

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE FÍSICA**

**ESTUDOS *IN SITU* DA FORMAÇÃO DE COMPOSTOS DE COBRE
NANOPARTICULADOS**

Jocenir Boita

Porto Alegre
2010

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE FÍSICA**

**ESTUDOS *IN SITU* DA FORMAÇÃO DE COMPOSTOS DE COBRE
NANOPARTICULADOS[†]**

Jocenir Boita

Dissertação realizada sob orientação do Prof. Dr. Jonder Moraes e apresentada ao Instituto de Física da UFRGS, em preenchimento parcial dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física.

Porto Alegre – 2010

[†] Trabalho financiado pela CAPES e CNPq.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Jonder Moraes, pela compreensão e paciência durante este tempo, e por não ter desistido de mim durante as dificuldades que eu tive, e que ainda tenho. Sou grato a Prof^a. Dra. Maria do Carmo Martins Alves, pela incessante ajuda no aprendizado da técnica de absorção de raios X, aos colegas do grupo de Espectroscopia de Elétrons LEE⁻ da UFRGS, (Alex Sandre Kilian, Adriana Rodrigues, Fabiano Bernardi, Jéssica Alexandre e Talita Bürger) pela ajuda desde a síntese química até tratamento de dados nas diversas técnicas mencionadas neste trabalho.

Ao pessoal das oficinas de vidro e mecânica, que contribuíram para a confecção do reator, ao LNLS pelos tempos de linha concedida ao grupo (LEE⁻), onde aprendi muito em cada tempo de linha que participei.

Não poderia deixar de agradecer ao programa de pós-graduação da UFRGS, em especial a Prof^a Márcia Barbosa, e aos professores membros da banca examinadora.

Sou grato ao Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFRGS e ao professor Sérgio Ribeiro Teixeira pelas medidas de DRX.

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

Agradeço aos meus pais e irmãos pela fé depositada, e a minha mulher Lediane por caminhar sempre comigo e me ajudar a cada passo dado.

RESUMO

Neste trabalho foi realizado o monitoramento da formação de agregados de cobre (micro e nano) particulados em solução aquosa através da técnica de DXAS *in situ* (Espectroscopia de Absorção de Raios X no modo Dispersivo), com resolução temporal. Uma parte importante deste trabalho foi o desenvolvimento de um reator adequado para a realização dos experimentos *in situ*. Os espectros de XAS mostraram a evolução temporal das propriedades eletrônicas e estruturais na vizinhança dos átomos de cobre, desde os íons em solução até a formação de agregados. Foi estabelecida uma correlação entre os resultados obtidos por DXAS com outras técnicas de caracterização utilizadas (MEV, DRX, XPS). O trabalho desenvolvido nesta dissertação contribuirá para futuros estudos de processos envolvidos na formação de nanopartículas, visando suas aplicações em catalisadores, células combustíveis e biosensores.

ABSTRACT

In this work, we have monitored the formation of copper based aggregates (micro and nano sized) in aqueous solution using the DXAS *in situ* technique (dispersive x-ray absorption spectroscopy), in the time resolved mode. A crucial part of this work was the development of a dedicated reactor for the *in situ* experiments. The XAS spectra showed the evolution of the structural and electronic properties around the copper atoms, from the ions in solution until the formation of the aggregates. A correlation between the results obtained by DXAS and by other characterization methods (SEM, XRD, XPS) was established. The work developed in this dissertation will contribute for future investigations of the processes involved in the formation of nanoparticles in solution, which may be applied for catalysts, fuel cells and biosensors.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS E TABELAS	7
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	10
CAPÍTULO 1	12
1. INTRODUÇÃO	12
1.1 Estudos XAS <i>in Situ</i> da formação de nanopartículas em líquidos	14
CAPÍTULO 2	17
METODOLOGIA EXPERIMENTAL	17
2.1 Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAS)	17
2.1.1 XANES	22
2.1.2 EXAFS	25
2.2 Instrumentação para Espectroscopia de Absorção de Raios X no modo Dispersivo (DXAS)	27
2.3 Espectroscopia de Fotoelétrons Induzidos por Raios X (XPS)	33
2.3.1 Instrumentação para XPS	37
2.4 Difração de Raios X (DRX)	40
2.4.1 Instrumentação para DRX	42
2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	46
2.5.1 Instrumentação para MEV	47
CAPÍTULO 3	50
3. CONSTRUÇÃO DO REATOR PARA ESTUDOS DXAS <i>IN SITU</i>	50
3.1 Preparação das reações de síntese	54
CAPÍTULO 4	58
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	58
4.1 Reação (1)	58
4.2 Reação (2)	68
4.3 Reação (3)	73
4.4 Discussão dos resultados	75
CAPÍTULO 5	80
5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	80
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	81

LISTA DE FIGURAS E TABELAS

Figura 1 – Representação de um anel de armazenamento de elétrons _____	18
Figura 2 – Representação da absorção do feixe de raios X pela matéria, medida no modo de transmissão _____	19
Figura 3 – Seção de choque para diferentes fenômenos de interação fóton-matéria ____	20
Figura 4 – Espectro de absorção de raios X do átomo de cobre, com ampliação na região da borda K, e um exemplo da transição eletrônica _____	21
Figura 5 – Espectro de absorção de raios X do Cu metálico medido na linha de luz DXAS do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) _____	22
Figura 6 – Caminho livre médio inelástico dos elétrons em função de sua energia cinética, para vários materiais _____	23
Figura 7 – Espectro XANES na borda K do cobre. No detalhe é representado um modelo de espalhamento múltiplo _____	24
Figura 8 – Sinal de EXAFS, observado no espectro de absorção de raios X da borda K do Cu metálico _____	26
Figura 9 – Espectro de absorção da borda K do kriptonio no estado gasoso (a) e no estado sólido (b) _____	27
Figura 10 – Linha de luz DXAS do LNLS, mostrando os principais componentes que a constituem _____	28
Figura 11 – Princípio de funcionamento da óptica dispersiva. O feixe de raios X atinge a superfície do cristal curvo com diferentes ângulos de incidência, refletindo um feixe policromático _____	30
Figura 12 – Espectros XANES normalizados para o catalisador $CuCl_2 / \gamma - Al_2O_3$ (7,5 wt de Cu), coletados durante o aquecimento da amostra (373-623 K) _____	31
Figura 13 – O desenho a esquerda representa o detector CCD da linha de luz DXAS, e a direita os diversos componentes _____	31
Figura 14 – Espectros da borda K do cobre, medidos na linha DXAS do LNLS, com diferentes tempos de aquisição _____	32
Figura 15 – Representação do processo de fotoemissão _____	33
Figura 16 – Representação de um diagrama de níveis de energia para amostras condutoras aterradas com o espectrômetro _____	34
Figura 17 – Espectro típico de XPS de um padrão de Cu metálico medido no LNLS. BV representa a banda de valência, os outros picos existentes são referentes aos elementos presentes na amostra _____	36
Figura 18 – Nomeclatura para o decaimento radiativo para os ânodos de Al e Mg ____	37
Figura 19 – Representação de um sistema de análise XPS com analisador de elétrons hemisférico, e detalhes do detector de elétrons (<i>Channeltron</i>) _____	39

Figura 20 – Estrutura cristalina do NaCl mostrando arranjo regular dos íons Na ⁺¹ e Cl ⁻¹ . À direita cristais de NaCl, cuja morfologia externa está relacionada ao arranjo da estrutura cristalina _____	41
Figura 21 – Difração de raios X de acordo com a lei de Bragg _____	41
Figura 22 – Tubo de raios X usado em difratômetro _____	42
Figura 23 – Espectro de raios X contínuo e característico para o ânodo de Nb _____	43
Figura 24 – Espectro de raios X contínuo e característico de Nb usando um filtro de Zr _____	43
Figura 25 – Geometria Bragg-Brentano de um difratômetro de raios X, com seus componentes _____	44
Figura 26 – Padrão de difração de raios X de nanopartículas de cobre _____	45
Figura 27 – Localização dos sinais emitidos pela amostra submetida ao feixe de elétrons energéticos _____	46
Figura 28 – Diagrama de um microscópio eletrônico de varredura (JSM – 6400 JEOL E.U.A) _____	47
Figura 29 – Representação esquemática do canhão de elétrons com filamento de tungstênio _____	48
Figura 30 – Imagens de nanocubos de prata obtidos por MEV _____	49
Figura 31 – Representação do reator para estudos <i>in situ</i> em líquido/sólido para experimentos de espectroscopia de absorção de raios X. O reator possui um agitador magnético e dois caminhos para a passagem de raios X, um para estudar a interface sólida, e outro para estudar a fase líquida de reações em catalisadores heterogêneos _	50
Figura 32 – Arranjo esquemático e foto do reator de T. Ressler, para medidas <i>in situ</i> _____	51
Figura 33 – Reator eletroquímico de J. McBreen e colaboradores _____	52
Figura 34 – Imagem ilustrativa dos componentes que constituem o reator _____	53
Figura 35 – Representação do feixe de raios X atravessando o reator. Vistas frontal e lateral _____	54
Tabela 1: Reagentes utilizados com as respectivas concentrações para cada reação __	55
Figura 36 – (a) Solução de CuCl ₂ .2H ₂ O para a reação (1) e (2). (b) Mistura de todos os reagentes, sendo igual para ambas as reações (1) e (2). (c) Aspecto final da reação (1), e (d) aspecto final da reação (2) _____	56
Figura 37 – Estrutura cristalina do CuO, onde o cobre está ligado por átomos de oxigênio em uma geometria quadrado planar ligeiramente distorcida _____	59
Figura 38 – Espectros de XANES em (a) e derivada em (b) da borda K do cobre dos padrões de referência: solução de cloreto de cobre (CuCl ₂), CuCl ₂ .2H ₂ O sólido, óxido cúprico (CuO), óxido cuproso (Cu ₂ O) e do cobre metálico (Cu ⁰). Estes padrões foram medidos na linha de luz DXAS _____	59
Figura 39 – Estrutura cristalina do Cu ₂ O, o cobre esta ligado linearmente a dois átomos de oxigênio _____	60
Figura 40 – Evolução qualitativa dos níveis 4 <i>p</i> para diferentes geometrias do cobre _	61

Figura 41 – Cinética com evolução temporal de toda a reação com 188,2 minutos. O tempo de acumulação de cada espectro é de 1 segundo	62
Figura 42 – XANES da borda K do cobre com diversos tempos de reação, de ($t = 0$) a ($t = 188,2$ min) para a reação (1)	63
Figura 43 – Comparação do último espectro obtido na cinética da reação (1) com o espectro do sólido formado no final da reação (1)	64
Figura 44 – Espectro “Survey” de XPS do precipitado da reação (1). São identificados os picos $O 1s$, $C 1s$, $Cl 2s$, $Cl 2p$, $N 1s$, além dos $Cu 2p$, $3p$ e $3s$	65
Figura 45 – Espectro de XPS do precipitado da reação (1) na região do $Cu 2p$, mostrando a presença de ligações $Cu-Cl$ e $Cu-O$. Também é mostrada a mesma região para o padrão de cobre metálico	66
Figura 46 – Difratoograma de raios X do precipitado da reação (1) mostrando picos correspondentes a $Cu_2(OH)_3Cl$	67
Figura 47 – Micrografias do precipitado da reação (1)	67
Figura 48 – Curvas de XANES da borda K do cobre da reação (2) com os tempos de (68 min) e (200 min). Comparados aos padrões de cobre (Cu_2O, CuO, $CuCl_2$ solução, $CuCl_2$ sólido e Cu^0)	69
Figura 49 – Comparação do último espectro obtido na cinética da reação (2) com o espectro do sólido formado no final da reação (2)	70
Figura 50 – Espectro de XPS do precipitado da reação (2), e do padrão de cobre na região do $Cu 2p$. Foram identificadas as componentes $Cu-Cl$ e $Cu-O$	71
Figura 51 – Difratoograma de raios X do precipitado da reação (2)	72
Figura 52 – Micrografias do precipitado da reação (2)	72
Figura 53 – Dados de XPS para o precipitado da reação (3). O padrão de Cu metálico é colocado como referência	73
Figura 54 – Difratoograma de raios X do precipitado da reação (3) com identificação dos planos cristalinos do Cu^0	74
Figura 55 – Micrografias do precipitado obtido na reação (3). (a) com aumento de 1000x, (b) com aumento de 3500x, (c) com 5500x e (d) com um aumento de 15000x	75
Figura 56 – Estrutura cristalina da Atacamita com dois possíveis sítios de cobre	77
Figura 57 – Estrutura cristalina da Paratacamita com dois possíveis sítios de cobre	78

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

DXAS	“Dispersive X-ray Absorption Spectroscopy”
XPS	“X-ray Photoelectron Spectroscopy”
DRX	Difração de Raios X
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
XAS	“X-ray Absorption Spectroscopy”
XANES	“X-ray Absorption Near Edge Structure”
EXAFS	“Extended X-ray Absorption Fine Structure”
LNLS	Laboratório Nacional de Luz Síncrotron
Cu⁰	Cobre metálico
$h\nu$	Energia do fóton
E_c	Energia cinética do fotoelétron
E_b	Energia de ligação do elétron
h	Constante de Planck
m	Massa do elétron
λ	Caminho livre médio inelástico
μ	Coefficiente de absorção
eV	Elétron-volt
I	Intensidade do feixe transmitido
I_0	Intensidade do feixe incidente
I_E	Intensidade do feixe transmitido na linha DXAS
Δl	Varição do número quântico do momento angular orbital
Δm	Varição do número quântico da componente z do momento angular total
cfc	Estrutura cristalina de corpo de face centrada
k	Vetor de onda do fotoelétron
BV	Banda de valência
E_f^{sp}	Nível de Fermi do espectrômetro
E_f^s	Nível de Fermi da amostra
ϕ_s	Função trabalho da amostra
ϕ_{sp}	Função trabalho do espectrômetro

CCD	“Coupled Charged Device”
μm	Micrômetro
Alk_{α}	Linha k_{α} do ânodo de alumínio
Mgk_{α}	Linha k_{α} do ânodo de magnésio
$NaCl$	Cloreto de sódio
LaB_6	Hexaboreto de Lantânio
CuO	Óxido cúprico
Cu_2O	Óxido cuproso
PVP	Polivinilpirrolidona
ml	Unidade de volume
nm	Nanômetro
V	Potencial
λ_e	Comprimento de onda do elétron
ms	Milisegundo
kV	Kilovolt
K	Kelvin
$^{\circ}C$	Celsius
E_B^F	Energia de ligação em relação ao nível de Fermi
UHV	“Ultra-High Vacuum”
SXS	Linha de luz para “Soft X-ray Spectroscopy”

CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO

A nanociência, nome destinado ao estudo de materiais com dimensões nanométricas ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$), tem seu marco inicial confirmado através da conferência de Richard Feynman em 1959, intitulada: “Está cheio de espaço lá embaixo” (*There is plenty of room at the bottom*), realizada em um encontro da *American Physical Society* em 29 de dezembro de 1959 [1-3]. O físico Richard Feynman destacou a possibilidade do desenvolvimento de dispositivos na escala de átomos e moléculas. Seu pensamento também previa que seria possível a manipulação e o controle de materiais em escala atômica. Atualmente o físico Richard Feynman é considerado o pai da nanotecnologia, devido à sua visão moderna sobre a investigação a nível atômico realizada atualmente. A nanociência vem inserindo conceitos e idéias novas no mundo científico, unindo diferentes áreas do conhecimento em prol de um objetivo ou de uma aplicação tecnológica.

Em 1974 o professor Norio Taniguchi, da universidade de Ciência na cidade de Tóquio (Japão), em sua conferência intitulada: “*On the Basic Concept of Nanotechnology*” na “*Proceedings of the International Conference of Production Engineering*”, cria formalmente a palavra “nanotecnologia”, designando-a como o conjunto de estudos e aplicações referentes aos objetos e processos na escala do nanômetro [1, 3].

As aplicações de nanopartículas em materiais começaram a ser desenvolvidas há muitos séculos atrás. O artefato mais antigo que se tem conhecimento, diz respeito aos cálices de Lycurgus, desenvolvidos no século IV d.C. [1, 2]. Este exemplo de “nano artesanato” é feito de um vidro que parece verde sob luz refletida, e fica vermelho translúcido sob luz

transmitida através do cálice. O efeito óptico ocorre por existir um composto de nanopartículas de ouro e prata com apenas 70 nm de diâmetro [1]. A partir do século IX d.C. outros artefatos começaram a ser produzidos, envolvendo o uso de nanopartículas metálicas de cobre, ouro e prata, [4, 5].

A nanotecnologia é uma ciência que busca relacionar a manipulação da matéria no nível atômico, com o interesse de criar novos materiais com uma precisão de átomo a átomo, refletindo na melhoria do produto final. Nas últimas duas décadas foram desenvolvidas pesquisas envolvendo a síntese de nanopartículas metálicas de cobre [6-9], com o interesse de explorar as suas propriedades físicas e químicas [10-12]. O controle do tamanho e da morfologia das nanopartículas metálicas de cobre refletem grande influência sobre as propriedades ópticas, magnéticas, eletrônicas e estruturais desses materiais [6, 10-13]. O controle dessas propriedades é de grande importância para aplicações em catálise, células combustíveis e sensores a gás, que utilizam partículas de óxidos de cobre (CuO e Cu_2O) [4, 7].

O objetivo desta dissertação é realizar o monitoramento da formação de agregados de cobre, através da técnica de Espectroscopia de Absorção de Raios X no modo Dispersivo (DXAS) *in situ* com resolução temporal. Para atingir este objetivo foi necessária a construção de um reator específico e versátil, exclusivo para este estudo. Essa técnica nos fornece informações sobre as propriedades eletrônicas e estruturais dos agregados de cobre durante a sua formação em solução aquosa. O trabalho desenvolvido nesta dissertação contribui para o entendimento dos processos envolvidos na formação de nanopartículas visando suas aplicações em catalisadores, células combustíveis e biosensores [8, 14].

1.1 Estudos XAS *in Situ* da formação de nanopartículas em líquidos

O estudo *in situ* da formação de nanopartículas pode contribuir para melhor controle da forma, tamanho e atividade catalítica das nanopartículas. Porém, diante das dificuldades deste tipo de investigação, existem poucos trabalhos detalhados que mostram a formação de nanopartículas metálicas em solução aquosa. A caracterização da Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAS) *in situ* permite estudar as mudanças que ocorrem na estrutura eletrônica de um elemento químico, a geometria local ao redor do átomo sondado, seu estado de oxidação, a desordem local, a natureza e a distância de átomos vizinhos. Cada vez mais são realizadas novas pesquisas usando XAS *in situ* em nanopartículas de cobre e óxido de cobre, seja no estudo de sua formação, ou no emprego de condições reacionais. O objetivo principal é controlar o tamanho e a estrutura eletrônica destas nanopartículas, visando suas futuras aplicações em catálise, células combustíveis e sensores a gás [4, 7].

A técnica de XAS *in situ* permitiu que Bing-Joe Hwang e colaboradores investigassem as fases iniciais da formação de *clusters* bimetálicos de Pt-Cu [8]. Estes autores usaram Hidrazina (N_2H_4) como agente redutor para os sais de Cu^{+2} e Pt^{+4} . A reação foi realizada a temperatura ambiente e sob pressão atmosférica. Neste experimento foi usado um reator que continha uma haste de teflon oca, e em sua extremidade foi colocado um filme de Kapton[®]. Com o posicionamento da haste era possível controlar a espessura do líquido dentro do reator. Foram realizadas medidas na borda K do cobre e na borda L_{III} da platina em modo de transmissão sem resolução temporal. Nesse [8] estudo, a formação de agregados de cobre é claramente mostrada através da evolução dos espectros de XANES (estudos das estruturas finas ao redor da borda de absorção), à medida que a hidrazina é adicionado na solução contendo o sal de cobre. Este estudo [8] oferece uma visão aprofundada do mecanismo de formação e crescimento das nanopartículas de Pt-Cu. Os autores destacam que o controle da

formação das nanopartículas de cobre possibilita obter um entendimento mais detalhado de seu tamanho e forma finais. Como resultado é possível produzir nanopartículas metálicas e bimetalicas mais eficientes cataliticamente.

Outro estudo importante corresponde à formação de nanopartículas bimetalicas de Pd-Cu [15] por Sylvia H. Y. Lo e colaboradores. Neste sistema foram empregados um complexante (citrato de sódio) e um polímero (PVP), que controla o crescimento das nanopartículas de Pd-Cu. A mistura de PVP e citrato de sódio com os precursores metálicos de Pd e Cu, foi reduzida com formaldeído em solução alcalina dentro de um recipiente transparente. Foram realizadas medidas na borda K do Cu e na borda K do Pd em modo de transmissão, porém sem resolução temporal.

A realização de estudos XAS *in situ* para monitorar a formação de nanopartículas metálicas necessitam de reatores que permitam seguir a evolução da reação (em fase líquida ou em fase sólida) [16-19]. Os espectros coletados refletem então a evolução nas propriedades eletrônicas e estruturais sob condições reacionais.

Esta dissertação buscou acompanhar a formação de agregados de cobre, através de medidas DXAS *in situ*, com resolução temporal, na borda K do cobre, e tendo como base os trabalhos de Bing-Joe Hwang et. al. e Sylvia H. Y. Lo et. al [8, 15]. Foi necessária a construção de um reator para medidas *in situ* em líquidos. O estudo realizado nessa dissertação se diferencia em relação aos demais trabalhos pelo monitoramento realizado com resolução temporal, o que permitiu acompanhar a formação de agregados em solução durante a reação. O reator desenvolvido permite a passagem de raios X através da solução, cuja espessura sondada no líquido é ajustável. Este reator é prático, e versátil, e permitirá estudar outros metais de transição no futuro.

No capítulo 2 serão apresentados os fundamentos das técnicas experimentais utilizadas, as técnicas de absorção de raios X (XAS e DXAS), espectroscopia de fotoelétrons

induzidos por raios X (XPS), a difração de raios X (DRX) e a microscopia eletrônica de varredura (MEV). No capítulo 3 serão abordados o projeto do reator utilizado para medidas de DXAS *in situ* e as reações investigadas. No capítulo 4 serão apresentados os resultados obtidos, que serão correlacionados e discutidos. Finalmente, no capítulo 5 serão apresentadas as principais conclusões desta dissertação e as perspectivas de trabalhos futuros.

CAPÍTULO 2

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

2.1 Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAS)

Logo após a descoberta dos raios X por Röntgen em 1895 [20], foram realizados os primeiros experimentos utilizando raios X para analisar a matéria. O desenvolvimento da técnica de absorção de raios X ocorreu a partir dos anos 70, com a criação de laboratórios de luz síncrotron, apesar de o fenômeno ser conhecido anteriormente. Para produção de radiação síncrotron, partículas (elétrons ou pósitrons) são inicialmente aceleradas em um acelerador linear ou cíclico e posteriormente injetadas em um anel de armazenamento. O anel de armazenamento é mantido sob ultra alto vácuo (10^{-9} a 10^{-10} Torr), no qual as partículas com velocidades relativísticas são defletidas de uma trajetória retilínea por campos magnéticos produzidas em ímãs de dipolos, momento quando ocorre a produção de radiação síncrotron [21-23] (fig. 1).

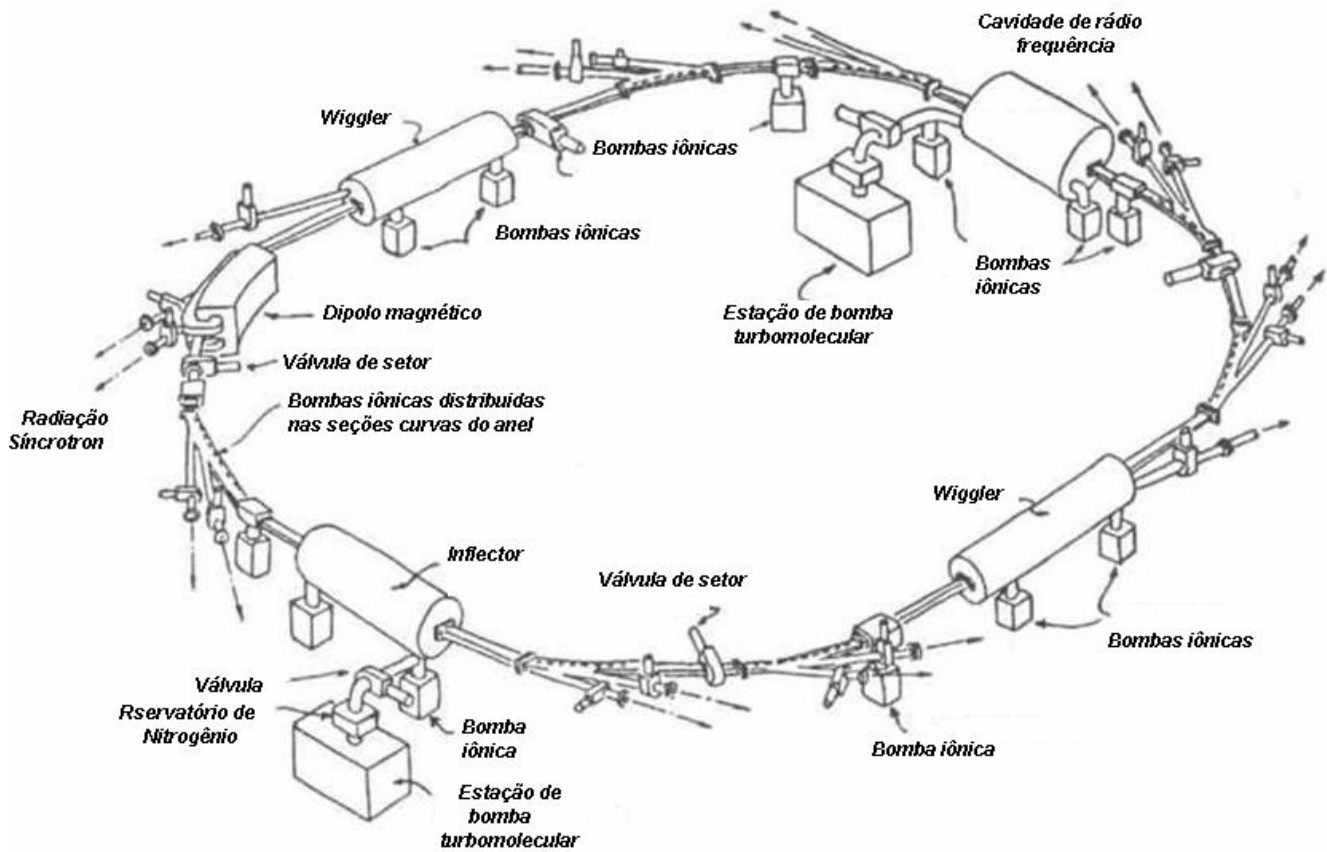


Figura 1: Representação de um anel de armazenamento de elétrons [Koningsberger and R. Prins et al J. Godel] [24].

A radiação síncrotron é emitida dentro do dipolo, na direção tangencial à curvatura da trajetória dos elétrons, como um cone de luz estreito. A perda de energia das partículas no anel de armazenamento é inevitável, e ocorre devido às interações partícula-partícula, partícula-gás residual ou pela própria emissão da radiação síncrotron. É necessário o uso de cavidades de radiofrequência no anel de armazenamento, que mantêm a energia das partículas através da aplicação de um campo eletromagnético oscilatório. Desta forma a corrente de elétrons decresce exponencialmente desde o momento da injeção, podendo ser utilizada por várias horas [24, 25]. Dispositivos de inserção como *Wigglers* e onduladores, possibilitam outra forma de produzir radiação síncrotron. Estes dispositivos são constituídos por vários dipolos magnéticos dispostos em paralelo, com polaridades opostas entre si, e distribuídos ao longo das seções retas do anel de armazenamento [24, 25].

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

A técnica de absorção de raios X consiste na medida do coeficiente de absorção de raios X, por um elemento químico presente na amostra, em função da energia de fótons incidentes. O feixe de raios X, monocromático ou policromático, atravessa a amostra que pode ser um material cristalino, policristalino, amorfo ou líquido. A absorção pode ser descrita matematicamente através da seguinte equação diferencial:

$$dI = -\mu I_0 dx \quad (\text{eq. 1}).$$

Quando um feixe de raios X monocromático de intensidade I_0 incide em uma camada de espessura bem fina dx de um material absorvedor, a intensidade é reduzida a dI (fig. 2), relacionados por uma constante de proporcionalidade μ , chamada de coeficiente de absorção linear.

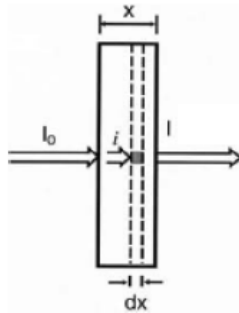


Figura 2: Representação da absorção do feixe de raios X pela matéria, medida no modo de transmissão [26].

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

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (\text{eq. 2}).$$

A interação da radiação eletromagnética com a matéria pode ocorrer de diferentes formas, destacando-se a absorção nuclear, a criação de pares elétron-pósitron e o

espalhamento Compton, observadas para fótons de alta energia. Na faixa de baixa energia são notados o espalhamento Thomson e Compton, e a absorção de fotoelétrons induzidos por raios X (fig. 3). No espalhamento Thomson a radiação emitida possui o mesmo comprimento de onda da radiação incidente (espalhamento elástico). No espalhamento Compton os raios X incidem sobre elétrons livres ou fracamente ligados, assim a radiação espalhada possui um comprimento de onda maior que o da radiação incidente (espalhamento inelástico) devido à transferência de energia do fóton para o elétron. Esses processos estão diretamente ligados à energia dos fótons incidentes.

