de Bragg é medida como uma curva, cuja largura aumenta conforme o tamanho do cristal diminui, pois a extensão  $(2\theta_1 - 2\theta_2)$  aumenta conforme  $m$  diminui. Assim, para um cristal infinito a largura da reflexão de Bragg tende à zero (figura 18a), pois todos os planos estarão presentes, de forma que para um ângulo que não satisfaça a lei de Bragg, sempre haverão planos suficientes para constituir interferência destrutiva completa. Para um cristal finito, a largura tende a crescer conforme o tamanho

do cristal diminui (figura 18b), devido ao fato de menos planos participarem do processo de difração.



**Figura 18:** Efeito do tamanho de cristal em uma reflexão de Bragg. B é a largura total na altura em que intensidade é metade da máxima. Adaptado.<sup>95</sup>

A intensidade das reflexões de Bragg dependem dos seguintes fatores:<sup>95,96</sup>

- Fator de polarização: descreve o efeito que resulta da polarização do raio X incidente no material. Quando radiação eletromagnética é espalhada por um plano atômico, a componente do feixe com a polarização de seu vetor campo elétrico paralela ao plano é espalhada sem redução de intensidade. A porção perpendicular ao plano, no entanto, é reduzida por um fator de  $\cos^2(2\theta)$ . A intensidade dos raios X espalhados é proporcional ao fator de polarização  $P$ , descrito por:

$$P = \frac{1 + \cos^2(2\theta)}{2} ;$$

- Fator de Lorentz: é uma correção geométrica devido a divergência do feixe e a monocromatização parcial do feixe. A intensidade dos raios espalhados é proporcional ao fator de Lorentz  $L$ , dado por:

$$L = \frac{1}{\sin(2\theta)} ;$$

- Fator de forma e estrutura: descreve como o material espalha a radiação incidente. Assim, é definido o fator de forma (ou fator atômico) como a razão da amplitude

espalhada por um único elétron em relação a amplitude espalhada por todo átomo. Em um arranjo periódico de átomos, também deve ser considerada a função de espalhamento de toda célula unitária,  $F_{\Delta\vec{k}}$ , chamado fator de estrutura. O fator de estrutura é definido matematicamente como:

$$F_{\Delta\vec{k}} = \sum_j f_j e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}_j} ,$$

onde  $\vec{r}_j$  é a posição do átomo  $j$  na célula unitária,  $f_j$  é o fator de forma referente ao átomo  $j$  e  $\Delta\vec{k}$  é o vetor de espalhamento. A intensidade de um raio difratado é proporcional ao quadrado do fator de estrutura,  $I \propto F_{\Delta\vec{k}}^2$  ;

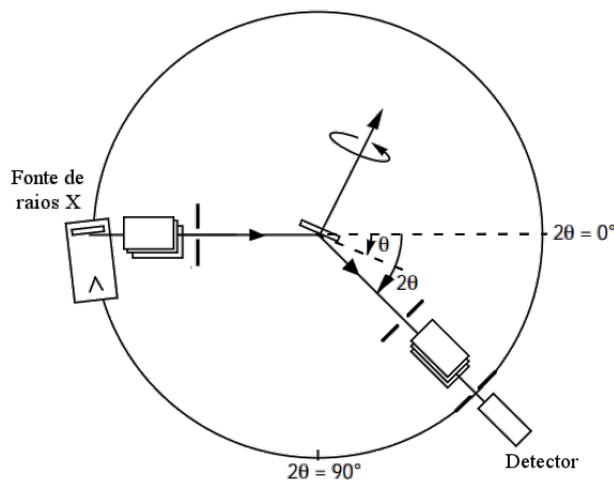
- Fator de multiplicidade: descreve o número de planos atômicos equivalentes, ou seja, o número de planos com mesmo espaçamento interplanar existentes em uma família de planos;
- Fator de absorção: descreve como a amostra absorve a radiação incidente. O raio X incidente em um material pode ser espalhado elasticamente, inelasticamente ou provocar ionização. Estes efeitos são descritos em termos do coeficiente de absorção linear  $\mu$ , que afeta a intensidade  $I_0$  de um feixe de raios X que viaja por um comprimento  $x$  dentro do material da forma:

$$I = I_0 e^{-\mu x} ;$$

- Fator de temperatura: descreve efeitos da oscilação térmica dos átomos nas linhas de difração. A vibração térmica dos átomos resulta em um movimento em torno de sua posição média, cujos 3 principais efeitos são: expansão da célula unitária, modificando os ângulos para os quais ocorrem reflexões de Bragg; a intensidade dos raios X difratados é atenuada, devido à desordem atômica provocada pela temperatura; a intensidade do espalhamento de fundo entre duas reflexões de Bragg aumenta. O fator de temperatura é também chamado de fator B ou fator de Debye-Waller. A atenuação da intensidade depende exponencialmente do deslocamento atômico quadrático médio.

### 2.1.4 Instrumentação

Os componentes básicos de um difratômetro são: uma fonte de raios X, um goniômetro (instrumento que permite com que o movimento mecânico seja preciso), um suporte de amostras e um detector de raios X. A fonte de raios X estará posicionada em um ângulo  $\theta$  fixo em relação ao porta amostras. Os raios X incidentes serão espalhados por um ângulo  $2\theta$  em relação à sua direção inicial. Assim, o detector deve manter-se sempre a um ângulo  $2\theta$  em relação à direção na qual os raios X são emitidos da fonte, conforme o porta amostras varia sua orientação. O esquema de montagem é mostrado na figura 19, onde é possível ver que quando o porta amostras varia por um ângulo  $\theta$ , o detector deve se deslocar por um ângulo  $2\theta$ . O porta amostras rotaciona constantemente para se coletar raios X difratados do maior número possível de orientações cristalinas.



**Figura 19:** Esquema de montagem de um difratômetro de raios X. Adaptado.<sup>94</sup>

Raios x são convencionalmente produzidos através da incidência de elétrons de alta energia em um material (ânodo). Em uma fonte convencional, elétrons são emitidos de um filamento aquecido devido ao efeito termiônico e posteriormente acelerados em direção ao ânodo. A interação dos elétrons com o material produzirá dois espectros distintos de raios X. Um espectro é contínuo, chamado de radiação Bremsstrahlung, e resulta da desaceleração dos elétrons pelo material. O outro espectro é discreto, chamado radiação característica, e resulta do seguinte processo: no material, um elétron é expulso de um orbital atômico devido a interação entre o átomo e o elétron altamente energético incidente; o orbital desocupado, então, será ocupado por um elétron de um nível superior, resultando na emissão de um fóton com energia correspondente à diferença entre os níveis.<sup>94</sup> Uma

linha de emissão largamente utilizada por fontes de raios X é a Cu  $K_\alpha$ , que corresponde à transição de um elétron do nível  $L$  para o nível  $K$  do Cu.

### 2.1.5 Refinamento Rietveld

O refinamento Rietveld é uma técnica computacional utilizada na caracterização de materiais cristalinos e idealizada por Hugo Rietveld.<sup>97</sup> O método busca reproduzir o padrão de difração experimental utilizando um modelo matemático de diversos parâmetros. Como critério de ajuste utiliza-se do método de mínimos quadrados para minimizar o resíduo  $S_y$ :

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_i^c)^2, \quad (3)$$

onde  $w_i = 1/y_i$ ,  $y_i$  é a intensidade observada no passo  $i$ ,  $y_i^c$  é a intensidade calculada pelo método no passo  $i$  e a soma é sobre todos os pontos dos dados. Este método refina a estrutura cristalina, mas não é um método para solução de estrutura, necessitando de um modelo inicial. As intensidades  $y_i^c$  são calculadas da seguinte forma:<sup>98,99</sup>

$$y_i^c = \sum_\phi S_\phi \sum_\kappa \Omega(2\theta_i - 2\theta_{\phi,\kappa}) L_{\phi,\kappa} |F_{\phi,\kappa}|^2 P_{\phi,\kappa} A_{\phi,\kappa} C_{\phi,\kappa} + y_i^b, \quad (4)$$

onde  $\phi$  indica a fase refinada e varia de 1 até o número total de fases e  $\kappa$  representa os índices de Miller ( $h, k, l$ ) para uma reflexão de Bragg. Para uma dada fase  $\phi$ ,  $S$  é o fator de escala,  $L_\kappa$  contém os fatores de polarização, Lorentz e multiplicidade,  $\Omega$  é a função do perfil de reflexão que modela tanto efeitos instrumentais quanto da amostra,  $P_\kappa$  é a função de orientação preferencial,  $A_\kappa$  é o fator de absorção,  $F_\kappa$  é o fator de forma e de estrutura,  $C_\kappa$  incorpora outras correções de extinção, incluindo o fator de temperatura, e  $y_i^b$  é a intensidade de *background* no  $i$ -ésimo passo.

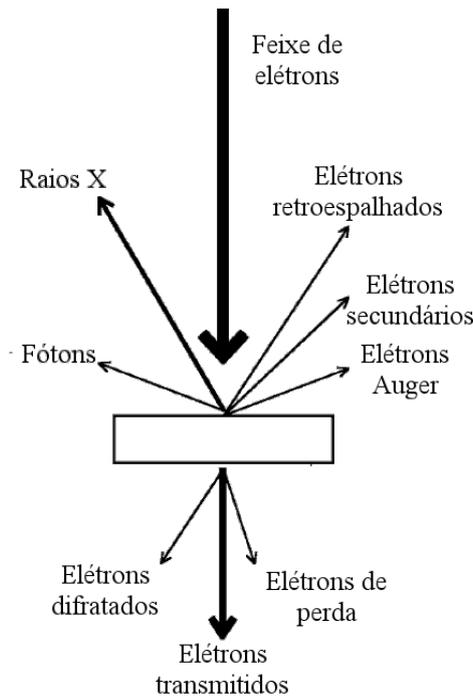
Cada fator na equação 4 é uma função de parâmetros que podem ser refinados recursivamente até que o perfil calculado ajuste-se satisfatoriamente ao perfil observado. Os parâmetros do modelo que podem ser refinados incluem posição atômica; parâmetros térmicos e de ocupação; parâmetros para *background*, rede, efeitos instrumentais e óticos; aberrações da amostra analisada; componente amorfo; tamanho de cristalito e *microstrain*.

