

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE FÍSICA

ENGENHARIA FÍSICA

ANTÔNIO BUACZIK JÚNIOR

**SÍNTESE VERDE E CARACTERIZAÇÃO DE
NANOPARTÍCULAS DE COBRE**

Porto Alegre

Dezembro/2019

ANTÔNIO BUACZIK JÚNIOR

SÍNTESE VERDE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE COBRE

Trabalho de conclusão de curso de graduação
apresentado ao Departamento de Engenharia
Física da Universidade Federal do Rio Grande do
Sul como requisito parcial para a obtenção do
título de Bacharel em Engenharia Física.

Orientador: Prof. Dr. Jonder Morais.

Porto Alegre

Dezembro/2019

ANTÔNIO BUACZIK JÚNIOR

SÍNTESE VERDE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE COBRE

Aprovado em: ____ de _____ de ____.

BANCA EXAMINADORA

Jonder Morais, UFRGS

Raquel Giulian, UFRGS

Ricardo Rego Bordalo Correia, UFRGS

RESUMO

O estudo de sistemas nanoestruturados constitui uma ferramenta importante na busca por novos materiais. O objetivo deste trabalho foi desenvolver um método para a obtenção de nanopartículas (NPs) de cobre, através da redução de CuCl_2 por ácido ascórbico, usando ácido cítrico e gelatina como agentes estabilizantes. Todos reagentes são poucos nocivos ao meio ambiente e à saúde, representando uma alternativa às atuais vias de obtenção de NPs. A formação das NPs foi comprovada através de várias técnicas de análise de materiais, as quais são descritas nesse trabalho. Essas técnicas também foram utilizadas para estudar as propriedades ópticas, a estrutura cristalina, o ambiente químico, a ordem de curto alcance, o tamanho e a forma das NPs. Os resultados que comprovam a formação das NPs, e estudos que caracterizam a formação das mesmas, são apresentados. Além disso uma das amostras foi escolhida para realização de medidas de XANES (*X-ray Absorption Near Edge Structure*, em inglês) *in situ* durante reações de oxidação e redução visando uma futura aplicação em catálise.

ABSTRACT

The study of nanostructured systems is an important tool in the search for new materials. The objective of this work was to develop a method to obtain copper nanoparticles (NPs) by reducing CuCl_2 by ascorbic acid using citric acid and gelatin as stabilizing agents. All reagents are few harmful to the environment and health, representing an alternative to current pathways of obtaining NPs. The formation of NPs was proven through several analytical techniques, which are described in this work. These techniques were also used to study the optical properties, the crystalline structure, the chemical environment, the short range order, the size and shape of the NPs. Results showing the formation of NPs are presented. In addition, one of the samples was analyzed by XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) *in situ* during reduction and oxidation reactions aiming at a future application in catalysis.

SUMÁRIO

RESUMO	4
ABSTRACT	5
1. INTRODUÇÃO	7
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	8
3. OBJETIVOS	10
4. MÉTODOS EXPERIMENTAIS	11
4.1 Síntese de NPs de Cu	11
4.2 Espectroscopia de Absorção de Luz UV-Visível	11
4.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão	14
4.4 Difração de Raios-X	16
4.5 Espectroscopia de Fotoelétrons Induzidos por Raios-X	18
4.6 Absorção de Raios-X	21
5. RESULTADOS	24
5.1 TEM da amostra Cu-1	24
5.2 UV-Vis	26
5.3 TEM da amostra Cu-2	30
5.4 Caracterização estrutural da amostra Cu-2	31
5.4.1 Difração de Raios-X	31
5.4.2 Espectroscopia de Fotoelétrons Induzidos por Raios-X	33
5.4.3 Absorção de Raios-X	34
6. CONCLUSÕES	37
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	38

1 INTRODUÇÃO

A ciência e tecnologia de nanossistemas, sistemas físicos com dimensões nanométricas ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$), têm atraído considerável atenção nas últimas décadas pela expectativa do impacto que podem causar em diversas áreas das ciências aplicadas. Nesse contexto, espera-se que o avanço na nanociência favoreça a obtenção de novos materiais e a exploração de novos fenômenos físico-químicos [1].

Em escala nanométrica, os materiais apresentam propriedades físicas distintas das formas macroscópicas, principalmente no que tange as suas propriedades elétricas e magnéticas, reatividade química, resistência mecânica e comportamento sob ação da luz [2]. Outros fatores além do tamanho, como forma, cristalinidade e composição, são decisivos para as propriedades finais e para a aplicação dos nanomateriais. Assim, torna-se indispensável a investigação das propriedades dos nanossistemas visando a compreensão de seu comportamento, a sua aplicabilidade para o desenvolvimento de novos materiais.

Uma das mudanças mais diretas e significativas resultante da redução das dimensões de um sistema físico até a escala nanométrica é o aumento da fração de átomos localizados na superfície do sistema. Uma vez que a maioria das interações se dá na superfície dos materiais, esse efeito acaba influenciando as notáveis reatividades dos nanomateriais [3]. Assim, o uso de sistemas nanométricos em reações químicas de superfície, como as envolvidas em reações catalíticas, tem provado ser uma das aplicações mais promissoras dos nanossistemas, em especial de nanopartículas (NPs) metálicas [4].

Nanopartículas metálicas são termodinamicamente instáveis e têm tendência natural a se aglomerar e crescer [3], minimizando a energia de superfície do sistema. Apesar dos amplos esforços acadêmicos e industriais [5], preparar NPs metálicas estáveis e com tamanhos e formas controláveis continua sendo um dos maiores desafios da nanociência.

No presente trabalho é apresentado um novo método para preparação de NPs de Cu baseado na redução de CuCl_2 por ácido ascórbico, usando diferentes combinações de ácido cítrico e gelatina como agentes estabilizantes. Para verificar a formação das NPs foram utilizadas várias técnicas de análise de materiais. Essas técnicas também foram utilizadas para estudar as propriedades ópticas, a estrutura cristalina, o ambiente químico, a ordem de curto alcance, o tamanho e a forma das NPs.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta seção serão discutidos alguns aspectos importantes relacionados ao assunto do trabalho, baseado na revisão bibliográfica realizada em conjunto com desenvolvimento do projeto experimental.

Nanopartículas metálicas (NPs) apresentam aplicações em vários campos da ciência e da tecnologia. Principalmente devido às suas propriedades únicas e finamente ajustáveis [1]. Elas têm sido usadas para geração e armazenamento de energia [6,7], catálise heterogênea [8,9], na indústria petroquímica [10], assim como em em aplicações médicas e biológicas [11,12].

Particularmente, NPs de metais nobres como Au, Pt, Pd, Rh e Ru figuram entre os materiais mais relevantes e amplamente utilizadas para aplicações em diversas reações catalíticas, como, por exemplo, as envolvidas em catalisadores automotivos [13,14], células a combustível [15], e em importantes reações dos processos de refino e processamento do petróleo [16]. No entanto, o alto custo e a limitada disponibilidade destes metais têm incentivado um número crescente de trabalhos voltados para a síntese, caracterização e aplicação em catálise de materiais baseados em NPs de outros metais de transição. Nesse

contexto, NPs de Cu ganharam muito destaque, mostrando ser um sistema atrativo para várias aplicações [17-19].

Diferentes maneiras de produzir NPs de Cu têm sido testadas, através de abordagens química e física. Entre os métodos físicos (também conhecidos como “top-down”), ablação a laser e sputtering têm sido explorados para obter NPs de Cu coloidais em diferentes solventes[1,2,18]. Contudo, os métodos mais utilizados são baseados em abordagens químicas (“bottom-up”), pois elas oferecem um alto controle de tamanho e da forma das NPs[18].

Um das rotas químicas melhor estabelecidas é a “wet chemical”, que tem sido usada na preparação de NPs de Cu através de redução de sais de Cu (como $\text{Cu}(\text{acac})_2$ [20], $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ [21] CuSO_4 [22], CuCl_2 [23]) em solventes como etilenoglicol, etanol, água ou líquidos iônicos [24]. Os agentes redutores frequentemente utilizados para esse propósito incluem 1,2 – hexadecanediol [25] e hidrazina [26]. Vários agentes estabilizantes, geralmente compostos orgânicos com cadeias longas [18], também têm sido usados no controle do tamanho ou da forma das NPs de Cu .

Recentemente, algumas rotas baseadas no método de redução “wet chemical” vêm utilizando reagentes químicos mais suaves. Essas sínteses são geralmente chamadas de *sínteses verdes*, pois seguem alguns princípios da *Química Verde* [27]. Por exemplo, M. Nasrollahzadeh e S. M. Sajadi [28] obtiveram NPs de Cu com tamanhos entre 15 a 20 nm usando como agente redutor e estabilizante extrato de folha de *Ginkgo Biloba*. Alguns outros trabalhos relatam o uso de plantas para a síntese de NPs de Cu incluindo, por exemplo, *Citrus medica* [29], *Nerium oleander* [30] e *Euphorbia esula L.* [31]. Existem outros estudos focados na troca de agentes químicos perigoso por outros mais suaves. Xiong e co-autores [32], por exemplo, prepararam em água NPs de Cu com alta estabilidade e tamanhos inferiores a 2 nm, utilizando ácido ascórbico como agente redutor e estabilizante.

Recentemente, o grupo de pesquisa do Laboratório de Espectroscopia de Elétrons do Instituto de Física da UFRGS desenvolveu um método de redução baseado em ácidos ascórbico e cítrico para preparar NPs monometálicas de Pd [33], Pt [34,35], Ag [35] e bimetalicas PtPd [8] e PdCu [36]. Entretanto, quando aplicado a NPs de Cu, o método levou a colóides instáveis ou a partículas com uma distribuição heterogênea de tamanhos.