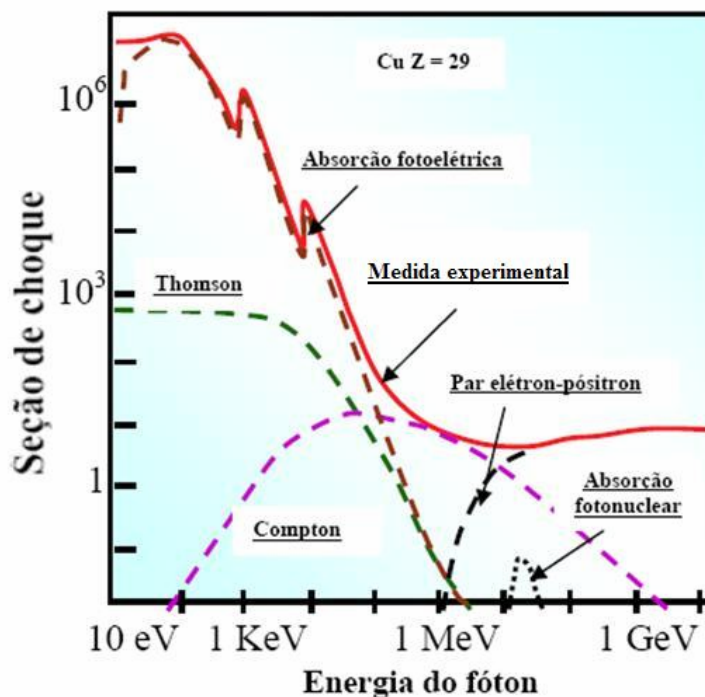


Figura 3: Seção de choque para diferentes fenômenos de interação fóton - matéria [27].

O processo de absorção pode ocorrer em diferentes faixas de energia incidente, desde o infravermelho até na faixa de raios X duro. As descontinuidades na curva de absorção fotoelétrica correspondem às bordas K, L, M,... (de maior para menor energia) e junto destas bordas acontecem as transições eletrônicas dos níveis $n = 1, 2, 3, \dots$ [7, 24, 28] (fig. 4). A borda K de absorção ocorre quando o elétron é excitado do nível 1s, a borda L corresponde à

retirada de um elétron do nível $n = 2$, na borda M o nível excitado é o $n = 3$, e assim sucessivamente para as demais bordas de absorção.

Ao incidir na amostra um feixe de raios X com uma energia menor do que a energia de ligação de um determinado nível a ser sondado, não acontece o processo de emissão de fotoelétrons ($h\nu < E_b$) desta camada. Isto resulta numa baixa variação do coeficiente de absorção, devido a absorção pelos elétrons mais externos do átomo absorvedor, e / ou dos outros elementos químicos presentes na amostra. Quando a energia do feixe de fótons de raios X é igual à energia de ligação dos elétrons da camada sondada ($h\nu = E_b$), ocorre um aumento abrupto do coeficiente de absorção. No caso do cobre metálico temos a borda K (figura 5) [8, 29, 30, 31], uma transição de elétrons que corresponde à transição do nível $1s$ para o estado desocupado $4p$.

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

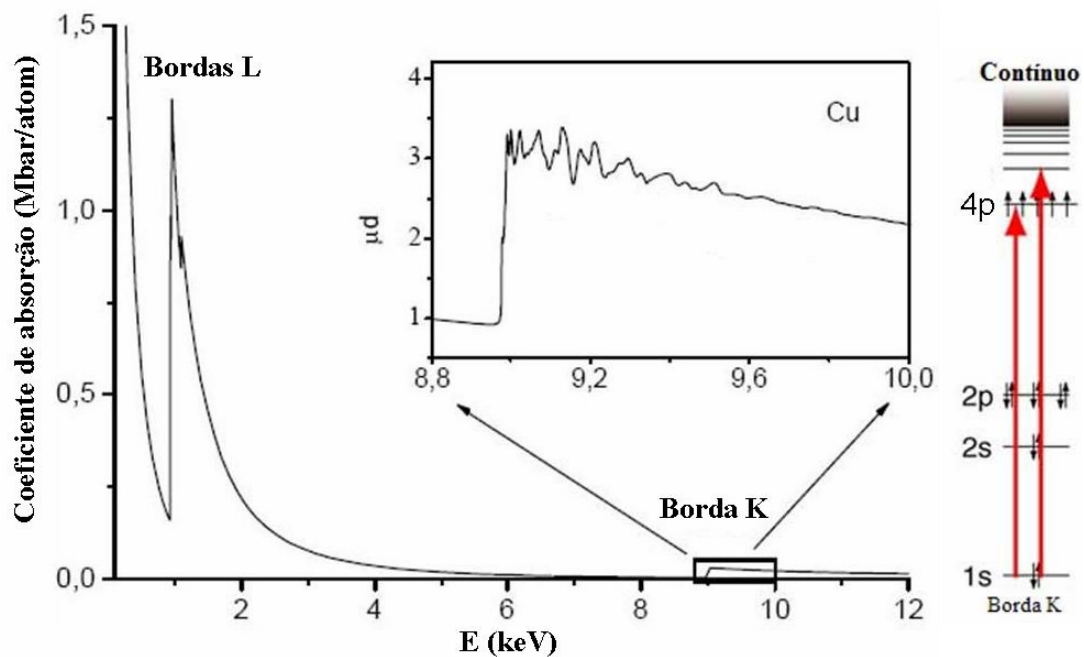


Figura 4: Espectro de absorção de raios X do átomo de cobre, com ampliação na região da borda K, e um exemplo da transição eletrônica [32, 33].

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

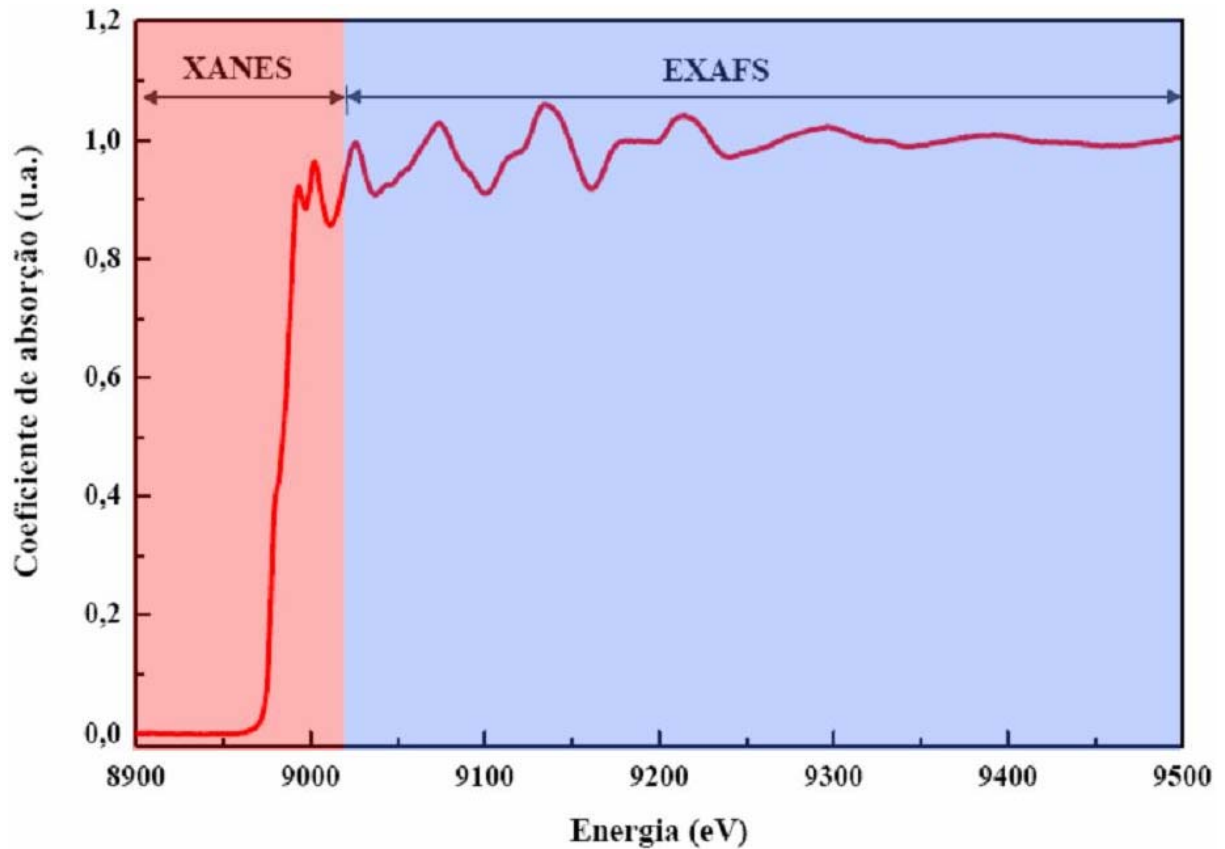


Figura 5: Espectro de absorção de raios X do Cu metálico medido na linha de luz DXAS do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS).

2.1.1 XANES

XANES (*X-Ray Absorption Near Edge Structure*) compreende as estruturas presentes antes e nos primeiros 50 eV acima da borda de absorção [31, 32]. Nesta região observamos a borda de absorção que corresponde a uma transição eletrônica para um nível desocupado acima do nível de Fermi [11], e oscilações que se devem ao grande caminho livre médio inelástico dos fotoelétrons (Λ). Para valores de Λ maiores ($E_c < 50$ eV), temos uma maior probabilidade de espalhamentos múltiplos entre o fotoelétron e os átomos espalhadores (fig. 6).

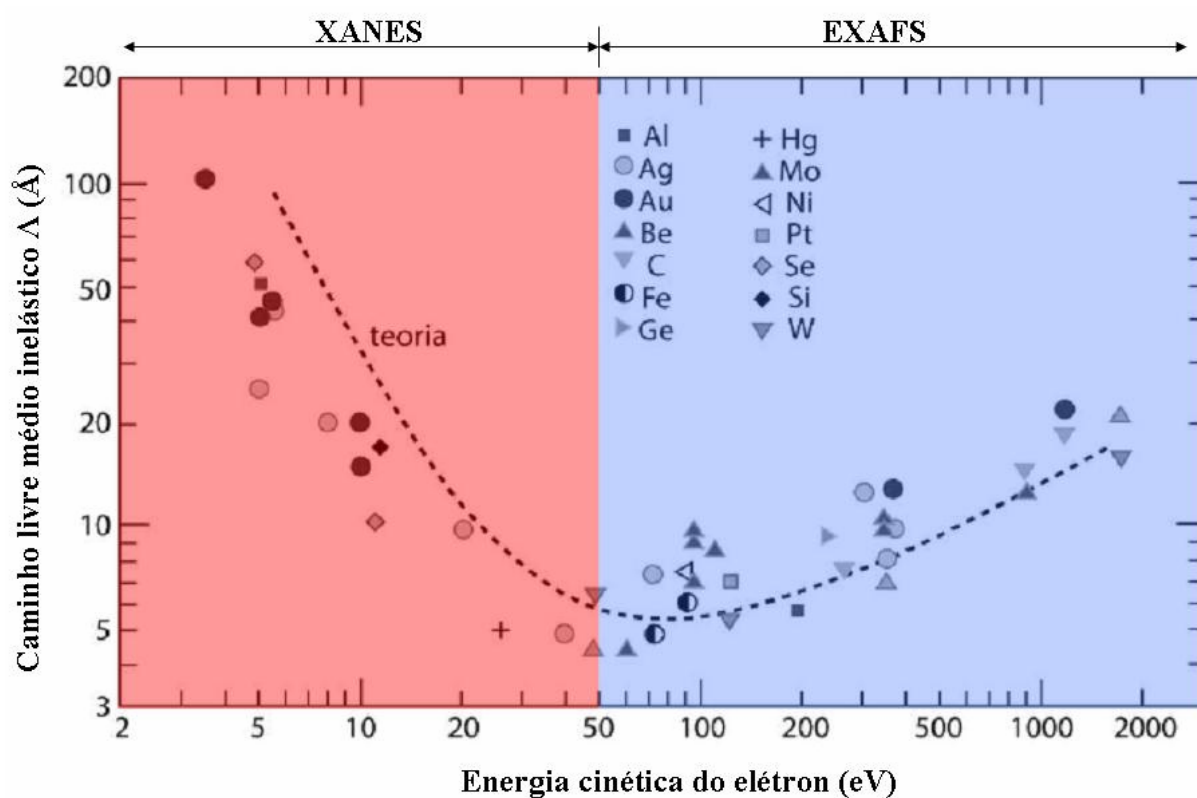


Figura 6: Caminho livre médio inelástico dos elétrons em função de sua energia cinética, para vários materiais [34].

O espalhamento múltiplo na região de XANES permite obter detalhes do arranjo atômico ao redor do átomo absorvedor, e possibilita identificar a presença de compostos químicos, por exemplo, pelos deslocamentos em energia da borda de absorção (fig. 7). A análise cuidadosa da região de XANES fornece informações eletrônicas e estruturais, a geometria local do sítio ocupado pelo átomo absorvedor, o estado de oxidação e a densidade de estados desocupados.

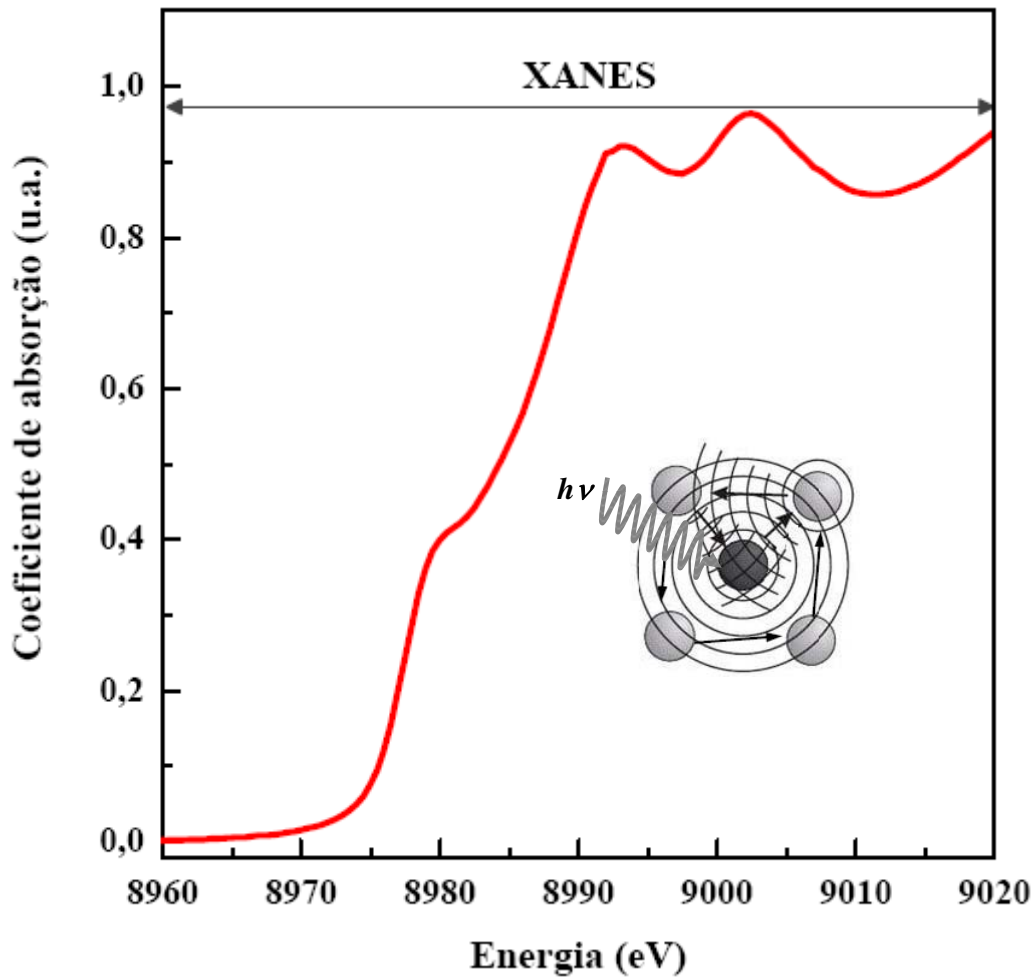


Figura 7: Espectro XANES na borda K do cobre. No detalhe é representado um modelo de espalhamento múltiplo.

A regra de ouro de Fermi permite descrever o coeficiente de absorção $\mu(E)$ por meio de aproximação dipolar [35, 36], para a transição de um elétron em um estado inicial a um estado final [24, 35, 37] dado por:

$$\mu \propto |\langle i | V | f \rangle|^2 \delta(\hbar\omega - E_f + E_i), \quad (\text{eq. 3}),$$

onde $\langle i |$ e $| f \rangle$ são as funções de onda dos estados inicial e final do fotoelétron ejetado, E_i e E_f são as energias desses estados, V é o potencial de interação da radiação eletromagnética incidente com os elétrons ligados do material, e $\hbar\omega$ é a energia do fóton incidente. A função delta garante a conservação de energia. O potencial de interação V pode ser escrito em uma expansão de multipolos. Considerando apenas o primeiro termo não nulo dessa expansão,

obtemos a regra de ouro de Fermi na aproximação dipolar. Dentro dessa aproximação existe uma relação de simetria entre o estado inicial e final do fotoelétron, que dá origem as regras de seleção dipolares onde $\Delta l = \pm 1$ e $\Delta m = 0, \pm 1$. Isso significa que em um espectro de absorção medido nas bordas K ($1s \rightarrow l=0$) e L_I ($2s \rightarrow l=0$), estão sendo sondados os estados finais ($p \rightarrow l=1$). O mesmo ocorre nas medidas das bordas L_{II} e L_{III} ($2p_{1/2}, 2p_{3/2} \rightarrow l=1$), onde são sondados os estados s e d ($l=0$ ou $l=2$).

2.1.2 EXAFS

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

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

$$E_c = \frac{p^2}{2m} = h\nu - E_b, \quad (\text{eq. 4}),$$

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

$$\lambda_e = \frac{h}{p}, \quad (\text{eq. 5}).$$

Para as relações 4 e 5, o comprimento de onda do fotoelétron extraído depende da energia do fóton incidente. O esquema da figura 8 a seguir, mostra a função de onda do fotoelétron sendo espalhada pelos átomos ao redor do átomo absorvedor (representado pela

cor cinza), sendo que parte desta função de onda é retroespalhada e sofre interferências com a própria onda emergente [35]. Estas interferências podem ser construtivas ou destrutivas (fig. 8), e dependendo do tipo de interferência, a amplitude total do estado eletrônico pode ser amplificada ou atenuada, alterando a probabilidade de absorção do fóton.

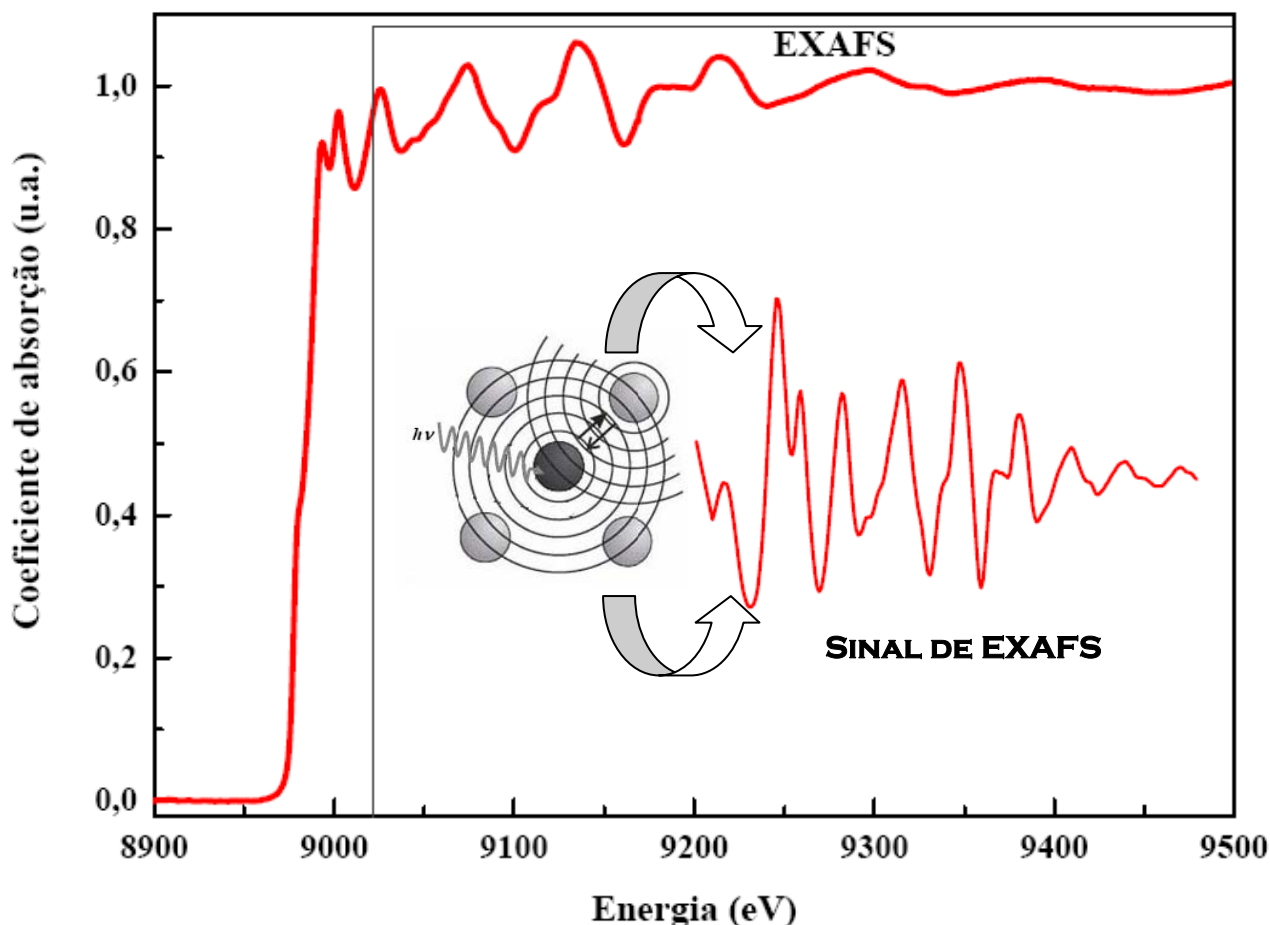


Figura 8: Sinal de EXAFS, observado no espectro de absorção de raios X da borda K do Cu metálico.

No caso de um gás, (sistema próximo ao caso de um átomo isolado) representado na figura 9 (a), observa-se somente a borda de absorção e um decréscimo suave do coeficiente de absorção. No caso do mesmo material no estado condensado (figura 9 b) aparecem oscilações no coeficiente de absorção, que se devem a presença de vizinhos do átomo absorvedor.

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

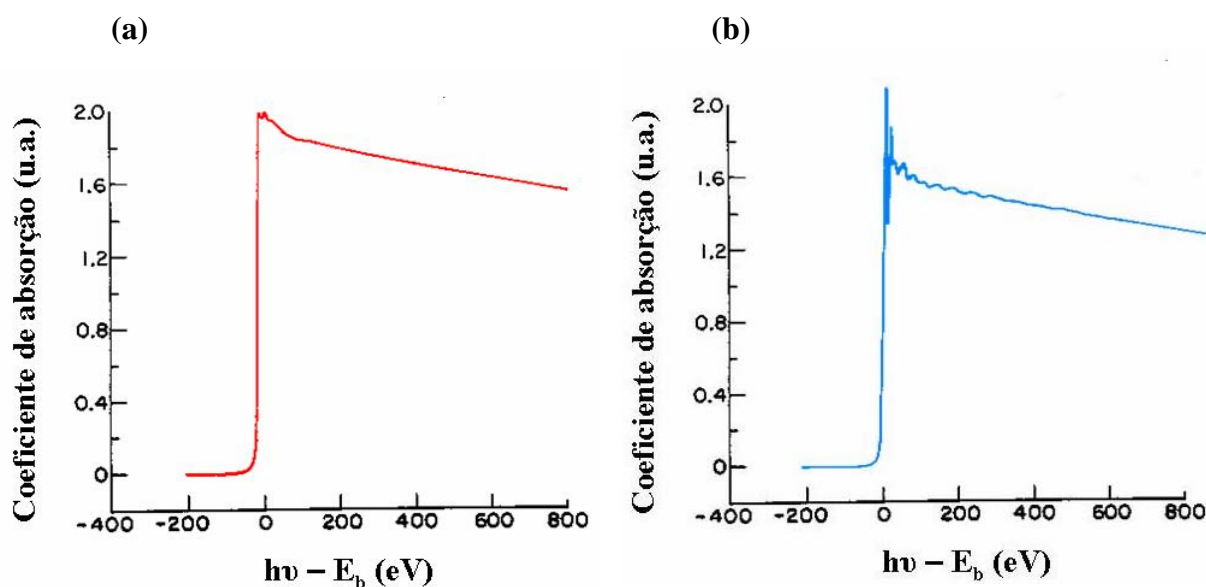


Figura 9: Espectro de absorção da borda K do kriptonio no estado gasoso (a) e no estado sólido (b). [38 adaptada].

2.2 Instrumentação para Espectroscopia de Absorção de Raios X no modo Dispersivo (DXAS)

Medidas de XAS necessitam de uma fonte de raios X sintonizável em energia. A fonte normalmente utilizada é a radiação síncrotron, e em alguns casos existe a possibilidade de utilizar fontes de raios X convencionais. A medida tradicional de XAS é realizada no modo de varredura passo a passo do monocromador. Para cada valor de energia de fóton incidente são medidos os valores das intensidades (incidente e transmitida), que resulta no valor da absorção (eq. 2). O tempo de medida no modo varredura passo a passo em energia, é da ordem de minutos a dezenas de minutos, e em muitos casos são necessários vários espectros que somados resultam em uma relação sinal-ruído satisfatória.

Experimentos no modo dispersivo (DXAS) permitem a coleta de dados imediata para uma janela de energia de fótons, sem a necessidade de varredura. Este privilégio possibilita realizar medidas *in situ* com resolução temporal menor que 1 segundo, com boa precisão e com alta estabilidade, diante do modo de medida convencional [39]. Os principais componentes da linha de luz DXAS do LNLS são mostrados na figura 10.

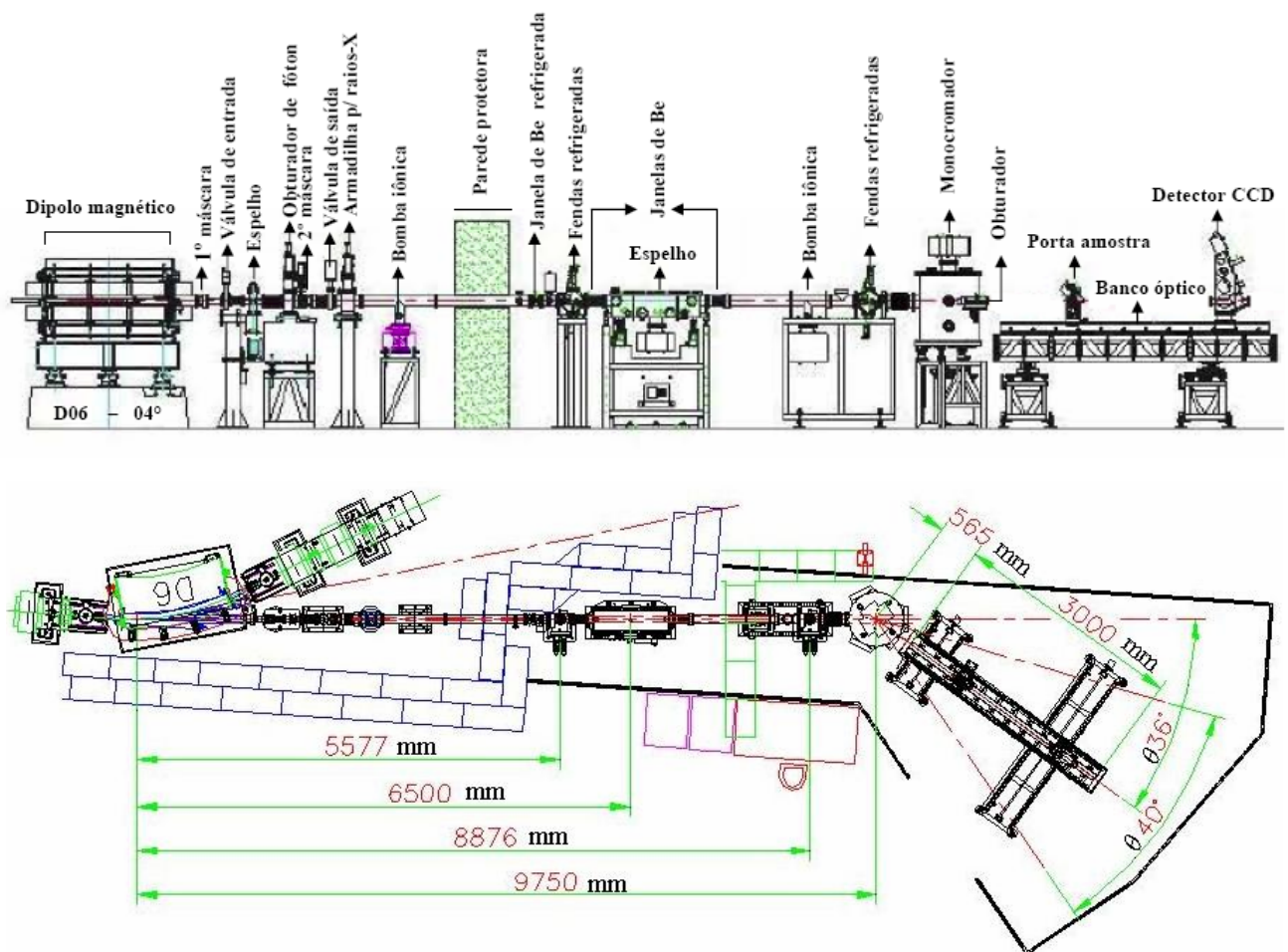


Figura 10: Linha de luz DXAS do LNLS, mostrando os principais componentes que a constituem [40].