## 2.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (*TEM - Transmission Electron Microscopy*)

Um microscópio eletrônico opera de forma semelhante a um microscópio ótico, porém coleta elétrons ao invés de fótons e utiliza lentes eletromagnéticas no lugar de lentes óticas. Elétrons relativísticos possuem um comprimento de onda de deBroglie dado aproximadamente por:

$$\lambda_e \approx \frac{h}{\sqrt{2m_0E\left(1 + \frac{E}{2m_0c^2}\right)}}, \quad (5)$$

onde  $E$  é a energia do elétron,  $m_0$  é sua massa de repouso,  $c$  é a velocidade da luz e  $h$  é a constante de Planck. Em um típico feixe de elétrons de um microscópio de transmissão eletrônica, os elétrons atingem energia da ordem de  $100 - 300 \text{ keV}$ . Pela equação 5, essas energias resultam em um comprimento de onda da ordem de  $1 \text{ \AA}$ , que equivale à dimensão típica de distância interatômica entre cristais. Assim, a técnica de microscopia eletrônica de transmissão permite sondar detalhes próximos da escala atômica, fornecendo informações a respeito do tamanho e morfologia dos componentes de uma amostra.<sup>100</sup> É uma técnica utilizada nos mais diversos campos científicos.<sup>101-103</sup>

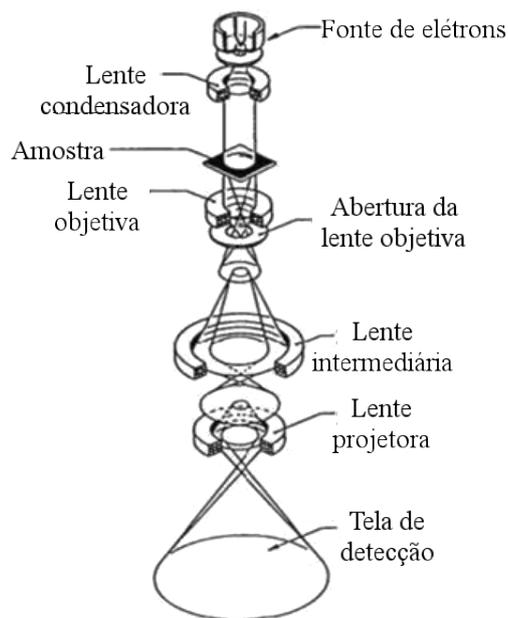


**Figura 20:** Possíveis interações de um feixe de elétrons com um material.

A imagem 20 representa os diversos fenômenos possíveis decorrentes da interação entre o feixe de elétrons e o material: espalhamento, emissão de elétrons secundários, emissão de elétrons Auger, emissão de fótons, difração de elétrons e a transmissão dos elétrons pela amostra.<sup>104</sup> Na técnica de TEM, detectam-se apenas os elétrons transmitidos. A atenuação da intensidade do feixe de elétrons dependerá da densidade eletrônica e espessura do material analisado, de forma que os elétrons transmitidos formam uma projeção bidimensional da amostra. Esta imagem é então ampliada e pode ser analisada.

### 2.2.1 Instrumentação

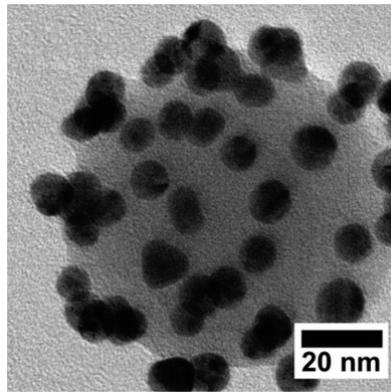
Um microscópio eletrônico de transmissão pode ser separado em 3 sistemas essenciais: uma fonte de elétrons, um sistema de lentes e um sistema de produção de imagens.



**Figura 21:** Representação esquemática de um microscópio eletrônico de transmissão. Adaptado.<sup>105</sup>

A fonte de elétrons consiste em um filamento aquecido cujos elétrons podem ser liberados por efeito termiônico e são acelerados em direção ao sistema de lentes. Então o feixe de elétrons passa por lentes eletromagnéticas convergentes, onde é colimado a um feixe concentrado e coerente e direcionado à amostra. Os elétrons transmitidos através da amostra irão adentrar o sistema de produção de imagens, onde há ampliação do feixe e projeção em uma câmera CCD. A figura 22 apresenta uma imagem de nanopartículas de

Au suportadas em SiO<sub>2</sub> adquirida por TEM.



**Figura 22:** Exemplo de uma imagem obtida por TEM. Aqui observam-se nanopartículas de Au suportadas em SiO<sub>2</sub>. Adaptado.<sup>106</sup>

## 3 Metodologia e resultados

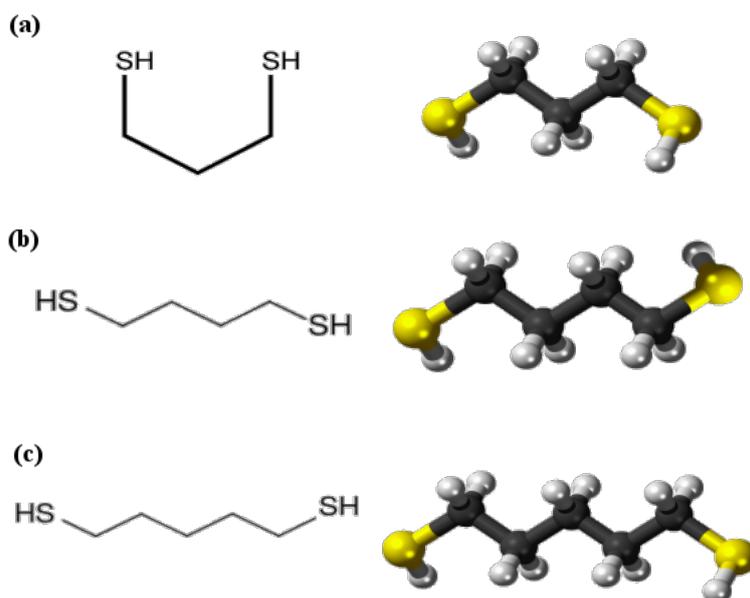
Neste capítulo são apresentados os procedimentos experimentais utilizados e a análise dos resultados obtidos por meio das técnicas previamente descritas.

### 3.1 Síntese das amostras

Nesse trabalho foi proposta uma nova estratégia para evitar o efeito de *sintering* em nanopartículas de Cu/MgO. O método utilizado consiste em impregnar moléculas de ditiol em um suporte de MgO, com a intenção de que estas moléculas formem barreiras físicas à mobilidade das nanopartículas de Cu suportadas no MgO. Foram utilizadas diferentes moléculas de ditiol, sendo a diferença entre elas apenas o número de átomos de C na cadeia. Foi utilizado um suporte comercial de MgO (Merck) e as nanopartículas de Cu foram sintetizadas conforme descrito em trabalho prévio do grupo.<sup>107</sup> O ditiol foi impregnado gotejando-se uma determinada quantidade sobre o MgO em temperatura ambiente, de forma que se obtivesse 9 mol % de ditiol em relação à MgO. Após, as nanopartículas de Cu foram suportadas com 12 wt.% sobre o MgO impregnado. Foram denominadas G3, G4 e G5 as amostras de Cu suportado em MgO impregnado com 1,3-propaneditiol (G3), 1,4-butaneditiol (G4) e 1,5-pentaneditiol (G5). Também foi utilizada uma amostra de controle de Cu/MgO, denominada K2, a qual não sofreu tratamento com ditiol. Por fim, nanopartículas de Cu não suportadas sobre MgO também foram analisadas para propósitos de comparação. A figura 23 mostra as diferentes moléculas de ditiol utilizadas e suas respectivas fórmulas estruturais.

As amostras foram aquecidas até 300 °C à 10 °C/min sob um fluxo de 100 ml/min de uma atmosfera redutora composta de 5% de H<sub>2</sub> + 95% de He. O He é um gás inerte, cuja presença na mistura serve como medida de segurança, dado que H<sub>2</sub> é inflamável sob altas temperaturas. O sistema foi mantido por 50 min à 300 °C, ainda em atmosfera redutora, e em seguida resfriado até a temperatura ambiente com fluxo de 200 ml/min de N<sub>2</sub>. A atmosfera de H<sub>2</sub> é chamada de redutora devido à típica reação química que ocorre quando óxidos metálicos são expostos a esta atmosfera. Em uma amostra sob tratamento redutor, o H<sub>2</sub> tende a ceder elétrons para algumas espécies da amostra, levando à diminuição da carga formal destas espécies, que são então ditas reduzidas. Este procedimento é muito comum para a ativação de catalisadores, pois disponibiliza sítios ativos

na superfície.<sup>108</sup>



**Figura 23:** Representação das moléculas de (a) 1,3-propanedithiol, (b) 1,4-butanedithiol e (c) 1,5-pentanedithiol e suas respectivas fórmulas estruturais.