3 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho foi o desenvolvimento de um método de síntese de nanopartículas de cobre empregando reagentes e solventes menos nocivos à saúde e ao meio ambiente, visando a redução dos riscos associados à preparação, manipulação e uso dos materiais, e da produção de rejeitos tóxicos ou agressivos ao meio ambiente. Além disso, os processos empregados foram realizados gastando a menor quantidade de energia e de reagentes possível. A síntese empregada foi baseada na redução do sal CuCl_2 em água deionizada, utilizando como agentes redutores e estabilizantes ácido ascórbico, ácido cítrico e gelatina. Todos reagentes são biocompatíveis e empregados na indústria alimentícia e farmacêutica.

Estudos de microscopia eletrônica de transmissão (TEM, *Transmission Electron Microscopy*) em diferentes estágios da síntese foram realizadas para elucidar a influência dos estabilizantes na reação. Além disso, foram feitas medidas de espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios-X (XPS, *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*), espectroscopia de absorção de luz no ultravioleta e no visível (UV-Vis), difração de raios-X (XRD, *X-Ray Diffraction*) e absorção de raios-X (XAS, *X-Ray Absorption Spectroscopy*) para amostras selecionadas para investigar as propriedades eletrônicas e estruturais das NPs.

4 MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Nesta seção serão apresentados os materiais e métodos empregados na preparação das NPs de Cu. Também serão descritos os equipamentos, técnicas de medidas e de tratamento de dados utilizados na caracterização das NPs.

4.1 Síntese de NPs de Cu

Todas as sínteses realizadas neste trabalho foram baseados no método químico de redução de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Vetec) por L-ascorbic acid ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, Vetec) em água deionizada. Para controlar o limite de crescimento das partículas, utilizou-se diferentes concentrações de ácido cítrico (trisodium citrate, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich) e gelatina (gelatina sem cor e sem sabor, Dr. Oetker). Uma vez que um modo efetivo de obter NPs de Cu foi alcançado (nomeada aqui como Cu-1), diversas variações de síntese foram testadas para explorar a influência de cada reagente nas propriedades finais das NPs.

Para algumas das caracterizações (XRD, XPS e XAS) os coloides foram adsorvidos em carbono (Vulcan XC72, Cabot). Para isso, adicionou-se o carbono ao líquido coloidal que foi precipitado em seguida, através de centrifugação. Ocorreu então um processo de lavagem em três etapas, a primeira com um solução de água deionizada e álcool isopropílico em um proporção 1:1, e mais duas com álcool isopropílico. Após cada lavagem repetiu-se a centrifugação. Por fim, as NPs suportadas em carbono foram secadas sob vácuo a temperatura ambiente.

4.2 Espectroscopia de Absorção de Luz UV-Visível

Essa técnica, que é baseada na absorção de luz com comprimento de onda que se estende do infravermelho próximo (~1000 nm) até o ultravioleta (~200 nm), é uma das mais

utilizadas para identificação e caracterização de compostos químicos, tanto orgânicos como inorgânicos, por apresentar um custo relativamente baixo, alta reprodutibilidade e grande número de aplicações.

Na faixa de energia dos fótons envolvidos nos experimentos de UV-Vis, a absorção se dá pela transição eletrônica de um elétron de um nível energético E_0 para um nível excitado E_1 , sendo a diferença de energia entre os níveis igual à energia ($h\nu$) do fóton incidente. A energia dos picos de absorção observados em um espectro de UV-vis permite que sejam identificados os compostos químicos presentes em uma determinada amostra.

Uma lei matematicamente simples (Lei de Beer-Lambert[37]) descreve a absorção de radiação eletromagnética em termos do coeficiente de absorção e da espessura de uma amostra. No caso deste trabalho, onde a amostra é líquida, homogênea e com baixa concentração (a Lei de Beer-Lambert não se aplica a concentrações $>10^{-2}$ mol.L⁻¹[38]) a Lei de Beer-Lambert pode ser escrita como:

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu(E) \cdot x}$$

Onde:

- I é a intensidade da luz transmitida;

- I_0 é intensidade da luz incidente;

- $\mu(E)$ é o coeficiente de absorção do material, em geral, função da energia do feixe, mas também da concentração e da seção de choque do material;

- x é a distância percorrida pela luz no interior do material.

A medida da intensidade de um determinado pico de absorção na faixa do UV-vis pode, por exemplo, ser utilizada para determinar a concentração de determinado composto em uma amostra a partir da comparação com referências com composições conhecidas.

Em geral as estruturas ou picos observadas em um espectro de UV-vis podem ser associadas às absorções moleculares, mas no caso de NPs metálicas a absorção nessa faixa de energias está relacionada à oscilação coerente de seus elétrons de condução durante a interação com a luz incidente. Esse fenômeno é conhecido como ressonância de plásmon-polártons de superfície (PPS). Estudos teóricos e experimentais mostram [39,40] clara dependência da energia dos picos observados nos espectros de UV-vis (relacionados às frequências de ressonância de plasmons de superfície) de NPs metálicas com sua composição, tamanho e forma, sendo essa dependência a principal motivação da aplicação desta técnica na caracterização de NPs metálicas. Essa dependência pode ser observados nas Figuras 1 e 2 abaixo:

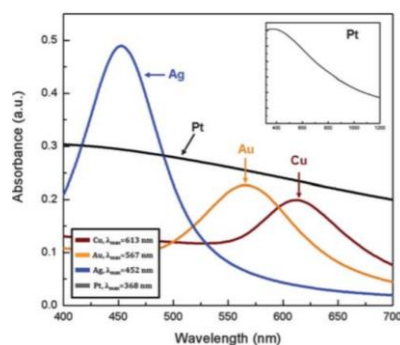


Figura 1. Espectros de UV-Vis de NPs de diferentes metais (Au, Ag, Cu e Pt), adaptado de [39].

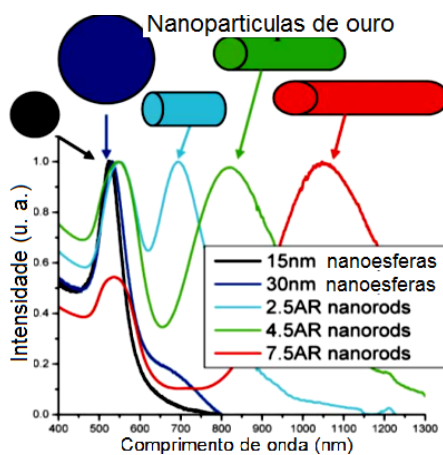


Figura 2. Espectros de UV-Vis de NPs de Au para diferentes tamanhos e formas, adaptado de [40].

A técnica de absorção de luz UV-Vis foi utilizada neste trabalho com o objetivo de investigar as propriedades ópticas das NPs presentes nos coloides obtidos. Verificando a presença de NPs de cobre (cuja absorção ressonante se dá na faixa com ~590nm [38]) através do aparecimento de um pico de ressonância de plasmons. Também pôde-se acompanhar a evolução da reação pelas medidas *in situ* tomadas em diferentes tempos de reação, observando as mudanças na intensidade desse pico de ressonância.

Os espectros de UV-Vis foram adquiridos no modo absorção em um espectrômetro Shimadzu UV-2600. Alíquotas de 3 mL foram retiradas da solução em diferentes tempos de reação, e colocadas em uma célula de quartzo. Uma célula idêntica preenchida com água deionizada foi usada para subtrair a linha de base. Os espectros dos reagentes também foram coletados e comparados com os dos coloides.

4.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão

A microscopia eletrônica de transmissão (TEM) é uma técnica indispensável no estudo de sistemas nanométricos. Em uma análise de TEM de sistemas nanoparticulados pode-se obter informações como distribuição do tamanho e da forma das NPs, cristalinidade e orientação cristalográfica (a partir de imagens de alta resolução - HRTEM - e de padrões de difração de elétrons) e composição (com medidas de EDS associadas).

O feixe de elétrons, que provém de fontes termiônicas ou de emissão de campo, é acelerado em direção a um ânodo por diferença de potencial maior que 50 kV (geralmente, utiliza-se, 100, 200 ou 300 kV). No percurso esse feixe ilumina a amostra, e do feixe transmitido pode-se obter uma imagem da estrutura microscópica da amostra.

Para o alinhamento do feixe eletrônico com relação ao eixo óptico do microscópio, coerência do feixe e correção dos defeitos e aberrações ópticas é empregado um sistema de lentes eletromagnéticas e aberturas físicas, como pode ser visto na Figura 3.

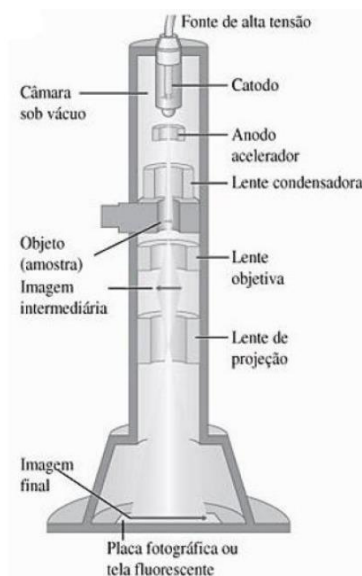


Figura 3. Diagrama esquemático dos componentes mais importantes do microscópio eletrônico de transmissão, retirado de [41].

