

RODOLFO FINI

Síntese, formação e crescimento de nanopartículas de
platina

Tese apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista, como parte
dos requisitos para obtenção do título de
Doutor em Química

Orientadora: Prof. Dr. Sandra Helena
Pulcinelli

Araraquara

2022

F498s Fini, Rodolfo
Síntese, formação e crescimento de nanopartículas de platina / Rodolfo Fini. -- Araraquara, 2022
164 f. : il.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Química, Araraquara
Orientadora: Sandra Helena Pulcinelli

1. Nanopartículas. 2. Platina. 3. Raios X Espalhamento a baixo ângulo. 4. Síntese. 5. Nucleação. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do Instituto de Química, Araraquara. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO


TÍTULO DA TESE: "Síntese, formação e crescimento de nanopartículas de platina"

AUTOR: RODOLFO FINI

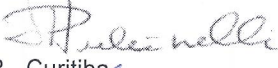
ORIENTADORA: SANDRA HELENA PULCINELLI

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Doutor em QUÍMICA, pela Comissão Examinadora:

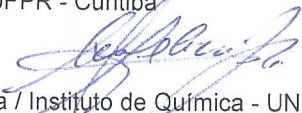
Profa.Dra. SANDRA HELENA PULCINELLI (Participação Virtual)

Departamento de Química Analítica, Físico-Química e Inorgânica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara 


Prof. Dr. ALDO JOSE GORGATTI ZARBIN (Participação Virtual)

Departamento de Química / Universidade Federal do Paraná - UFPR - Curitiba 


Prof. Dr. MIGUEL JAFELICCI JUNIOR (Participação Virtual)

Departamento de Química Analítica, Físico-Química e Inorgânica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara 

Dr^a. ALINE RIBEIRO PASSOS (Participação Virtual)

Laboratório Nacional Luz Síncrotron / Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais - CNPEM - Campinas 

Prof. Dr. KARIM DAHMOUCHE (Participação Virtual)

Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ - Duque de Caxias 

Araraquara, 31 de março de 2022

DADOS CURRICULARES

IDENTIFICAÇÃO

Nome: Rodolfo Fini

Nome em citações bibliográficas: R, Fini.

ENDEREÇO PROFISSIONAL

Rodovia Itapira - Lindoia, Km14, Itapira /SP

Bairro: Ponte Preta

CEP: 13974-070

E-mail: rodolfo.fini@cristalia.com.br

FORMAÇÃO ACADÊMICA/TITULAÇÃO

2015-2017: Mestrado em Química na Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, UNESP, Araraquara

2011-2014: Graduação em Química na Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, UNESP, Araraquara

FORMAÇÃO COMPLEMENTAR

2021: Curso Teórico em liofilização. (Carga horária: 32h). *Lyotracker*, Brasil

2019: O sucesso da redução de tamanho de partícula na indústria farmacêutica e cosmética. (Carga horária: 8h). *Malvern Panalytical*, Brasil.

2019: Viscosidade e reologia com instrumentos Brookfield. (Carga horária: 4h). *BrasEq*, Brasil.

2019: Planejamento e otimização de processos. (Carga horária: 32h). *Assessoria e treinamento em planejamento de experimentos e otimização de processos*, Brasil.

2018: 7th TEM Summer School. (Carga horária: 32h). *Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais*, Brasil.

2018: Nanodegree Fundamentos de Data Science I. (Curso *online*). *Udacity*, Estados Unidos da América.

2018: Extraíveis e Lixiviáveis. (Carga horária: 10h). Instituto de Ciência, *Tecnologia e Qualidade*, Brasil

2016: 5th School of small angle X-ray scattering data analysis. (Carga horária: 31h). *Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais*, Brasil.

2015: Fenômenos emergentes em magnetismo e supercondutividade. (Carga horária: 60h). *Universidade Estadual de Campinas*, Brasil.

2014: Treinamento da Base de Dados Reaxys. (Carga horária: 2h). *Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho*, Brasil.