A linha de espectroscopia de absorção de raios X no modo dispersivo (DXAS) do LNLS opera na faixa de raios X de 4 a 14 kV [41].

O monocromador de cristal curvo de Si (111) seleciona uma “janela” de energia do feixe incidente de até centenas de eV. Seu mecanismo permite dois movimentos

independentes nas extremidades do cristal, definindo o raio de curvatura do cristal [40]. A parte central do cristal não é alterada, que conta com um outro mecanismo para correção de torção. Todo o monocromador fica em uma câmara de ultra alto vácuo [40, 42].

O emprego de um cristal curvo permite que a radiação síncrotron incidente atinja a superfície do cristal em diferentes ângulos de incidência simultaneamente (fig. 11) [16, 40, 43, 44]. Cada região do cristal difrata o feixe com uma energia diferente, já que esta depende do ângulo de incidência, de acordo com a lei de Bragg:

$$2d\sin\theta = n\lambda, \quad (\text{eq. 6})$$

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

A curvatura do cristal permite a focalização do feixe na região da amostra, convergindo para um diâmetro de $500\mu\text{m}$. Logo após o feixe atravessar a amostra, ele começa a divergir, e cada posição dentro do feixe formado corresponde a um valor de energia. A utilização de um detector com resolução espacial após a amostra é necessário, pois fornece uma medida resolvida em energia do feixe transmitido. O espectro de absorção é adquirido com duas medidas, sendo a primeira apenas da intensidade I_0 e outra com a amostra posicionada no ponto de focalização I_E . Ao calcular o logaritmo natural entre as duas medidas, obtêm-se o espectro de absorção da amostra (eq. 2). Com isso é possível obter espectros com boa qualidade sinal-ruído em um tempo de aquisição da ordem de segundos [41], o que permite realizar estudos em função do tempo (fig. 12) [45] e obter uma cinética da reação. No caso da linha de luz DXAS do LNLS, podemos realizar estudos de cinética com uma resolução de 100 ms . O uso de um espelho em incidência rasante proporciona a focalização vertical do feixe de raios X.

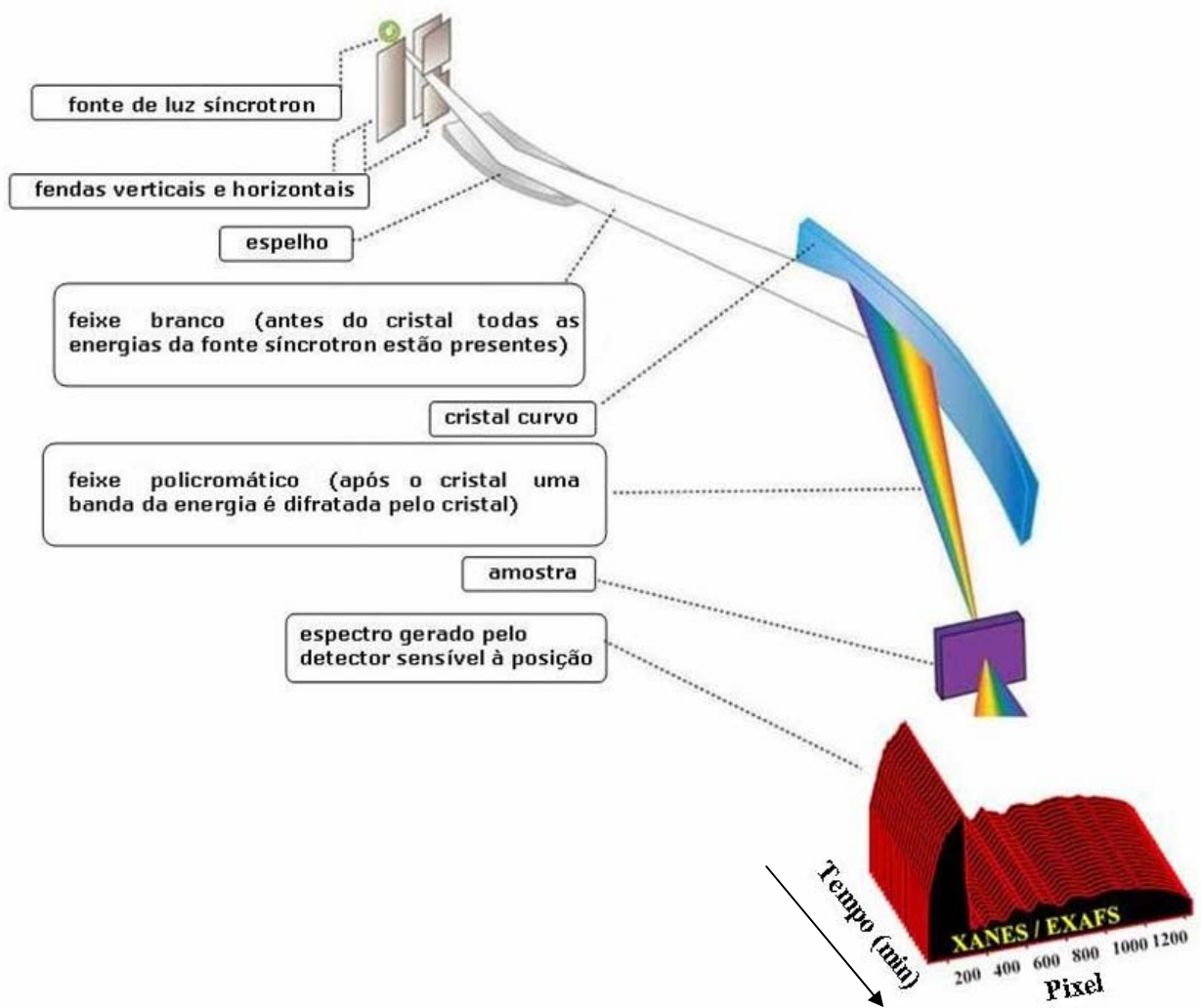


Figura 11: Princípio de funcionamento da óptica dispersiva. O feixe de raios X atinge a superfície do cristal curvo com diferentes ângulos de incidência, refletindo um feixe policromático [40 adaptada].

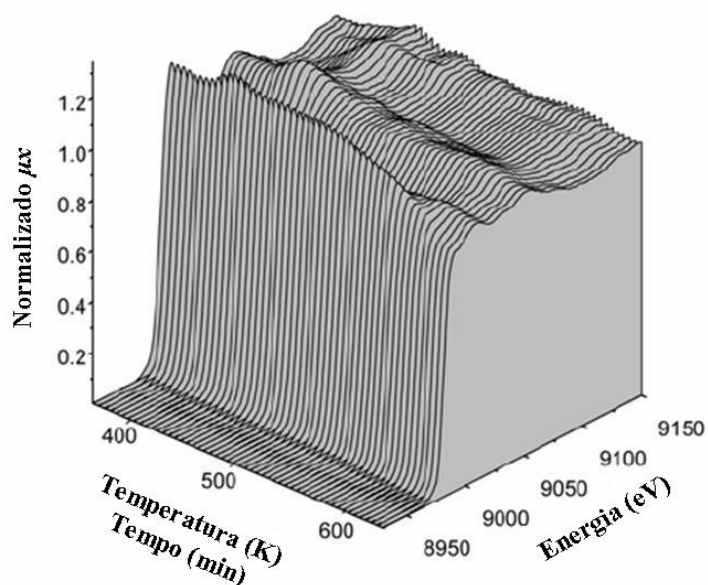


Figura 12: Espectros XANES normalizados para o catalisador $\text{CuCl}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (7.5 wt de Cu), coletados durante o aquecimento da amostra (373 – 623 K) [45].

O feixe de raios X que atravessa a amostra forma uma imagem na tela fluorescente, que é levada até uma câmara CCD através de lentes convencionais (fig. 13). A CCD consiste de um detector da *Princeton Instruments* de 1340 x 1300 pixels com uma área de $20\mu\text{m} \times 20\mu\text{m}$ para cada pixel, gerando um elemento imagem de $26,8 \times 26,0 \text{ mm}^2$. O detector conta com um reservatório para nitrogênio líquido e opera sempre em temperaturas abaixo de 0°C .

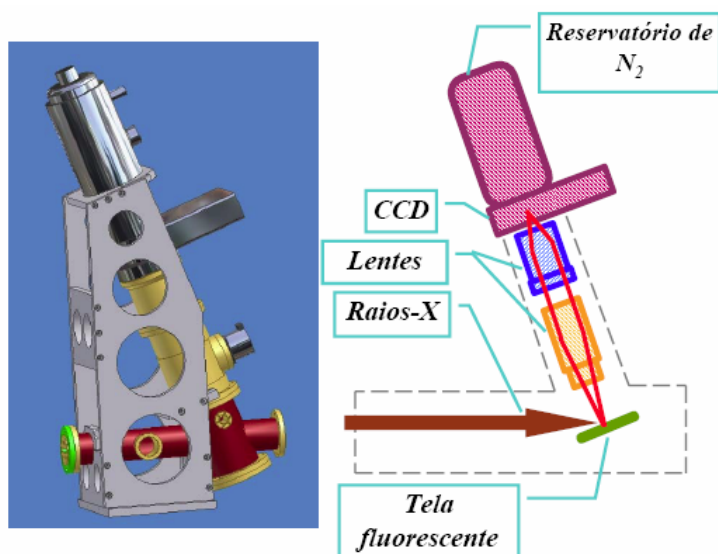


Figura 13: O desenho a esquerda representa o detector da linha DXAS, e a direita os diversos componentes [40, 46].

O detector CCD opera no modo imagem ou no modo espectroscópico. O modo imagem possibilita a observação do feixe de raios X durante a alteração de parâmetros da linha. No modo espectroscópico a CCD funciona como um detector unidimensional. Durante a coleta de dados otimiza-se o tempo de acumulação para obter um espectro com boa relação sinal-ruído. Por exemplo, pode-se adquirir um espectro com um tempo de aquisição de 50 *ms*, e para melhorar a relação sinal-ruído, pode-se realizar 20 acumulações com 1 *s* de tempo de acumulação total, como mostra a figura 14 [41, 47].

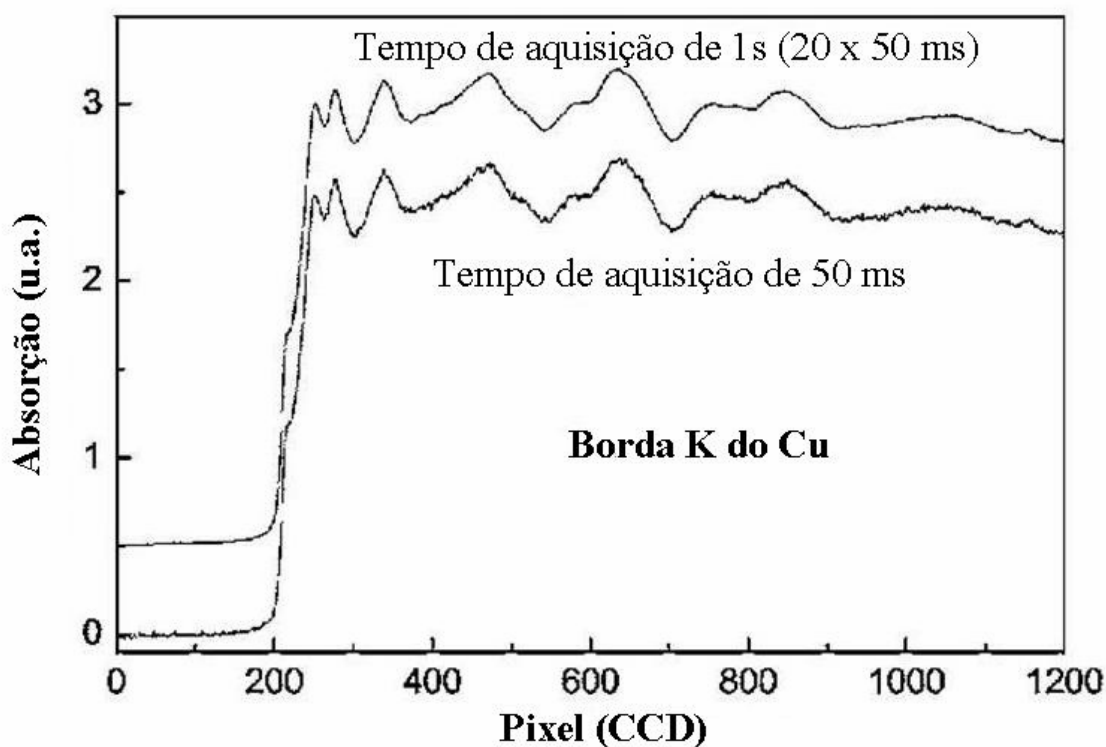


Figura 14: Espectros da borda K do cobre, medidos na linha DXAS do LNLS, com diferentes tempos de aquisição [41].

Para utilizarmos a linha DXAS do LNLS no trabalho desta dissertação, construímos um reator para medidas *in situ*, considerando a óptica dispersiva da linha. O reator permite a coleta de dados com resolução temporal e o controle da espessura do líquido amostrado em seu interior. Este aparato experimental também é versátil para a troca de solução ao final de cada reação, não sendo necessário removê-lo da mesa do porta-amostras. O reator permanece

sempre alinhado com o feixe de raios X, e com o foco da linha posicionado no interior do reator. Sua construção será detalhada no capítulo 3.

Foram realizadas medidas da borda K do cobre durante as reações químicas de formação de agregados. A imagem em pixels coletada pelo detector CCD foi posteriormente convertida em energia. A conversão foi realizada no software ATHENA através da ferramenta “*Calibrate Dispersive XAS*” [48].

2.3 Espectroscopia de Fotoelétrons Induzidos por Raios X (XPS)

A técnica de Espectroscopia de Fotoelétrons induzidos por Raios X (XPS) é baseada no efeito fotoelétrico explicado por Albert Einstein em 1905. Este efeito corresponde à emissão de fotoelétrons de uma superfície após a absorção de fótons (fotoemissão) [34, 49]. A figura 15 mostra o processo de fotoemissão e uma representação dos níveis de energia.

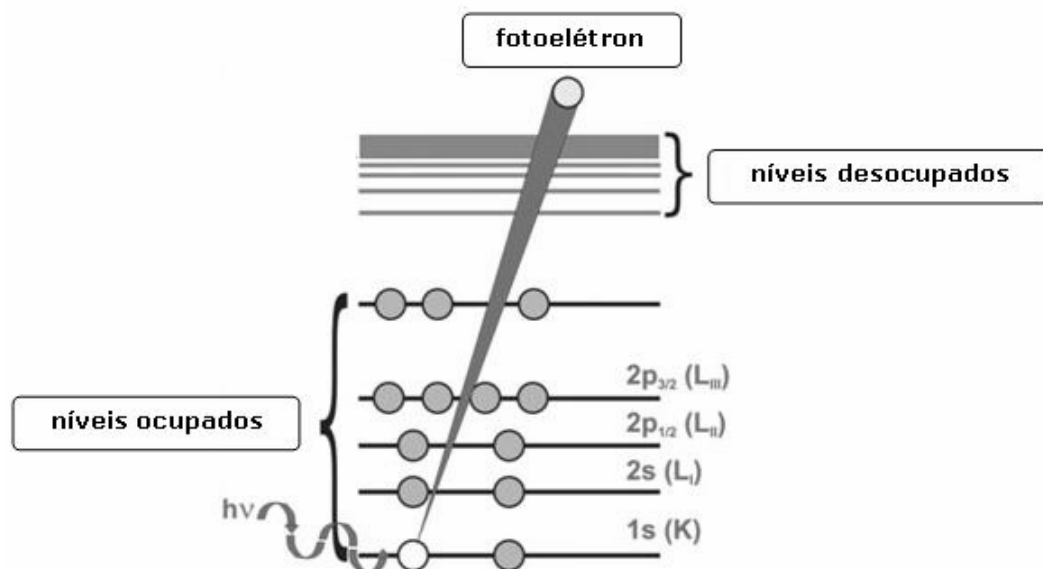


Figura 15: Representação do processo de fotoemissão [50].

A técnica XPS consiste na incidência de fótons de raios X com energia bem definida ($h\nu$) sobre a superfície, os quais interagem com os elétrons da amostra, transferindo-lhes energia. A energia $h\nu$ deve ser maior do que a energia de ligação do elétron ao átomo (E_B^F), fazendo com que ele seja emitido com energia cinética KE , conforme a seguinte expressão:

$$E_B^F = h\nu - KE - \varphi_{sp}, \quad (\text{eq. 7}).$$

Onde:

E_B^F = energia de ligação do elétron ao átomo referente ao nível de Fermi;

$h\nu$ = energia do fóton incidente;

KE = energia cinética do fotoelétron;

φ_{sp} = função trabalho do espectrômetro.

O diagrama de energia na figura 16, possibilita entender melhor o processo envolvido em XPS para amostras condutoras, de acordo com a equação 7.

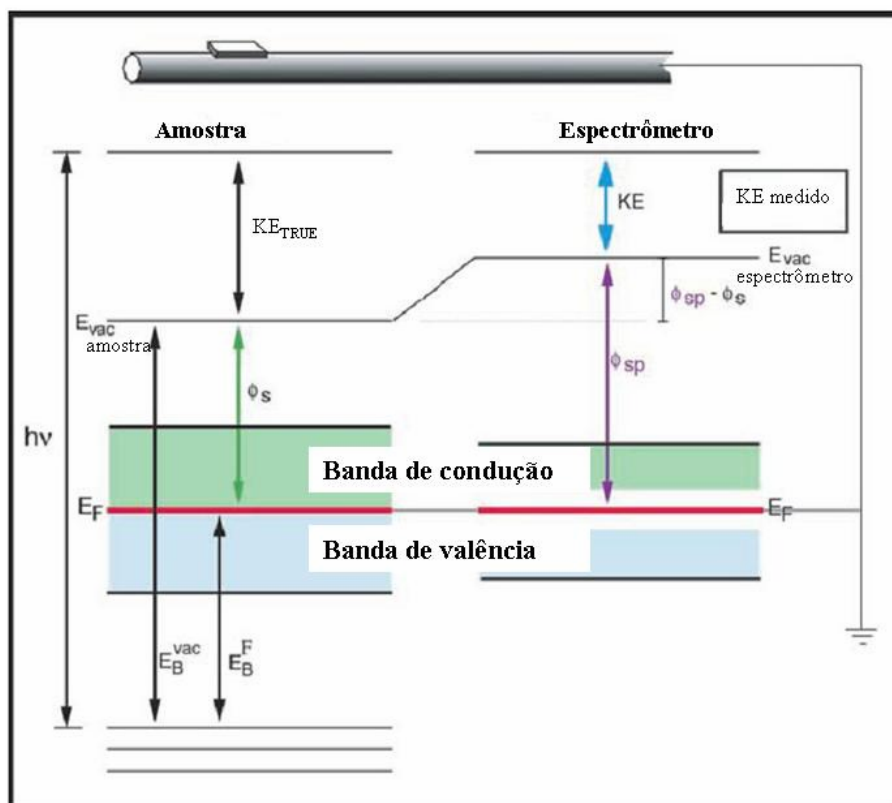


Figura 16: Representação de um diagrama de níveis de energia para amostras condutoras aterradas com o espectrômetro [51].

O nível de Fermi (E_F) está localizado entre a banda de condução (**Conduction Band**) e a banda de valência (**Valence Band**). Neste nível (E_F) a energia de ligação do elétron corresponde à zero ($E_B^F = 0$). No caso em que a amostra esteja em contato com o espectrômetro, e ambos aterrados, o nível de Fermi da amostra (E_f^s) se iguala com o nível de Fermi do espectrômetro (E_f^{sp}), tal que $E_f^s = E_f^{sp}$ para amostras condutoras. A partir disso, ao iniciar o processo de fotoemissão [51], parte da energia do fóton $h\nu$ é usada para excitar o elétron de seu estado fundamental até o nível de Fermi. Um trabalho adicional (ϕ_s) é necessário para remover o elétron da amostra. Após isso o fotoelétron está acima do nível de vácuo com uma energia cinética (KE_{true}) [51]. Ao ser detectado pelo espectrômetro, novamente deve-se considerar a função trabalho do analisador (ϕ_{sp}), resultando na energia cinética realmente medida (KE).

O espectro obtido de um experimento de XPS é representado por um número de contagens em função da energia cinética (KE) dos fotoelétrons, podendo ser alterada para E_B^F considerando a equação 7. Um espectro com varredura longa (fig. 17) permite a identificação dos elementos presentes a partir da posição dos picos [49]. Uma varredura na região em torno de um pico de interesse permite descobrir o estado químico de um determinado elemento.

Os picos presentes em um espectro de XPS são identificados de acordo com o nível quântico de origem do fotoelétron, e associados com a presença de um elemento com o uso de um banco de dados [52].

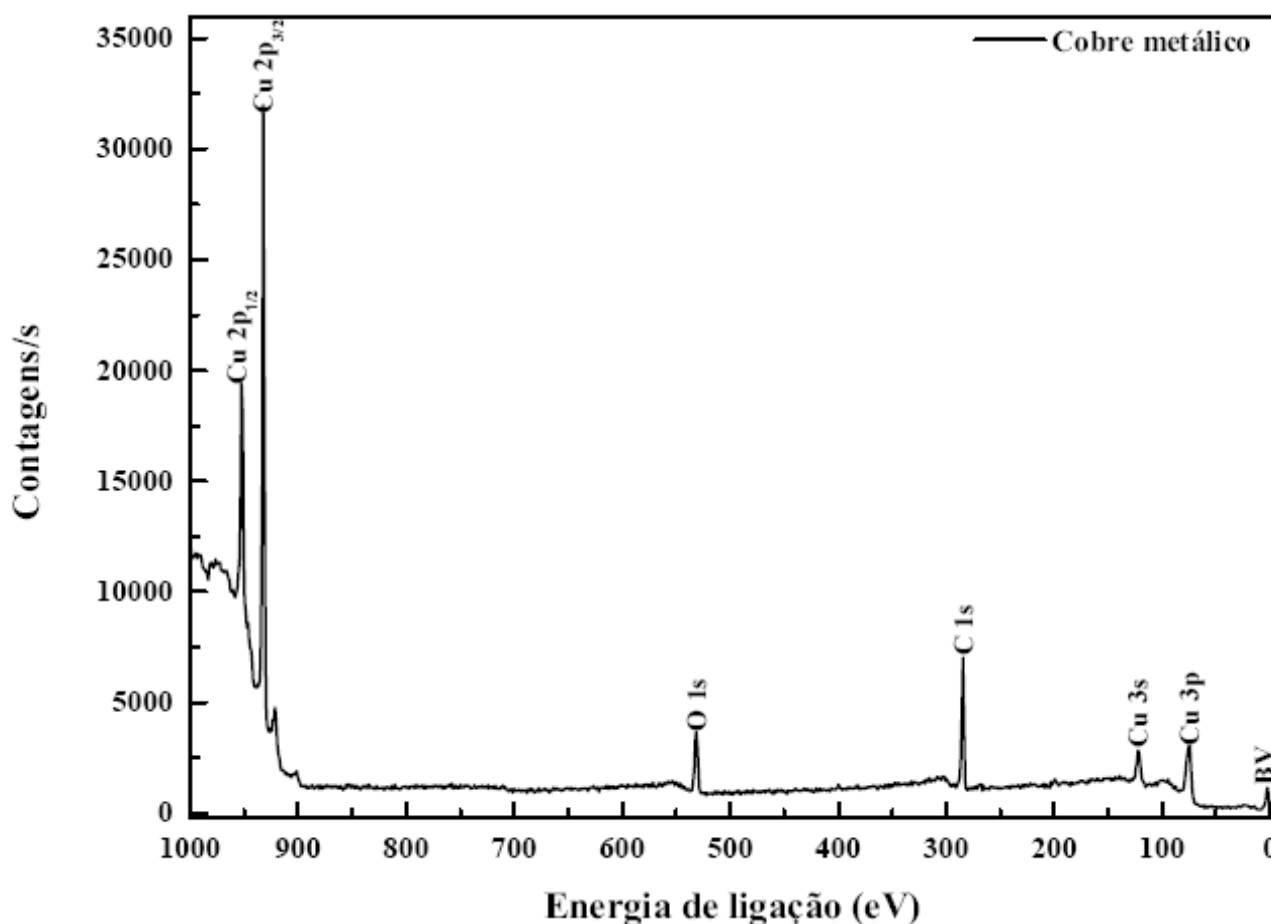


Figura 17: Espectro típico de XPS de um padrão de Cu metálico medido no LNLS. BV representa a banda de valência, os outros picos existentes são referentes aos elementos presentes na amostra.

Uma característica principal de XPS é sua sensibilidade à superfície da amostra, devido ao pequeno caminho livre médio inelástico do elétron nos sólidos (Λ). O caminho livre médio de um elétron significa o quanto ele pode se deslocar dentro de um sólido sem sofrer qualquer tipo de espalhamento inelástico. Este espalhamento de elétrons é dependente da densidade de elétrons no sólido e de sua energia cinética. Este comportamento é típico na maioria dos sólidos, e os valores de Λ para a faixa de energia cinética tipicamente analisada em XPS (de 20 a 1000 eV), mostram que esses elétrons são provenientes da superfície dos materiais (5 a 10 Å), como mostrado anteriormente na figura 6.

2.3.1 Instrumentação para XPS

Um sistema de análise de XPS consiste basicamente de uma câmara de UHV, uma fonte de raios X e um analisador de elétrons. É importante também citar a necessidade de um manipulador de amostras.

Uma medida de XPS pode ser realizada com o uso de fontes de raios X convencionais ou de radiação síncrotron. Uma fonte de raios X convencional consiste do aquecimento de um cátodo (filamento) que emite elétrons, os quais são acelerados contra um ânodo sólido refrigerado com água. A colisão retira elétrons dos níveis profundos dos átomos-alvo gerando vacâncias, as quais são preenchidas por elétrons de outros níveis, emitindo fótons. Geralmente são utilizados ânodos de *Al* e *Mg*, e nesses elementos as transições eletrônicas do tipo $2p_{3/2} \rightarrow 1s$ e $2p_{1/2} \rightarrow 1s$ resultam nas linhas K_{α_1} e K_{α_2} , cujas energias e larguras são respectivamente (fig. 18):

$$MgK_{\alpha_{1,2}} : 1253,6eV(0,7eV)$$

$$AlK_{\alpha_{1,2}} : 1486,6eV(0,8eV)$$

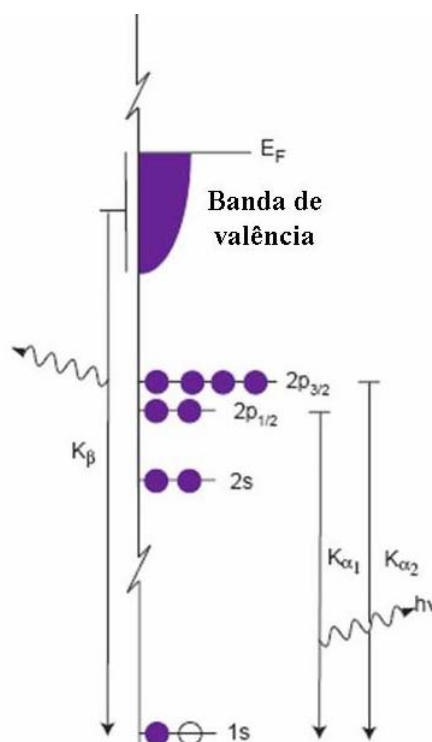


Figura 18: Nomenclatura para o decaimento radiativo para os ânodos de Al e Mg [34].

O sistema de bombeamento para manter o equipamento de XPS em ultra alto vácuo, é composto por bombas turbomoleculares, iônicas e sublimadoras de titânio. Este conjunto de bombas possibilita atingir uma pressão base de até $7,0 \times 10^{-11}$ Torr. Uma pré-câmara para introdução de amostras ajuda a manter inalterada a pressão dentro da câmara de análise.

Um analisador de elétrons é essencial para selecionar a energia cinética, uma vez que a amostra excitada por raios X pode emitir fotoelétrons de qualquer orbital com energia menor que $h\nu$. Os analisadores mais utilizados são do tipo hemisférico. O analisador hemisférico consiste de duas semi-esferas metálicas concêntricas, lentes e fenda de entrada, fenda de saída, e detector de elétrons (*Channeltron*). Entre as semi-esferas é criada uma diferença de potencial, que induz uma trajetória hemisférica do fotoelétron. Somente os elétrons com uma determinada energia cinética deverão atravessar o detector de elétrons. As lentes eletrostáticas na entrada do analisador servem para coletar os elétrons da amostra e focá-los, ajustando simultaneamente sua energia cinética para o valor de energia de passagem do analisador (E_p), esta é a energia cinética do elétron dentro do analisador, escolhido pelo operador. O detector consiste em um ou mais multiplicadores de elétrons do tipo *Channeltron*, que gera elétrons secundários acelerados ao longo do dispositivo. Através do *Channeltron* a corrente de um único elétron é amplificada por um fator de $\approx 10^8$.