Ao atravessar a amostra, o feixe eletrônico sofre espalhamentos elásticos e inelásticos. Os espalhamentos elásticos são resultados da interação dos elétrons do feixe com o potencial nuclear dos átomos da amostra, podendo ser coerente ou incoerente. Nos espalhamentos inelásticos, os elétrons do feixe interagem com o potencial eletrônico da amostra, causando perda de energia para os elétrons incidentes. Essa energia é transferida aos elétrons da amostra e pode resultar na emissão de elétrons secundários, e na relaxação via emissão de elétrons Auger e de raios-X característicos.

A aquisição das imagens é feita através de armazenamento em disco após a aquisição em um dispositivo CCD ou por armazenamento fotográfico.

Nesse estudo, o tamanho e a forma das NPs foram investigadas através de TEM. Para as análises de TEM uma alíquota de cada solução foi depositada em uma grade de cobre revestida com Formvar® (300 mesh, TED PELLA) e desidratadas em vácuo. Para algumas

sínteses, investigou-se também a evolução da morfologia das NPs, e para isso grades de TEM foram preparadas em diferentes momentos da reação. As imagens de TEM foram obtidas no microscópio JEM-1200 EX II localizado no CMM-UFRGS, operando em uma tensão de aceleração de 100 kV. As imagens foram adquiridas por meio de uma CCD. As medidas das dimensões das partículas foram feitas com o software ImageJ [42], cerca de 800 NPs de diferentes partes da imagem foram consideradas para estimar a distribuição de tamanhos das NPs, as quais foram ajustadas considerando as distribuições Gaussianas.

4.4 Difração de Raios-X

A difração de raios-X (XRD) é uma técnica de caracterização amplamente utilizada na obtenção de informações acerca da estrutura cristalina dos materiais. A difração de raios-X é baseada no espalhamento das ondas eletromagnéticas na faixa dos raios-X pela rede cristalina de um sólido. Os átomos da rede espalham a onda incidente em todas as direções, como fontes pontuais, no entanto, a interferência entre as ondas espalhadas por átomos de diferentes planos da rede gera padrões de difração, isso porque o espaçamento entre planos cristalinos é da ordem do comprimento de onda dos raios-X incidentes.

Nas direções nas quais as ondas espalhadas chegam em fase ocorrem máximos de intensidades nos padrões de difração. A posição angular exata desses máximos (picos de difração) depende da diferença de caminho óptico percorrido pelas ondas espalhadas por átomos de planos vizinhos até chegarem ao detector.

A relação entre a diferença de caminho óptico e o comprimento de onda foi descrita por William Henry Bragg e seu filho William Lawrence Bragg, em 1913. A relação conhecida como Lei de Bragg [43], é dada por:

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda$$

Onde:

- d_{hkl} corresponde à distância interplanar para determinado conjunto de planos cristalinos (cujos índices de Miller são hkl);
- θ é o ângulo de incidência dos raios-X (medido na forma como representada na Figura 4);
- λ é o comprimento de onda dos raios-X incidente;
- n é um número inteiro que indica a ordem de difração.

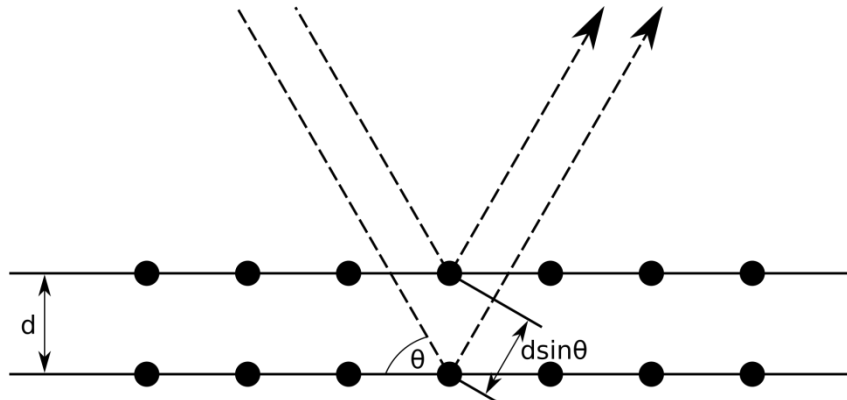


Figura 4. Representação da difração de raios-X por dois planos cristalinos separados por uma distância d , adaptado de [43].

Pela Lei de Bragg, percebe-se que a diferença de caminho óptico ($2d\sin\theta$) deve ser igual a um número inteiro de comprimentos de onda para que a condição de interferência construtiva seja satisfeita. Para cada orientação cristalográfica presente no material, um pico resultante da interferência construtiva será observado no difratograma da amostra, permitindo a identificação do conjunto de planos que gerou o pico. A intensidade de cada um dos picos observados em um difratograma depende da densidade eletrônica dos átomos do material e da densidade de átomos em cada um dos planos, visto que, os raios-X incidentes possuem maior

probabilidade de serem espalhados por planos com maior densidade atômica, assim como por átomos com maior número de elétrons.

A estrutura cristalina de algumas nanopartículas de Cu suportadas em carbono selecionadas foram sondadas por medidas de DRX, realizadas em um difratômetro Siemens D500 do IF-UFRGS, usando radiação Cu K α radiation ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) operando a 40 kV e 17 mA. O tamanho do passo foi de $0,05^\circ$ e o tempo de aquisição foi de 1s por ponto variando de 20° a 90° . Os picos de difração foram indexados usando o Crystallographica Search-Match (Versão 2.1.1) e a base de dados ICSD. A posição dos picos e largura a meia altura (FWHM) foram determinadas ajustando os picos com uma função Lorentziana. A equação de Scherrer [43] foi aplicada para estimar o tamanho médio dos cristalitos a partir dos padrões de DRX, assumindo cristalitos esféricos.

4.5 Espectroscopia de Fotoelétrons Induzidos por Raios-X

XPS (*X-Ray Photoelectron Spectroscopy*) é uma técnica de caracterização de materiais muito utilizada, tendo em vista sua alta sensibilidade à superfície e a sua capacidade de fornecer não só a composição, como também o ambiente químico dos átomos das primeiras camadas da amostra. A técnica baseia-se na interação de um feixe monocromático de raios-X com o material. Excitados pela energia transferida pelos fótons do feixe, os átomos do material emitem fotoelétrons que podem ser coletados e analisados.

O processo de fotoemissão ocorre quando um átomo absorve a energia ($h\nu$) de um fóton incidente. Em seguida, um elétron ligado ao átomo, seja de um dos níveis mais internos (níveis de caroço) ou dos mais externos (níveis de valência), é ejetado com energia cinética dada por [44]:

$$E_k = h\nu - E_b - \varphi$$

Onde:

- E_k é a energia cinética do fotoelétron;
- $h\nu$ é a energia do fóton incidente (produto entre a constante de Planck e a frequência da radiação de excitação).
- E_b é a energia de ligação do fotoelétron com respeito ao nível de Fermi do átomo;
- ϕ é a função trabalho do material, uma medida da energia necessária para que o fotoelétron escape da superfície. Dada a configuração experimental utilizada nas medidas de XPS, nas quais os níveis de Fermi da amostra e do analisador são nivelados, a função ϕ é substituída por ϕ_a , que é a função trabalho do analisador, uma medida do trabalho realizado sobre o fotoelétron no processo de detecção no analisador.

Após o processo de emissão, os fotoelétrons são coletados e analisados com base na sua energia cinética. Na coleta e análise são empregados principalmente analisadores hemisféricos (HSA - Hemispherical Sector Analyzer), que consistem em duas semi-esferas metálicas entre as quais é mantida uma diferença de potencial que deflete a trajetória dos fotoelétrons. Na entrada do analisador há ainda uma ou mais lentes eletrostáticas, que são responsáveis, entre outras coisas, por retardar os elétrons, visto que eles possuem valores de energia cinética altos demais para serem defletidos no percurso no interior do HSA.

Como resultado, obtém-se uma distribuição do número de contagens em função da energia cinética dos fotoelétrons, mas que tipicamente são apresentados em função da energia de ligação dos fotoelétrons.

Além de identificar os elementos presentes no material e de permitir a determinação do estado de oxidação dos átomos desses elementos, a técnica de XPS possui como grande trunfo a sua sensibilidade à superfície devido ao curto caminho livre médio inelástico (Λ) dos elétrons no interior de um sólido. Λ é uma medida da distância média percorrida pelos elétrons no interior do sólido sem que eles sofram nenhum tipo de espalhamento inelástico. O valor de Λ é fortemente dependente da energia cinética dos elétrons, como pode ser visto na Figura 5, que

mostra a dependência de Λ com a energia cinética dos elétrons. Note-se ainda na Figura 5, conhecida como curva universal do caminho livre médio inelástico, que Λ é pouco influenciado pela densidade eletrônica do sólido.

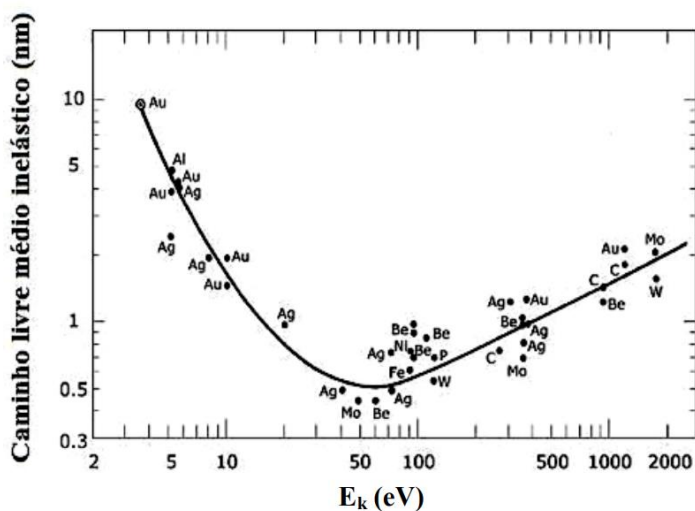


Figura 5. Caminho livre médio inelástico (Λ) em função da energia cinética dos elétrons para diferentes materiais. A curva contínua representa a previsão teórica enquanto os pontos são dados experimentais para alguns elementos. Adaptado de [45].