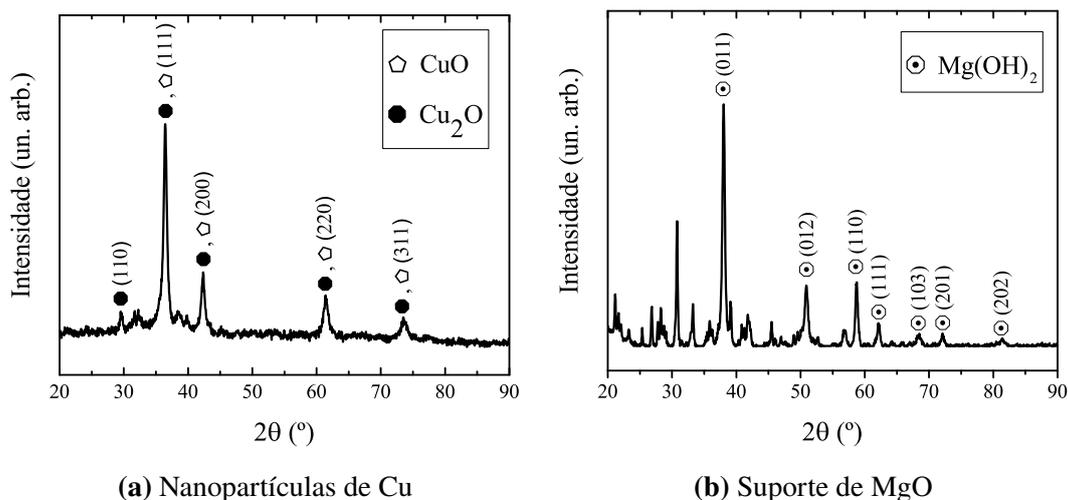
## 3.2 Difração de raios X

As amostras foram peneiradas com peneira de grão igual a  $48\mu m$  antes e após a redução. As medidas de XRD foram realizadas no Instituto de Física da UFRGS (IF-UFRGS) em um difratômetro convencional D500 da Siemens, operando a 40 kV e 17 mA e com radiação característica de Cu  $K\alpha$  ( $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ ). O intervalo angular das medidas foi de  $20^\circ$  a  $90^\circ$ , com passo de  $0.05^\circ$  e duração de 0.4s por ponto.

### 3.2.1 Identificação das estruturas cristalinas

Para identificar as estruturas cristalinas presentes na amostra utilizou-se o software *Crystallographica Search-Match* em conjunto com a base de dados JCPDS-ICDD. Os difratogramas medidos para as amostras foram diretamente comparados com difratogramas da base de dados, cujas estruturas cristalinas são conhecidas. Os difratogramas obtidos são mostrados nas figuras 24 e 25.

A figura 24 mostra os difratogramas das nanopartículas de Cu não suportadas e do suporte de MgO, ambas como preparadas. Pela figura 24a, percebe-se que as nanopartículas de Cu apresentam apenas as fases de óxido cuproso ( $Cu_2O$ ) e óxido de Cu

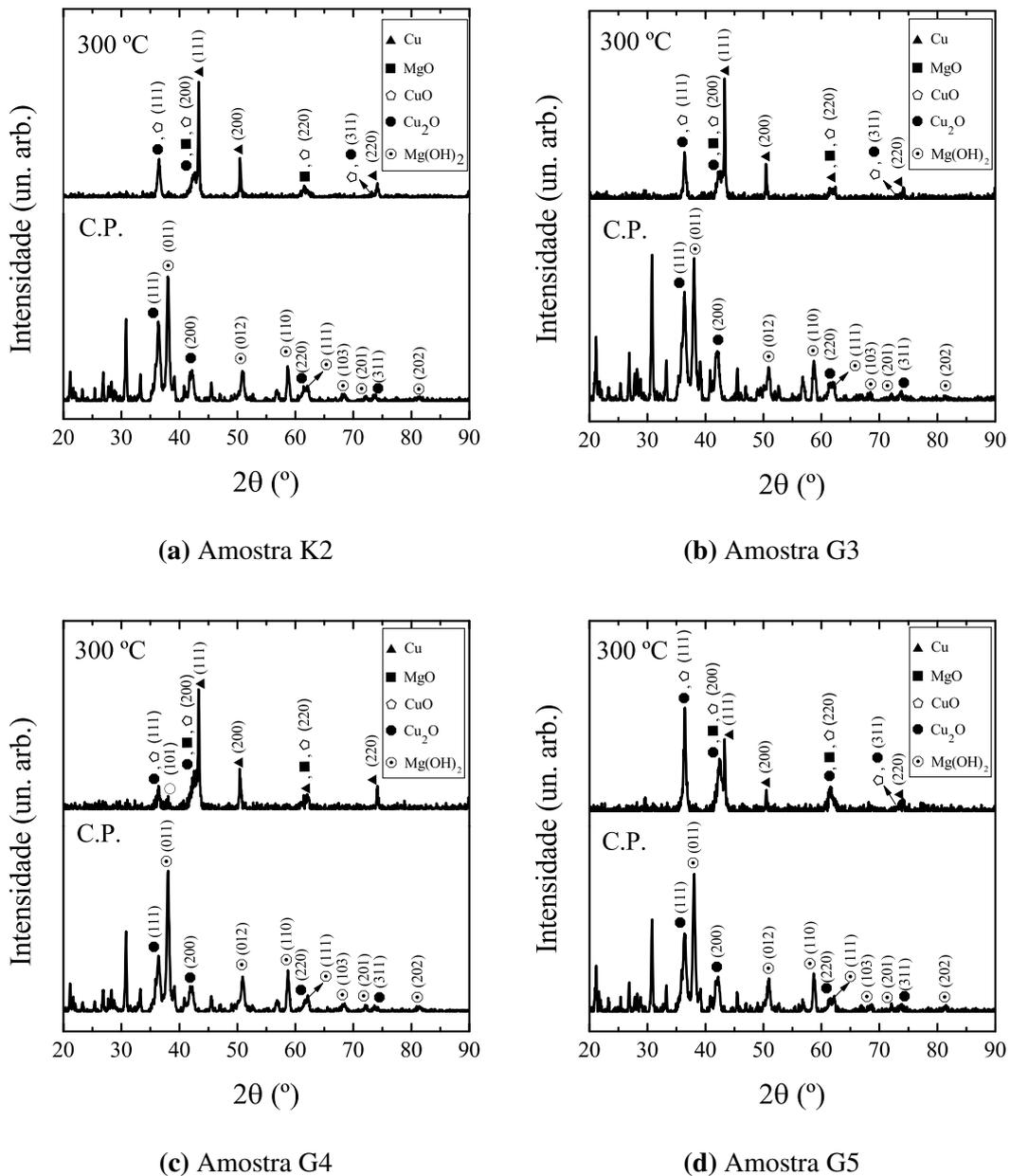


**Figura 24:** Reflexões de Bragg identificadas para (a) nanopartículas de Cu e (b) suporte de MgO. As reflexões de Bragg não identificadas em (b) pertencem à estrutura cristalina de hidromagnesita  $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2(H_2O)_4$ .

(CuO). As fases de Cu<sub>2</sub>O e CuO são comumente observadas uma vez que o Cu metálico oxida rapidamente ao ser exposto à atmosfera ambiente.<sup>107</sup> Na figura 24b, observam-se as fases de hidromagnesita e hidróxido de magnésio (Mg(OH)<sub>2</sub>), que existem provavelmente devido ao envelhecimento da amostra.

A figura 25 mostra os difratogramas obtidos para as amostras G3, G4, G5 e K2 como preparadas e após o tratamento redutor à 300 ° C. Pela figura, nota-se que todas as amostras como preparadas apresentam apenas as fases de hidromagnesita, hidróxido de magnésio, óxido de Cu e óxido cuproso, pelos mesmos motivos citados anteriormente: rápida oxidação de Cu sob atmosfera ambiente e envelhecimento do MgO, também devido à atmosfera ambiente. Após redução em H<sub>2</sub> à 300°C, observa-se a presença de CuO e Cu<sub>2</sub>O, além de Cu metálico nas nanopartículas. No suporte observa-se a fase MgO, como esperado. O surgimento da fase de Cu metálico se evidencia pela presença da reflexão de Bragg de alta intensidade em torno de 44°, que não aparecia no difratograma inicial. Com relação à presença das reflexões de Bragg para as fases de CuO e Cu<sub>2</sub>O, foi difícil assegurar se apenas uma das fases ou ambas contribuem para o padrão de difração já que os ângulos de Bragg são próximos. Assim, ambas as fases foram incluídas inicialmente e no refinamento Rietveld suas contribuições para o perfil de difração foram calculadas. Conforme discutido anteriormente, espera-se que a largura das reflexões de Bragg diminua com o aumento do tamanho médio das nanopartículas. Assim, observando-se o padrão de difração da amostra K2 (figura 25a) espera-se o estreitamento das reflexões de Bragg após redução à 300°C.

No entanto, a presença de novas fases, onde reflexões de Bragg sobrepõem-se, dificulta observar qualitativamente esta mudança no perfil de difração quando comparado à amostra como preparada. Da mesma forma, para as amostras G3, G4 e G5 não é possível observar com clareza mudanças de largura no perfil de difração. Para analisar quantitativamente o tamanho, então, utiliza-se o processo de refinamento Rietveld.



**Figura 25:** Difratomogramas com reflexões de Bragg das amostras (a) K2, (b) G3, (c) G4 e d) G5 como preparadas (C.P.) e após redução à 300°C. As reflexões de Bragg não identificadas nas amostras C.P. pertencem à estrutura cristalina de hidromagnesita  $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2(H_2O)_4$ .