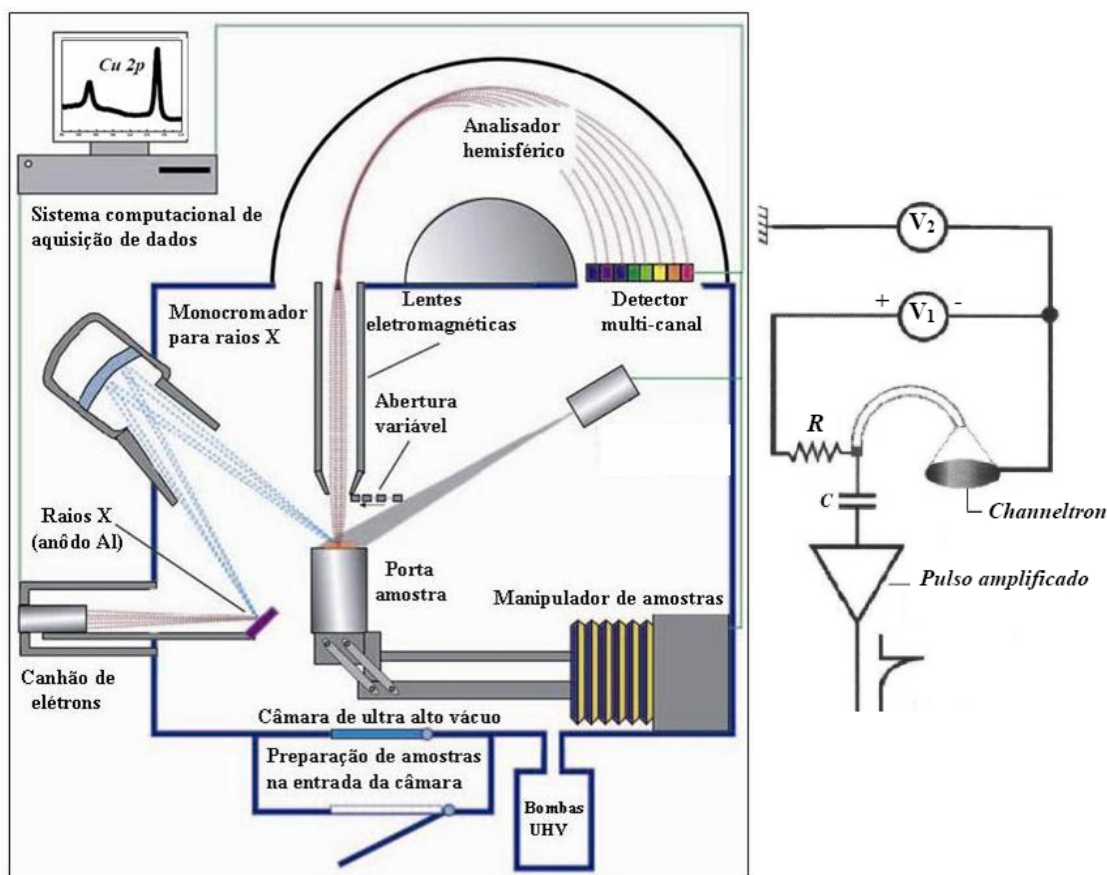


Figura 19: Representação de um sistema de análise XPS com analisador de elétrons hemisférico, e detalhes do detector de elétrons (*Channeltron*) [51].

A calibração da energia do equipamento é feita com a análise de uma amostra padrão. Geralmente é usado o pico $4f_{7/2}$ do ouro, cuja energia de ligação é igual a 84 eV. Em outros casos usa-se a pico $3d_{5/2}$ da prata, com energia de ligação de 368,3 eV.

Experimentos de XPS feitos com o uso de radiação síncrotron como fonte de excitação permite a escolha da energia dos fótons, e geralmente obtêm-se melhor resolução em energia. As medidas de XPS apresentadas nesta dissertação foram realizadas com radiação síncrotron no LNLS, na linha SXS. Utilizamos a estação experimental XPS da linha de luz que conta com um analisador hemisférico. Foram utilizados fótons de 1840 eV, sendo que a energia de passagem no analisador foi mantida constante e igual a 30 eV. Uma referência de prata (Ag), foi medida e utilizada para calibração da energia dos fótons usando o nível Ag

$3d_{5/2}$ com energia de ligação de 368,3 eV [52]. A posição em energia do C 1s em 284,5 eV foi utilizada para verificar possíveis efeitos de carregamento durante as medidas [52]. Os experimentos foram realizados à temperatura ambiente, e com ângulo de saída de 45° em relação ao analisador. A análise dos dados de XPS deste trabalho foi realizada com o programa XPS PEAK (versão 4.1). Para a análise de dados consideramos um fundo (background) do tipo Shirley, e a posição em energia de cada componente química foi comparada aos resultados publicados na literatura. Todas as componentes utilizadas possuíam a mesma forma, ou seja, uma função 80 % Gaussiana e 20 % Lorentziana.

2.4 Difração de Raios X (DRX)

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

Ao atingirem um material, os raios X podem ser espalhados elasticamente (sem perda de energia) pelos elétrons de um átomo (dispersão ou espalhamento coerente). O fóton de raios X após a colisão com o elétron muda sua trajetória, mantendo, porém, a mesma fase e energia do fóton incidente. Sob o ponto de vista da física ondulatória, pode-se dizer que a onda eletromagnética é instantaneamente absorvida pelo elétron e reemitida, onde cada elétron atua como centro de emissão de raios X [53].

Se os átomos que geram este espalhamento estiverem arranjados de maneira sistemática, ou seja, em uma estrutura cristalina [54] (fig. 20), separada por distâncias próximas ao do comprimento de onda da radiação incidente, pode-se verificar que as relações

de fase entre os espalhamentos tornam-se periódicas, e que os efeitos de difração de raios X podem ser observados em vários ângulos.

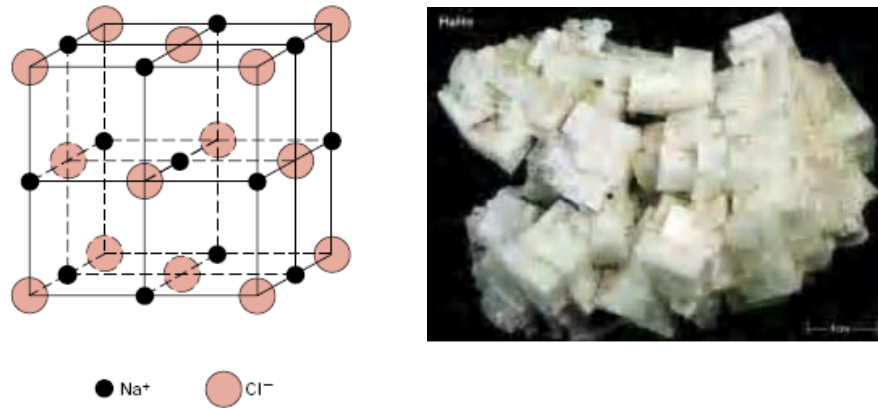


Figura 20: Estrutura cristalina do NaCl mostrando arranjo regular dos íons Na^{+1} e Cl^{-1} . À direita cristais de NaCl, cuja morfologia externa está relacionada ao arranjo da estrutura cristalina [54].

Considerando-se dois ou mais planos de uma estrutura cristalina, as condições para que ocorra a difração de raios X (interferência construtiva ou numa mesma fase) dependerão da diferença de caminho percorrida pelos raios X e do comprimento de onda da radiação incidente. Esta condição satisfaz a lei de Bragg de acordo com a equação 6 (capítulo 2). Onde λ corresponde ao comprimento de onda da radiação incidente, n corresponde a um número inteiro (ordem de difração), d corresponde à distância interplanar para o conjunto de planos hkl (índices de Miller) da estrutura cristalina, e θ corresponde ao ângulo de incidência dos raios X (medido entre os feixes incidentes e os planos cristalinos) (fig. 21) [55, 56].

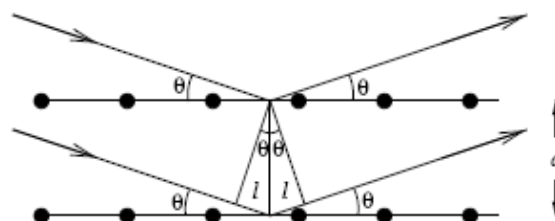


Figura 21: Difração de raios X de acordo com a lei de Bragg [55, 57 adaptada].

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

2.4.1 Instrumentação para DRX

A difração de raios X utiliza radiação gerada por tubos de raios X [58], ou radiação síncrotron. No tubo de raios X geralmente é mantido uma diferença de potencial entre 30 a 60 kV entre o ânodo o cátodo, com uma corrente típica entre 10 a 50 mA.

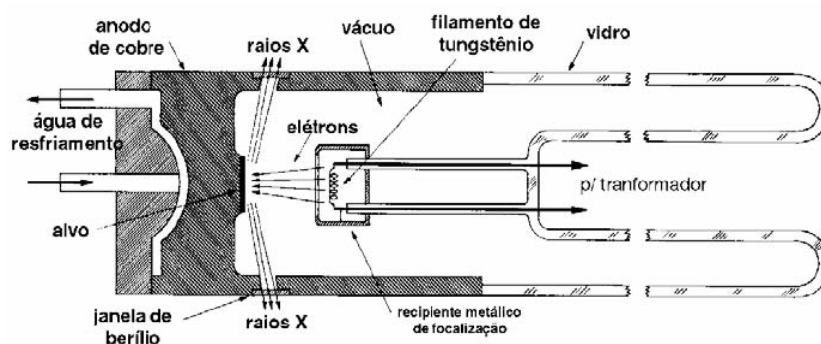


Figura 22: Tubo de raios X usado em difratômetro [59].

A radiação gerada por tubos de raios X (fig. 22) não é monocromática, pois apresenta tanto a radiação característica do material empregado como ânodo ($k_{\alpha}, k_{\beta}, etc$), como também um espectro contínuo (fig. 23) [58]. A parte contínua do espectro é gerada pela rápida desaceleração de elétrons, que ocorre de forma rápida e imprevisível. A distribuição dos comprimentos de onda depende da voltagem, mas não da natureza do material de que é feito o ânodo. A radiação contínua, também conhecida como Bremsstrahlung (radiação de

freamento), é indesejável em difração de raios X. É possível calcular o menor comprimento emitido (λ_{SW}), a partir da equação:

$$\lambda_{SW} = \frac{1,240 \times 10^4}{V} \text{ \AA} \quad (\text{eq. 8}).$$

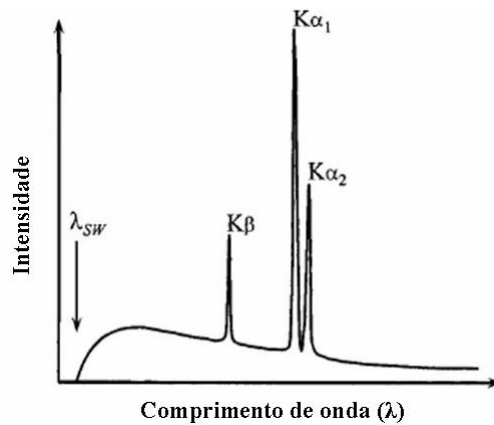


Figura 23: Espectro de raios X contínuo e característico para o ânodo de Nb [58].

Para remover a radiação referente à linha k_{β} e também parte do espectro contínuo emitido pelo tubo, é necessária a utilização de filtros, cujas bandas de absorção de radiação permitem a passagem da radiação referente à linha k_{α} . Outra alternativa consiste na utilização de um monocromador localizado na saída do feixe de raios X, entre a amostra e o detector ou entre a amostra e o tubo, que através da condição de Bragg permite a passagem da radiação com comprimento de onda correspondente a linha k_{α} [58].

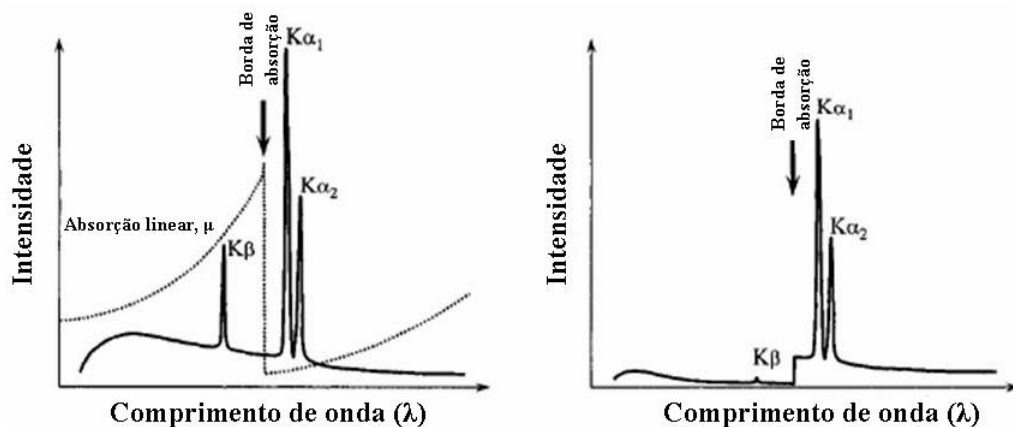


Figura 24: Espectro de raios X contínuo e característico do Nb usando um filtro de Zr [58].

Um difratômetro de raios X com uma geometria parafocal Bragg-Brentano, pode possuir um goniômetro horizontal ($\theta-2\theta$), ou vertical ($\theta-2\theta$) ou ($\theta-\theta$). Para a geometria ($\theta-2\theta$), mostrada na figura 25, o goniômetro acoplado aos acessórios de recepção do feixe difratado move-se (H) com velocidade angular ($2\theta/\text{passo}$) sobre o eixo P, e rotaciona a amostra (P) com metade desta velocidade angular (θ/passo). O raio do círculo do goniômetro é fixo, apresentando iguais distâncias do tubo gerador de raios X à amostra e da amostra à fenda de recepção “D” ($LP = PD$). O plano do círculo focal contém os raios incidente e difratado, a fonte, a amostra e a fenda de recepção.

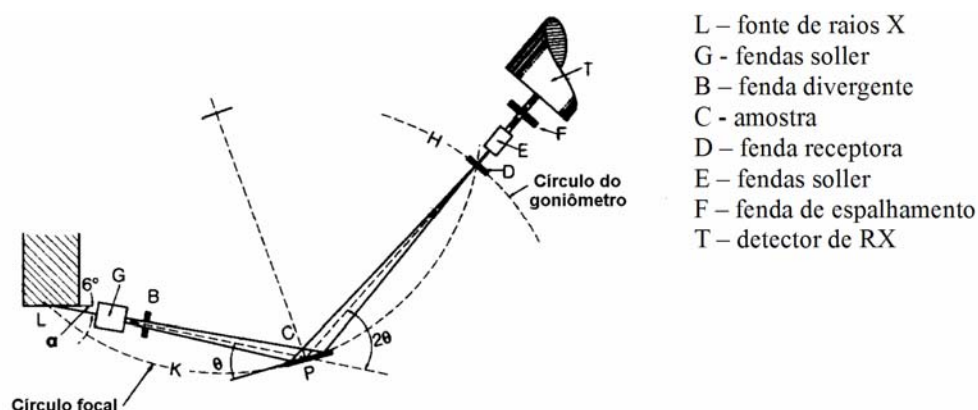


Figura 25: Geometria Bragg-Brentano de um difratômetro de raios X, com seus componentes [59 adaptada].

A partir da fonte, os raios X atravessam a fenda *Soller* ou colimadores paralelos (G), a fenda de divergência (B) e irradiam a superfície da amostra (C). Os raios difratados em determinado ângulo 2θ convergem para a fenda de recepção (D). Antes ou depois da fenda de recepção, pode ser colocado um segundo conjunto de colimadores (E) e uma fenda de espalhamento (F). Um monocromador para o feixe difratado pode ser colocado opcionalmente após a fenda de recepção, na posição da fenda de espalhamento. Numa medida DRX são coletados difratogramas que mostram a intensidade (número de contagens) em função do

ângulo (2θ). As interferências construtivas produzirão picos de intensidade para determinados valores de 2θ , os quais são permitidos identificar as orientações dos planos cristalinos presentes na amostra (hkl). Na figura 26 [60] são identificados os índices de Miller de uma amostra que contém cobre metálico (Cu^0) e do óxido cúprico (CuO).

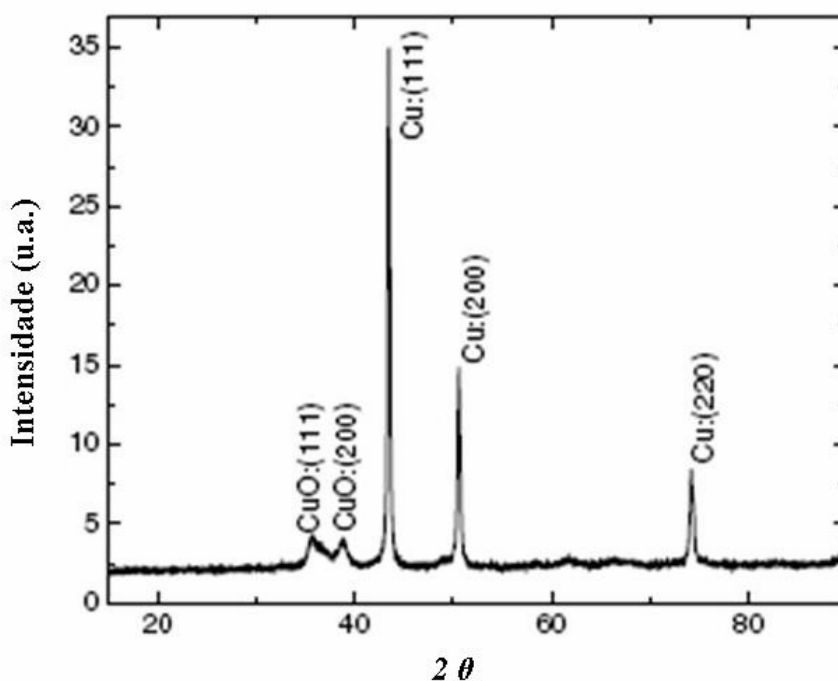


Figura 26: Padrão de difração de raios X de nanopartículas de cobre [60].

As principais aplicações de difração de raios X são: identificação de materiais cristalinos, determinação da pureza de uma amostra e a determinação de estrutura cristalina [61].

As amostras desta dissertação foram caracterizadas por DRX, utilizando o equipamento *Diffraktometer D500 Siemens* com uma fonte de radiação $\text{Cu } k_\alpha$ (17,5 mA, 40 kV e $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$), do IF-UFRGS. A identificação dos picos e padrões de difração foi feita com o programa PCPDFWIN versão 2.1 JCPDS-ICDD [62].

2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica que permite a análise da morfologia e as características macroestruturais de objetos sólidos. A aparência tridimensional da imagem é resultado direto da grande profundidade de campo. O feixe é guiado por bobinas de deflexão, varrendo a superfície da amostra através de uma malha retangular, onde o sinal da imagem é um resultado da interação do feixe de elétrons incidentes com a superfície da amostra. O tungstênio (W) é muito utilizado como fonte de elétrons na forma de filamento. Entre o filamento e o ânodo é aplicada uma alta tensão (de 1 a 50 kV) que faz com que o feixe de elétrons seja acelerado. Logo em seguida o feixe é focalizado na amostra por um conjunto de lentes eletromagnéticas até um tamanho (“*spot size*”) próximo a 4 nm. A imagem formada é resultado da amplificação da corrente de elétrons secundários emitidos pela amostra [63]. Os elétrons secundários possuem uma baixa energia em torno de 50 eV, e a imagem formada é de alta resolução, com cerca de 3 a 5 nm de resolução lateral. Estes elétrons possuem um caminho livre médio inelástico de 2 a 20 nm, de forma que apenas os elétrons que estão próximos à superfície serão detectados. Os elétrons retroespalhados produzidos possuem uma energia na faixa de 50 eV até o valor da energia do elétron primário, e não são utilizados para geração da imagem.

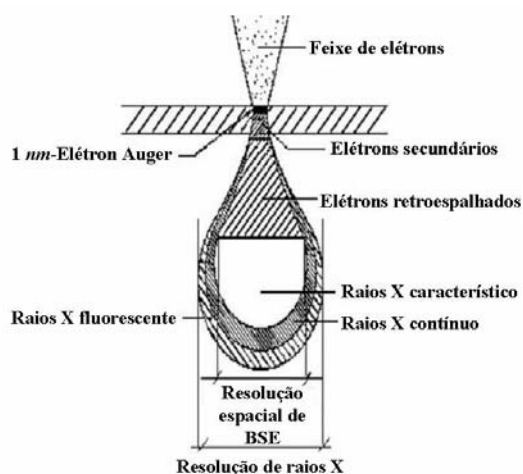


Figura 27: Localização dos sinais emitidos pela amostra submetida ao feixe de elétrons energéticos [51].

2.5.1 Instrumentação para MEV

Um típico microscópio eletrônico de varredura é composto pelas seguintes partes (fig. 28) [64]:

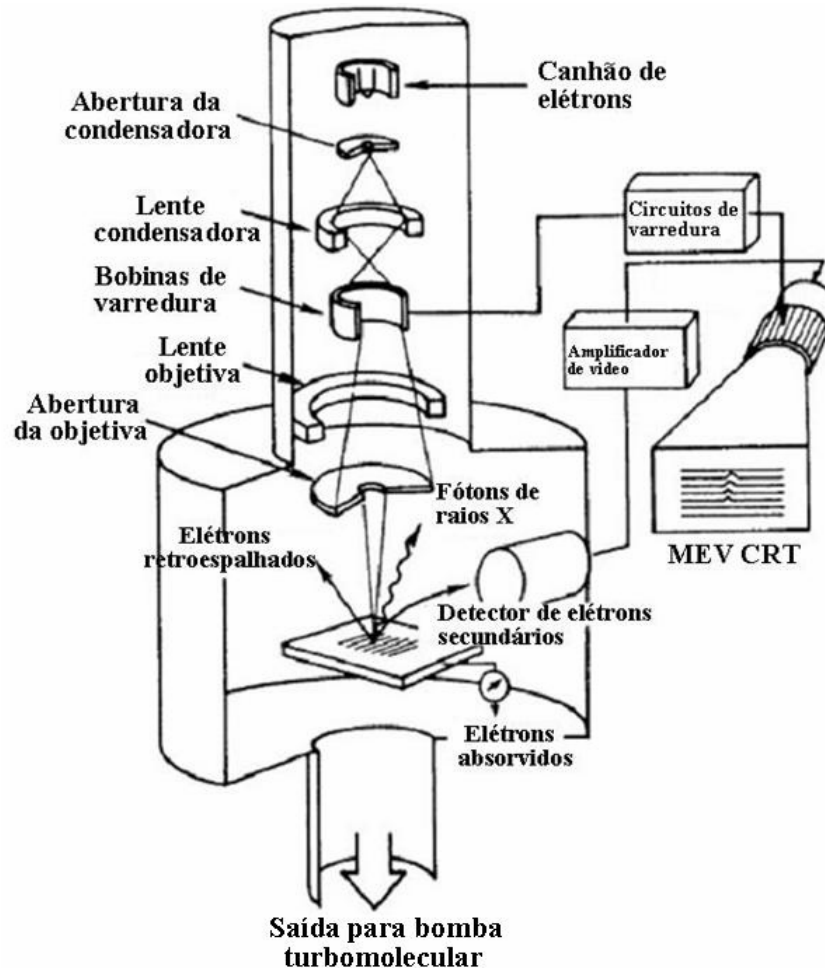


Figura 28: Diagrama de um microscópio eletrônico de varredura (JSM – 6400 JEOL E.U.A) [64, 65].

1º. Canhão de elétrons: filamento de tungstênio (W) ou de hexaboreto de lantânio (LaB_6), cátodo (cilindro de *Whenelt*) e ânodo. Os elétrons que são atraídos para o ânodo são mantidos em potencial positivo em relação ao filamento, na faixa de 1 a 50 kV. O filamento é percorrido por uma corrente elétrica e emite elétrons espontaneamente. Esses são acelerados por um campo elétrico ganhando energia suficiente para atingir a amostra localizada na câmara de vácuo.

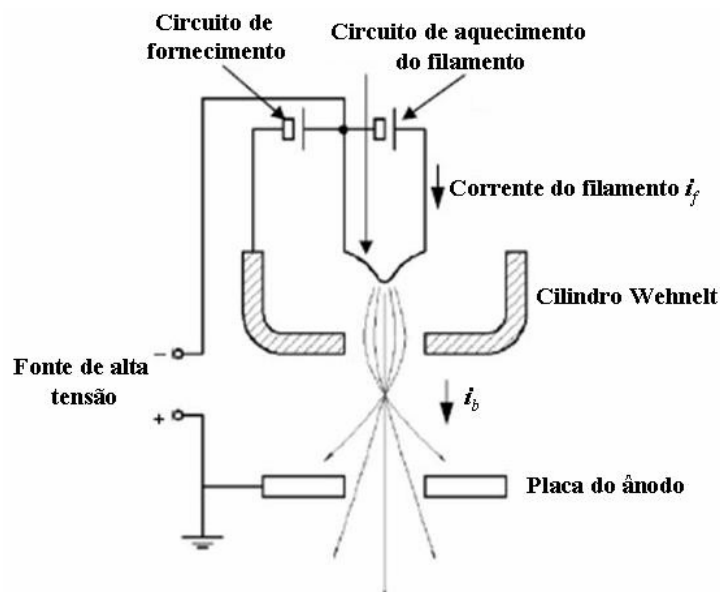


Figura 29: Representação esquemática do canhão de elétrons com filamento de tungstênio [64].

- 2°. **Coluna óptico – eletrônica:** a coluna óptico-eletrônica visa a produção de um pequeno feixe de elétrons de alta intensidade. Bobinas eletromagnéticas com dupla reflexão são posicionadas no interior da lente final.
- 3°. **Câmara de amostra:** o dispositivo onde é colocada a amostra é chamado de câmara de amostras. A pressão dentro da câmara é em torno de 10^{-6} Torr, ou menor.
- 4°. **Detectores:** o detector pode ser um cintilador polarizado positivamente, acelerando os elétrons sobre a área reativa e transmitindo o sinal através de uma guia de luz. Os elementos ópticos, como diafragma e lentes eletrostáticas, corrigem as aberrações. A grade localizada na frente do detector atrai os elétrons por uma voltagem de mais de 200 V.
- 5°. **Sistema de vácuo:** o vácuo apropriado dentro da câmara de amostra e da coluna óptico-eletrônica é mantido por bomba difusora ou turbomolecular.

Exemplos de imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura são mostrados na figura 30 [64, 66], onde é possível determinar a morfologia e o tamanho dos nanocubos de prata.

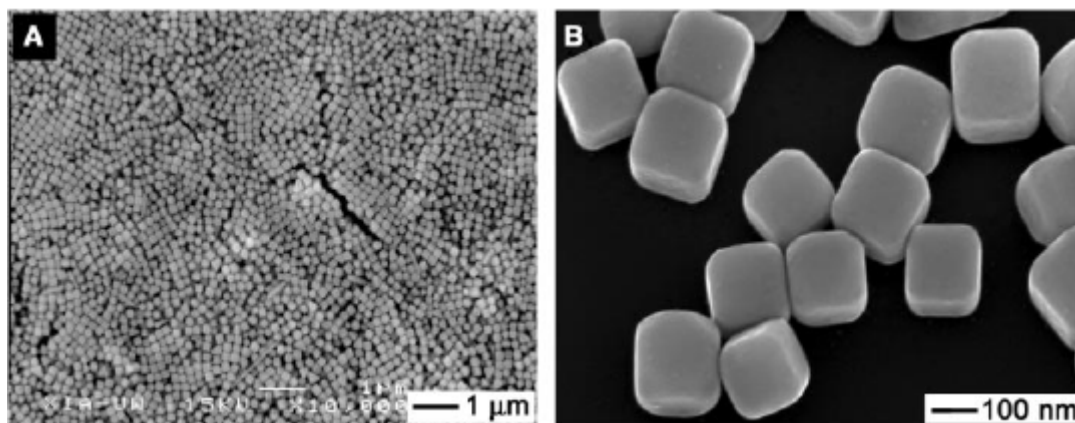


Figura 30: Imagens de nanocubos de prata [66] obtidas por MEV.

As micrografias apresentadas neste trabalho foram realizadas no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFRGS, com o uso do instrumento JEOL JSM-6060 operando a 20 kV.

CAPÍTULO 3

3. CONSTRUÇÃO DO REATOR PARA ESTUDOS DXAS *IN SITU*

Na literatura são encontrados vários tipos de reatores para medidas XAS (ou DXAS) *in situ*, sendo os mais comuns aqueles que permitem a análise de amostras sólidas. Existem poucos reatores desenvolvidos para monitorar a formação de nanopartículas em líquidos. Jan-Dierk Grunwaldt e Alfons Baiker desenvolveram um reator para estudo de XAS *in situ*, que permite estudos em líquidos e sólidos. Eles estudaram um catalisador RuO_x/Al_2O_3 ao reagir com fosfina (PH_3), em solução e na fase sólida [50]. O reator possibilita trabalhar com uma pressão de 150 bar e com temperatura de 120 °C. Na figura 31 são mostrados detalhes do reator e os resultados obtidos para o catalisador de RuO_x/Al_2O_3 [50].