Algumas amostras foram escolhidas para serem sondadas por XPS, sendo excitadas por uma fonte de raios-X de Mg (150 W, 14 kV, 11 mA) em um sistema SPECS equipado com um analisador de elétrons hemisférico PHOIBOS 150 e 1D-delay line detector (Surface Concept). Durante a aquisição do espectro de fotoemissão do Cu 2p, o analisador foi ajustado em 30 eV para energia de passagem, 0.1 eV para o passo de energia e 0,5 s para tempo de aquisição. O pico C 1s do carbono adventício (284,5 eV) [46] foi usado para identificar qualquer eventual efeito de carregamento. A análise dos dados foi feita no *software* CasaXPS, usando um *background Shirley* e uma função Gaussiana-Lorentziana assimétrica para ajustar os dados. A FWHM e energia de ligação (BE) de cada componente química foram fixadas para a amostra e para folha de Cu usada como referência.

4.6 Absorção de Raios-X

A Espectroscopia de Absorção de Raios-X (XAS, X-Ray Absorption Spectroscopy) é uma técnica baseada na medida do coeficiente de absorção de raios-X de um elemento específico em função da energia do feixe incidente, e na análise das estruturas finas observadas no espectro após a borda de absorção. O modo mais comum e direto de determinação do coeficiente de absorção de uma amostra é através de medidas no modo transmissão. Neste modo, o feixe de raios-X incidente atravessa a amostra, e as intensidades do feixe incidente e do transmitido são comparadas.

O processo de absorção de radiação, válido não apenas para absorção de raios-X, é descrito pela equação de Beer-Lambert, abordada anteriormente neste texto, no entanto os processos físicos envolvidos dependem da energia da radiação incidente. No caso dos raios-X os processos com maior seção de choque são o espalhamento Compton e a absorção fotoelétrica. As estruturas observadas nos espectros de XAS estão relacionadas à interferência da onda do fotoelétron emitido pelo átomo absorvedor (aquele que absorve a energia do fóton incidente) com a onda retroespalhada pelos átomos vizinhos do átomo absorvedor. As oscilações dependem do comprimento de onda associado ao fotoelétron (portanto, de sua energia cinética e, conseqüentemente, da energia de ligação do elétron no átomo absorvedor), deslocamento de fase causado pelo espalhamento, número atômico e posição dos átomos vizinhos, bem como do número de vizinhos de cada tipo.

XAS é uma técnica que envolve o uso de radiação síncrotron, dada a necessidade de radiação de alta brilho, monocromática e com energia variável em uma faixa na ordem de 2 keV em torno da borda a ser sondada [37]. Dadas as características da técnica de XAS, em especial sua especificidade atômica e sensibilidade à estrutura atômica de curto alcance, ela tem sido aplicada na caracterização dos mais diversos tipos de materiais avançados [37].

A técnica baseada em absorção de raios-X mais empregada é denominada XAFS (X-ray Absorption Fine Structure) [37], que é dividida em EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) e XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure). Neste trabalho, utilizamos a técnica de XANES para avaliar a estrutura atômica de curto alcance em torno dos átomos de Cu nas NPs obtidas e sua evolução durante reações de redução e oxidação. Nos próximos parágrafos, são apresentados alguns pontos relevantes sobre XANES, dando atenção aos conceitos aplicados neste trabalho.

Na Figura 6, é apresentado um espectro de absorção de raios-X de uma folha de Cu metálico. Os dados foram coletados em torno da borda K do Cu (8979 eV). Pode-se notar o aumento abrupto no coeficiente de absorção (borda de absorção), resultado da transição $1s \rightarrow 4p$ [37], e as oscilações que constituem as regiões de XANES e EXAFS, que estão identificadas na figura.

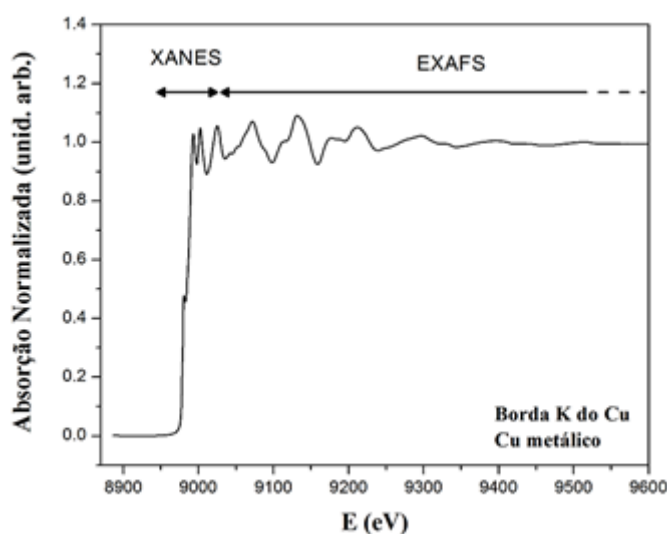


Figura 6. Espectro de XAFS medido na borda K do Cu para uma folha de Cu metálico, retirado de [8].

A região de XANES, cuja análise foi utilizada neste trabalho, consiste na região do espectro de XAFS mais próxima à borda de absorção, em geral são os primeiros 50 eV acima

da borda [37]. As oscilações observadas nesta parte do espectro são resultado de processos de espalhamentos múltiplos do fotoelétron por átomos vizinhos ao absorvedor e de transições para níveis desocupados. Por isso as estruturas de XANES carregam informações acerca do ambiente químico e da estrutura atômica de curto alcance em torno do átomo absorvedor. Por exemplo, na Figura 11, são apresentados os espectros normalizados de XANES na borda K do Cu de padrões de Cu metálico, CuO e Cu₂O. Comparando os três espectros, é possível notar como as alterações no ambiente químico dos átomos de Cu modificam a posição da borda de absorção (dependente da energia de ligação do nível de origem do fotoelétron), a intensidade da linha branca (proporcional à densidade de estados desocupados), e as estruturas logo acima da borda de absorção (definidas pelo tipo e posição dos átomos espalhadores presentes na vizinhança dos átomos de Cu).

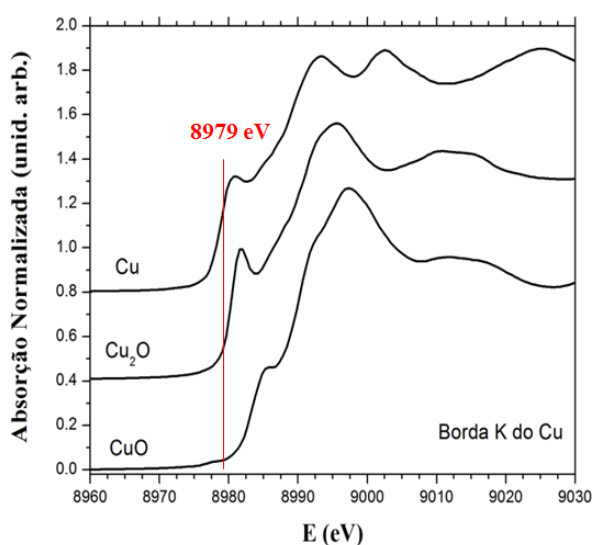


Figura 7. Espectro de XANES da borda K do Cu, medido em padrões de Cu metálico, Cu₂O e CuO, retirado de [8].

Aproveitando as informações importantes que podem ser obtidas dos experimentos de XANES e o fato da técnica ser aplicável em condições reacionais, uma das amostras de NPs de Cu obtidas neste trabalho foi submetida a experimentos de XANES *in situ* durante reações

de redução por CO, enquanto coletaram-se espectros de XANES na borda K do Cu (8979 eV). Os experimentos foram realizados na linha de luz DXAS do LNLS.

5 RESULTADOS

Nessa seção serão apresentados os resultados mais relevantes obtidos acerca das propriedades ópticas, cristalinas, eletrônicas e estruturais dos nanossistemas desenvolvidos nesse trabalho. Também serão apresentadas discussões sucintas para cada resultado obtido.

5.1 TEM da amostra Cu-1

Várias reações diferentes foram elaboradas e testadas na tentativa de obter-se NPs metálicas de Cu estáveis. Entre as primeiras reações bem sucedidas, a amostra nomeada aqui como Cu-1 foi escolhida para ser investigada por TEM para entender a evolução da distribuição de tamanho das NPs durante a reação.

Grades de TEM foram preparadas em quatro tempos reacionais diferentes: 30, 45, 60 e 90 minutos. Uma imagem representativa de cada amostra juntamente com sua respectiva distribuição de tamanhos estão representadas na Figura 8.