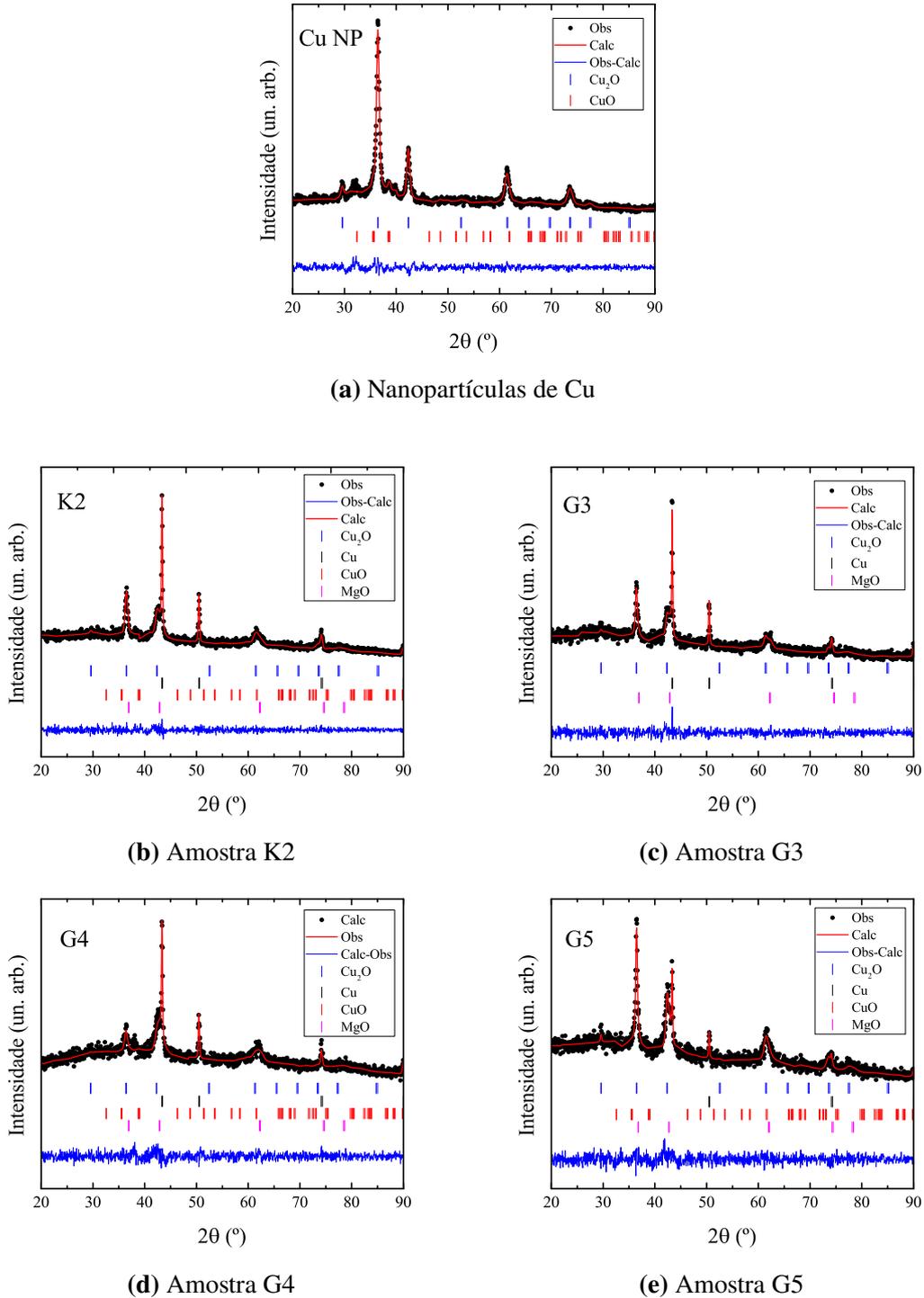
### 3.2.2 Refinamento Rietveld

Identificadas as estruturas cristalinas presentes nas amostras, realiza-se o refinamento Rietveld para obter um valor do diâmetro médio para cada fase. Para calcular um perfil e ajustá-lo ao difratograma medido conforme o método de refinamento Rietveld, utilizou-se o programa *EdPCR* do software *FullProf Suite*.<sup>109</sup> O ajuste exige um modelo de estrutura cristalina prévio para cada componente que contribui para o perfil, além de informações sobre a instrumentação e os procedimentos experimentais. Utilizaram-se informações cristalográficas do banco de dados ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*) para constituir o modelo de estrutura cristalina inicial.

Adotou-se o procedimento baseado em diretrizes encontradas na literatura.<sup>99,110</sup> Primeiramente utilizam-se as informações cristalográficas para constituir o modelo cristalino inicial. Em seguida seleciona-se um método para o ajuste de *background* (selecionou-se interpolação linear com peso como parâmetro refinável), cede-se um arquivo de resolução para o programa (utilizou-se um padrão de  $\text{LaB}_6$ ), são inseridas informações sobre a geometria e instrumentação utilizadas na coleta de dados e escolhe-se uma função para o ajuste das curvas de reflexões de Bragg (selecionou-se a Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt convoluída com uma função de assimetria de divergência axial). Então, incia-se o refinamento dos parâmetros, onde mantiveram-se fixos os parâmetros de posição atômica na célula primitiva, número de ocupação de cada átomo e ângulo entre os vetores primitivos para cada fase. Não foi considerada anisotropia do material nem orientação preferencial. O refinamento Rietveld foi realizado em todas as amostras após a redução à 300°C e nas nanopartículas de Cu não suportadas como preparadas. Os ajustes calculados são mostrados na figura 26, em conjunto com as posições das reflexões de Bragg de cada fase.

Como critério de qualidade do ajuste utilizou-se o fator  $\chi^2$  dado no ajuste, definido como  $\chi^2 = (R_{wp}/R_{exp})^2$ , onde  $R_{wp}$  é o fator R de perfil ponderado e  $R_{exp}$  é o fator R esperado, que representa o melhor  $R_{wp}$  possível. O fator R é o fator de resíduo, que constitui uma medida de acordo entre a quantidade calculada e a medida. Ou seja, conforme  $\chi^2$  se aproxima de 1, melhor os pontos calculados estarão ajustados ao perfil observado, dado que  $\chi^2$  é uma razão onde o denominador representa o fator R ideal e o numerador o fator R ajustável pelo refinamento. Como  $R_{wp}$  deve começar alto e diminuir conforme o refinamento procede, espera-se sempre  $\chi^2 \geq 1$ . O fator  $\chi^2$  sozinho, no entanto, não garante que o modelo cristalino utilizado esteja correto e que os parâmetros refinados terão

valores fisicamente razoáveis. Para determinar a qualidade do ajuste, além de obter um  $\chi^2$  próximo de 1, é necessário que o modelo inicial seja plausível e coerente.



**Figura 26:** Refinamento Rietveld das amostras (a) nanopartículas de Cu como preparada, (b) G3, (c) G4, (d) G5 e (e) K2 após tratamento de ativação à 300°C e da amostra . As linhas verticais identificam as posições das reflexões de Bragg para cada fase. A linha Calc-Obs representa a diferença entre a intensidade calculada e observada para cada ponto.

O refinamento Rietveld não foi realizado para as amostras K2, G3, G4 e G5 como preparadas devido à complexidade destes perfis de difração proveniente das fases existentes no suporte. No entanto, dada a imprescindibilidade de saber o tamanho das nanopartículas de Cu pré aquecimento, realizou-se o refinamento Rietveld nos dados obtidos para as nanopartículas de Cu não suportadas, cujo difratograma é notoriamente mais simples. Essa escolha é justificada pela suposição de que o processo de suportar as nanopartículas de Cu sobre as misturas de MgO e tiol não deve ter impacto morfológico nas mesmas. Pelo refinamento Rietveld, obtiveram-se as frações de cada fase presente em cada amostra (tabela 1) e o tamanho médio da fase de Cu<sub>2</sub>O para cada amostra (tabela 2). Compara-se a fase de Cu<sub>2</sub>O por esta ser a fase majoritária antes do processo de ativação e a única presente em todas as amostras.

**Tabela 1:** Fração de cada fase por amostra, obtidas pelo refinamento Rietveld. Fases não identificadas previamente nos difratogramas não foram incluídas no processo de refinamento.

	Fração (%)				
	Como preparada <i>Cu NP</i>	Após redução à 300° C			
		<i>K2</i>	<i>G3</i>	<i>G4</i>	<i>G5</i>
Cu <sub>2</sub> O	92.94	17.96	26.59	8.69	32.79
CuO	7.06	0.00	-	4.43	0.00
Cu	-	29.80	26.72	18.44	8.99
MgO	-	52.24	46.69	68.43	58.22

**Tabela 2:** Diâmetros médios\* obtidos pelo refinamento Rietveld para a fase de Cu<sub>2</sub>O.

Como preparada	Tamanho médio ( <i>nm</i> )			
	Após redução à 300°C			
<i>Cu NP</i>	<i>K2</i>	<i>G3</i>	<i>G4</i>	<i>G5</i>
26 ± 3	68 ± 3	45 ± 3	21 ± 3	27 ± 3

Conforme a tabela 2, a amostra de controle (K2) demonstra considerável aumento de tamanho médio, indicando a ocorrência de *sintering* nestas amostras. A amostra G3 demonstra aumento de tamanho médio; no entanto, o aumento é menor que o caso K2, indicando que, apesar de não prevenir completamente o processo de *sintering*, possa ter decrescido a sua taxa de ocorrência. A amostra G4 apresenta tamanho igual ao das

<sup>a</sup>As incertezas para o tamanho calculadas pelo programa Full Prof são uma medida do grau de anisotropia, e não uma estimativa de erro.<sup>99</sup> De maneira alguma ela representa o quão próximo do valor real está o valor calculado. Assim, foi utilizada uma estimativa de incerteza típica de 3 *nm* para todos os casos.

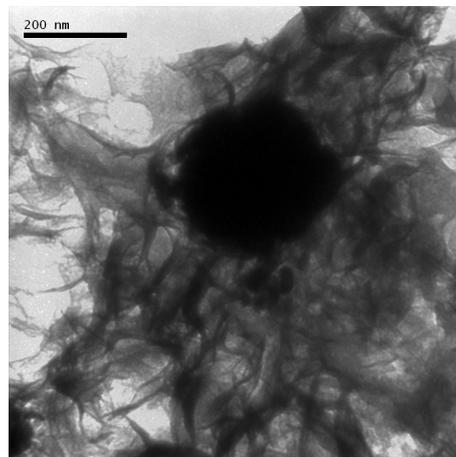
nanopartículas de Cu após o processo de redução em alta temperatura, se considerada a incerteza do tamanho, sugerindo prevenção de *sintering*. A amostra G5 também demonstra estabilidade no tamanho após redução, indicando que há prevenção de *sintering* nessa amostra.