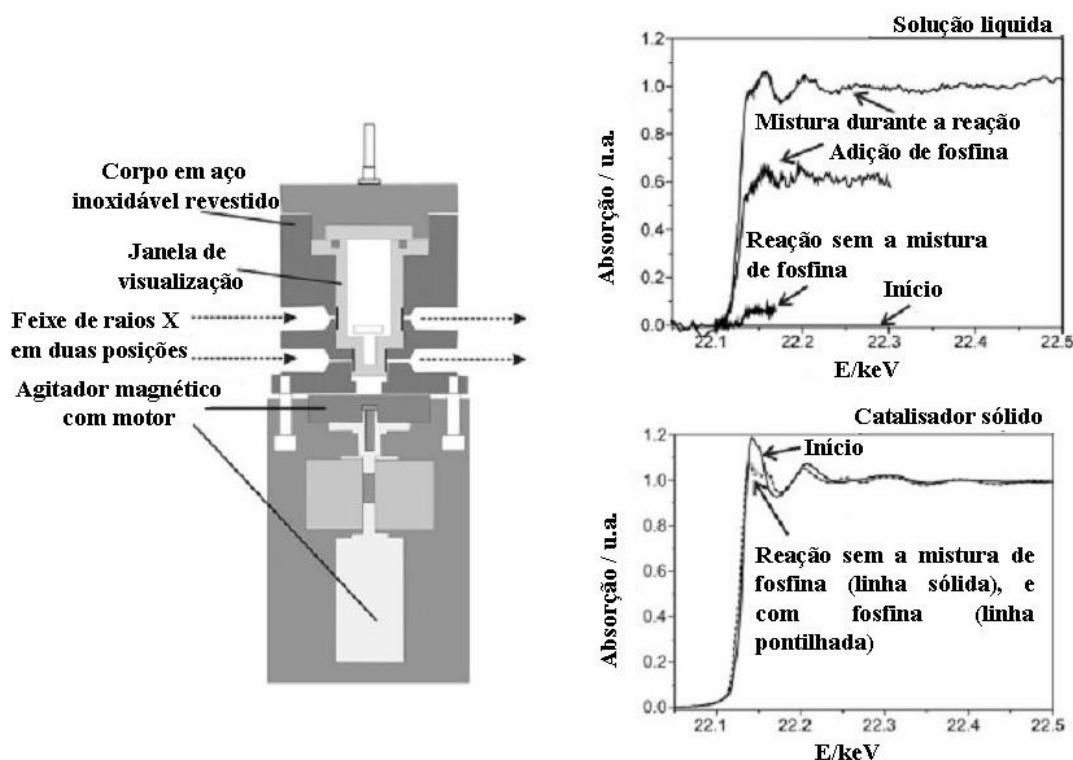


Figura 31: Representação do reator para estudos *in situ* em líquido/sólido para experimentos de espectroscopia de absorção de raios X. O reator possui um agitador magnético e dois caminhos para a passagem de raios X, um para estudar a interface sólida, e outro para estudar a fase líquida de reações em catalisadores heterogêneos [50].

O reator desenvolvido era composto por uma câmara de aço inoxidável com duas passagens possíveis para o feixe de raios X, e um agitador magnético acoplado a um motor. As comparações dos espectros das soluções relativas à etapa inicial sem adição de fosfina, e após a adição de fosfina mostram alterações na borda K do Ru.

T. Ressler [16] utilizou um reator para amostras sólidas para estudos XAS *in situ* com resolução temporal. Ressler obteve cinéticas de reação para catalisadores heterogêneos, no caso MoO_3 e MoO_2 , que foram reduzidos com propeno. O reator usado nos seus experimentos permite a passagem de gás pela amostra, sendo possível realizar tratamento térmico simultaneamente (fig. 32). O reator é constituído de, um tubo de aço inox, termopar, duas janelas de alumínio, controle do fluxo de gás e um sistema de aquecimento resistivo.

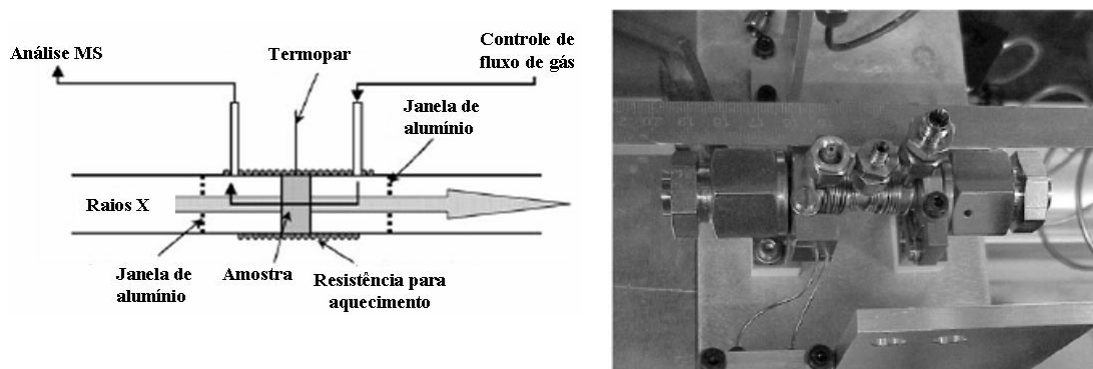


Figura 32: Arranjo esquemático e foto do reator de T. Ressler, para medidas *in situ* [16].

Reatores eletroquímicos são também muito utilizados para estudos de XAS *in situ* [67, 68]. J. McBreen e colaboradores estudaram um eletrodo de óxido de Níquel, com o uso da técnica de EXAFS. O eletrodo foi preparado com uma mistura de hidróxido de níquel, hidróxido de cobalto e pó de grafite. Um filtro de papel continha o precipitado da mistura preparada. Os eletrodos de Ni(OH) foram oxidados por 16 horas em corrente constante de 2,0 mA. O reator, feito em acrílico, permite a introdução de eletrólito que neste estudo era uma mistura de (8.4 M KOH + 0.5 M LiOH) (fig. 33) [68].

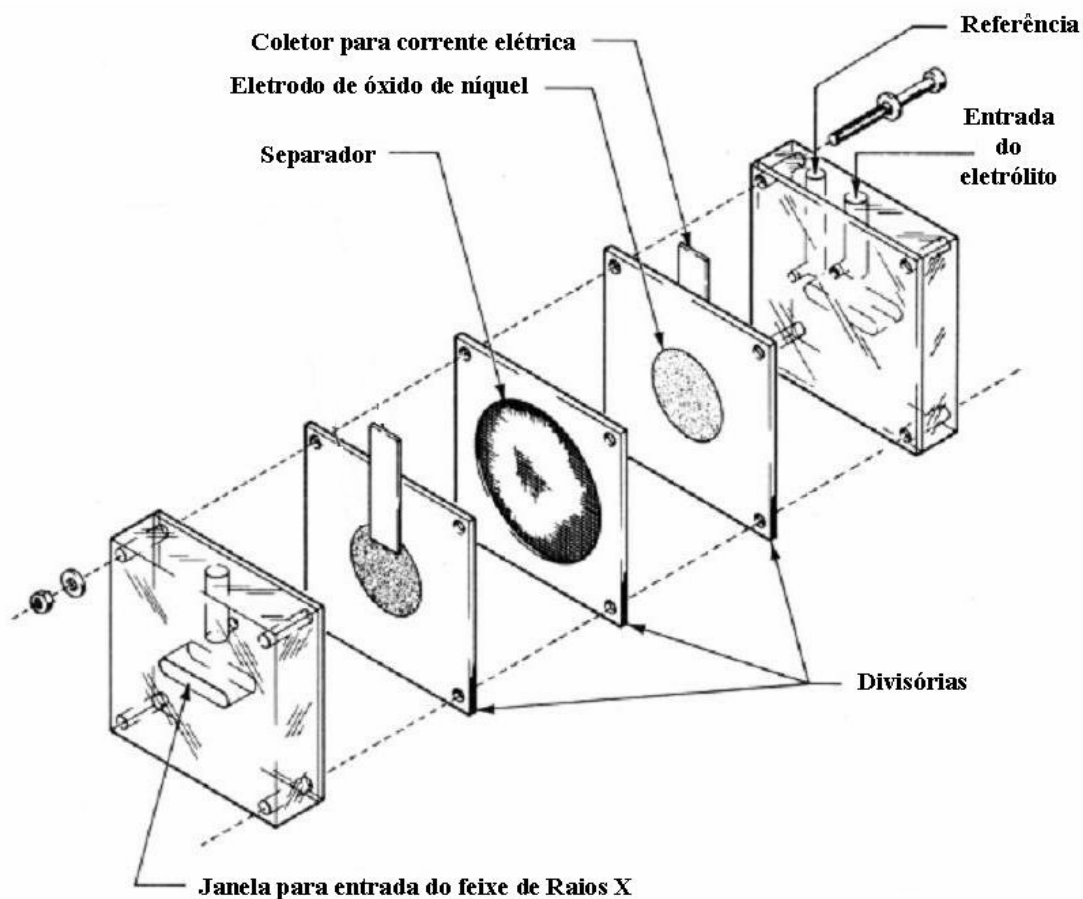


Figura 33: Reator eletroquímico de J. McBreen e colaboradores [68].

Existem poucos trabalhos na literatura que usam reatores para acompanhar a formação de partículas de Cu com resolução temporal usando XAS *in situ* [69]. Nos anos 2006 e 2007 pesquisadores realizaram medidas DXAS *in situ* no LCLS para monitorar a formação de nanopartículas de NiO [70], utilizando um forno para amostras sólidas [71].

Neste trabalho foi desenvolvido um reator para realizar medidas de XAS *in situ* no modo dispersivo, de construção simples e que permitisse obter dados com resolução temporal.

Este reator é constituído pelos seguintes componentes:

- a) Suporte;
- b) Base do suporte;
- c) Êmbolos;
- d) Célula reacional.

A visualização desses componentes está mostrada na figura 34.

O suporte tem a função de prender o reator e mantê-lo na posição desejada. A base do suporte tem por finalidade fixar o conjunto suporte e reator na mesa (XYZ) da linha DXAS do LNLS.

Este conjunto permite adquirir espectros de DXAS *in situ* de uma solução, com aquecimento de até 150° C. Os êmbolos de teflon possuem janelas de Kapton® e permitem o controle da espessura do líquido amostrado dentro do reator, o que possibilita otimizar a altura das bordas de absorção. A espessura amostrada pode ser variada de 0,1 a 12 mm.

Um agitador magnético foi colocado na mesa (XYZ) debaixo do reator. Dentro do reator foi colocada uma barra magnética para manter a solução homogênea durante as medidas de absorção.

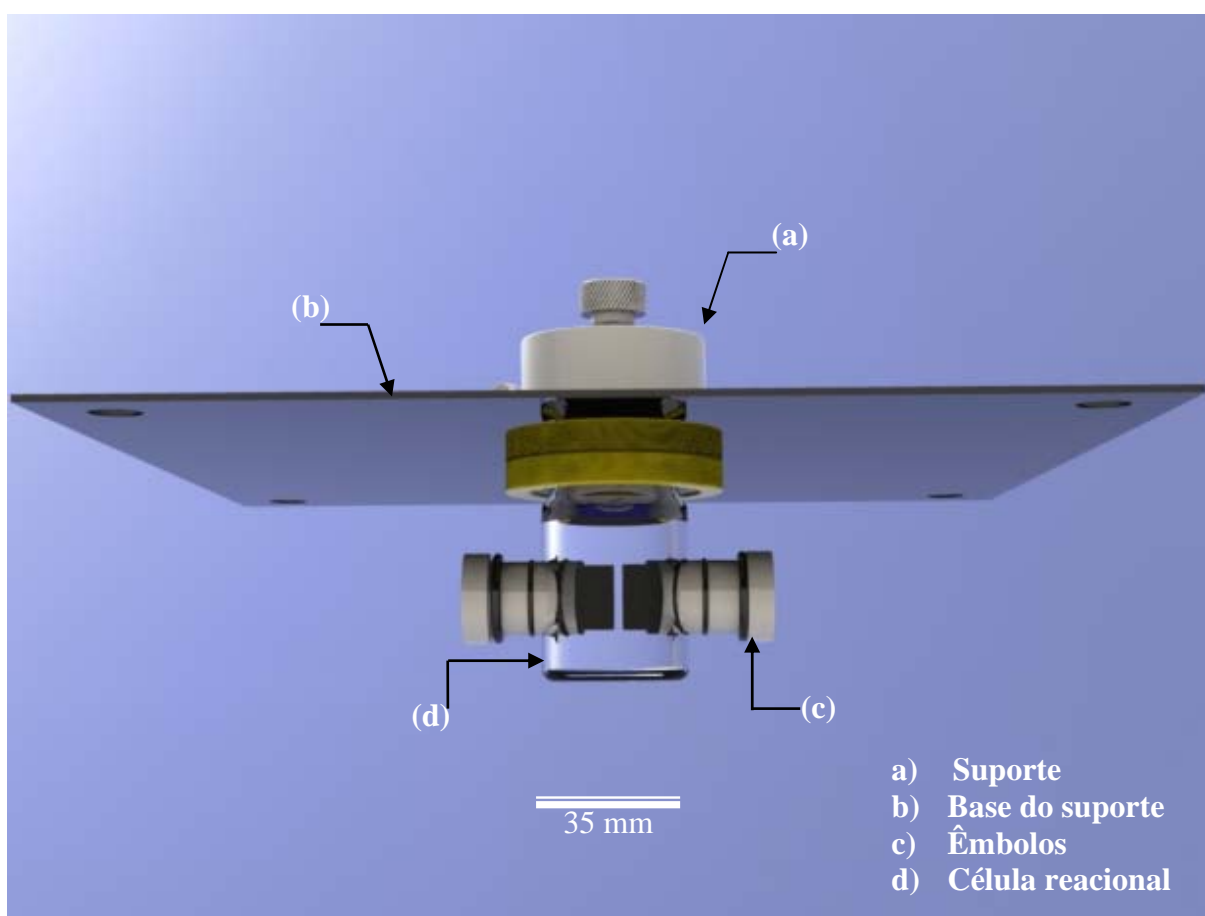


Figura 34: Imagem ilustrativa dos componentes que constituem o reator.

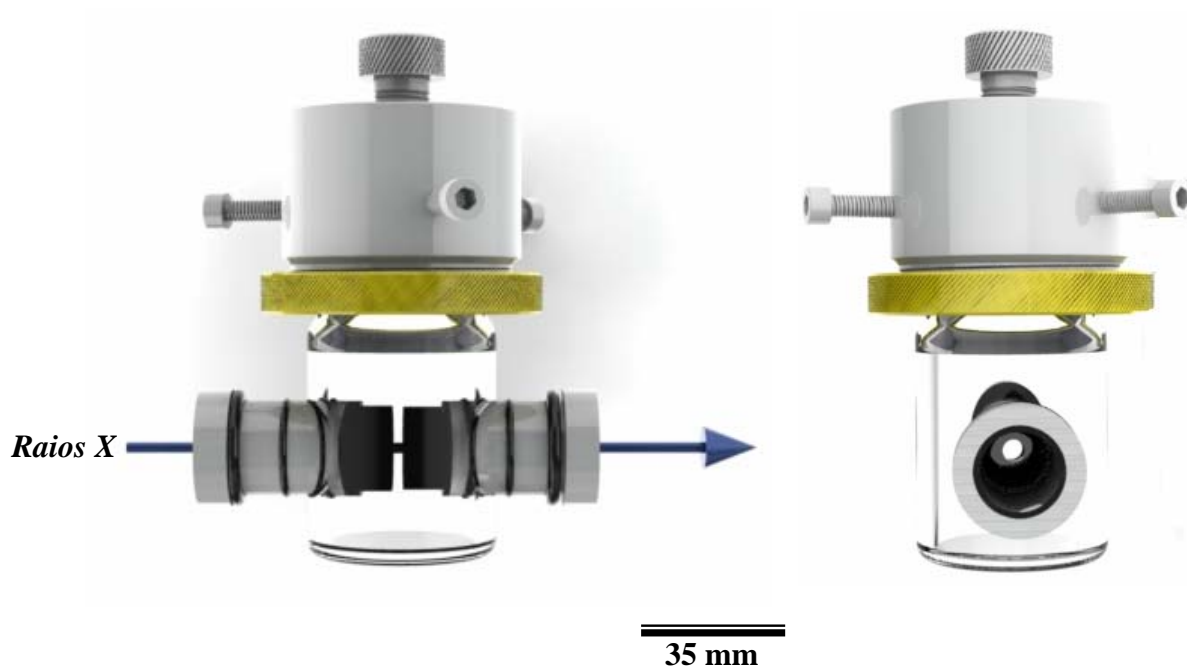


Figura 35: Representação do feixe de raios X atravessando o reator. Vista frontal e lateral e suas dimensões.

3.1 Preparação das reações de síntese

Neste trabalho serão apresentadas três reações. As reações (1) e (2) foram estudadas por DXAS *in situ*, enquanto que para a reação (3) foi caracterizados apenas o precipitado formado. As amostras foram preparadas por síntese química, sendo que na reação (1) foi realizada na presença de PVP (polivinilpirrolidona). Na reação (2) a síntese de agregados de cobre foi feita na ausência de PVP. Os parâmetros das sínteses realizadas estão descritas na Tabela 1.

Tabela 1: Reagentes utilizados com as respectivas concentrações para cada reação.

Reagentes	Reação (1)	Reação (2)	Reação (3)
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (cloreto de cobre, Carlo Erba)	1,5 M	0,5 M	0,05 M
$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (citrato de sódio, Sigma)	1,5 M	1 M	0,2 M
$(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_n$ (PVP, Aldrich)	0,8 M	X	X
$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ (ácido ascórbico, Vetec)	1,5 M	1 M	0,5 M

Nos experimentos de DXAS, na reação (1) e na reação (2), o início da coleta de espectros XANES era feita de 15 a 20 segundos após a adição de ácido ascórbico.

A figura 36 apresenta fotos obtidas em diferentes etapas do experimento. (a) apresenta a solução de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. (b) a mistura dos reagentes, (c) etapa final da reação (1) e (d) etapa final da reação (2).

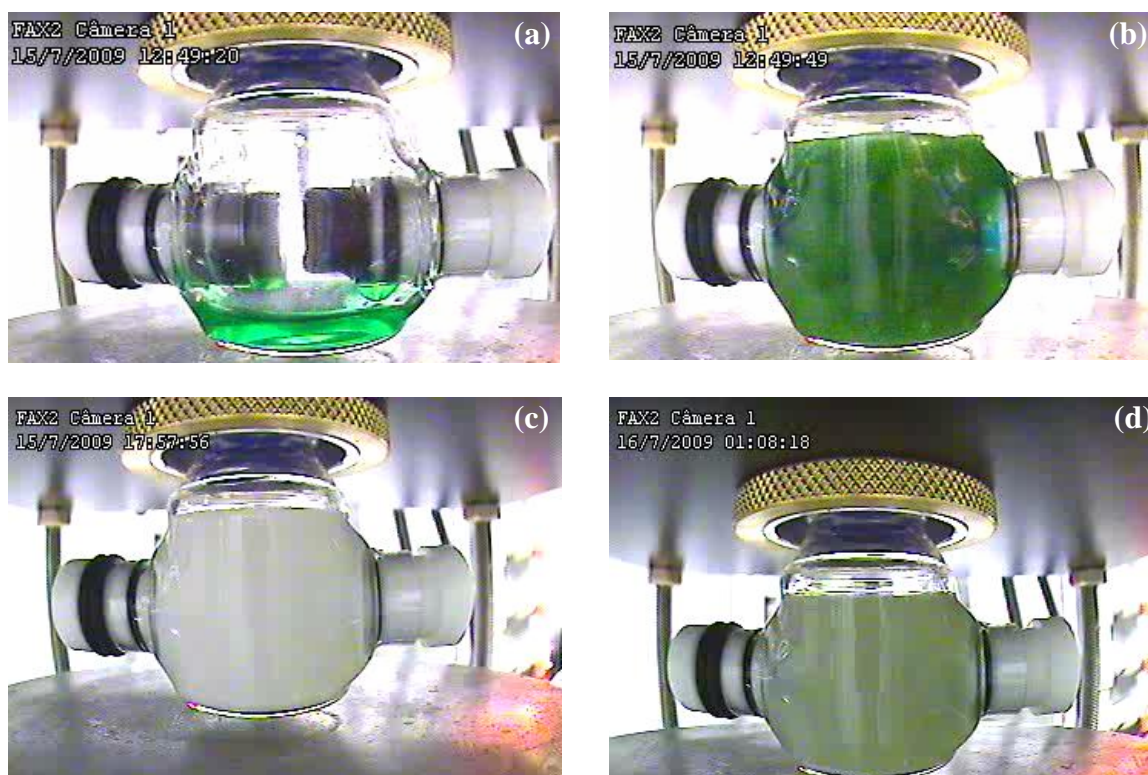


Figura 36: (a) Solução de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ para a reação (1) e (2). (b) Mistura de todos os reagentes, sendo igual para ambas as reações (1) e (2). (c) Aspecto final da reação (1), e (d) aspecto final da reação (2).

Nas medidas de DXAS *in situ* a mistura de reagentes foi realizada na própria linha de luz, sendo que os compostos foram adicionados no reator segundo a ordem estabelecida anteriormente. Logo após a mistura foi iniciada a coleta de dados. No final de cada experimento DXAS, o sólido formado no reator foi centrifugado, lavado com água deionizada, com álcool isopropílico, e com acetona por diversas vezes. A secagem foi feita no dessecador à temperatura ambiente.

Este mesmo sólido formado em cada reação foi analisado por XPS e MEV. Para os experimentos de MEV o sólido foi peneirado ($20 \mu\text{m}$), e fixados no porta amostras com fita de carbono. As amostras foram metalizadas com ouro antes da análise.

Para os experimentos de DRX, ao término das reações foram adicionados à solução 100 mg de carvão ativado. A seguir o sólido foi centrifugado, lavado e seco conforme

explicado acima. A adição de carvão ativado fornece uma quantidade maior de material para análise de DRX, sendo que o mesmo não interfere na estrutura cristalina da amostra.

CAPÍTULO 4

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Reação (1)

Antes do início das medidas das cinéticas de reação, foram coletados espectros da solução de CuCl_2 , e de outras referências como Cu metal, Cu_2O e CuO , que são mostradas na figura 38. Os espectros XANES foram normalizados e deslocados verticalmente para auxiliar na identificação das diferenças de um padrão para outro.

Os espectros de CuCl_2 solução e da amostra de CuCl_2 sólido são bastante similares e são característicos de Cu^{+2} em geometria octaédrica. Os dois espectros apresentam uma primeira transição de baixa intensidade (estrutura A) seguida de outra bastante intensa (estrutura B). Estas transições correspondem respectivamente a uma transição $1s \rightarrow 3d$ proibida pelas regras de seleção dipolares, e a transição permitida $1s \rightarrow 4p$.

No espectro do CuO são observadas duas transições eletrônicas na borda de absorção (estruturas C e D). No CuO o cobre se encontra em uma geometria quadrado planar ligeiramente distorcida (figura 37). As transições C e D são permitidas pelas regras de seleção dipolares e corresponde a transição $1s \rightarrow 4p_z$ (C) e $1s \rightarrow 4p_{xy}$ (D).

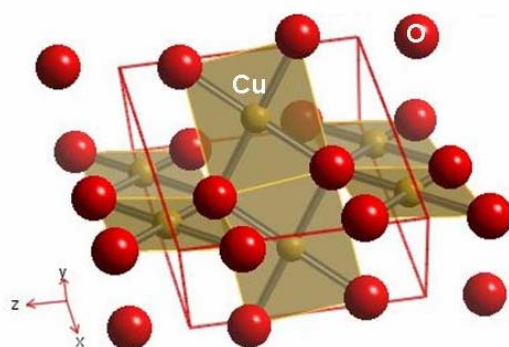


Figura 37: Estrutura cristalina do CuO, onde o cobre está ligado por átomos de oxigênio em uma geometria quadrado planar ligeiramente distorcida [72].

O espectro de Cu₂O também apresenta duas transições eletrônicas (estruturas E e F).

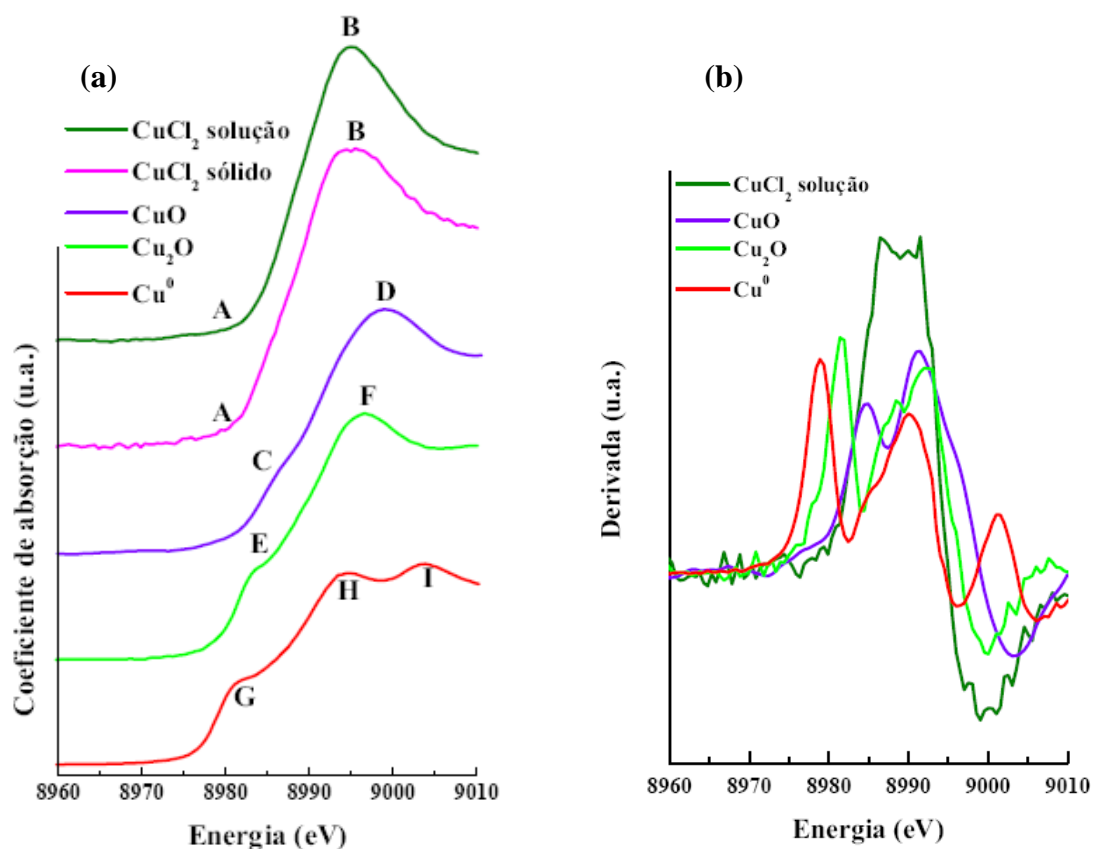


Figura 38: Espectros de XANES em (a) e derivada em (b) da borda K do cobre dos padrões de referência: solução de cloreto de cobre (CuCl₂), CuCl₂.2H₂O sólido, óxido cúprico (CuO), óxido cuproso (Cu₂O) e do cobre metálico (Cu⁰). Estes padrões foram medidos na linha de luz DXAS.

Essas transições são respectivamente $1s \rightarrow 4p_{xy}$ (E) e $1s \rightarrow 4p_z$ (F). Na estrutura do Cu_2O o cobre está ligado linearmente a dois átomos de oxigênio, ao passo que o oxigênio é tetraedricamente coordenado por quatro átomos de cobre como mostra a figura 39.

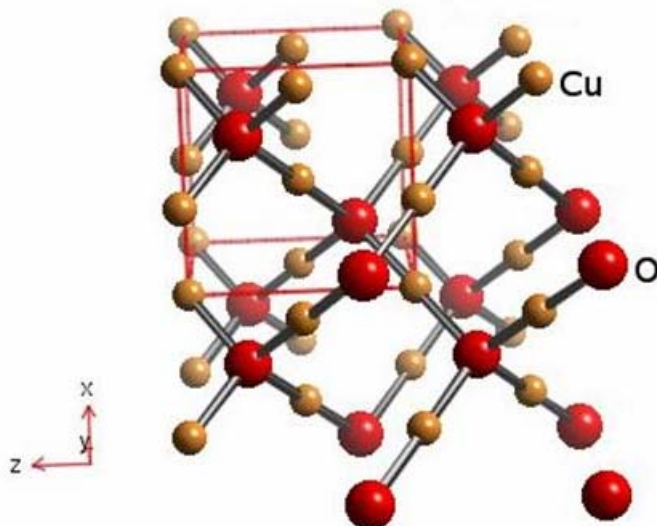


Figura 39: Estrutura cristalina do Cu_2O , o cobre está ligado linearmente a dois átomos de oxigênio [73].

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

É importante ressaltar que a posição da borda de absorção é característica do estado de oxidação do cobre. Na figura 38 *b* são apresentadas às derivadas primeiras dos espectros de XANES, onde se observa um deslocamento para maior energia da posição da borda de absorção do Cu^0 para o Cu^{+2} .

As transições observadas nos espectros XANES acima podem ser entendidas analisando-se o desdobramento dos orbitais *p* em diferentes geometrias do metal de transição [74].