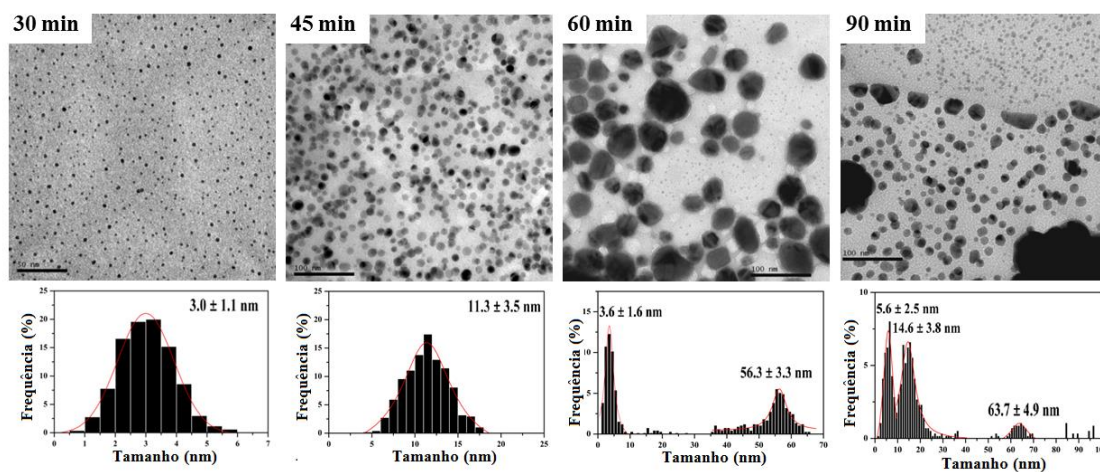


Figura 8. Imagens de TEM obtidas em diferentes tempos da reação para a amostra Cu-1 e suas respectivas distribuições de tamanho.

Pelo ajuste dos histogramas com uma soma de uma função Lorentziana e de uma função Gaussiana, obteve-se o diâmetro médio das NPs para os diferentes tempos de reação. Como 30 minutos pode-se observar a presença de NPs de Cu com tamanho médio de 3.0 ± 1.1 nm, em 45 minutos as NPs apresentam um tamanho de 11 ± 3.5 nm, indicando um crescimento dos nanoparticulados. Para a imagem com 60 minutos de reação obteve-se uma distribuição de tamanhos bimodal, 3.6 ± 1.6 e 56 ± 2.5 nm e com 90 minutos três tamanhos médio foram obtidos.

A evolução nos tamanhos das NPs e, em especial, a presença de mais um tamanho médio para as NPs pode ser explicado pelo fenômeno Ostwald Ripening [47]. Neste modelo para a nucleação e crescimento em soluções, as partículas menores dissolvem e depositam-se na superfície de partículas maiores da solução, aumentando ainda mais o seu tamanho. Isso ocorre por que as NPs maiores são energeticamente favorecidas do que as menores, e decorre

do fato de que os átomos da superfície de uma partícula são energeticamente menos estáveis do que as do interior.

Agentes estabilizantes são utilizados para controlar e limitar o processo de nucleação e crescimento durante a síntese de NPs metálicas. Em geral são utilizadas compostos orgânicos com cadeias longas, como CTAB (brometo de cetrimônio) e PVP (polivinilpirrolidona) [48], por exemplo. Esses compostos ligam-se às superfícies dos núcleos metálicos em crescimento, dificultando que eles aglomerem e cresçam, estabilizando-os. Assim, um dos fatores que determinam a estabilidade de coloides de NPs metálicas é a proporção entre a concentração do precursor metálico (relacionada à disponibilidade de íons metálicos na solução) e de agentes estabilizantes (relacionada à capacidade de controlar o crescimento das NPs, sem impedir sua formação). Em geral, é possível encontrar uma faixa de composições ideais para cada síntese.

Na síntese proposta aqui, tanto a gelatina, como o ácido cítrico e o ácido ascórbico (com menor impacto) atuam como agentes estabilizantes. Uma das partes fundamentais da execução deste trabalho passa por avaliar o efeito dos dois agentes estabilizantes principais, gelatina e ácido cítrico, na reação de formação das NPs, bem como no tamanho e forma destas.

5.2 UV-Vis

A fim de entender a evolução da reação do ponto de vista da absorção de luz do coloide contendo NPs de Cu, coletou-se espectros de UV-Vis a cada 10 minutos para a amostra Cu-1. Os espectros obtidos estão apresentados na Figura 9 (c), juntamente com os espectros obtidos para cada um dos reagentes utilizados na síntese (Figura 9 (a)) e as misturas dos mesmos (Figura 9 (b)).

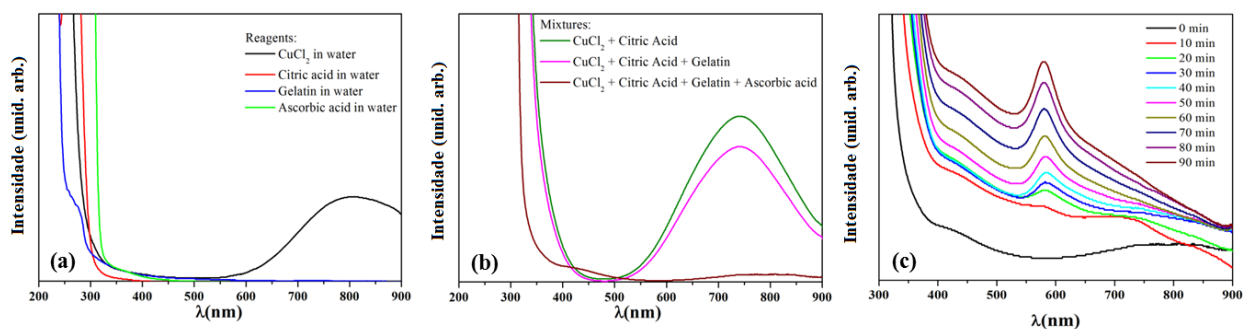


Figura 9. (a) Espectro de UV-Vis dos reagentes. (b) Espectro de UV-Vis das misturas intermediárias antes da reação. (c) Evolução temporal dos espectros coletados durante a formação das NPs na amostra Cu-1.

Sabe-se que algumas NPs metálicas absorvem fótons UV-visíveis devido a uma oscilação coerente dos elétrons da banda de condução, induzida pela interação com a luz incidente. Esse efeito é conhecido como ressonância de plásmons-polárítrons de superfície (PPS), e quando ocorre é responsável pela coloração dos colóides metálicos. Na Figura 9 (c) nota-se o surgimento do pico de absorção devido à ressonância de plásmons na superfície, a partir de 10 minutos de reação, que para NPs esféricas de Cu é centrado em torno de 590 nm, percebe-se também que fica mais intenso (aumento da concentração de NPs no coloide) nos espectros seguintes até atingir uma altura estável.

O próximo passo foi tentar estreitar a distribuição de tamanho ajustando as quantidades de cada reagente. Para tanto, várias reações foram tentadas, sendo a estabilidade do colóide considerada como uma primeira indicação de sucesso das reações.

Primeiramente, variou-se a quantidade de gelatina envolvida na reação, na busca por uma proporção ideal entre o precursor metálico e o agente estabilizante. Foram testadas diferentes razões em massa CuCl₂/gelatina e para cada reação tomou-se medidas de UV-Vis *in situ* a cada 5 minutos visando acompanhar a cinética da reação. As evoluções nas alturas relativas dos picos de ressonância de plásmons de superfície (RPS) em função do tempo para algumas razões testadas estão apresentadas na Figura 10.

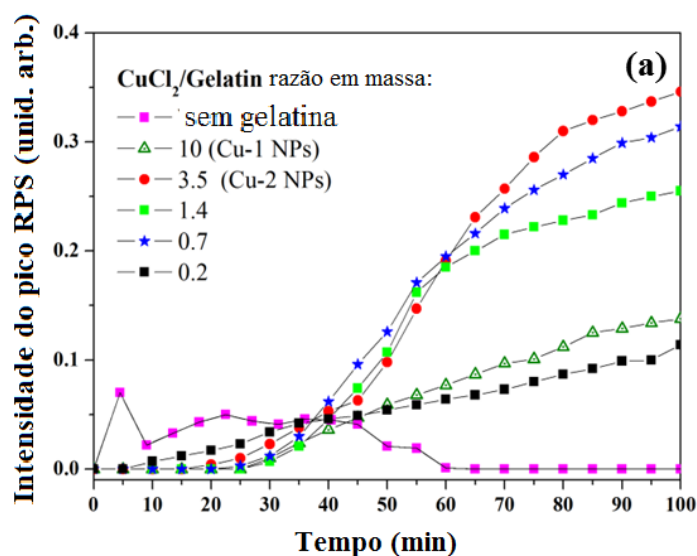


Figura 10. Evolução temporal na altura do pico de RPS dos espectros de UV-Vis coletados durante a formação das NPs em amostras com diferentes quantidades de gelatina.

No teste feito sem gelatina o coloide mostrou-se muito instável, o pico de RPS diminuiu durante a reação e tornou-se nulo após 60 minutos, evidenciando que as NPs não estavam mais presentes. Entre os coloides mais estáveis, aquele com a razão CuCl_2 /gelatina igual a 3,5 atingiu o pico mais intenso ao fim da reação, a amostra recebeu o nome de Cu-2 e serviu de base para testes com variação de ácido cítrico.

Assim como para a gelatina, a cinética da reação foi estudada para diversas quantidades de ácido cítrico. Entretanto, a razão CuCl_2 /ácido cítrico que levou a coloides mais estáveis foi a que já estava sendo usada na amostra Cu-2. Na figura 11 estão apresentadas as evoluções na altura dos picos para diferentes amostras. O coloide com razão CuCl_2 /ácido cítrico igual a 0.30 mostrou-se estável até 60 minutos de redução, precipitando logo em seguida. Dentre as demais proporções testadas, a amostra Cu-2 apresentou novamente o pico com maior intensidade ao fim da reação, sendo escolhida, portanto, para ser sondada por diferentes técnicas.