### 3.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão

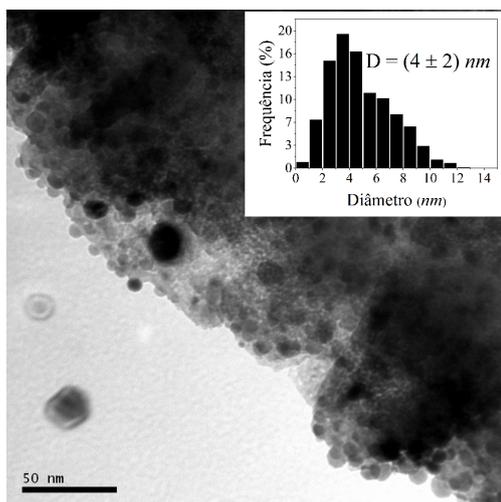
As nanopartículas de Cu/MgO antes (amostra G5) e após redução (amostras G5 e K2) à 300 °C foram analisadas por TEM. As imagens de TEM foram obtidas utilizando-se o microscópio JEOL JEM 1200ExII, com voltagem de operação de 80 kV, no Centro de Microscopia e Microanálise (CMM) da UFRGS. As amostras em pó foram diluídas em etanol e dispersas com o uso de ultrassom. Para cada amostra, uma gota da solução foi colocada sobre uma grade de Cu revestida por um filme de carbono e então analisada pelo microscópio para obtenção das imagens. A distribuição de tamanhos das nanopartículas foi obtida através do software *ImageJ*.<sup>111</sup> O tamanho médio para cada amostra foi obtido através do diâmetro de Feret, que é definido como a distância média entre pares de retas paralelas tangentes ao contorno projetado da partícula. Utilizou-se a média dos tamanhos de cerca de 2000 partículas para cada amostra. A figura 27 mostra imagens típicas obtidas por TEM e o respectivo histograma de distribuição de tamanhos.

A distribuição de tamanhos obtida apresenta comportamento monomodal e aparência de uma distribuição do tipo log normal, a qual é típica para nanopartículas.<sup>107</sup> No entanto, é notável que apesar de resultarem em um valor médio próximo, as distribuições das figuras 27b e 27c apresentam algumas diferenças. Na distribuição da amostra G5 antes do tratamento redutor (figura 27b) há maior percentual relativo de nanopartículas com tamanhos entre 5 e 10 nm. Após a redução (figura 27c), a distribuição de tamanhos cai rapidamente na direção das partículas maiores do que a média. Pela figura 27, percebe-se que na amostra G5, apesar de haver menor espaçamento médio entre as partículas após redução em comparação ao caso antes da redução, o tamanho médio mantém-se inalterado, indicando prevenção bem sucedida do processo de *sintering*. As imagens da amostra K2 após o processo de ativação mostram partículas da escala de centenas de nanômetros, onde a maior parte das imagens obtidas não contém mais do que 2 grandes partículas, dificultando a construção de um perfil de distribuição de tamanhos. No entanto, é evidente que há ocorrência de *sintering*, pois os grandes aglomerados da escala de centenas de nanô-

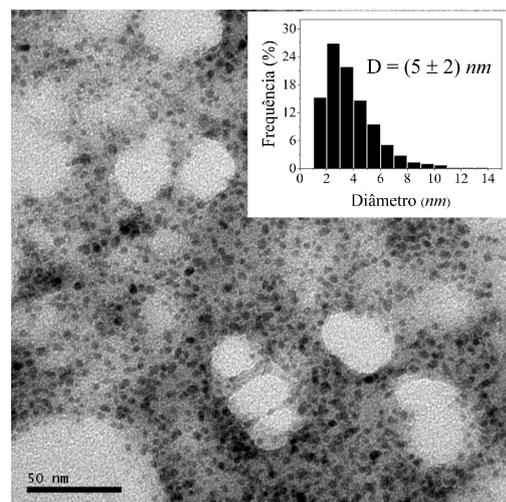
metros observados nas imagens de TEM da amostra K2 claramente não são observados nas imagens da amostra G5.



(a) K2 após redução à 300°C



(b) G5 como preparada



(c) G5 após redução à 300°C

**Figura 27:** Imagens obtidas por TEM e a respectiva distribuição de tamanhos para (a) K2 após redução, (b) G5 como preparada e (c) G5 após redução. Os histogramas apresentam a frequência relativa ao total de nanopartículas contadas e D representa a média da distribuição com respectivo desvio padrão da média.

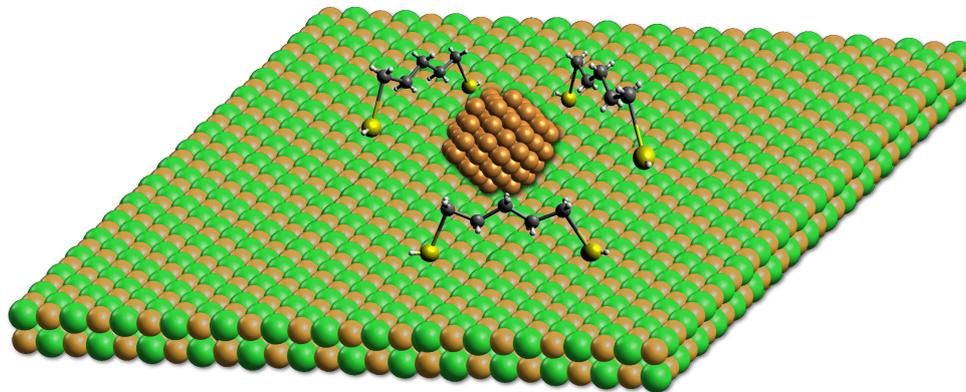
### 3.4 Discussão

Os tamanhos obtidos por TEM e XRD ilustram a mesma tendência para a amostra G5 e K2, apesar da discordância em valores absolutos para os diâmetros médios. Esta discordância não é incomum na literatura<sup>112-114</sup> e pode ser proveniente de diversos fatores, dado que a estimativa de tamanho por meio de cada método difere fundamentalmente. Pelos dados de XRD pode estimar-se um tamanho médio de domínios de espalhamento

coerente, ou seja, calcula-se uma média sobre todos os cristalitos de uma dada fase do material para obter-se o tamanho aparente. Muitos fatores influenciam na incerteza no cálculo de tamanho por XRD, alguns baseados em propriedades físicas (distribuição de tamanhos de cristalito, escolha da amostra padrão, escolha da definição de dimensão de cristalito, a quantidade de reflexões de Bragg que se sobrepõem) e outros provenientes do cálculo (o número de reflexões de Bragg utilizadas, escolha da definição da largura de uma reflexão de Bragg, avaliação incorreta de alargamento das reflexões de Bragg devido à instrumentação).<sup>115</sup> O efeito de *microstrain*, que foi negligenciado nestes ajustes, pode influenciar numa superestimativa do tamanho, no entanto não deve influenciar na tendência observada.<sup>116</sup> Por TEM obtém-se uma medida de tamanho para cada partícula individualmente e a média é feita por estatística sobre todas as partículas contadas, contribuindo para a média apenas as partículas de áreas localizadas que foram devidamente imageadas e contabilizadas. O tamanho obtido por TEM da amostra como preparada está de acordo com aquele obtido em trabalho prévio,<sup>107</sup> portanto esse valor é mais confiável. O essencial, no entanto, é que se observe a mesma tendência na variação de tamanho das nanopartículas ao comparar os resultados obtidos por ambas as técnicas. Observando-se os diâmetros médios obtidos por XRD (tabela 2) e os diâmetros médios obtidos por TEM (figuras 27b e 27c), nota-se que a amostra G5 demonstra tamanho estável, sem alterações significativas para ambas as técnicas empregadas. Para a amostra K2, observa-se o crescimento do tamanho médio de partículas pela análise de XRD. Pelas imagens de TEM (figura 27a) vê-se a presença de partículas muito grandes após o processo de redução a alta temperatura, o que não se espera observar na amostra K2 como preparada. Assim, ambos métodos, apesar da discordância de valores, inferem um mesmo comportamento após processo de redução: a ocorrência de *sintering* para a amostra K2 e a prevenção de *sintering* para a amostra G5.

Com a impregnação de ditiol nas amostras, esperava-se que estas moléculas agissem como barreiras físicas, restringindo a mobilidade das nanopartículas sob altas temperaturas. Note que as imagens de TEM (figura 27) demonstram uma diminuição do espaçamento médio entre as nanopartículas após redução em H<sub>2</sub> em relação ao caso da amostra como preparada. Isso pode indicar a existência do mecanismo de migração de nanopartículas e coalescência para o processo de *sintering* nessas amostras, o qual foi impedido pelas moléculas de ditiol que agiram como barreiras para as nanopartículas. A imagem 28

mostra esquematicamente uma partícula de Cu confinada por moléculas de ditiol presas ao suporte.



**Figura 28:** Representação meramente ilustrativa do método: nanopartícula de Cu é enclausurada pelas moléculas de ditiol ligadas ao suporte de MgO, de forma que sua mobilidade é restringida. As esferas verdes representam átomos de Mg, as laranjas átomos de O, as bronze átomos de Cu, as amarelas átomos de S, as cinzas átomos de H e as pretas átomos de C.