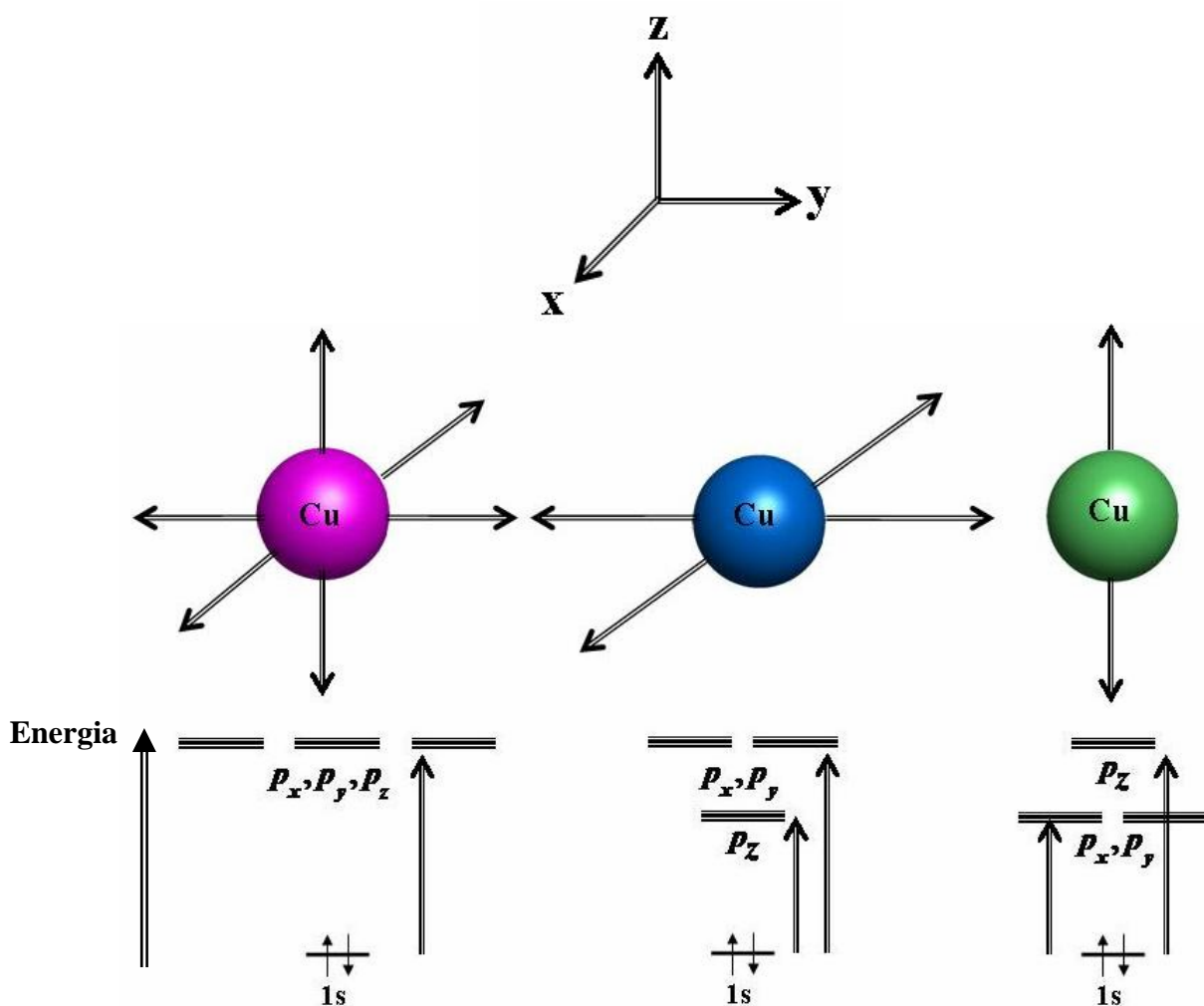


Figura 40: Evolução qualitativa dos níveis $4p$ para diferentes geometrias do cobre.

Em geometria octaédrica (ML_6 onde M é um metal de transição e L um ligante) onde todas as distâncias M-L são iguais os orbitais p_x , p_y e p_z , são degenerados e conseqüentemente observa-se uma única transição para o nível p .

No caso de uma geometria ML_4 do tipo quadrado planar a ausência dos ligantes axiais causa estabilização preferencial do orbital p_z , em relação aos orbitais p_x e p_y . São esperadas duas transições eletrônicas, uma em mais baixa energia para o orbital p_z e outra em mais alta energia para os orbitais p_x e p_y .

Em uma geometria ML_2 onde o metal se liga linearmente a dois ligantes, a ausência de ligantes em x e y causa estabilização preferencial destes dois orbitais em relação ao orbital z . Neste caso são esperadas duas transições, sendo a de mais baixa energia para os orbitais p_x e p_y , de mais alta energia para o orbital p_z .

Espectros de XANES obtidos em função da polarização da luz em cristais de CuO e Cu_2O confirmam as atribuições das transições eletrônicas. Cabe ressaltar que, devido a menor resolução em energia obtida na linha DXAS, não são observadas as transições com transferência de carga do ligante para o metal conforme J. Rothe et.al [69].

A figura 41 apresenta a evolução temporal dos espectros de XANES *in situ* da reação (1). Nesta reação o tempo necessário para acumulação de cada espectro era da ordem de um segundo. Podemos observar que os espectros sofrem mudanças significativas em função do tempo de reação. Para melhor visualizar as alterações nos espectros são apresentados na Figura 42 alguns dos espectros da cinética que são representativos da reação.

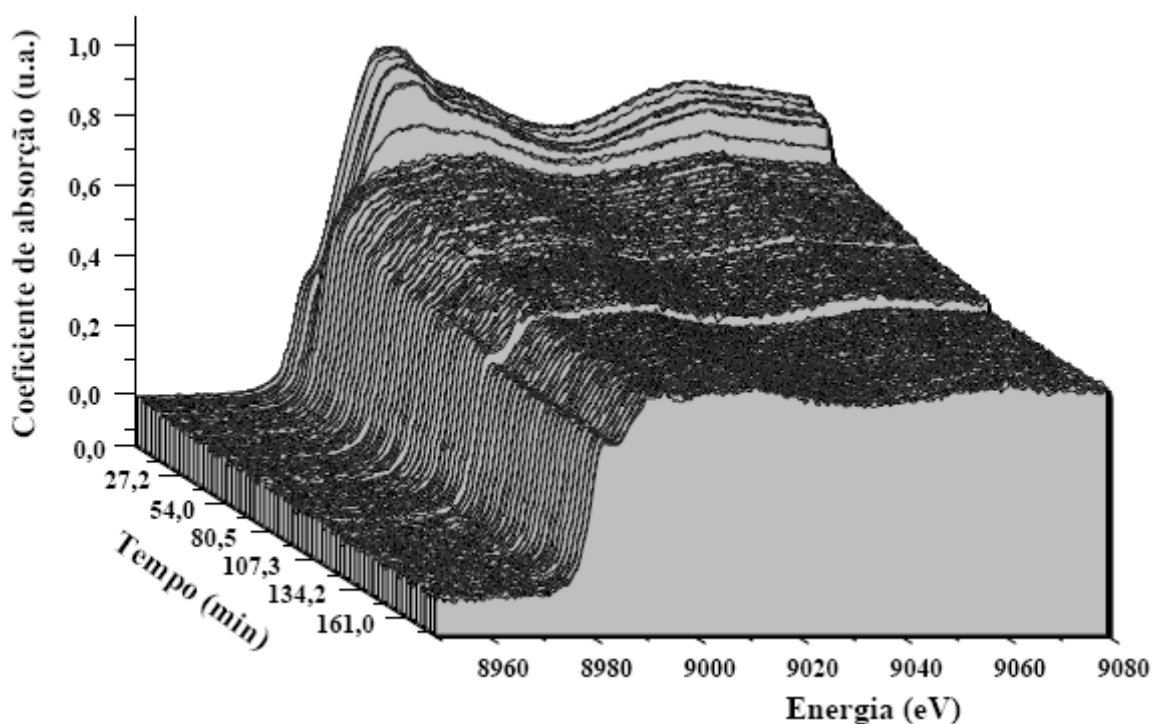


Figura 41: Cinética com evolução temporal de toda a reação com 188,2 minutos. O tempo de acumulação para cada espectro é de 1 segundo.

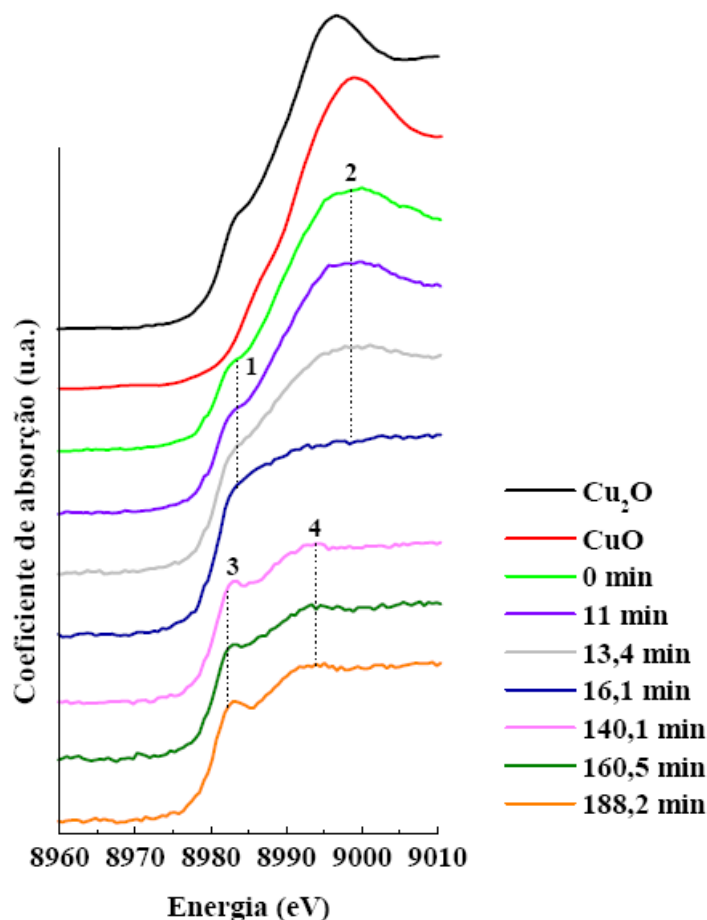


Figura 42: XANES da borda K do cobre com diversos tempos de reação, de ($t=0$) a ($t=188,2$ min) para a reação (1).

Para $t=0$, observamos que o espectro de XANES não se parece nem com o espectro do CuO nem com o do Cu₂O. Este espectro apresenta duas transições eletrônicas na borda de absorção (1 e 2). Levando-se também em consideração a altura relativa da primeira transição em relação à segunda transição, podemos afirmar que se trata de uma distorção da geometria octaédrica. A transição de mais baixa energia é a $1s \rightarrow 4p_z$ e a de mais alta energia a $1s \rightarrow 4p_x, 4p_y$ encontrada em geometrias quadrado planares. Para $t=13$ min observa-se um aumento de intensidade da primeira transição e diminuição de intensidade da segunda. Para $t=16$ min o espectro está bastante distorcido onde se observa unicamente o degrau característico da borda de absorção. A partir de $t=140$ min o espectro de XANES adquire um

outro formato onde se destaca uma transição bastante definida em (3) seguida de outra em energia um pouco mais alta (4). Devemos ressaltar, no entanto, que a primeira transição eletrônica tem intensidade relativa bem maior que a segunda. A posição relativa da primeira transição e o formato geral do espectro é consistente com dados da literatura que apresentam complexos do tipo ML_4X_2 (M é o metal, L é um ligante em uma distância, e X um outro ligante em uma distância mais longa que a distância M-L) [75]. A distância M-X mais longa causa um efeito similar ao observado na geometria quadrado planar onde o afastamento dos ligantes no eixo z conduzem a estabilização preferencial do orbital p_z .

Terminado o experimento DXAS *in situ* o precipitado formado foi coletado e foi medido o espectro do sólido na linha DXAS. A figura 43 mostra a comparação do último espectro adquirido na cinética da reação (1) com o espectro do sólido coletado. Nota-se uma diferença nas estruturas, mostrando que o processo de centrifugação e lavagem remove parte do PVP, alterando o entorno químico do cobre.

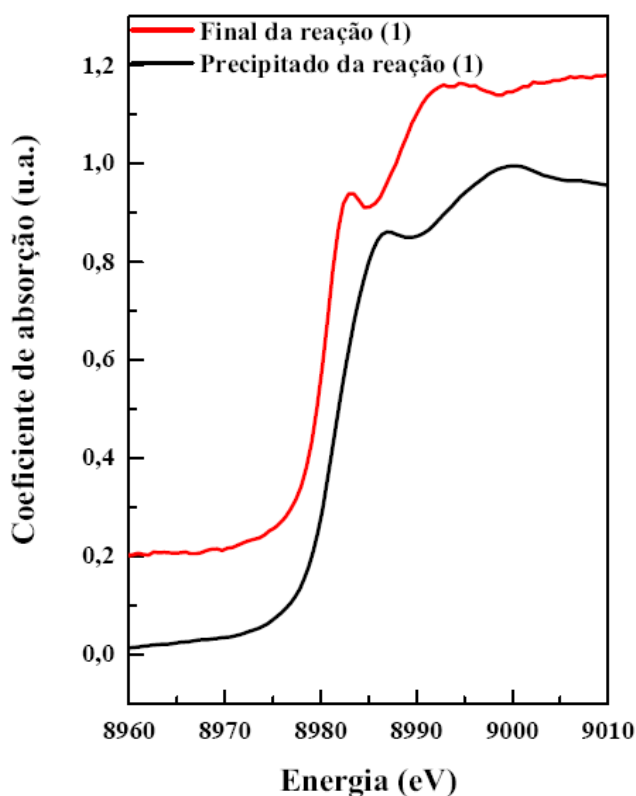


Figura 43: Comparação do último espectro obtido na cinética da reação (1) com o espectro do sólido formado no final da reação (1).

O espectro de XPS do precipitado da reação (1) está apresentado na figura 44. Primeiramente foi realizado um “*survey*”, onde podemos observar que a presença de oxigênio, nitrogênio e cloro, além dos esperados picos do cobre e do carbono. O pico de nitrogênio aparece devido à presença de PVP contida na reação (1).

A região do Cu $2p$ do precipitado da reação (1) foi ajustada com duas componentes indicando dois ambientes químicos diferentes, cada uma delas composta por um duplete correspondente a Cu $2p_{1/2}$ e $2p_{3/2}$, com uma separação em energia de 19,80 eV.

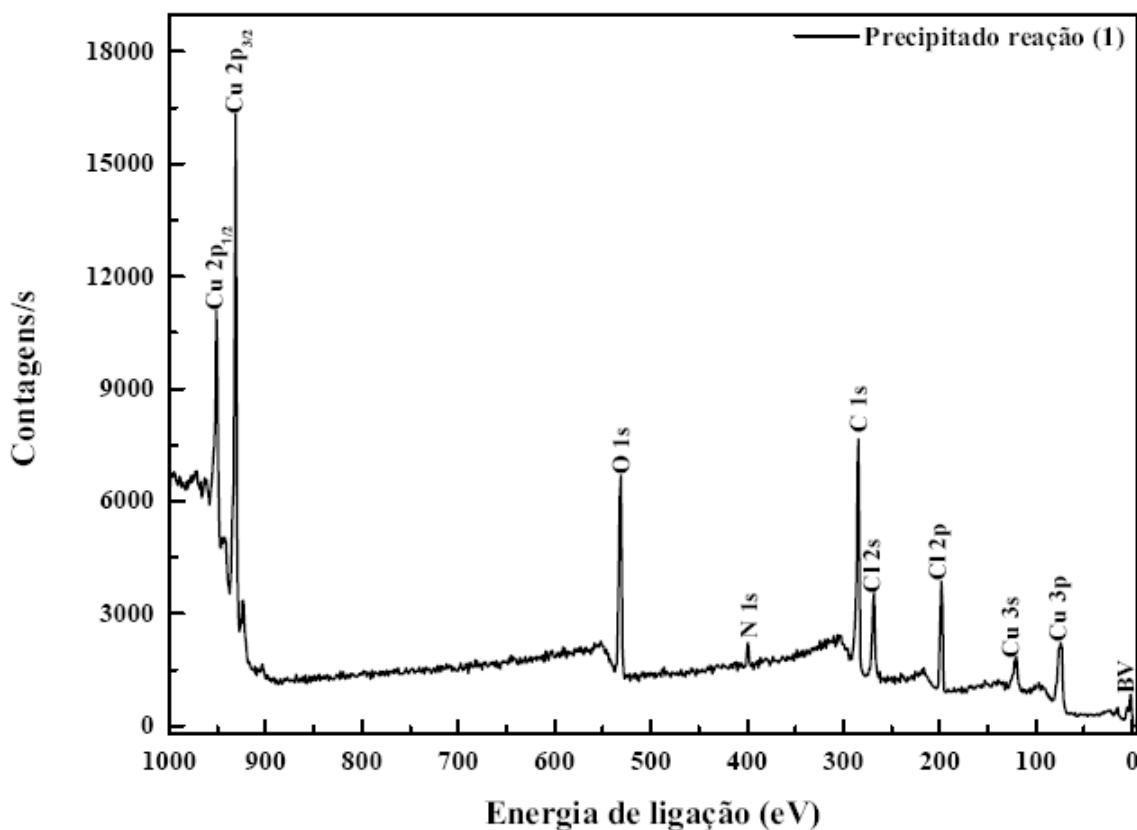


Figura 44: Espectro “*survey*” de XPS do precipitado da reação (1). São identificados os picos $O 1s$, $C 1s$, $Cl 2s$, $Cl 2p$, $N 1s$, além dos $Cu 2p$, $3p$ e $3s$.

Na região do Cu $2p_{3/2}$ observou-se que estas duas componentes estão localizadas em 931,2 eV e 934,1 eV. Elas são atribuídas a ligações Cu-Cl [76, 77] e Cu-O [7, 78], respectivamente, como mostra a figura 45.

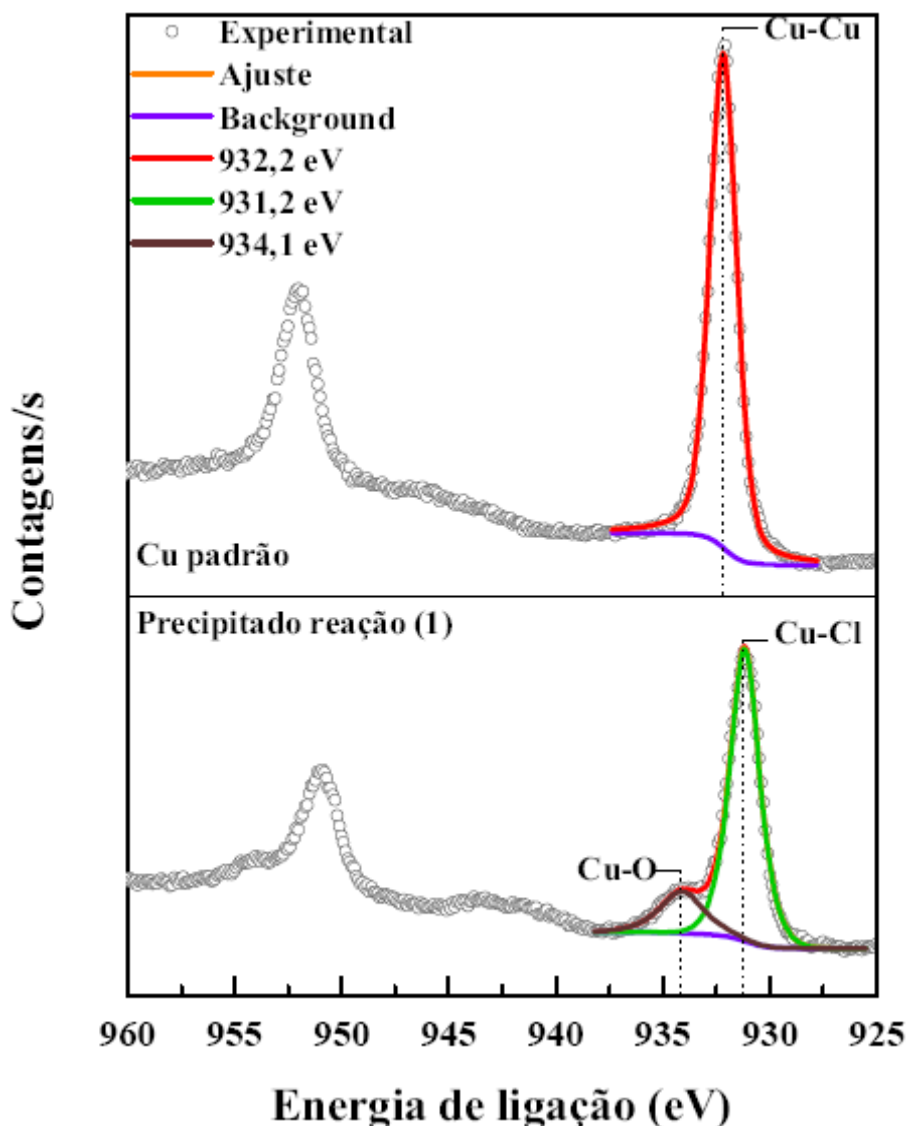


Figura 45: Espectro de XPS do precipitado da reação (1) na região do Cu 2p, mostrando a presença de ligações Cu-Cl e Cu-O. Também é mostrada a mesma região para o padrão de cobre metálico.

Estas ligações observadas aqui são compatíveis com a presença de um composto $O-Cu-Cl$.

O difratograma (fig. 46), correspondente ao precipitado da reação (1), está com as fases e respectivos planos cristalinos indexados, segundo a base de dados cristalográficos. Observamos no difratograma os picos de difração relativos a $Cu_2(OH)_3Cl$ e $NaCl$, sendo que a presença do último é explicada pela reação entre o Na^+ , proveniente do citrato de sódio, e do Cl^- , proveniente do cloreto de cobre [PDF 86-1391 e 83-1728].

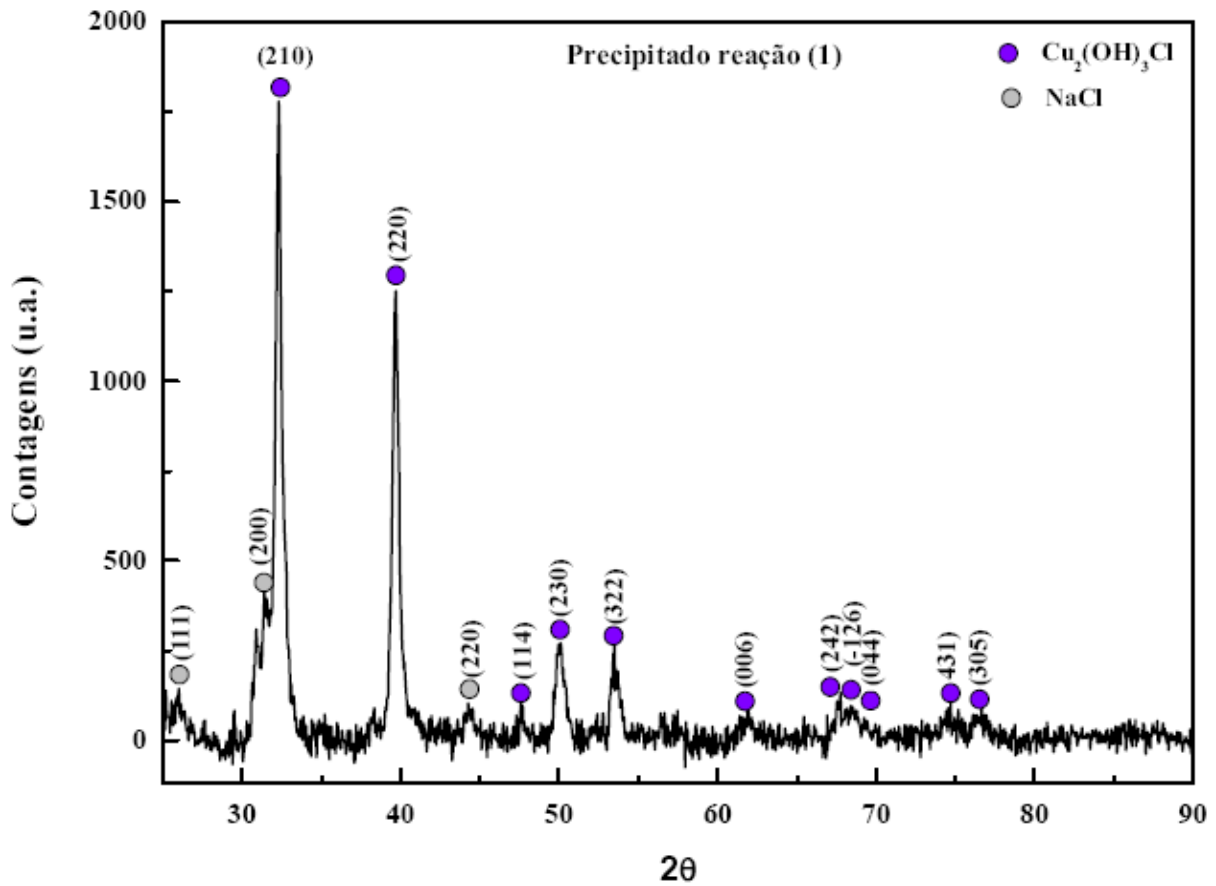


Figura 46: Difratoograma de raios X do precipitado da reação (1) mostrando picos correspondentes a $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$.

A imagem de MEV obtida para o precipitado da reação (1) está apresentada na figura 47.

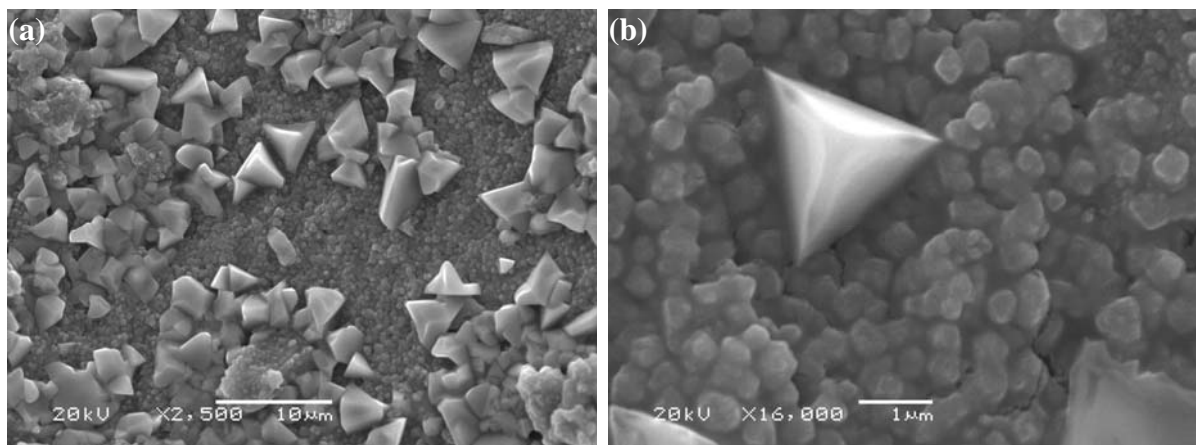


Figura 47: Micrografias do precipitado da reação (1).

As figuras 47 (a) e (b) mostram a morfologia dos agregados de cobre formados durante a reação (1). A pouca nitidez se deve ao PVP, que cria uma espécie de película plástica em volta das partículas. O PVP nesta reação tem a função de encapsular os agregados durante sua formação. O tamanho das partículas menores é bastante reduzido ($\approx 300 \text{ nm}$), sem forma definida. Os agregados maiores apresentam forma piramidal, com tamanho micrométrico. A distribuição de tamanho das partículas é variada, de centenas de nanômetros a microns.

4.2 Reação (2)

Nestes experimentos, optamos por obter dados com boa estatística e pelo fato de utilizarmos tempo de aquisições por ponto maiores. Nesta reação, o tempo necessário para acumulação de cada espectro era da ordem de 80 segundos. Desta forma obtivemos espectros com ótima relação sinal/ruído. No entanto foram perdidas as informações iniciais da cinética (fig. 48). Os dois espectros apresentados para $t = 68$ e 200 min são bastante similares entre si e não se parecem com nenhum dos padrões apresentados na figura 48. Uma revisão da bibliografia nos permitiu associar o espectro obtido com dados de XANES de minerais à base de cobre [79]. Particularmente notamos uma grande semelhança do espectro obtido com aquele de um mineral chamado Paratacamita, cuja fórmula química é $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ [80].

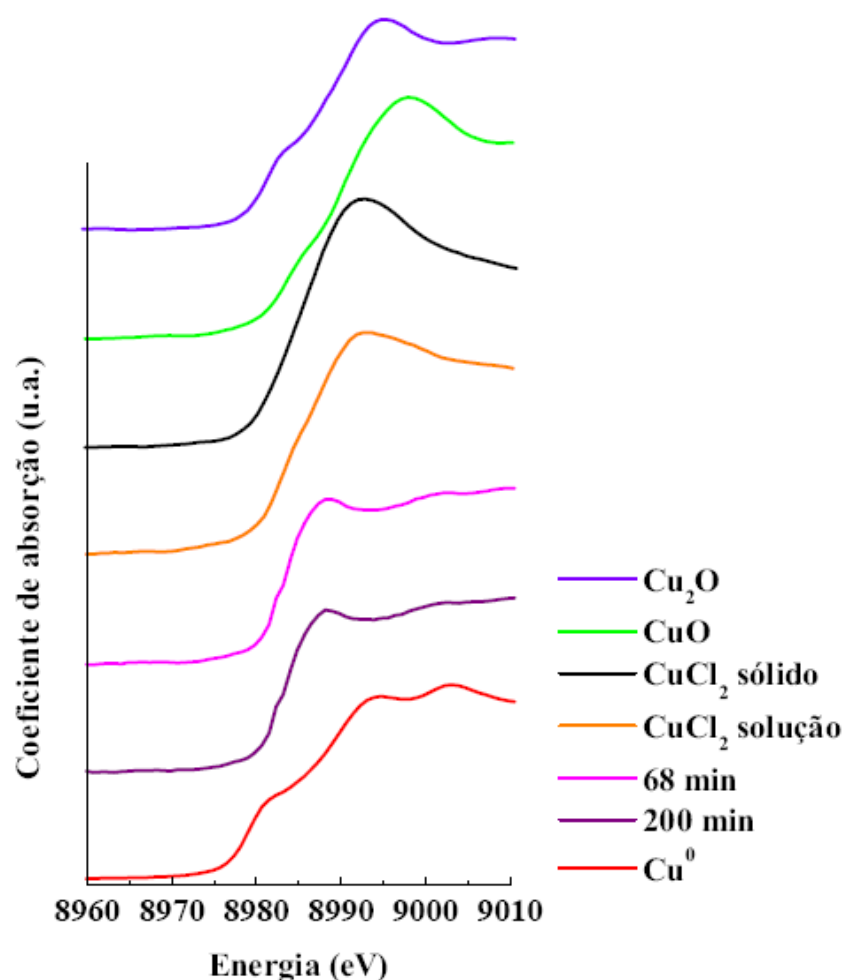


Figura 48: Curvas de XANES da borda K do cobre da reação (2) com os tempos de (68 min) e (200 min). Comparados aos padrões de cobre (CuO , CuCl_2 solução e Cu_2O).