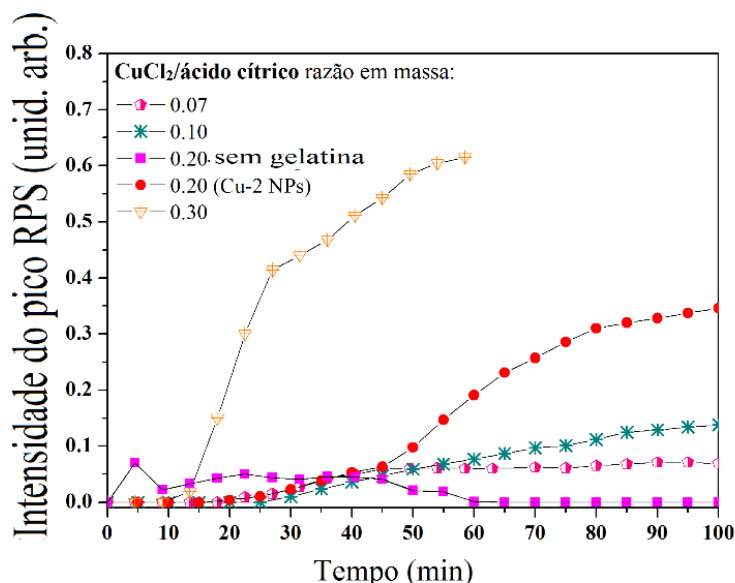


Figura 11. Evolução temporal na altura do pico de RPS dos espectros de UV-Vis coletados durante a formação das NPs em amostras com diferentes quantidades de ácido cítrico.

A redução de íons Cu^{2+} e a formação de NPs de Cu, para a amostra Cu-2, está apresentada na Figura 12 foram investigadas por UV-Vis. A evolução dos espectros UV-Vis é apresentada. Assim como para a amostra Cu-1, a redução na intensidade da banda associada ao Cu^{2+} ($\lambda \sim 800 \text{ nm}$) indica a redução dos íons Cu para o estado metálico, que é seguido pela formação e crescimento de núcleos Cu^0 , finalmente levando a NPs Cu.

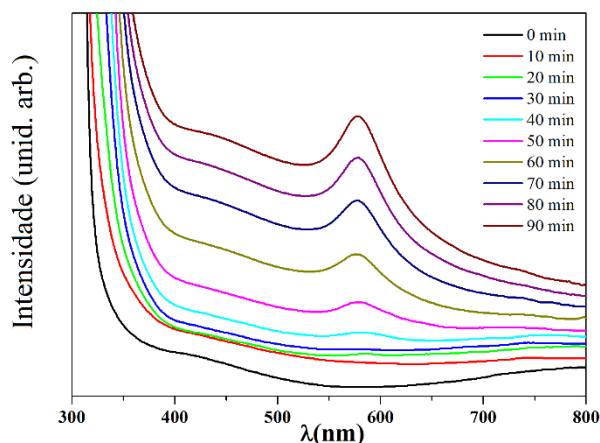


Figura 12. Evolução temporal dos espectros de UV-Vis coletados durante a formação das NPs na amostra Cu-2.

Comparando as mudanças nos espectros apresentados na Figura 9 (c) e na Figura 12, fica claro que tanto a redução quanto o crescimento das partículas ocorre mais rapidamente para a amostra Cu-1 do que para Cu-2. Como a síntese difere principalmente da razão molar Cu^{2+} /gelatina, pode-se supor que ela desempenha um papel relevante na cinética da reação, como esperado [27]. Assim, espera-se que as NPs presentes na amostra Cu-2 apresentem um crescimento mais estável.

5.3 TEM da amostra Cu-2

As grades de TEM da amostra Cu-2 foram preparadas em dois momentos da reação, aos 45 e 90 minutos, a fim de investigar se as mudanças observadas na cinética da reação têm efeito sobre a morfologia das partículas. Imagens representativas de cada grade estão disponíveis na Figura 13, juntamente com as respectivas distribuições de tamanho.

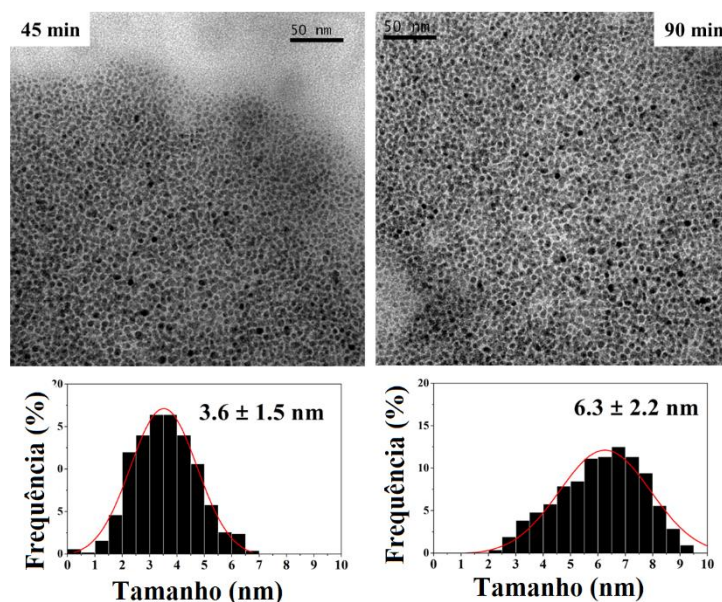


Figure 13. Cu-2: imagens de TEM obtidas em 45 e 90 minutos de reação e suas respectivas distribuições de tamanho.

A associação dos resultados de TEM e UV-Vis para Cu-1 e Cu-2 indica que a redução da razão molar Cu^{2+} /ácido cítrico em Cu-2 levou a partículas com menor tamanho médio e menor distribuição de tamanho, comparado a Cu-1.

5.4 Caracterização estrutural da amostra Cu-2

As NPs coloidais obtidas com a reação Cu-2 foram suportados em carbono (Vulcan) e analisados por XRD, XPS e XAS, a fim de elucidar suas propriedades cristalinas, eletrônicas e estruturais.

5.4.1 Difração de Raios-X

A técnica de difração de raios-X foi utilizada para caracterizar a ordem de longo alcance, ou seja, a configuração adotada pelos átomos na estrutura cristalina da amostra. Na figura 14, é mostrado o difratograma obtido para a amostra Cu-2. Na figura são identificadas por linhas verticais em vermelho as posições teóricas dos picos de difração, que foram obtidas através de simulação feita no software PCW [49] utilizando parâmetros encontrados na base de dados ICSD (Código 4105681) para o Cu. Percebe-se que as posições dos picos da amostra coincidem com os da base de dados, podendo-se concluir então que a amostra contém Nps de Cu com estrutura cristalina *fcc* (cúbica de face centrada).

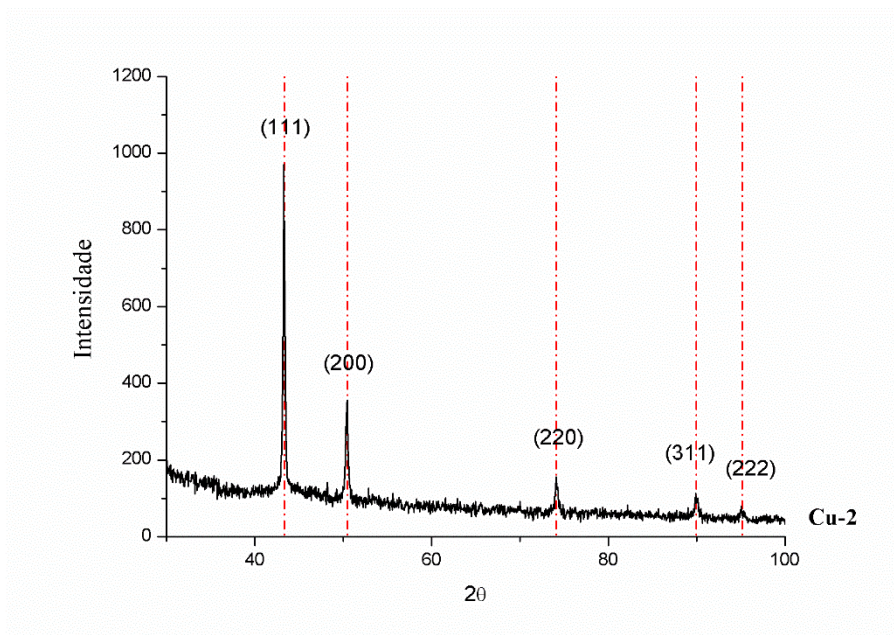


Figura 14. Padrão de difração de raios-X da amostra Cu-2. As linhas verticais indicam as posições dos picos correspondentes aos planos das referências obtidas na base de dados cristalográficos ICSD.

Os picos de difração da Figura 14 são mais largos que o esperado para materiais massivos. Esse alargamento é típico de estruturas cristalinas cujos cristalitos possuem dimensões nanométricas. O alargamento foi tratado por Scherrer [43], de modo que a relação entre tamanho de cristalito e alargamento dos picos de difração por ele obtida é amplamente empregada para estimar o tamanho médio dos cristalitos a partir do padrão de difração do material. A equação de Scherrer é dada por:

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

Onde:

D_{hkl} é o tamanho médio dos cristalitos calculados para determinado conjunto hkl de índices de Miller;

K é uma constante adimensional que depende da forma dos cristalitos ($K = 0,9$ para cristalitos esféricos);

λ é o comprimento de onda dos raios-X incidentes;

β é a largura à meia altura (FWHM) do pico de difração, expressa em radianos;

θ é o ângulo de difração do pico observado.