ATUAÇÃO PROFISSIONAL

2020 – Presente: Pesquisador Sênior no setor de Desenvolvimento de Novos Produtos.

2018 – 2020: Pesquisador Pleno no setor de Desenvolvimento de Novos Produtos.

PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

Artigos completos publicados em periódicos:

CAETANO, B. L. *et al.* Magnetic hyperthermia-induced drug release from ureasil-PEO-[gamma]-Fe₂O₃ nanocomposites. *RSC Advances*. v. 6, n. 68, p. 63291-63295, 2016.

SANTANA, W. M. O. S. *et al.* Ureasil–Polyether–CoFe₂O₄ Nanocomposites: Coupling a Drug Delivery System and Magnetic Hyperthermia. *ACS Applied Polymer Materials*. v. 3, n. 10, p. 4837-4848, 2021.

PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS CIENTÍFICOS

FINI, R; SILVA, M. N.; SUZANA, A. F.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H.; Estudo da estabilidade térmica de híbridos siloxano-pmma contendo nanopartículas de óxido de zinco. *22 Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*, 2016, Natal. *Materiais Poliméricos - Degradação de Materiais*.

FINI, R; SANTILLI, C. V.; CAETANO, B. L.; PULCINELLI, S. H. Híbridos ureasil-poliéter carregados com nanopartículas magnéticas para liberação controlada de fármaco e hipertermia magnética. *22° Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*, 2016, Natal. Materiais Poliméricos - Materiais Magnéticos.

SOUZA, W. M. O. *et al.* Estudo de matrizes ureasil-poliéter contendo CoFe_2O_4 para aplicações biomédicas: liberação controlada de fármaco e hipertermia magnética. *XXVIII Congresso de iniciação científica da UNESP*, 2016, Bauru. XXVIII Congresso de iniciação científica da UNESP- 2ª fase, 2016.

FINI, R. *et al.* The potential of biocompatible hybrid system loaded with magnetic nanoparticle for biomedical applications: magnetohyperthermia and controlled drug release. *XIV Brazil MRS Meeting, 2015, Rio de Janeiro*. Sol-gel materials: from fundamentals to advanced application, 2015.

LEAL, T. *et al.* Nanocompósitos Siloxano-PMMA contendo nanopartículas de ZnO: estabilidade térmica e proteção contra corrosão e radiação UV. *XXVII Congresso de iniciação científica da UNESP*, 2015, Araraquara. XXVII Congresso de iniciação científica da UNESP, 2015.

FINI, R. *et al.* Influência da adição de ZnO em revestimentos híbridos siloxano-PMMA. *21° Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*, 2014, Cuiabá. Materiais compósitos.

À Maria

AGRADECIMENTOS

Principalmente à minha mãe, Maria Isabel Gadotti Fini, meu pai, Aparecido Gilberto Fini, e meu irmão, Pablo Gilberto Fini

A toda minha Família, Fini e Gadotti.

À minha noiva, Jaqueline Angelica Dionizio.

Aos amigos, especificamente quero agradecer a amizade de Rodrigo, Rosembergue, Alan, Conrado e André.

À minha orientadora, Sandra Helena Pulcinelli, pelos bons conselhos e orientação que recebi nestes últimos anos.

Ao professor Celso V. Santilli e Amélie Claire Rochét.

Gostaria de agradecer ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) por fomentar esse projeto, através do processo 141041/2017-0.

Obrigado a todos!