A interação de ditiol com Cu ocorre especialmente pela ligação Cu-S, e pode resultar em envenenamento do catalisador. No entanto, a interação do ditiol com o MgO é energeticamente favorável em relação a interação com Cu. Assim, espera-se que não haja envenenamento do catalisador e que o ditiol esteja majoritariamente ligado ao suporte. Enquanto que as amostras G4 e G5 demonstram êxito na supressão de *sintering*, a amostra G3 demonstrou aumento de tamanho médio das partículas após a redução, segundo resultado obtido por XRD. A diminuição do tamanho das moléculas leva a um aumento da volatilidade, assim tornando as moléculas menos estáveis quando submetidas à altas temperaturas. Provavelmente o aquecimento em 300°C provocou a remoção de parte significativa das moléculas de 1,3-propanedithiol e o consequente *sintering* das nanopartículas de Cu. As moléculas de 1,4-butanedithiol e 1,5-pentanedithiol são maiores e mais estáveis, provavelmente permanecendo ligadas ao suporte durante o processo de redução e, dessa forma, impedindo o processo de *sintering*. Isso pode ser verificado através de medidas de quantificação de S antes e após aquecimento das amostras, o que será realizado futuramente. A geometria das moléculas de 1,3-propanedithiol, 1,4-butanedithiol e 1,5-pentanedithiol ao interagirem com o MgO também pode ser relevante para descrever os resultados obtidos, já que afetam a forma como as barreiras são estruturadas.

Como explicado anteriormente, a prevenção de *sintering* de nanopartículas em catálise tem sido abordada especialmente por meio do encapsulamento das nanopartículas

por óxidos mesoporosos<sup>52,62-65</sup> e surfactantes,<sup>48,49</sup> da utilização de nanopartículas bimetálicas como sítios catalíticos<sup>73,117</sup> e do *design* de suportes que aprisionem as nanopartículas em posições termicamente estáveis.<sup>78,79</sup> O efeito do encapsulamento de nanopartículas na atividade e seletividade catalítica é de difícil previsão. Apesar de bem sucedido em prevenir *sintering* em certos catalisadores, o encapsulamento inevitavelmente reduz a área de superfície disponível para catálise, levando à perda de sítios ativos. Em nanopartículas bimetálicas, o ponto de fusão varia não linearmente com a composição,<sup>77</sup> e misturar metais resulta em mudanças nas propriedades físicas e químicas do catalisador, consequentemente afetando a atividade catalítica. Da mesma forma que com o encapsulamento de nanopartículas, o efeito deste procedimento é de difícil previsão. Portanto estas técnicas de prevenção de *sintering* exigem que se faça um balanço cuidadoso entre seletividade, atividade e estabilidade de tamanho. O *design* de suportes para prevenção de *sintering*<sup>78,79</sup> exige a construção cuidadosa de estruturas que não degenerem sob altas temperaturas.

O método ideal de prevenção de *sintering* consistiria em uma técnica que não afetasse a quantidade de sítios ativos e nem as propriedades físicas do catalisador, prevenindo *sintering* sem prejuízos à atividade e seletividade catalítica. O método descrito neste trabalho é uma alternativa altamente promissora aos métodos de prevenção de *sintering* atualmente empregados, pois demonstra eficiência em estabilizar o tamanho das nanopartículas e não há expectativa de que causará forte influência na atividade catalítica e nas propriedades físicas do catalisador. Além disso, o uso de moléculas cuja interação limita-se ao suporte e que ajam como barreiras restritivas à mobilidade das partículas pode vir a ser adaptado a outros sistemas futuramente através do *design* de moléculas que tenham tendência de fazer ligação com o suporte ao invés do catalisador, como nesse trabalho. Ou seja, o método aqui proposto é geral e poderá ser aplicado em diversos sistemas catalíticos.

## 4 Conclusão

Neste trabalho foi proposto um novo método de prevenção de *sintering* e avaliada a sua eficácia. O método utiliza moléculas orgânicas ligadas ao suporte como obstáculos para as nanopartículas, com o intuito de evitar a colisão e coalescência. Um método que não reduza a quantidade de sítios catalíticos e não altere significativamente as propriedades químicas e físicas do catalisador é de extrema importância para a catálise. Os resultados de XRD e TEM demonstram que houve prevenção de *sintering* em pelo menos uma das amostras quando reduzidas à 300° C. A amostra de controle, K2, indica a ocorrência de *sintering*, pois demonstra aumento significativo de tamanho médio pela análise de XRD e grandes aglomerados após redução pelas imagens de TEM. O método apresenta resultados promissores na prevenção de *sintering* e a sua adaptação à outros sistemas é bastante plausível.

# Referências

- [1] Nanoscience and nanotechnologies: opportunities and uncertainties. Sítio: [https://royalsociety.org/~media/Royal\\_Society\\_Content/policy/publications/2004/9693.pdf](https://royalsociety.org/~media/Royal_Society_Content/policy/publications/2004/9693.pdf). Acesso em: 8 de novembro de 2018.
- [2] LINDSAY, S. *Introduction to nanoscience*. Nova Iorque, Oxford University Press, 2010.
- [3] FEYNMAN, R. P. There's plenty of room at the bottom: An invitation to enter a new field of physics. In: *Handbook of Nanoscience, Engineering, and Technology, Third Edition*. CRC Press, 2012. p. 26–35.
- [4] HOHELLA JR, M. F. Nanoscience and technology: the next revolution in the earth sciences. *Earth and Planetary Science Letters*, v. 203, n. 2, p. 593–605, 2002.
- [5] KEIPER, A. The nanotechnology revolution. *The New Atlantis*, , n. 2, p. 17–34, 2003.
- [6] MIRKIN, C. A. The beginning of a small revolution. *Small*, v. 1, n. 1, p. 14–16, 2005.
- [7] PETERSON, C. *Molecular nanotechnology: the next industrial revolution*. Palo Alto, Foresight Institute. January, 2000.
- [8] FOMIN, V. M. *Physics of quantum rings*. Londres, Springer Science & Business Media, 2013.
- [9] DUPAS, C.; LAHMANI, M. *Nanoscience: Nanotechnologies and nanophysics*. Berlin, Springer Science & Business Media, 2007.
- [10] PARK, K. Nanotechnology: What it can do for drug delivery. *Journal of controlled release: official journal of the Controlled Release Society*, v. 120, n. 1-2, p. 1, 2007.
- [11] WHITESIDES, G. M. Nanoscience, nanotechnology, and chemistry. *Small*, v. 1, n. 2, p. 172–179, 2005.

- [12] JU, Y.; LU, S.; SUN, Y.; TAN, F.; WANG, G.; HAN, K.; BAO, Y.; LI, Q. Nanogeology and unconventional oil and gas. *Acta Geologica Sinica-English Edition*, v. 89, n. s1, p. 192–193, 2015.
- [13] JU, Y.; SUN, Y.; WAN, Q.; LU, S.-F.; HE, H.-P.; WU, J.-G.; ZHANG, W.-J.; WANG, G.-C.; HUANG, C. Nanogeology: A revolutionary challenge in geosciences. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, v. 35, n. 1, p. 1–20, 2016.
- [14] CHONG, K. P. Nanoscience and engineering in mechanics and materials. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 65, n. 8-9, p. 1501–1506, 2004.
- [15] KHAWAJA, A. M. The legacy of nanotechnology: revolution and prospects in neurosurgery. *International Journal of Surgery*, v. 9, n. 8, p. 608–614, 2011.
- [16] LIEBER, C. M. Semiconductor nanowires: A platform for nanoscience and nanotechnology. *Mrs Bulletin*, v. 36, n. 12, p. 1052–1063, 2011.
- [17] CHAPPERT, C.; FERT, A.; VAN DAU, F. N. The emergence of spin electronics in data storage. In: *Nanoscience And Technology: A Collection of Reviews from Nature Journals*. World Scientific, 2010. p. 147–157.
- [18] BELL, A. T. The impact of nanoscience on heterogeneous catalysis. *Science*, Washington, v. 299, n. 5613, p. 1688–1691, 2003.
- [19] CAMPELO, J. M.; LUNA, D.; LUQUE, R.; MARINAS, J. M.; ROMERO, A. A. Sustainable preparation of supported metal nanoparticles and their applications in catalysis. *ChemSusChem: Chemistry & Sustainability Energy & Materials*, v. 2, n. 1, p. 18–45, 2009.
- [20] ASTRUC, D.; LU, F.; ARANZAES, J. R. Nanoparticles as recyclable catalysts: the frontier between homogeneous and heterogeneous catalysis. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 44, n. 48, p. 7852–7872, 2005.
- [21] POLSHETTIWAR, V.; VARMA, R. S. Green chemistry by nano-catalysis. *Green Chemistry*, v. 12, n. 5, p. 743–754, 2010.

- [22] MAXWELL, I.; NABER, J. New and improved catalytic processes for clean fuels. *Catalysis letters*, v. 12, n. 1-3, p. 105–115, 1992.
- [23] TRIANTAFYLLIDIS, K.; LAPPAS, A.; STÖCKER, M. *The role of catalysis for the sustainable production of bio-fuels and bio-chemicals*. Oxford, Newnes, 2013.
- [24] WHITTINGTON, B.; JIANG, C.; TRIMM, D. Vehicle exhaust catalysis: I. the relative importance of catalytic oxidation, steam reforming and water-gas shift reactions. *Catalysis Today*, v. 26, n. 1, p. 41–45, 1995.
- [25] MÜLLER, R.; HOFMANN, L.; SCHARDT, K.; MATHES, W. Process and device for the catalytic cleaning of the exhaust gas from a combustion plant, Sept. 3 2002. US Patent 6,444,177.
- [26] TANAKA, H.; TAN, I.; YAMADA, K.; YAMAMOTO, M.; MATSUURA, S.; SATO, Y. Catalytic converter for cleaning exhaust gas, July 17 2001. US Patent 6,261,989.
- [27] VAN DER HOEVEN, M.; KOBAYASHI, Y.; DIERCKS, R. Technology roadmap: Energy and ghg reductions in the chemical industry via catalytic processes. *International Energy Agency: Paris*, p. 56, 2013.
- [28] CENTI, G.; PERATHONER, S. Reduction of greenhouse gas emissions by catalytic processes. *Handbook of Climate Change Mitigation and Adaptation*, p. 1–43, 2014.
- [29] WU, J. C. Photocatalytic reduction of greenhouse gas co 2 to fuel. *Catalysis surveys from Asia*, v. 13, n. 1, p. 30–40, 2009.
- [30] LASHOF, D. A.; AHUJA, D. R. Relative contributions of greenhouse gas emissions to global warming. *Nature*, London, v. 344, n. 6266, p. 529, 1990.
- [31] Catalysts or making it happen. Sítio: <http://www.spaceflight.esa.int/impress/text/education/Catalysis/index.html>. Acesso em: 20 de setembro de 2018.
- [32] Nanomaterials safety guidelines. Sítio: [https://www.concordia.ca/content/dam/concordia/services/safety/docs/EHS-DOC-035\\_NanomaterialsSafetyGuidelines.pdf](https://www.concordia.ca/content/dam/concordia/services/safety/docs/EHS-DOC-035_NanomaterialsSafetyGuidelines.pdf). Acesso em: 12 de novembro de 2018.