Ao final do experimento DXAS *in situ* o precipitado formado foi coletado e foi medido o espectro XANES do sólido na linha DXAS. A figura 49 mostra a comparação do último espectro adquirido na cinética da reação (2) com o espectro do sólido coletado. Nota-se pouca diferença nas estruturas dos dois espectros, mostrando que na ausência de PVP os processos de centrifugação e lavagem não alteram significativamente o entorno químico do cobre.

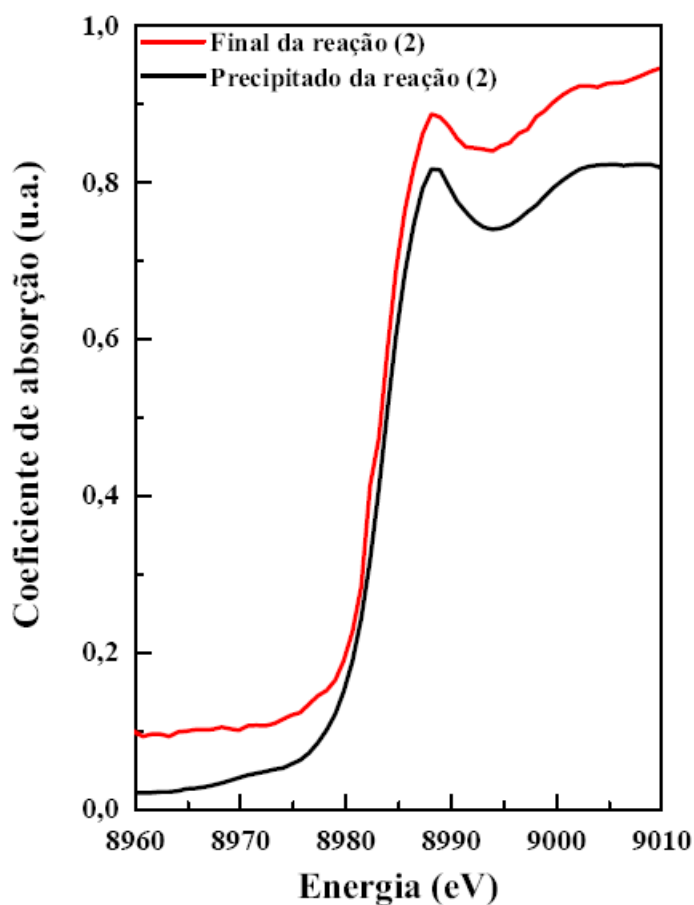


Figura 49: Comparação do último espectro obtido na cinética da reação (2) com o espectro do sólido formado no final da reação (2).

A análise de XPS da região do $\text{Cu } 2p_{3/2}$ do precipitado da reação (2) apresenta duas componentes com energias de ligação em 931,5 eV, relacionada a ligações Cu-Cl [81, 82], e outra em 934,4 eV, relacionada à Cu-O [83, 84]. Este resultado é similar ao observado no precipitado da reação (1).

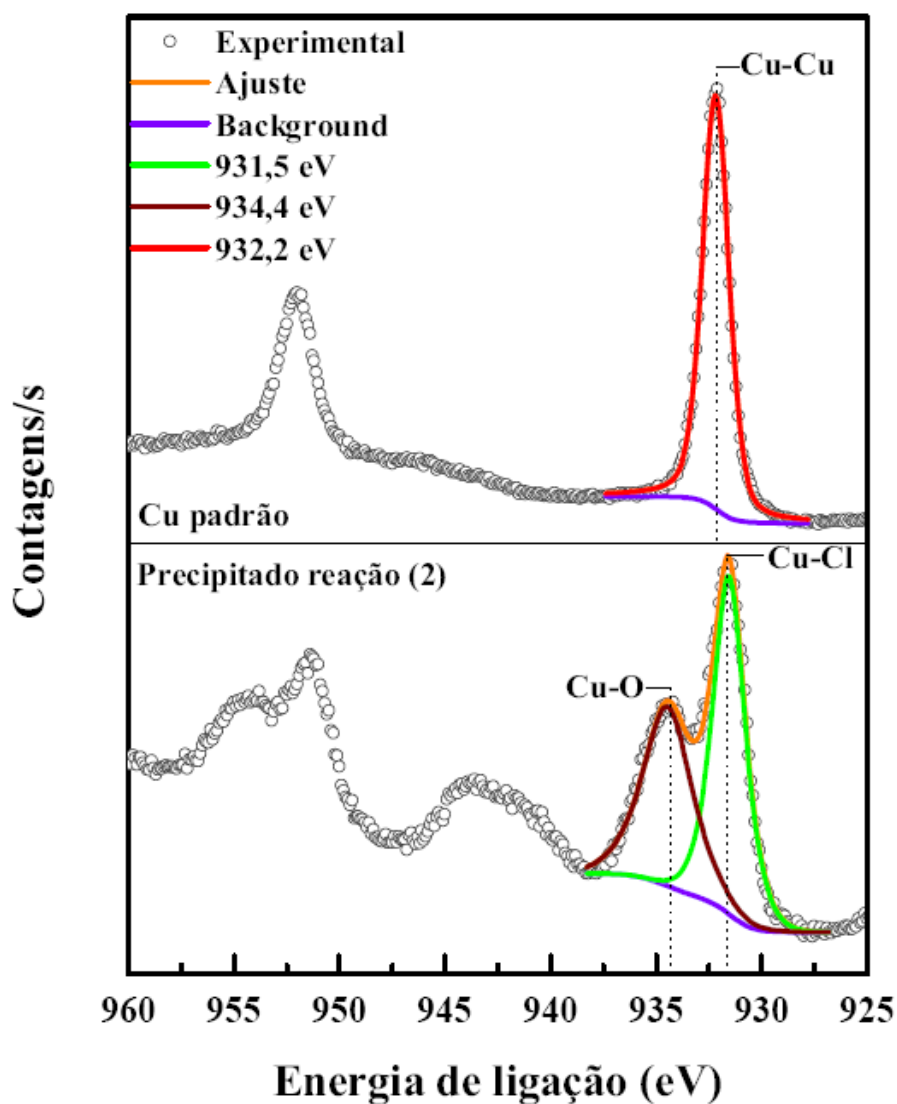


Figura 50: Espectro de XPS do precipitado da reação (2), e do padrão de cobre na região do Cu 2p. Foram identificadas as componentes Cu-Cl e Cu-O.

O difratograma do precipitado da reação (2) está apresentado na figura 51. Foram identificados picos referentes ao NaCl e ao composto $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, cujos planos cristalinos estão identificados no difratograma e estão de acordo com a base de dados cristalográficos [PDF-86-1391 para $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ e PDF-83-1728 para NaCl].

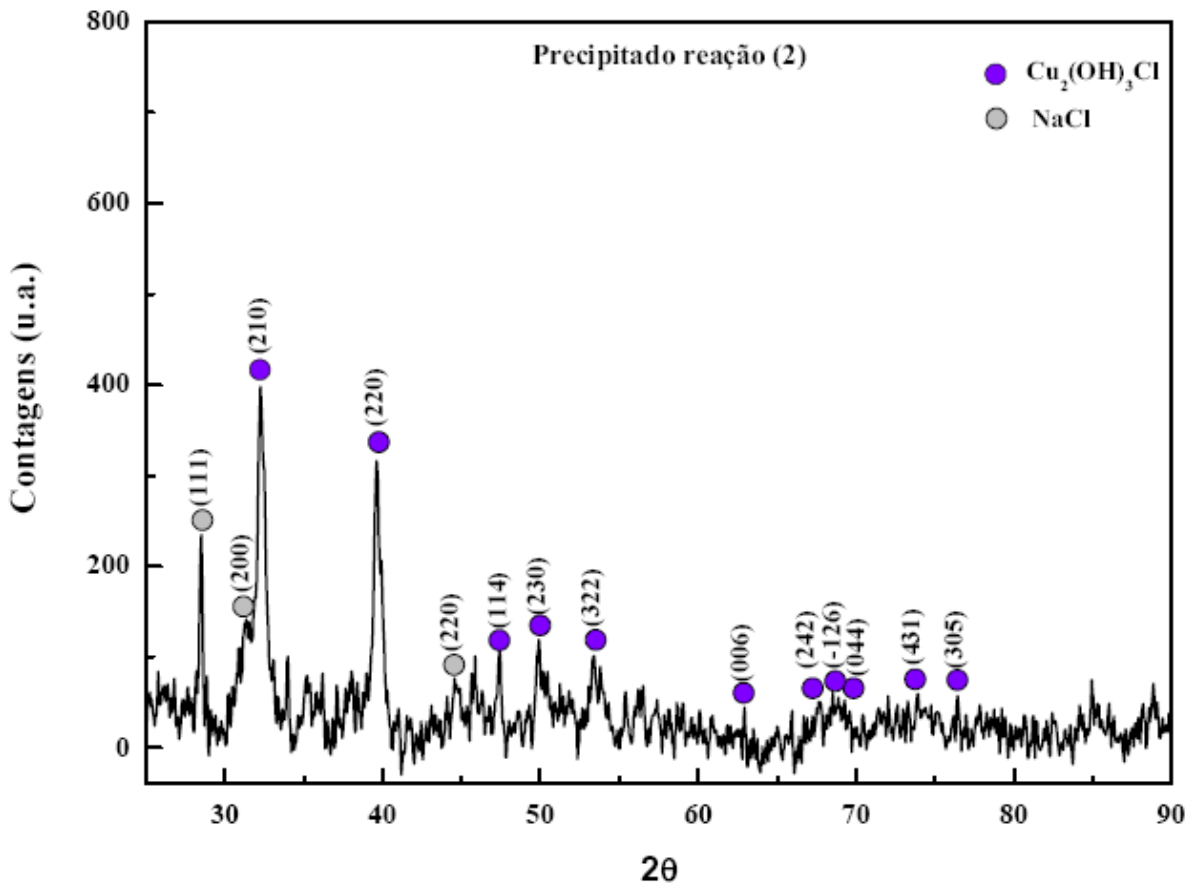


Figura 51: Difratoograma de raios X do precipitado da reação (2).

A figura 52 mostra a morfologia do precipitado obtido com a reação (2). Podemos notar que o mesmo é formado por um aglomerado de partículas sem forma definida e com tamanho variado na faixa micrométrica.

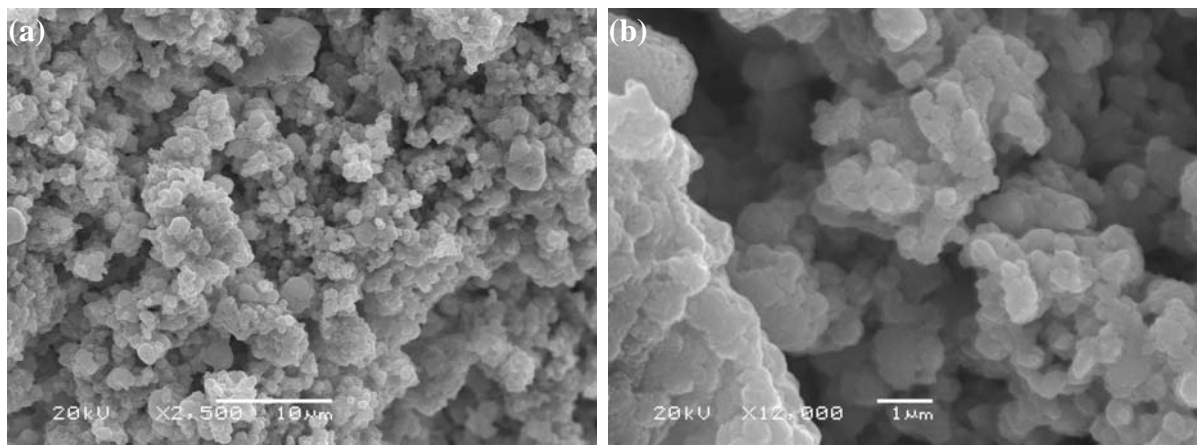


Figura 52: Micrografias do precipitado da reação (2).

4.3 Reação (3)

O espectro de XPS do Cu $2p$ do precipitado da reação (3) comparado ao de um padrão de cobre metálico está apresentado na figura 53. Do espectro podemos identificar as componentes químicas presentes na amostra, localizada em 932,2 eV, correspondente a ligações Cu-Cu [85, 86], e outra em 935,4 eV, relativa ao Cu(OH)₂ [87]. A contribuição de Cu(OH)₂ aparece devido à exposição do precipitado ao ar, ou decorrente da reação.

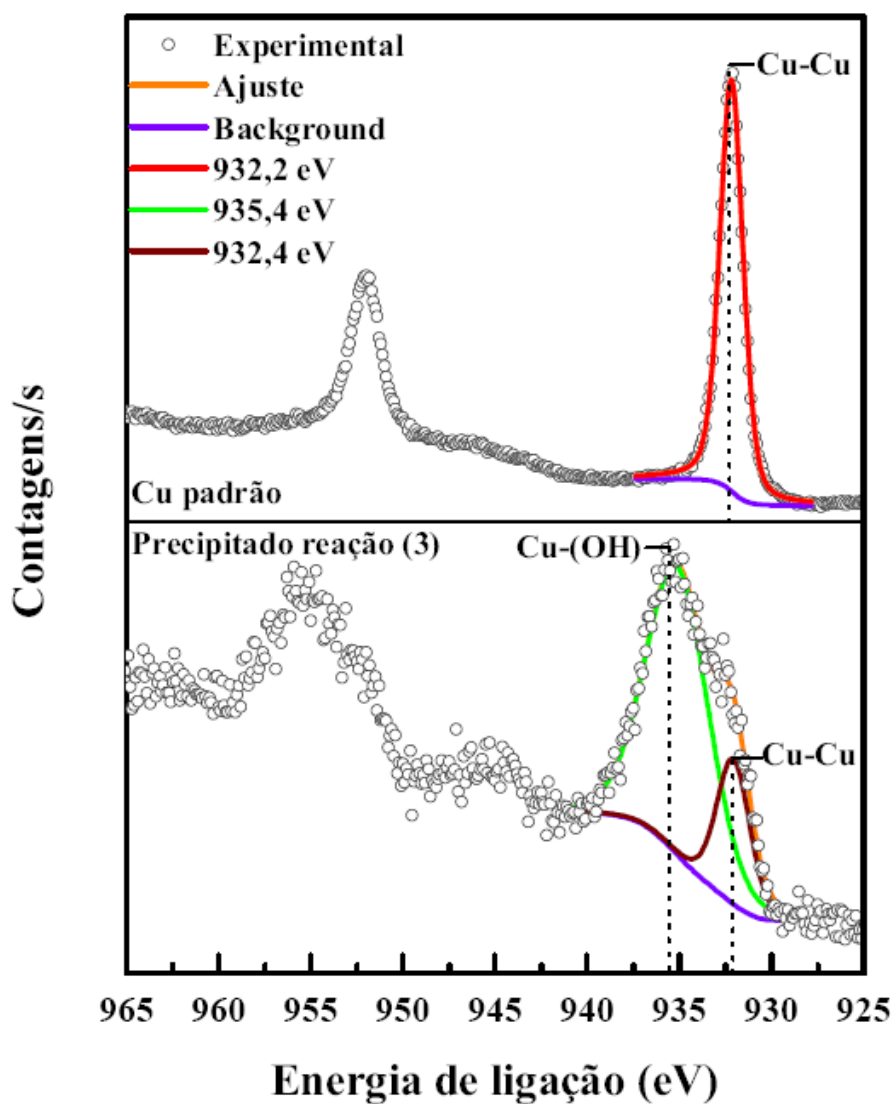


Figura 53: Dados de XPS para o precipitado da reação (3). O padrão de Cu metal é colocado como referência.

O difratograma do precipitado da reação (3) revela somente cobre metálico, identificado com a base de dados cristalográficos [PDF-85-1326 para Cu^0] (fig. 54).

Esta estrutura apresenta reflexões de Bragg nos seguintes ângulos: $2\theta = 43,3^\circ$, $50,4^\circ$, $74,1^\circ$ e $89,9^\circ$, que correspondem aos planos cristalinos (111), (200), (220) e (311), respectivamente.

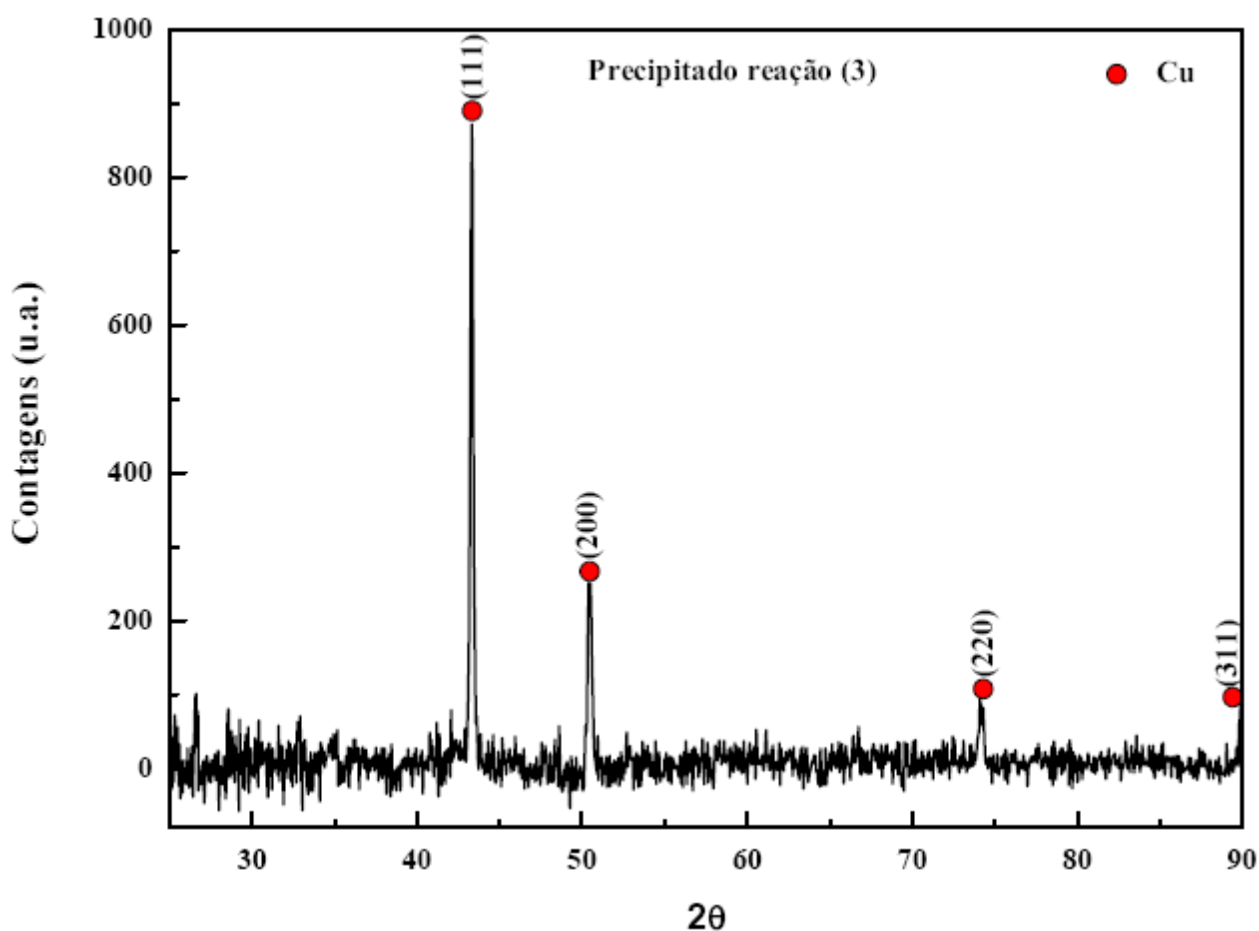


Figura 54: Difratograma de raios X do precipitado da reação (3) com a identificação dos planos cristalinos do Cu^0 .

As análises de XPS e DRX do precipitado da reação (3) mostraram que os agregados são de cobre metálicos, com a presença de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ na superfície. As micrografias indicam partículas de forma piramidal bem definida, com distribuição de tamanho uniforme, possuindo um orifício no centro (fig. 55). As partículas possuem forma bem definida, ao contrário daquelas formadas nas reações (1) e (2).

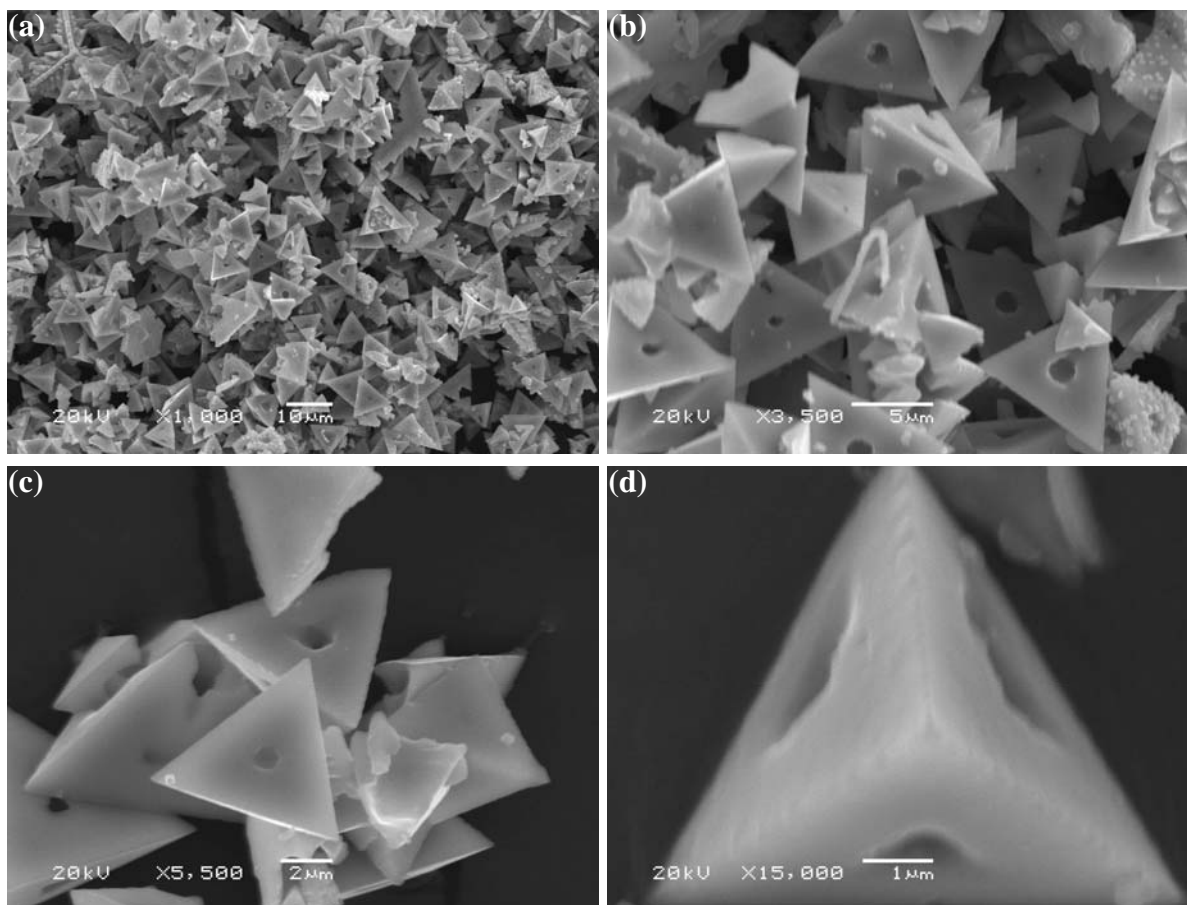


Figura 55: Micrografias do precipitado obtido na reação (3). (a) com aumento de 1000x, (b) com aumento de 3500x, (c) com 5500x e (d) com um aumento de 15000x.

4.4 Discussão dos resultados

Os resultados dos experimentos DXAS *in situ* da reação (1) indicam que o reator construído permitiu acompanhar a evolução do espectro de XANES da borda K do Cu, desde o seu estado inicial na forma de Cu^{+2} em solução, até a formação de um sólido contendo cobre.

No caso da reação (2), a cinética foi obtida privilegiando a qualidade do sinal, utilizando-se tempos de aquisição mais longos. Mesmo assim, foi possível notar que a evolução da estrutura eletrônica do Cu é diferente da reação (1), o que foi atribuído à ausência de PVP na reação (2).

Os espectros XANES dos precipitados formados das reações (1) e (2) são distintos, mostrando que existem diferenças relativas à ordem de curto alcance, ou seja, na vizinhança no átomo de Cu.

Já os dados de XPS destes mesmos precipitados indicam que o ambiente químico dos átomos de Cu é semelhante em ambos os casos, com a clara presença de ligações Cu-Cl e Cu-O. Nota-se, porém, que na reação (2) a intensidade relativa da componente Cu-O é maior, uma indicação de que estas ligações são mais numerosas.

Segundo os resultados de DRX dos precipitados, que nos fornecem a ordem cristalina a longo alcance, foram formados sólidos de $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ e NaCl nas reações (1) e (2).

Uma explicação para estes resultados seria a formação de duas formas de $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, uma denominada ATACAMITA (ortorrômbica di-piramidal, grupo espacial Pmnc) e a outra PARATACAMITA (trigonal romboédrico, grupo R -3). Ambas apresentam estruturas cristalinas e padrões de difração de raios X muito semelhantes, porém existem diferenças dramáticas na ordem local ao redor dos átomos de cobre.

No caso da Atacamita, os átomos de cobre possuem dois sítios possíveis, formados por octaedros (figura 56). Em um dos sítios temos o cobre cercado por 4 OH - a uma distância mais curta (2,0 Å), e 2 átomos de Cl mais afastados (2,76 Å). O outro sítio difere apenas por ter um dos átomos de Cl substituído por OH -, localizado a uma distância mais curta (2,35 Å).

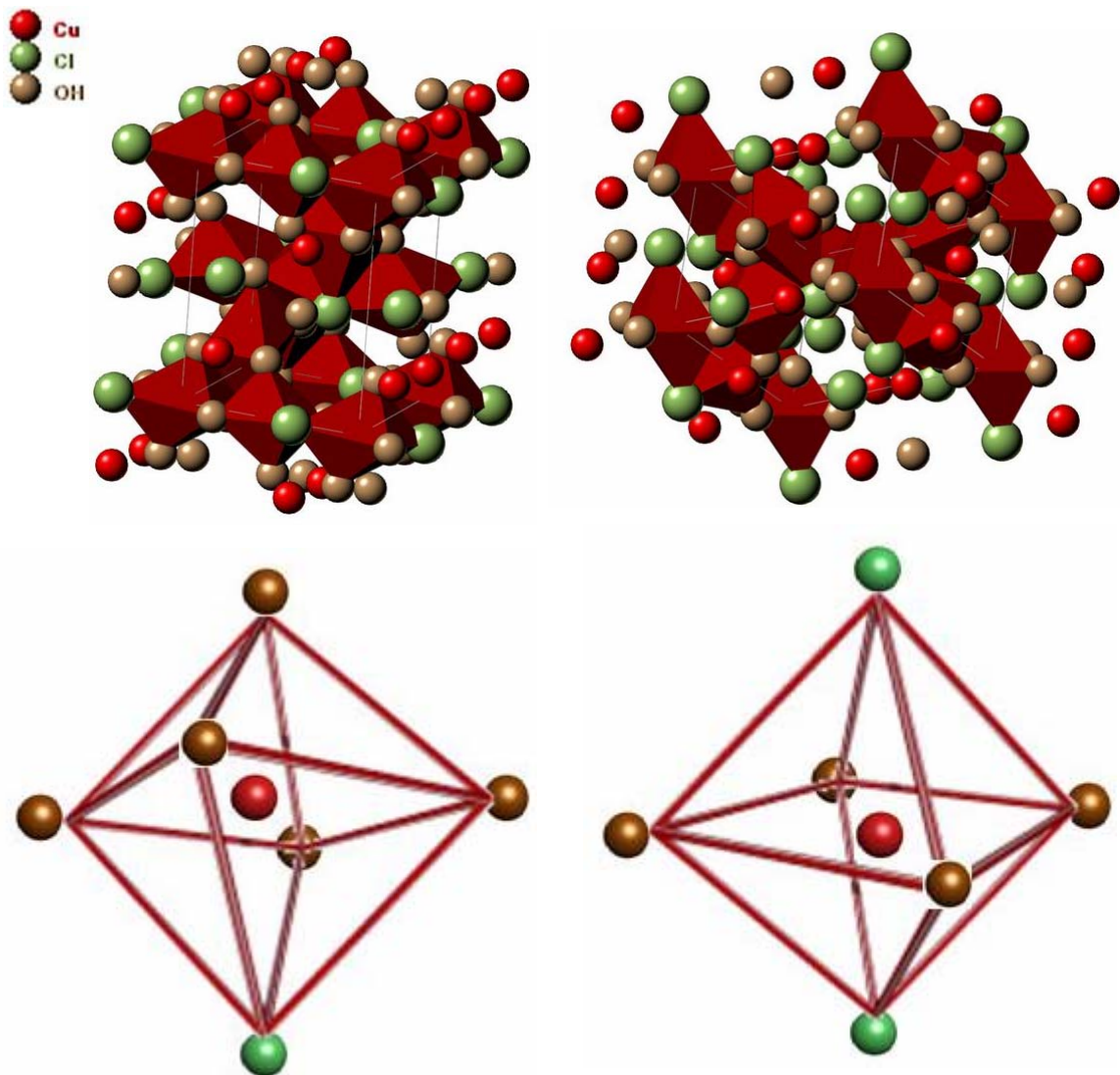


Figura 56: Estrutura cristalina da Atacamita com dois possíveis sítios de cobre [88].