“O amor vive do pormenor e procede microscopicamente” –
José Ortega y Gasset

RESUMO

Nesta tese de doutorado, propusemo-nos a sintetizar nanopartículas de platina (Pt) por rota de redução clássica, utilizando borohidreto de sódio e ácido ascórbico, pela rota solvotermal, utilizando o 1-propanol, e pela rota de deslocamento galvânico, utilizando o cobre como agente redutor. Além disso, propusemo-nos a elucidar o mecanismo de formação e crescimento de duas abordagens sintéticas: a redução da platina via deslocamento galvânico e via redução com ácido ascórbico. Para entender as características estruturais das nanopartículas, nós as caracterizamos com técnicas de difração de raios X (DRX), espectroscopia de absorção de raios X (XAS), microscopia eletrônica de varredura (SEM), microscopia eletrônica de transmissão (TEM), microscopia eletrônica de transmissão por varredura (STEM) e espalhamento de raios X à baixo ângulo (SAXS). Para investigar os mecanismos de formação e crescimento de nanopartículas de platina nós monitoramos a síntese *in situ* com técnicas de SAXS e espectroscopia na região do UV-vis. Os resultados obtidos apontam para as diferenças na morfologia e distribuição de tamanho das nanopartículas. A avaliação do mecanismo de formação e crescimento das nanopartículas reduzidas com ácido ascórbico indicaram um tipo de crescimento não clássico, onde o processo agregativo foi dominante. Nossa avaliação do impacto da variação da concentração do agente estabilizante na cinética de formação e crescimento indicaram que estes possuem papel fundamental no controle do processo de nucleação agregativa, que por sua vez tem influência na distribuição de tamanho das partículas e no raio médio.

Palavras-Chave: nanopartículas; platina; síntese; nucleação; espalhamento de raios X à baixo ângulo; nucleação.

ABSTRACT

In this work, we aimed to synthesize platinum (Pt) nanoparticles by classical reduction route, using sodium borohydride and ascorbic acid, by solvothermal route, using 1-propanol, and by galvanic displacement route, using copper as reducer agent. Furthermore, we aimed to elucidate the growth mechanism for two synthetic approaches: platinum reduction via galvanic displacement and via ascorbic acid reduction. To understand the structural characteristics of the nanoparticles, we have used the following techniques: X-ray diffraction (XRD), X-ray absorption spectroscopy (XAS), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), scanning transmission electron microscopy (STEM) and small angle X-ray scattering (SAXS). To investigate the growth mechanisms of platinum nanoparticles we monitored the synthesis *in situ* with SAXS and UV-vis spectroscopy techniques. The results obtained point to the differences in the morphology and size distribution of the nanoparticles. The evaluation of the formation and growth mechanism of the nanoparticles reduced with ascorbic acid indicated a non-classical type of growth, where the aggregation process was dominant. Our evaluation of the impact of the stabilizing agent concentration variation in the formation and growth kinetics indicated that the surfactant plays a fundamental role in controlling the aggregative nucleation process, which in turn influences the particle size distribution and the mean radius.

Keywords: nanoparticles; platinum; growth mechanism; synthesis; aggregative nucleation; small angle X-ray scattering.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 1.1. Representações de diferentes poliedros de nanocristais de Pt..... 34
- Figura 1.2. Representação do mecanismo de LaMer: variação da concentração dos monômeros durante os processos de nucleação e crescimento de partículas. As setas azuis indicam a etapa de nucleação, enquanto a seta vermelha indica o período de crescimento..... 37
- Figura 1.3. Agregados de ouro resultantes de agregação de partículas primárias via mecanismo de (a) DLCA e (b) RLCA. 39
- Figura 1.4. Representação do processo de OA em (a) um sistema de partículas dispersas, onde o crescimento das partículas ocorre através de colisões efetivas, ou seja, com planos cristalográficos específicos orientados. Em (b) é representado o crescimento de OA em um sistema de partículas aglomeradas, onde o crescimento pode ocorrer contanto que os planos cristalográficos estejam alinhados. 40
- Figura 1.5. Ilustração do crescimento de NC por OA: duas partículas primárias colidem e coalescem na mesma orientação cristalográfica. Então, uma partícula secundária passa a existir. As ligações também ocorrem entre a partícula primária e partícula A_i 42
- Figura 1.6. Simulação de curva de crescimento através da aproximação KJMA, Equação 1.4. 43
- Figura 1.7. Mecanismo de crescimento via Ostwald *ripening*. Neste esquema as partículas apresentam tamanhos distintos, onde as menores passam por um processo termodinamicamente favorável de solubilização e posterior precipitação nas partículas maiores, que por sua vez tendem a continuar crescendo..... 45
- Figura 1.8. Simulações de curvas de crescimento envolvendo mais de um mecanismo. Em (a) é apresentado uma simulação da Equação 1.8, que envolve os mecanismos de OA + OR, em (b) é apresentado uma simulação da Equação 1.9, que envolve os mecanismos de KJMA + OR. 48