- [33] BOWKER, M. Surface science: The going rate for catalysts. *Nature materials*, v. 1, n. 4, p. 205, 2002.
- [34] GRUNES, J.; ZHU, J.; SOMORJAI, G. A. Catalysis and nanoscience. *Chemical Communications*, , n. 18, p. 2257–2260, 2003.
- [35] ROLISON, D. R. Catalytic nanoarchitectures—the importance of nothing and the unimportance of periodicity. *Science*, Washington, v. 299, n. 5613, p. 1698–1701, 2003.
- [36] SCHLÖGL, R.; ABD HAMID, S. B. Nanocatalysis: mature science revisited or something really new? *Angewandte Chemie International Edition*, v. 43, n. 13, p. 1628–1637, 2004.
- [37] NAVALÓN, S.; GARCÍA, H. Nanoparticles for catalysis. *Nanomaterials*, v. 6, n. 123, 2016.
- [38] FOGER, K. Dispersed metal catalysts. In: *Catalysis (Science and Technology)*. Berlin, Springer, 1984. v. 6, p. 227–305.
- [39] MOULIJN, J. A.; VAN DIEPEN, A.; KAPTEIJN, F. Catalyst deactivation: is it predictable?: What to do? *Applied Catalysis A: General*, v. 212, n. 1-2, p. 3–16, 2001.
- [40] BARTHOLOMEW, C. H. Mechanisms of catalyst deactivation. *Applied Catalysis A: General*, v. 212, n. 1-2, p. 17–60, 2001.
- [41] FORZATTI, P.; LIETTI, L. Catalyst deactivation. *Catalysis today*, v. 52, n. 2-3, p. 165–181, 1999.
- [42] BAERNS, M. *Basic principles in applied catalysis*. Heidelberg, Springer Science & Business Media, 2013. v. 75.
- [43] WANKE, S. E.; FLYNN, P. C. The sintering of supported metal catalysts. *Catalysis Reviews*, v. 12, n. 1, p. 93–135, 1975.
- [44] CHALLA, S. R.; DELARIVA, A. T.; HANSEN, T. W.; HELVEG, S.; SEHESTED, J.; HANSEN, P. L.; GARZON, F.; DATYE, A. K. Relating rates of catalyst sintering

- to the disappearance of individual nanoparticles during ostwald ripening. *Journal of the american chemical society*, v. 133, n. 51, p. 20672–20675, 2011.
- [45] HARRIS, P. Growth and structure of supported metal catalyst particles. *International materials reviews*, v. 40, n. 3, p. 97–115, 1995.
- [46] GRANQVIST, C.; BUHRMAN, R. Statistical model for coalescence of islands in discontinuous films. *Applied Physics Letters*, New York, v. 27, n. 12, p. 693–694, 1975.
- [47] VOORHEES, P. W. The theory of ostwald ripening. *Journal of Statistical Physics*, New York, v. 38, n. 1-2, p. 231–252, 1985.
- [48] HANSEN, T. W.; DELARIVA, ANDREW T E CHALLA, S. R.; DATYE, A. K. Sintering of catalytic nanoparticles: particle migration or ostwald ripening? *Accounts of chemical research*, v. 46, n. 8, p. 1720–1730, 2013.
- [49] RANE, S.; SETH, T.; PHATAK, G.; AMALNERKAR, D.; DAS, B. Influence of surfactants treatment on silver powder and its thick films. *Materials letters*, v. 57, n. 20, p. 3096–3100, 2003.
- [50] CAMPBELL, C. T.; PARKER, S. C.; STARR, D. E. The effect of size-dependent nanoparticle energetics on catalyst sintering. *Science*, Washington, v. 298, n. 5594, p. 811–814, 2002.
- [51] ZHANG, J.; HUANG, F.; LIN, Z. Progress of nanocrystalline growth kinetics based on oriented attachment. *Nanoscale*, v. 2, n. 1, p. 18–34, 2010.
- [52] DING, Y.; MAJETICH, S.; KIM, J.; BARMAK, K.; ROLLINS, H.; SIDES, P. Sintering prevention and phase transformation of fept nanoparticles. *Journal of magnetism and magnetic materials*, v. 284, p. 336–341, 2004.
- [53] ZHU, H. Sintering processes of two nanoparticles: a study by molecular dynamics simulations. *Philosophical Magazine Letters*, v. 73, n. 1, p. 27–33, 1996.
- [54] SONG, P.; WEN, D. Molecular dynamics simulation of the sintering of metallic nanoparticles. *Journal of Nanoparticle Research*, v. 12, n. 3, p. 823–829, 2010.

- [55] HERRING, C. Surface tension as a motivation for sintering. *The physics of powder metallurgy*, v. 27, n. 2, p. 143–179, 1951.
- [56] PAN, J.; LE, H.; KUCHERENKO, S.; YEOMANS, J. A model for the sintering of spherical particles of different sizes by solid state diffusion. *Acta materialia*, v. 46, n. 13, p. 4671–4690, 1998.
- [57] WANG, Y. U. Computer modeling and simulation of solid-state sintering: A phase field approach. *Acta materialia*, v. 54, n. 4, p. 953–961, 2006.
- [58] DELARIVA, A. T.; HANSEN, T. W.; CHALLA, S. R.; DATYE, A. K. In situ transmission electron microscopy of catalyst sintering. *Journal of catalysis*, v. 308, p. 291–305, 2013.
- [59] HANSEN, T. W. Sintering and particle dynamics in supported metal catalysts. 2006.
- [60] SIMONSEN, S. B.; CHORKENDORFF, I.; DAHL, S.; SKOGLUNDH, M.; SEHESTED, J.; HELVEG, S. Ostwald ripening in a pt/sio<sub>2</sub> model catalyst studied by in situ tem. *Journal of catalysis*, v. 281, n. 1, p. 147–155, 2011.
- [61] JOO, S. H.; PARK, J. Y.; TSUNG, C.-K.; YAMADA, Y.; YANG, P.; SOMORJAI, G. A. Thermally stable pt/mesoporous silica core–shell nanocatalysts for high-temperature reactions. *Nature materials*, v. 8, n. 2, p. 126, 2009.
- [62] LAYAN SAVITHRA, G. H.; MUTHUSWAMY, E.; BOWKER, R. H.; CARRILLO, B. A.; BUSSELL, M. E.; BROCK, S. L. Rational design of nickel phosphide hydrodesulfurization catalysts: controlling particle size and preventing sintering. *Chemistry of Materials*, v. 25, n. 6, p. 825–833, 2013.
- [63] HISANO, S.; SAITO, K. Research and development of metal powder for magnetic recording. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Amsterdam, v. 190, n. 3, p. 371–381, 1998.
- [64] WICHNER, N. M.; BECKERS, J.; ROTHENBERG, G.; KOLLER, H. Preventing sintering of au and ag nanoparticles in silica-based hybrid gels using phenyl spacer groups. *Journal of Materials Chemistry*, v. 20, n. 19, p. 3840–3847, 2010.

- [65] IKEDA, S.; ISHINO, S.; HARADA, T.; OKAMOTO, N.; SAKATA, T.; MORI, H.; KUWABATA, S.; TORIMOTO, T.; MATSUMURA, M. Ligand-free platinum nanoparticles encapsulated in a hollow porous carbon shell as a highly active heterogeneous hydrogenation catalyst. *Angewandte Chemie*, v. 118, n. 42, p. 7221–7224, 2006.
- [66] PARK, J.-N.; FORMAN, A. J.; TANG, W.; CHENG, J.; HU, Y.-S.; LIN, H.; MCFARLAND, E. W. Highly active and sinter-resistant pd-nanoparticle catalysts encapsulated in silica. *Small*, v. 4, n. 10, p. 1694–1697, 2008.
- [67] LEE, S.; SEO, J.; JUNG, W. Sintering-resistant pt@ ceo 2 nanoparticles for high-temperature oxidation catalysis. *Nanoscale*, v. 8, n. 19, p. 10219–10228, 2016.
- [68] SURYANARAYANAN, V.; NAIR, A. S.; TOM, R. T.; PRADEEP, T. Porosity of core–shell nanoparticles. *Journal of Materials Chemistry*, v. 14, n. 17, p. 2661–2666, 2004.
- [69] PAN, X.; FAN, Z.; CHEN, W.; DING, Y.; LUO, H.; BAO, X. Enhanced ethanol production inside carbon-nanotube reactors containing catalytic particles. *Nature materials*, v. 6, n. 7, p. 507, 2007.
- [70] WANG, C.; GUO, S.; PAN, X.; CHEN, W.; BAO, X. Tailored cutting of carbon nanotubes and controlled dispersion of metal nanoparticles inside their channels. *Journal of Materials Chemistry*, v. 18, n. 47, p. 5782–5786, 2008.
- [71] CAO, A.; LU, R.; VESER, G. Stabilizing metal nanoparticles for heterogeneous catalysis. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 12, n. 41, p. 13499–13510, 2010.
- [72] HWANG, B.-J.; SARMA, L. S.; CHEN, J.-M.; CHEN, C.-H.; SHIH, S.-C.; WANG, G.-R.; LIU, D.-G.; LEE, J.-F.; TANG, M.-T. Structural models and atomic distribution of bimetallic nanoparticles as investigated by x-ray absorption spectroscopy. *Journal of the American Chemical Society*, Washington, v. 127, n. 31, p. 11140–11145, 2005.