Foi possível calcular o tamanho médio das NPs presentes na amostra Cu-2 a partir da equação de Scherrer, supondo que as NPs são constituídas por um único cristalito esférico ($K=0,9$). Os picos de difração relativo aos planos (111), (200), (220), (311) e (222) foram ajustados com funções Lorentzianas. O tamanho médio dos cristalitos obtido foi de $27,42 \pm 0,66$ nm. Observa-se que há uma diferença entre os tamanhos obtidos através das análises de TEM e XRD. Portanto, acredita-se que ou partículas cresceram durante o processo de preparação do material suportado, ou as menores partículas observadas por TEM não ficaram aderidas ao suporte.

5.4.2 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X

A técnica de XPS foi utilizada para sondar o estado químico dos átomos de Cu na superfície da amostra, levando em conta as modificações causadas pelo ambiente químico na energia de ligação dos átomos.

A Figura 15 mostra um espectro de alta resolução dos fotoelétrons Cu $2p_{3/2}$ coletados da amostra Cu-2. O pico Cu $2p_{3/2}$ foi deconvoluído em duas componentes químicas. A menor energia de ligação foi relacionada às ligações de Cu-Cu no Cu metálico [45,46]. A componente química com maior energia de ligação corresponde às ligações de Cu-O [45,46]. A relação entre as áreas dos pico Cu-Cu e Cu-O foi de cerca de 8:1. Este resultado implica que as NPs

ancoradas no suporte possuem principalmente átomos de Cu no estado químico metálico, mas também que parte dos átomos se encontra em um estado óxido devido à exposição ao ar.

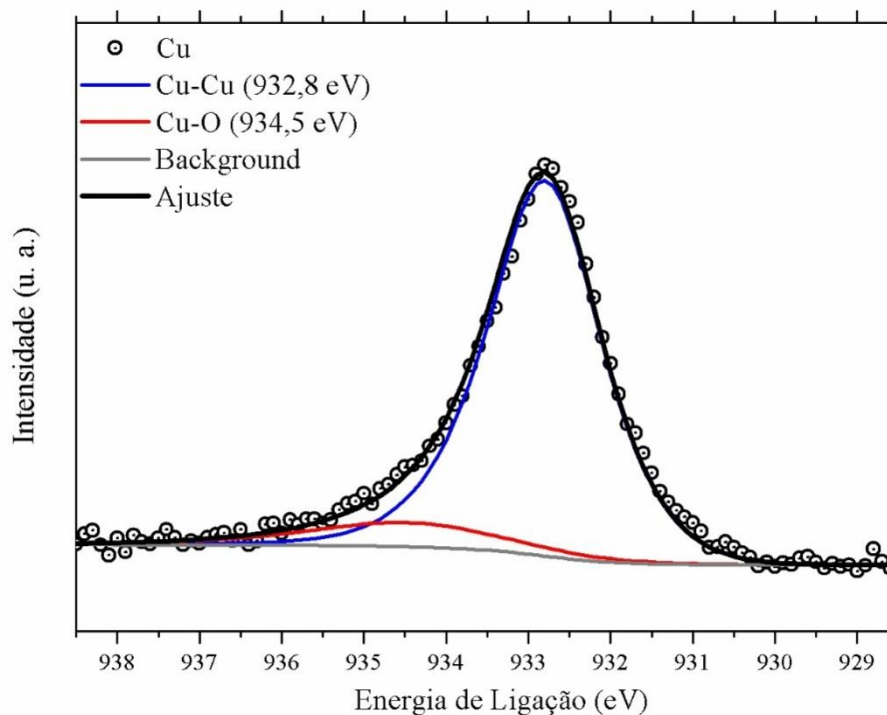


Figura 15. Espectro da região Cu $2p_{3/2}$ da amostra Cu-2. Os círculos abertos indicam os dados brutos e as linhas pretas contínuas sobrepostas representam a soma das componentes (representados como linhas tracejadas coloridas) usados no ajuste. As linhas cinzas contínuas representam o background do tipo Shirley [44].

5.4.3 Absorção de Raios-X

Buscando entender como o material desenvolvido nesse trabalho se comporta quando exposto a atmosferas controladas, e visando futuras aplicações, a interação da amostra Cu-2 com o gás CO foi sondada através de experimentos de XAS *in situ* na borda K do Cu. Nesse experimento a amostra foi exposta a um fluxo de CO (5% CO/He, 100 ml/min) enquanto foi

aquecida até 450°C a uma taxa de 7,5°C/min. Durante a realização do experimento observou-se modificações no espectro de XANES a medida que temperatura aumentava. A evolução dos espectros de XANES durante a reação com CO em função da temperatura é apresentada na figura 16.

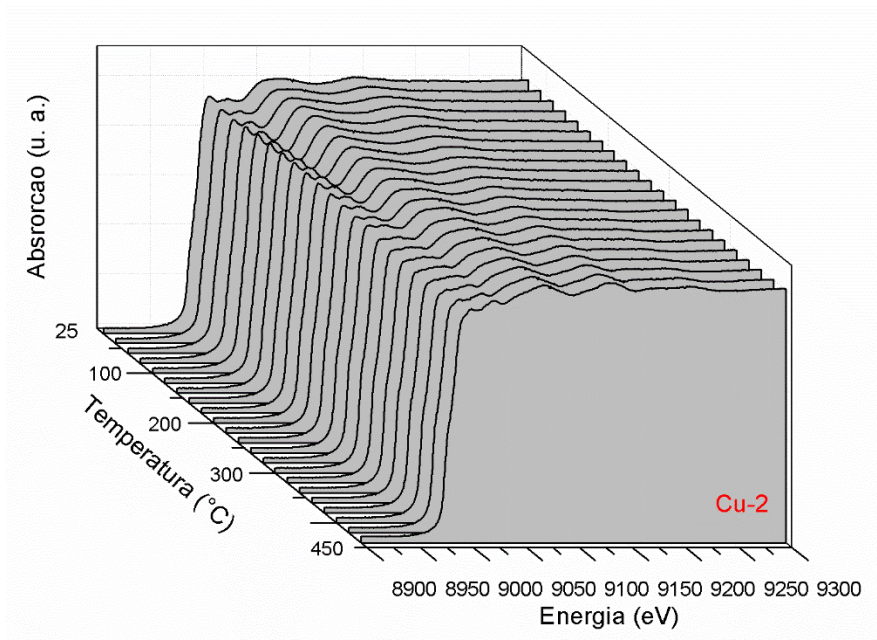
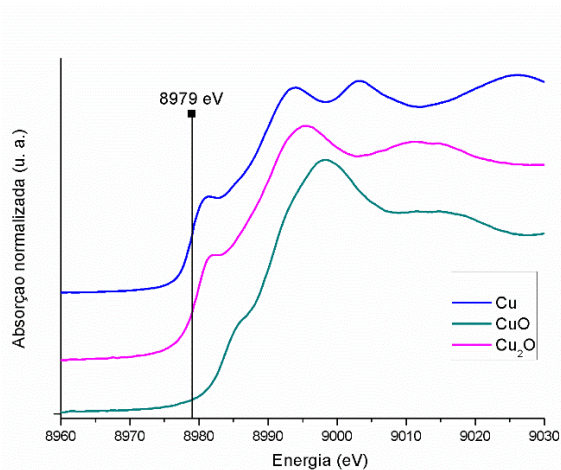
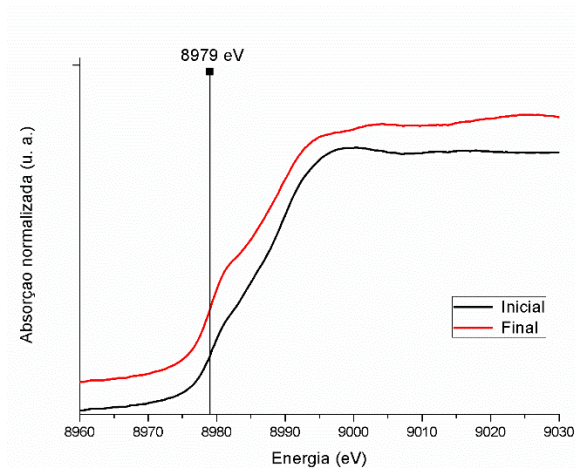


Figura 16. Evolução dos espectros de XANES na borda K do Cu da amostra Cu-2 durante aquecimento sob fluxo de CO.

Após as reações com CO, que induzem a redução ao estado metálico dos átomos de Cu, nota-se que o espectro da amostra assemelha-se mais com o do Cu⁰. Um comparativo entre os espectros inicial e final da amostra e do Cu e seus óxidos estão representados na figura 17.