Na Paratacamita, também existem dois sítios octaédricos de cobre (figura 57). No primeiro temos o cobre cercado por 4 OH - a uma distância mais curta (2,0 Å), e 2 átomos de Cl mais afastados (2,4 Å). No segundo, o átomo de cobre é cercado por 6 OH - em 2,12 Å.

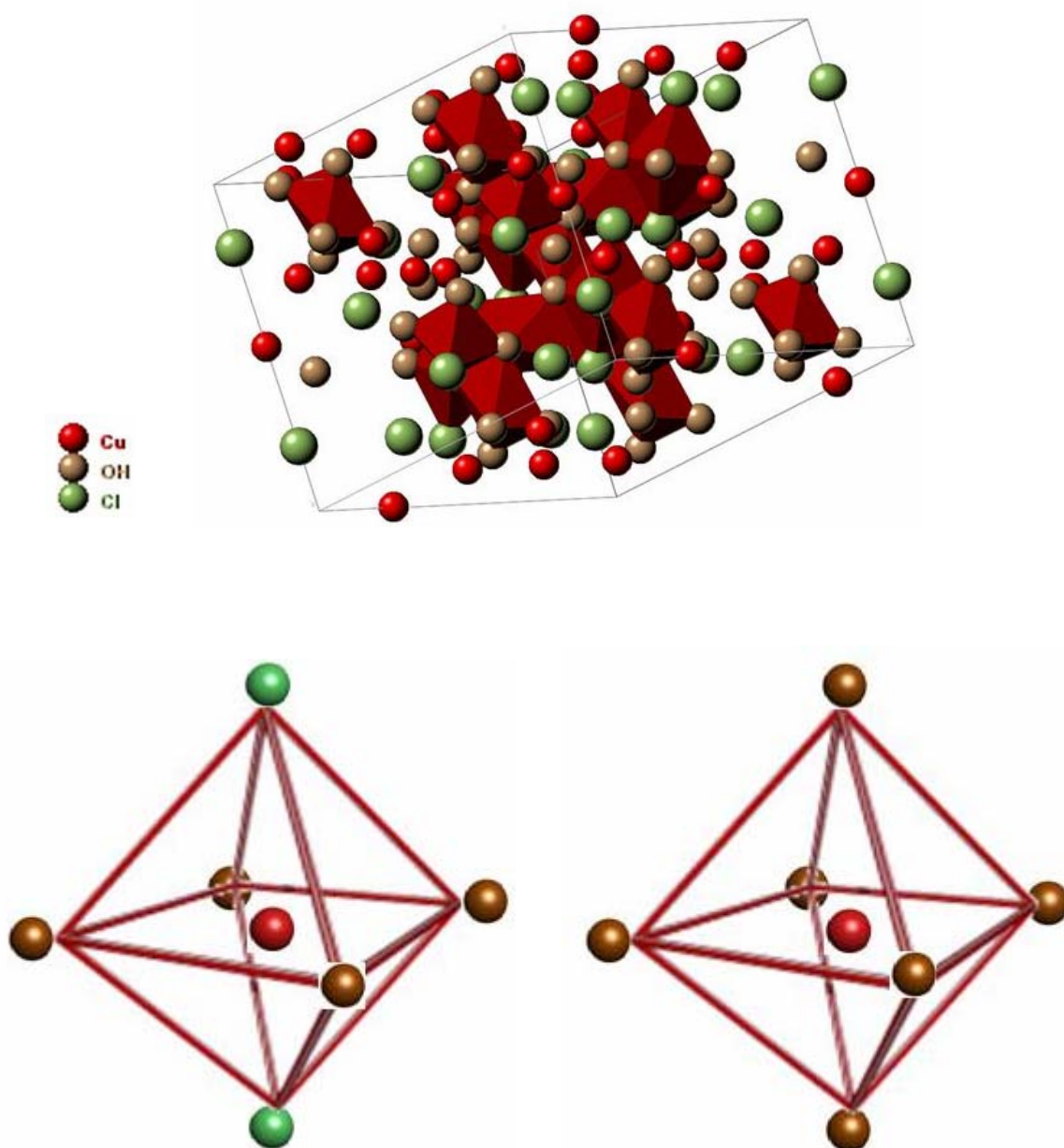


Figura 57: Estrutura cristalina da Paratacamita com dois possíveis sítios de cobre [89].

Como podemos observar, estas duas formas possíveis de $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ são bem distintas quando analisadas por uma técnica sensível a ordem de curto alcance, como no caso de XANES. Porém, apresentariam padrões de difração semelhantes, como se observou neste trabalho.

Desta forma, temos fortes indícios de que no caso da reação (1) formamos Atacamita. O XANES coletado no final desta reação, apresenta uma estrutura bem acentuada

na borda de absorção (estrutura 3) que é associada à distorção no octaedro devido à existência de diferentes distâncias interatômicas. Esta mesma estrutura não é observada no espectro XANES final da reação (2), indicando formação de octaedros regulares. Esta regularidade a curto alcance se observa na estrutura da Paratacamita. Além disso, na Paratacamita temos maior número de ligações Cu-O, que foi efetivamente observado nas análises por XPS nos precipitados da reação (2).

A falta de amostras-padrão semelhantes aos sólidos formados dificulta a associação direta dos espectros XANES obtidos em cada reação a um determinado tipo de estrutura. Assim, temos como objetivo de futuramente analisar estes minerais (Atacamita e Paratacamita) usando as mesmas técnicas utilizadas neste trabalho. Serão também realizados cálculos dos espectros de XANES com o objetivo de entender a influência de cada sítio possível do cobre no espectro experimental.

A reação (3) foi a única que resultou na formação de cobre metálico, como observado no difratograma do precipitado desta reação (3), na qual partindo de Cu^{+2} foi obtido Cu^0 . A presença da componente Cu-OH na superfície da amostra, observada por XPS, se deve à exposição do precipitado ao ar antes da análise. Os agregados metálicos formados apresentaram uma forma piramidal surpreendente, e com grande homogeneidade na distribuição de tamanhos na faixa micrométrica. Futuramente serão realizadas medidas DXAS *in situ* durante a reação (3) para obter a clara evolução do entorno dos átomos de cobre, de Cu^{+2} até Cu^0 .

CAPÍTULO 5

5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

A instrumentação desenvolvida para os estudos *in situ* foi uma importante contribuição deste trabalho. Foi construído um reator que possibilitou a investigação de amostras líquidas sob condições reacionais, e com excelente desempenho.

O objetivo deste trabalho foi alcançado, pois foi possível monitorar a evolução das propriedades eletrônicas e estruturais dos átomos de cobre, durante a formação de compostos nanoparticulados em solução aquosa. Para isso, utilizou-se a técnica de absorção de raios X *in situ* no modo dispersivo, que permitiu verificar a formação de diferentes entornos químicos do cobre em função das condições de preparação dos agregados.

As condições experimentais das reações (1) e (2) não permitiram promover a redução do cobre, presente inicialmente como Cu^{+2} . Obteve-se, no entanto o $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, um material polimorfo que cristalizou na forma de Atacamita (reação (1)) e Paratacamita (reação (2)). Somente nas condições da reação (3) resultou na redução do cobre, partindo de Cu^{+2} para o Cu^0 , resultando em agregados com forma piramidal bastante regular.

Devido a sua versatilidade e ótimo funcionamento, o reator deverá ser utilizado futuramente para estudar a formação e caracterização por XAS *in situ* de nanopartículas de outros metais de transição, metálicas e bimetálicas.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] FERREIRA, S. H.; RANGEL, C. M. Nanotecnologia: Aspectos gerais e potenciais de aplicação em catálise. *Química Nova*, São Paulo, Vol. 32, No. 7, p. 1860-1870, Aug. 2009.
- [2] SCHULZ, A. B. P. O que é nanociência e para que serve a nanotecnologia. *Física na Escola*, Campinas, Vol. 6, No. 1, p. 58-62, Jan. 2005.
- [3] TOMA, E. T.; ARAKI, K. Nanotecnologia o gigantesco e promissor mundo do muito pequeno. *Ciência Hoje*, São Paulo, Vol. 37, No. 217, p. 24, Jul. 2005.
- [4] MORALES, J.; ESPINOS, J. P.; CABALLERO, A.; GONZALEZ-ELIPE, A. R. XPS study of interface and ligand effects in supported Cu₂O and CuO nanometric particles. *Journal Physical Chemistry B*, New York, Vol. 109, No. 16, p. 7758-7765, Mar. 2005.
- [5] PADOVANI, S.; PUZZOVIO, D.; SADA, C.; MAZZOLDI, P.; BORGIA, I.; SGAMELLOTTI, A.; BRUNETTI, B. G.; CARTECHINI, L.; D'ACAPITO, F.; MAURIZIO, C.; SHOKOUI, F.; OLIAIY, P.; RAHIGHI, J.; LAMEHI-RACHTI, M.; PANTOS, E. XAFS study of copper and silver nanoparticles in glazes of medieval middle-east lustreware (10th–13th century). *Applied Physics A- Materials Science & Processing*, Berlin, Vol. 83, p. 521–528, Aug. 2006.
- [6] PARK, B. K.; JEONG, S.; KIM, D.; MOON, J.; LIM, S.; KIM, J. S. Synthesis and size control of monodisperse copper nanoparticles by polyol method. *Journal of Colloid and Interface Science*, New York, Vol. 311, p. 417–424, Jul. 2007.
- [7] GHODSELAHI, T.; VESAGH, M. A.; SHAFIEKHANI, A.; BAGHIZADEH, A.; LAMEII, M. XPS study of the Cu@Cu₂O core-shell nanoparticles. *Applied Surface Science*, Amsterdam, Vol. 255, p. 2730–2734, Sep. 2008.
- [8] HWANG, B. J.; TSAI, Y. W.; SARMA, L. S.; TSENG, Y. L.; LIU, D. G.; LEE, J. F. Genesis of bimetallic Pt-Cu clusters in reverse micelles investigated by in situ x-ray absorption spectroscopy. *Journal Physical Chemistry B*, New York, Vol. 108, No. 52, p. 20427-20434, Sep. 2004.
- [9] XUCHUAN, J.; THURSTON, H.; YOUNAN, X. CuO nanowires can be synthesized by heating copper substrates in air. *Nano Letters*, New York, Vol. 2, No. 12, p. 1333, Oct. 2002.

[10] FENDLER, J. H. Atomic and molecular clusters in membrane mimetic chemistry. *Chemical Reviews*, New York, Vol. 87, No 5, p. 877-899, Apr. 1987.

[11] TOSHIMA, N.; YONEZAWA, T. Bimetallic nanoparticles novel materials for chemical and physical applications. *New Journal of Chemistry*, Berlin, p. 1179 – 1201, Jul. 1998.

[12] BRUST, M.; KIELY, C. J. Some recent advances in nanostructure preparation from gold and silver particles: a short topical review. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, New York, Vol. 202, p. 175–186, Mar. 2002.

[13] DHAS, N. A.; RAJ, C. P.; GEDANKEN, A. Synthesis, characterization, and properties of metallic copper nanoparticles. *Chemistry of Materials*, Washington, Vol. 10, p. 1446-1452, Feb. 1998.

[14] FAURE, C.; GUILLOT, S.; WEISBECKER, P.; SAADAOUNI, H. Multilamellar-vesicle-assisted electrodeposition of inorganic nanodots. *Advanced Materials*, Malden, Vol. 18, p. 1141–1146, Jan. 2006.

[15] LO, S. H. Y.; CHEN, T. Y.; WANG, C. Y. Y.; WAN, C. C.; LEE, J. F.; LIN, T. L. A Mechanism study on the synthesis of Cu/Pd nanoparticles with citric complexing agent. *Journal of Physical Chemistry C Letters*, New York, Vol. 111, No. 35, p. 12873-12876, Aug. 2007.

[16] RESSLER, T. Application of time-resolved in-situ x-ray absorption spectroscopy in solid-state chemistry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, Berlin, Vol. 376, p. 584–593, Jun. 2003.

[17] FUJIMORI, T.; TAKAOKA, M.; KATO, K.; OSHITA, K.; TAKEDA, N. Observing copper chloride during dioxin formation using dispersive XAFS. *X-ray Spectrometry*, New York, Vol. 37, p. 210–214, Mar. 2008.

[18] WATANABE, N.; MORAIS, J.; ALVES, M. C. M. Design of an electrochemical cell for *in situ* XAS studies. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, Amsterdam, Vol. 156–158, p. 164–167, Dec. 2007.

[19] MENESES, C. T.; FLORES, W. H.; SASAKI, J. M. A novel alternative scheme for x-ray absorption-based studies of nanoparticle growth. *Science Highlights*, California, p. 35 – 39, Feb. 2007.

- [20] FILHO, O. S. Breve histórico dos cem anos da descoberta dos raios X: 1895-1995. *Química Nova*, São Paulo, Vol. 18, No. 6, p. 574-583, Sep. 1995.
- [21] PICHON, C.; LYNCH, J. Synchrotron radiation and oil industry research. *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP*, Paris, Vol. 60, No. 5, p. 735-746, Jul. 2005.
- [22] WIEDEMANN, H. *Synchrotron Radiation*. 1. ed. Stanford: Springer, 2003. 274 p.
- [23] BLEWETT, J. P. Synchrotron radiation – Early History. *Journal of Synchrotron Radiation*, Great Britain, Vol. 5, p. 135 – 139, Oct. 1998.
- [24] KONINGSBERGER, D.C.; PRINS, R.; WINEFORDENER, J. D. *X-Ray Absorption: Principles, applications and techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES*. 1.ed. New York: John Wiley & Sons, 1988, 673 p.
- [25] TOLENTINO, H. C. N.; RAMOS, A. Y.; ALVES, M. C. M.; BARREA, R. A.; TAMURA, E.; CEZAR, J. C.; WATANABE, N. A 2.3 to 25 keV beamline at LNLS. *Journal of Synchrotron Radiation*, Great Britain, Vol. 8, p. 1040 – 1046, Mar. 2001.
- [26] REHR, J. J.; ALBERS, R.C. Theoretical approaches to x-ray absorption fine structure. *Reviews of Modern Physics*, Melville, Vol. 72, No. 3, p. 621-654, Jul. 2000.
- [27] DALBA, G. *Crystallography workshop*. Ismailia, University of Trento – Italy, 2002.
- [28] WIJESUNDERA, R. P.; HIDAKA, M.; SIRIPALA, W.; CHOI, S. H.; SUNG, N. E.; KIM, M. G.; LEE, J. M. Electronic states and local structures of Cu ions in electrodeposited thin films of Cu and Cu₂O from x-ray absorption spectra. *Physica Status Solidi*, Weinheim, Vol. 243, No. 8 p. 1791–1801, Apr. 2006.
- [29] KIM, M. H.; NAM, I. S.; KIM, Y. G. Water tolerance of mordenite-type zeolite catalysts for selective reduction of nitric oxide by hydrocarbons. *Applied Catalysis B: Environmental*, Amsterdam, Vol. 12, p. 125-145, Aug. 1997.
- [30] YAMAMOTO, T.; TANAKA, T.; SUZUKI, S.; KUMA, R.; TERAMURA, K.; KOU, Y.; FUNABIKI, T.; YOSHIDA, S. NO reduction with CO in the presence of O₂ over Cu/Al₂O₃ (3) – structural analysis of active species by means of XAFS and UV/VIS/NIR spectroscopy. *Topics in Catalysis*. Vol. 18, Nos. 1–2, p. 113-118, Jan. 2002.

[31] KAU, L. S.; HODGSON, K. O.; SOLOMON, E. I. X-ray absorption edge and EXAFS study of the copper sites in ZnO methanol synthesis catalysts. *Journal of the American Chemical Society*, New York, Vol. 111, No. 18, p. 7103-7109, Aug. 1989.

[32] YANO, J.; YACHANDRA, V. K. X-ray absorption spectroscopy. *Photosynth Research*, Heidelberg, Vol. 102, p. 241–254, Aug. 2009.

[33] KONDRE, A.; ARCON, I.; GOMILSEK, J. P. X-ray absorption spectroscopy and related techniques. *Acta Chimica Slovenica*, Slovenia, Vol. 51, p. 1 – 10, Oct. 2004.

[34] HOFMANN, P. *Lecture notes on surface science*. 5. ed. Arhus: Springer, 2005, 192 p.

[35] KONINGSBERGER, D. C. ; MOJET, B. L. ; DORSSSEN, G. E. ; RAMAKER, D. E. XAFS spectroscopy ; fundamental principles and data analysis. *Topics in Catalysis*, 10 p. 143–155, 2000.

[36] ANKUDINOV, A. L.; REHR, J. J. Development of XAFS theory. *Journal of Synchrotron Radiation*, Great Britain, Vol. 10, p. 366 – 368, Apr. 2003.

[37] D'ACAPITO, F. *Introduction to ab-initio methods for EXAFS data Analysis*. 6. ed. Grenoble: GILDA CRG, 2007. 73 p.

[38] CICCIO, A. DI.; FILIPPONI, A.; ITIÉ, J. P.; POLIAN, A. High-pressure EXAFS measurements of solid and liquid Kr. *Physical Review B*, Woodbury, Vol. 54, No. 13, p. 9086-9098, Oct. 1996.

[39] ABBATE, M.; VICENTIN, F. C.; CAILHOL, C. V.; ROCHA, M. C.; TOLENTINO, H. The soft x-ray spectroscopy beamline at the LNLS: technical description and commissioning results. *Journal of Synchrotron Radiation*, Great Britain, Vol. 6, p. 964 – 972, Jun. 1999.

[40] CEZAR, J. C.; NETO, N. M. S.; PIAMONTEZE, C.; TAMURA, E.; GARCIA, F.; CARVALHO, E. J.; NEUESCHWANDER, R. T.; RAMOS, A. Y.; TOLENTINO, H. C. N.; CANEIRO, A.; MASSA, N. E.; LOPE, M. J. M.; ALONSO, J. A.; ITIÉ, J. P. Energy-dispersive x-ray absorption spectroscopy at LNLS: investigation on strongly correlated metal oxides. *Journal of Synchrotron Radiation*, Great Britain, Vol. 17, p. 93–102, Jan. 2010.

[41] TOLENTINO, H. C. N.; CEZAR, J. C.; WATANABE, N.; PIAMONTEZE, C.; NETO, N. M. S.; TAMURA, E.; RAMOS, A. Y.; NEUESCHWANDER, R. The dispersive x-ray absorption spectroscopy beamline. *Physica Scripta*, Great Britain, Vol. T115, p. 977–979, Nov. 2005.

- [42] EISBERG, R.; RESNICK, R. *Física Quântica*. 23^a reimpressão. Rio de Janeiro: Elsevier, 1979, 1250 p.
- [43] TOLENTINO, H. C. N.; CEZAR, J. C.; NETO, N. M. S.; RAMOS, A. Y. Linear and circularly polarized light to study anisotropy and resonant scattering in magnetic thin films. *Journal Synchrotron Radiation*, Great Britain, Vol. 12, p. 168 – 176, Oct. 2005.
- [44] IWASAWA, Y. *In situ* characterization of supported metal catalysts and model surfaces by time-resolved and three-dimensional XAFS techniques. *Journal of Catalysis*, New York, Vol. 216, p. 165–177, Oct. 2003.
- [45] LAMBERTI, C.; BORDIGA, S.; BONINO, F.; PRESTIPINO, C.; BERLIER, G.; CAPELLO, L.; D'ACAPITO, F.; XAMENA, F. X. L.; ZECCHINA, A. Determination of the oxidation and coordination state of copper on different Cu-based catalysts by XANES spectroscopy *in situ* or in *operando* conditions. *Physical Chemistry Chemical Physics*, London, Vol. 5, p. 4502–4509, Aug. 2003.
- [46] Sítio <http://www.lnls.br/lnls/cgi/cgilua.exe/sys/start.htm?sid=174> disponível as figuras de *monocromador, CCD e estação experimental da linha de luz DXAS do LNLS*.
- [47] LEE, P. L.; BENO, M. A.; JENNINGS, G.; RAMANATHAN, M.; KNAPP, G. S.; HUANG, K.; BAI, J.; MONTANO, P. A. An energy dispersive x-ray absorption spectroscopy beamline, X6A, at NSLS. *Review Scientific Instruments*, Melville, Vol. 65, No. 1, p. 1-6, Oct. 1994.
- [48] Sítio <http://cars.uchicago.edu/~ravel/software/exafs> disponível o manual de operação do software *ATHENA*, com o documento sobre a ferramenta “*Calibrate Dispersive XAS*”.
- [49] WATTS, J. F.; WOLSTENHOLME, J. *An introduction to surface analysis by XPS and AES*. John Wiley & Sons, 2003, 207 p.
- [50] GRUNWALDT, J. D.; BAIKER, A. *In situ* spectroscopic investigation of heterogeneous catalysts and reaction media at high pressure. *Physical Chemistry Chemical Physics*, London, Vol. 7, p. 3526 -3539, Aug. 2005.
- [51] VICKERMAN, J. C.; GILMORE, I. S. *Surface Analysis The Principal Techniques*. 2. ed, John Wiley & Sons, 2009, 680 p.

[52] MOULDER, J. F.; STICKLE, W. F.; SOBOL, P. E.; BOMBEN, K. D. Chastain, J. ed. *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. Eden Prairie: Perkin-Elmer Corporation. 1992, 275 p.

[53] ZACHARIASEN, W. H. *Theory of X-Ray Diffraction in Crystals*. 1. ed. New York: Willian Houlder Zachariasen. 1945, 280 p.

[54] JR, W. D. C. *Fundamentals of materials science and enginnering*. 5. ed. Utah: John Wiley & Sons. 2001, 920 p.

[55] ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. *Solid State Physics*. 1. ed. Orlando: Harcourt, Inc. 1976, 848 p.

[56] CHAIKIN, P. M.; LUBENSKY, T. C.; *Principles of condensed matter physics*. 1. ed. Cambridge: Great Britain at the University Cambridge. 1995, 719 p.

[57] AMOREIRA, J.; JESUS, M. *Apontamentos de física do estado sólido*. Edição 2001/2002. São Paulo: Universidade da beira do interior. 2002, 133 p.

[58] PECHARSKY, V. K.; ZAVALIJ, P. Y. *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*. 1 .ed. New York: Springer. 2005, 703 p.

[59] CULLITY, B. D. *Elements of X-ray Diffraction*. 1. ed. Massachusetts: Addison-Wesley. 1956, 531 p.

[60] LI, C. M.; LEI, H.; TANG, Y. J.; LUO, J. S.; LIU, W.; CHEN, Z. M. Production of copper nanoparticles by the flow-levitation method. *Nanotechnology*, Bristol, Vol. 15, p. 1866–1869, Nov. 2004.

[61] SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W.; OVERTON, T. L.; ROURKE, J. P.; WELLER, M. T.; ARMSTRONG, F. A. *Inorganic Chemistry*. 4^a .ed. Oxford: Bookman Editora. 2006, 191 p.

[62] Database - *Programa PCPDFwin Versão 2.1* – JCPDS-ICDD em CD-ROM, 2000.

[63] HAWKES, P. W.; SPENCE, J. C. H. *Science of Microscopy*. Volume I. New York: Springer Science Business Media, LLC. 2007, 1228 p.

[64] ZHOU, W.; WANG, Z. L. *Scanning Microscopy for Nanotechnology Techniques and Applications*. 1. ed. New York: Springer Science Business Media, LCC. 2006, 513 p.

[65] LIU, G. *Process and reability assessment of plasma-based copper etch process*. Dissertation, Department Texas A & M University, Texas, 2008.

[66] SUN, Y.; XIA, Y. Shape-controlled synthesis of gold and silver nanoparticles. *Science*, Amsterdam, Vol. 298, p. 2176-2179, Dec. 2002.

[67] RUSSELL, A. E.; ROSE, A. X-ray absorption spectroscopy of low temperature fuel cell catalysts. *Chemical Reviews*, New York, Vol. 104, p. 4613-4635, Oct. 2004.

[68] MCBREEN, J.; O'GRADY, W. E.; PANDYA, K. I.; HOFFMAN, R. W.; SAYERS, D. E. EXAFS study of the nickel oxide electrode. *Langmuir*, New York, Vol. 3, No. 3, p. 428-433, Sep. 1987.

[69] ROTHE, J.; HORMES, J.; BÖNNEMANN, H.; BRIJOUX, W.; SIEPEN, K. *Journal of the American Chemical Society*, New York, Vol. 120, p. 6019-6023, Apr. 1998.

[70] MENESES, C. T.; FLORES, W. H.; SASAKI, J. M. Direct observation of the formation of nanoparticles by in situ time-resolved x-ray absorption spectroscopy. *Chemistry of Materials*, New York, Vol. 19, p. 1024-1027, Dec. 2007.

[71] MENESES, C. T.; FLORES, W. H.; SOTERO, A. P.; TAMURA, E.; GRACIA, F.; SASAKI, J. M. *In situ* system for x-ray absorption spectroscopy experiments to investigate nanoparticle crystallization. *Journal of Synchrotron Radiation*, Great Britain, Vol. 13, p. 468-470, Aug. 2006.

[72] Sítio disponível: http://www.webelements.com/_media/compounds/Cu/Cu1O1-1317380. Para a estrutura cristalina de CuO.

[73] Sítio disponível: http://www.webelements.com/_media/compounds/Cu/Cu2O1-1317391. Para a estrutura cristalina do Cu₂O.

[74] LEVER, A.B.P. *Inorganic Electronic Spectroscopy*, 1. ed. New York: Elsevier Pub. Comp. Inc, 1984.

- [75] CARTIER, C. *Structures fines d'absorption des rayons X de complexes moléculaires d'éléments de transition de la première période*. Tese Université Paris Sud Centre d'Orsay, 1988, 356 p.
- [76] WU, N. L.; LEE, M. S. Enhanced TiO₂ photocatalysis by Cu in hydrogen production from aqueous methanol solution. *International Journal of Hydrogen Energy*, Miami, Vol. 29, p. 1601-1605, Feb. 2004.
- [77] LIU, Y.; ZHAN, J.; ZENG, J.; QIAN, Y.; TANG, K.; YU, W. Ethanolthermal synthesis to γ -CuI nanocrystals at low temperature. *Journal of Materials Science Letters*, Netherlands, Vol. 20, p. 1865-1867, Aug. 2001.
- [78] ZHANG, J.; WANG, Y.; CHENG, P.; YAO, Y. L. Effect of pulsing parameters on laser ablative cleaning of copper oxides. *Journal of Applied Physics*, Melville, Vol. 99, p. 1-11, Jan. 2006.
- [79] DOWSETT, M. G.; ADRIAENS, A.; JONES, G. K. C.; POOLTON, N.; FIDDY, S.; NIKITENKO, S. Optically detected x-ray absorption spectroscopy measurements as a means of monitoring corrosion layers on copper. *Analytical Chemistry*, New York, Vol. 80, (22) p. 8717-8724, Nov. 2008.
- [80] FLEET, M. E. The crystal structure of paratacamite, Cu₂(OH)₃Cl. *Acta Crystallographica Section B*, London, Vol. 31, p. 183-187, Jul. 1974.
- [81] NEYERTZ, C.; MARCHESINI, F. A.; BOIX, A.; MIRÓ, E.; QUERINI, C. A. Catalytic reduction of nitrate in water: Promoted palladium catalysts supported in resin. *Applied Catalysis A*, Amsterdam, Vol. 372, p. 40-47, Oct. 2009.
- [82] VASQUEZ, R. P. *Journal Applied Physics*, California, Vol. 66, p. 4866, Mar. 1989.
- [83] BATISTA, J.; PINTAR, A.; MANDRINO, D.; JENKO, M.; MARTIN, V. XPS and TPR examinations of γ -alumina-supported Pd-Cu catalysts. *Applied Catalysis A*, Amsterdam, Vol. 206, p. 113-124, Apr. 2001.
- [84] YIN, M.; WU, C. K.; LOU, Y.; BURDA, C.; KOBERSTEIN, J. T.; ZHU, Y.; O'BRIEN, S. Copper oxide nanocrystals. *Journal of the American Chemical Society*, New York, Vol. 127, p. 9506-9511, Jan. 2005.

[85] MOSSER, C.; MOSSER, A.; ROMEO, M.; PETIT, S.; DECARREAU, A. Natural and synthetic copper phyllosilicates studied by XPS. *Clays and Clay Minerals*, Poitiers, Vol. 40, No. 5, p. 593-599, Oct. 1992.

[86] NASCENTE, P. A. P. Materials characterization by x-ray photoelectron spectroscopy. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Amsterdam, Vol. 228, p. 145–150, Nov. 2005.

[87] LEFÈVRE, G.; WALCARIUS, A.; EHRHARDT, J. J.; BESSIÈRE, J. Sorption of iodide on cuprite (Cu_2O). *Langmuir*, New York, Vol. 16, p. 4519-4527, Apr. 2000.

[88] Sítio disponível: <http://www.webmineral.com/data/Atacamite.shtml>. Para a estrutura cristalina do mineral de Atacamita.

[89] Sítio disponível: <http://www.webmineral.com/data/Paratacamite.shtml>. Para a estrutura cristalina do mineral de Paratacamita.