- [73] CAO, A.; VESER, G. Exceptional high-temperature stability through distillation-like self-stabilization in bimetallic nanoparticles. *Nature Materials*, v. 9, n. 1, p. 75, 2010.
- [74] FIGUEIREDO, W. T. D. *Elucidation of catalytic events at atomic level in  $Cu_x Ni_{1-x}/CeO_2$  ( $0 < x < 1$ ) nanoparticles applied to the reverse water-gas shift (RWGS) reaction*. 2017. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2017.
- [75] BLIGAARD, T.; NØRSKOV, J. K. Ligand effects in heterogeneous catalysis and electrochemistry. *Electrochimica Acta*, v. 52, n. 18, p. 5512–5516, 2007.
- [76] LIU, X.; WANG, A.; YANG, X.; ZHANG, T.; MOU, C.-Y.; SU, D.-S.; LI, J. Synthesis of thermally stable and highly active bimetallic au- ag nanoparticles on inert supports. *Chemistry of Materials*, v. 21, n. 2, p. 410–418, 2008.
- [77] MEYRICK, G.; POWELL, G. W. Phase transformations in metals and alloys. *Annual Review of Materials Science*, v. 3, n. 1, p. 327–362, 1973.
- [78] LIU, J.; JI, Q.; IMAI, T.; ARIGA, K.; ABE, H. Sintering-resistant nanoparticles in wide-mouthed compartments for sustained catalytic performance. *Scientific Reports*, v. 7, p. 41773, 2017.
- [79] GABALDON, J. P.; BORE, M.; DATYE, A. K. Mesoporous silica supports for improved thermal stability in supported au catalysts. *Topics in Catalysis*, v. 44, n. 1-2, p. 253–262, 2007.
- [80] DE VOS, D. E.; DAMS, M.; SELS, B. F.; JACOBS, P. A. Ordered mesoporous and microporous molecular sieves functionalized with transition metal complexes as catalysts for selective organic transformations. *Chemical Reviews*, v. 102, n. 10, p. 3615–3640, 2002.
- [81] ECKERT, M. Max von laue and the discovery of x-ray diffraction in 1912. *Annalen der Physik*, v. 524, n. 5, p. A83–A85, 2012.
- [82] HENKE, B. L.; GULLIKSON, E. M.; DAVIS, J. C. X-ray interactions: photoabsorption, scattering, transmission and reflection  $e = 50\text{-}30,000$  ev,  $z = 1\text{-}92$ . *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, v. 54, n. 2, 1993.

- [83] HE, B. B. *Two-dimensional x-ray diffraction*. John Wiley & Sons, 2009.
- [84] SHAPIRO, D.; THIBAUT, P.; BEETZ, T.; ELSER, V.; HOWELLS, M.; JACOBSEN, C.; KIRZ, J.; LIMA, E.; MIAO, H.; NEIMAN, A. M. et al. Biological imaging by soft x-ray diffraction microscopy. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, v. 102, n. 43, p. 15343–15346, 2005.
- [85] TAMURA, N.; CELESTRE, R.; MACDOWELL, A.; PADMORE, H.; SPOLENAK, R.; VALEK, B.; MEIER CHANG, N.; MANCEAU, A.; PATEL, J. Submicron x-ray diffraction and its applications to problems in materials and environmental science. *Review of scientific instruments*, v. 73, n. 3, p. 1369–1372, 2002.
- [86] HANAWALT, J.; RINN, H.; FREVEL, L. Chemical analysis by x-ray diffraction. *Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition*, v. 10, n. 9, p. 457–512, 1938.
- [87] MOORE, D. M.; REYNOLDS, R. C. *X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals*. Oxford, Oxford university press Oxford, 1989. v. 322.
- [88] ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. *Solid state physics*. 1. ed. Nova Iorque, Saunders College Publishing, 1976. Cap. 4.
- [89] Solid state electronics: A general introduction. Sítio: [http://osp.mans.edu.eg/rehan/solid\\_2004/ch3.htm](http://osp.mans.edu.eg/rehan/solid_2004/ch3.htm). Acesso em: 8 de outubro de 2018.
- [90] SIMON, S. H. *The oxford solid state basics*. Nova Iorque, OUP Oxford, 2013. Cap. 4.
- [91] ASKELAND, D. R.; WRIGHT, W. J. *Science and engineering of materials*. Stamford, Cengage Learning, 2010.
- [92] Glossary of nanotechnology and related terms. Sítio: <http://eng.thesaurus.rusnano.com/wiki/article14161>. Acesso em: 8 de agosto de 2018.
- [93] BRAGG, W. H.; BRAGG, W. L. et al. The reflection of x-rays by crystals. *Proc. R. Soc. Lond. A*, v. 88, n. 605, p. 428–438, 1913.
- [94] FULTZ, B.; HOWE, J. M. *Transmission electron microscopy and diffractometry of materials*. Springer Science & Business Media, 2012. Cap. 1.

- [95] CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. *Elements of x-ray diffraction*. 2. ed. Reading, Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1978.
- [96] WARREN, B. E. *X-ray diffraction*. Reading, Addison-Wesley Publishing Company., 1990.
- [97] RIETVELD, H. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of applied Crystallography*, v. 2, n. 2, p. 65–71, 1969.
- [98] YOUNG, R. A. *The rietveld method*. Oxford, International union of crystallography, 1993. v. 5.
- [99] An introduction to the program fullprof. Sítio: <https://www.psi.ch/sinq/dmc/ManualsEN/fullprof.pdf>. Acesso em: 12 de setembro de 2001.
- [100] FULTZ, B.; HOWE, J. M. *Transmission electron microscopy and diffractometry of materials*. Nova Iorque, Springer Science & Business Media, 2012.
- [101] HAYES, T. L.; PEASE, R. The scanning electron microscope: principles and applications in biology and medicine. In: *Advances in biological and medical physics*. Elsevier, 1968. v. 12, p. 85–137.
- [102] REED, S. J. B. *Electron microprobe analysis and scanning electron microscopy in geology*. Cambridge University Press, 2005.
- [103] FARIAS, P. M.; ANDRADE, A. C.; CARDOZO, O. D.; TABOSA, T.; SILVA, T. M.; SILVA, J. N. Plasmonic nanocomposites: Synthesis, characterization and applications in biosensing. 2014.
- [104] NIEMANTSVERDRIET, J. W. *Spectroscopy in catalysis*. John Wiley & Sons, 2007. Cap. 7.
- [105] Transmission electron microscopy. Sítio: <https://warwick.ac.uk/fac/sci/physics/current/postgraduate/regs/mpagswarwick/ex5/techniques/structural/tem/>. Acesso em: 8 de novembro de 2018.
- [106] DEWI, M. R.; GSCHNEIDTNER, T. A.; ELMAS, S.; RANFORD, M.; MOTH-POULSEN, K.; NANN, T. Monofunctionalization and dimerization of nanoparticles using coordination chemistry. *ACS nano*, v. 9, n. 2, p. 1434–1439, 2015.

- [107] MATTE, L. P.; KILIAN, A. S.; LUZA, L.; ALVES, M. C.; MORAIS, J.; BAPTISTA, D. L.; DUPONT, J.; BERNARDI, F. Influence of the ceo<sub>2</sub> support on the reduction properties of cu/ceo<sub>2</sub> and ni/ceo<sub>2</sub> nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 119, n. 47, p. 26459–26470, 2015.
- [108] PERNICONE, N.; TRAINA, F. Catalyst activation by reduction. *Pure and Applied Chemistry*, Boca Raton, v. 50, n. 9-10, p. 1169–1191, 1978.
- [109] RODRIGUEZ-CARVAJAL, J. Fullprof: a program for rietveld refinement and pattern matching analysis. In: *Satellite meeting on powder diffraction of the XV congress of the IUCr*. 1990. v. 127.
- [110] MCCUSKER, L.; VON DREELE, R.; COX, D.; LOUËR, D.; SCARDI, P. Rietveld refinement guidelines. *Journal of Applied Crystallography*, v. 32, n. 1, p. 36–50, 1999.
- [111] ABRÀMOFF, M. D.; MAGALHÃES, P. J.; RAM, S. J. Image processing with imagej. *Biophotonics international*, v. 11, n. 7, p. 36–42, 2004.
- [112] ZHONG, Y.; PING, D.; SONG, X.; YIN, F. Determination of grain size by xrd profile analysis and tem counting in nano-structured cu. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 476, n. 1-2, p. 113–117, 2009.
- [113] JIANG, H.; RÜHLE, M.; LAVERNIA, E. On the applicability of the x-ray diffraction line profile analysis in extracting grain size and microstrain in nanocrystalline materials. *Journal of materials research*, v. 14, n. 2, p. 549–559, 1999.
- [114] YAO, M.; BAIRD, R.; KUNZ, F.; HOOST, T. An xrd and tem investigation of the structure of alumina-supported ceria–zirconia. *Journal of Catalysis*, v. 166, n. 1, p. 67–74, 1997.
- [115] TOMASZEWSKI, P. E. The uncertainty in the grain size calculation from x-ray diffraction data. *Phase Transitions*, v. 86, n. 2-3, p. 260–266, 2013.
- [116] MENEGHINI, C.; DALCONI, M. C.; NUZZO, S.; MOBILIO, S.; WENK, R. H. Rietveld refinement on x-ray diffraction patterns of bioapatite in human fetal bones. *Biophysical Journal*, v. 84, n. 3, p. 2021–2029, 2003.

- [117] DEVIANTO, H.; LI, Z. L.; YOON, S. P.; HAN, J.; NAM, S. W.; LIM, T.-H.; LEE, H.-I. The effect of al addition on the prevention of ni sintering in bio-ethanol steam reforming for molten carbonate fuel cells. *international journal of hydrogen energy*, v. 35, n. 7, p. 2591–2596, 2010.