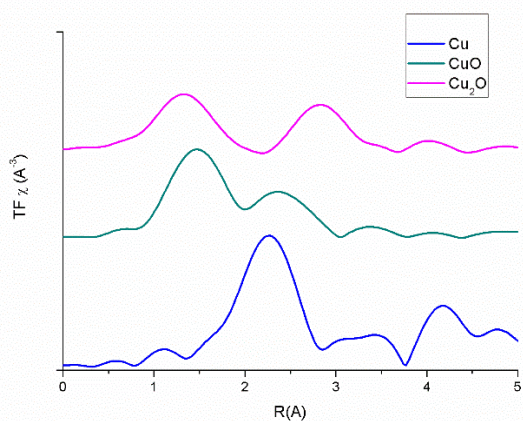
(a)



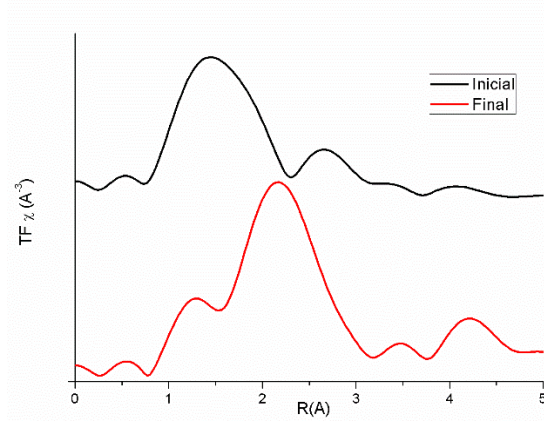
(b)

Figura 17. Espectros de XANES na região da borda K do Cu para: (a) padrões de Cu metálico e óxidos e (b) inicial e final da reação para a amostra Cu-2.

As mudanças observadas no espectro de XANES tornam-se mais evidentes nas análises das oscilações de EXAFS. A figura 18 mostra as transformadas de Fourier (TF) das oscilações de EXAFS na borda K do Cu para: (a) folha de Cu e padrões de óxidos e (b) amostra Cu-2 no início e no fim da reação com CO.



(a)



(b)

Figura 18. Comparação entre os módulos das TFs da amostra Cu-2 antes e depois da reação com CO e padrões óxidos e metálico.

Percebe-se, qualitativamente, que a amostra antes do experimento apresenta uma considerável oxidação. Após a reação com CO, como era de se esperar, a TF da amostra assemelha-se mais com do Cu metálico.

6 CONCLUSÕES

Foram obtidas NPs de Cu utilizando um método simples baseado na redução de sal metálico em água, empregando reagentes de baixo custo e pouco nocivos à saúde e ao meio ambiente. As análises de TEM feitas em diferentes tempos de reação indicaram o processo de nucleação e crescimento, que rege a formação e a evolução dos tamanhos das NPs, não está sendo adequadamente controlado pelos agentes redutores utilizados na síntese da amostra Cu-1. Assim, apesar de a síntese proposta levar à formação de coloides contendo NPs de Cu, ajustes nas concentrações dos agentes estabilizantes possibilitaram a obtenção de NPs com tamanhos e formas mais homogêneas e de coloides mais estáveis.

A formação das NPs foi acompanhada por medidas *in situ* de UV-Vis, a forma e o tamanho das NPs foi investigada por medidas de TEM, concluindo-se que a síntese aqui proposta leva a formação de NPs esféricas com tamanhos médios menores de 10 nm. A estrutura de longo alcance foi estudada por XRD, o ambiente químico dos átomos de Cu na superfície das NPs foi examinado por XPS. Por fim, o ambiente químico e a estrutura atômica de curto alcance foram estudados através da técnica de XAS em experimentos realizados durante reações de redução por CO, que sondaram também as propriedades reacionais das NPs preparadas. As NPs mostraram-se bastante reativas, um trunfo que pode levar a futuras aplicações catalíticas.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Cao, G.; *Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, properties and applications*. Imperial College Press: **2007**.
- [2] Pradeep, T.; *Nano: The essentials*. McGraw-Hill: New York, **2007**.
- [3] Frenkel, A. I.; Hills, C. W.; Nuzzo, R. G.; *J. Phys. Chem. B*, 105**2001**.
- [4] Somorjai, G. A.; *Introduction to Surface Science Chemistry and Catalysis*, 2. ed., Wiley: New York, **2010**.
- [5] Stark, W. J. et al.; *Chem. Soc. Rev.*, 44, **2015**.
- [6] Liu, M. et al; *Chemical Engineering Journal* 308, 240–247 **2017**.
- [7] Anandan S. et al.; *Journal of Alloys and Compounds* 699, **2017**.
- [8] Castegnaro, M. V.; Alexandre, J.; Baibich, I. M Alves, M. C. M.; Morais, J.; *Materials Research Express*, 1, **2014**.
- [9] Aiken, J. D.; Finke, R. G.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* 145, 1, **1999**.
- [10] Sayyadnejad, M.A., Ghaffarian, H.R. & Saeidi, M. *Int. J. Environ. Sci. Technol*, **2008**.
- [11] Wang, J., Asbach, C., Fissan, H. et al.; *J Nanopart Res*,**2011**.
- [12] Mirkin, C. A. et al, *Chem. Int.* 49, **2010**.
- [13] Roy, S.; Hegde, M. S.; Madras, G.; *Appl. Energy* 86, **2009**.
- [14] Bera, P.; Hegde, M. S.; *Catal. Surv. Asia* 15 (3), **2011**.
- [15] Wang, Y.; Chen, K. S.; Mishler, J.; Cho, S. C.; Adroher, X. C. *Appl. Energ.* 88, **2011**.
- [16] Marsh, H.; Rodríguez-Reinozo, F.; *Activated Carbon*; Elsevier: UK, **2006**.
- [17] Burda, C.; Chen, X. B.; Narayanan, R.; El-Sayed, M. A.; *Chem. Rev.* 105, **2005**.
- [18] Gawande, M. B. et. al.; *Chem. Rev.* 116, **2016**.
- [19] Valodkar et al.; *Mater. Res. Bulletin*, 46, **2011**.
- [20] Wang, S. et. al.; *Carbon* 50, **2012**.
- [21] Chary, K., et. al.; *J. Phys. Chem. B*, 111, **2007**.
- [22] Cheirmadurai, K.; Biswas, S.; Murali, R., Thanikaivelan, P.; *RSC Adv.* 4, **2014**.

- [23] Song, X.; Sun, S.; Zhang, W.; Yin, Z; *J. Colloid Interface Sci.*, 273 **2004**.
- [24] Kawasaki, H.; et. al.; *Chem. Commun.* 47, **2011**.
- [25] Mott, D.; Galkowski, J.; Wang, L. Y.; Luo, J.; Zhong, C. J.; *Langmuir* 23, **2007**.
- [26] Songping, W.; Shuyuan, M.; *Mater. Lett.* 60, **2006**.
- [27] Anastas, P.; Warner, J.; *Green Chemistry: Theory and Practice*. Oxford University Press: New York, **1998**.
- [28] Nasrollahzadeh M.; Sajadi, S. M.; *J. Colloid Interface Sci.* 457 **2015**.
- [29] Shende, S. et. al.; *World J Microbiol Biotechnol*, 31, **2015**.
- [30] Gopinath M.; Subbaiya S.; Selvam M.; Suresh D.; *Int J Curr Microbiol Appl Sci*, 3, **2014**.
- [31] Nasrollahzadeh M., et. al.; : *RSC Adv.*, 4, **2014**.
- [32] Xiong, j., et. al.; *Green Chem.*, 3, **2011**.
- [33] Castegnaro, M.V.; Kilian, A.S.; Baibich, I.M.; Alves, M.C.M.; Morais, J.; *Langmuir*, 29, **2013**.
- [34] Boita, Jocenir; Castegnaro, M.V.; Alves, M. C. M.; Morais, J.; *Journal of Synchrotron Radiation*, 22, **2015**.
- [35] Schafer, D.; Castegnaro, M.V.; Gorgeski, A.; Rochet, A.; Briois, V.; Alves, M.C.M.; Morais, J.; *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2017**.
- [36] Castegnaro, M. V.; Gorgeski, A.; Balke, B.; Alves, M. C. M.; Morais, J.; *Nanoscale*, 8, **2016**.
- [37] Rehr, J. J.; Albers, R. C.; *Reviews of Modern Physics*, 72 ,**2000**.
- [38] Panigrahi, S.; et. al.; *Journal of Nanoparticle Research*, 6, **2004**.
- [39] Shin, D. O.; et. al.; *Journal of Materials Chemistry*, 6, **2010**.
- [40] Eustis s.; El-Sayed M. A.; *Chem. Soc. Rev.*, 35, **2006**.
- [41] Young, H. D.; Freedman, R. A.; *Addison Wesley*, **2009**.
- [42] Scheider, C. A.; Rasband W. S.; Elicieri K. W.; *Nat. Methods*, 9 (7), **2012**.
- [43] Cullity, B. D.; Stock, S. R.; *Elements of X-Ray Diffraction*. 3ed. Prentice Hall: New Jersey, **2001**.
- [44] Fadley, C. S.; *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A*, 601, **2009**.

[45] Niemantsverdriet, J. W. *Spectroscopy in Catalysis*. 3. ed. Weinheim: WILEY-VCH: Verlag GmbH, **2007**.

[46] Moulder, J. F.; Stickle, W. F.; Sobol, P. E.; Bomben, K. D. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*; Chastain, J., Ed.; Perkin-Elmer Corporation: Eden Prairie, MN, **1992**.

[47] Zhang, Z., Wang, Z., He, S., Wang, C., Jin, M., & Yin, Y.; *Chemical Science*, *6*(9), **2015**.

[48] Poulston, S.; Parlett, P. M.; Stone, P.; Bowker, M.; *Surf. Interface Anal.* **1996**, *24*, 811.

[49] http://www.ccp14ac.uk/ccp/web-mirrors/powdcell/a_v/v_1/powder/e_cell.html