Figura 1.9.	Representação esquemática do crescimento de nanocristais incluindo nucleação e crescimento clássicos (regime C), nucleação e crescimento agregativo (regime A) e maturação de Ostwald (regime OR).	48
Figura 1.10.	Representação de três curvas da função de nucleação. Na curva representada pela letra c é apontada a taxa de nucleação máxima e a janela de nucleação.	50
Figura 1.11.	Ilustração dos dois mecanismos propostos para formação de nanopartículas de Au, em diferentes razões dos precursores e diferentes pH. O caminho a é governado por um mecanismo de nucleação-agregação-amadurecimento, enquanto o mecanismo b é governado pelo mecanismo clássico de nucleação e crescimento.....	55
Figura 1.12.	Representação esquemática dos mecanismos de formação e crescimento de Au sintetizados por Polte <i>et al.</i> em seus trabalhos de 2010. Em (a) é apresentado o mecanismo de formação e crescimento utilizando agente redutor forte, enquanto em (b) é apresentado o mecanismo de formação e crescimento utilizando agente redutor mais brando, como é o citrato de sódio, utilizado no método de Turkevich..	58
Figura 1.13.	Ilustração esquemática do mecanismo de crescimento de nanocristais de platina na reação de alta concentração, através dos três primeiros estágios de crescimento (I-III). Monômeros de platina formados a partir do processo de nucleação (A) que, em seguida, (B) crescem em quase-octópodes monocristalinos. O crescimento dos braços dos quase-octópodes juntamente com a lixiviação seletiva nos planos (100) leva à (C) formação de octópodes. Esses processos continuam e (D) transformam os nanocristais em nanocristais porosos.....	62
Figura 1.14.	Microscopias dos nanocristais de platina originados das duas rotas sintéticas. Em (a) é apresentado a microscopia das nanoestruturas sintetizadas através da redução dos precursores de platina com etileno glicol, enquanto em (b) é apresentado os nanocristais sintetizados com ácido cítrico.	64
Figura 3.1.	Representação do processo de síntese da sílica mesoporosa.	69
Figura 3.2.	Esquema apresentando o sistema montado para obtenção dos dados de SAXS e UV-Vis durante a reação de formação de partículas de platina <i>in situ</i> , via redução com AA.....	72

Figura 3.3.	Representação esquemática da síntese de redução da Pt^{+2} sobre a superfície de cobre metálico.	75
Figura 3.4.	Esquema experimental de síntese via GD acompanhado <i>in situ</i> com a técnica de UV-Vis.....	76
Figura 3.5.	Representação esquemática da síntese de partículas de Pt suportadas em $mSiO_2$, produzidas via GD.....	77
Figura 4.1.	Espectro UV-Vis obtido para os precursores da solução; em b) a região de 300 – 500 nm é ampliada evidenciando o deslocamento do pico referente a espécie $[PtBr_4]^{-2}$	86
Figura 4.2.	Espectro UV-Vis obtido para o K_2PtCl_4 recém-preparado e envelhecido por 4 dias.	87
Figura 4.3.	Magnitude da FT da região de EXAFS para os precursores (a), e parte real das oscilações de EXAFS (b). Nas imagens os símbolos representam os dados experimentais, enquanto linhas sólidas representam a curva ajustada com a Equação 3.1.	88
Figura 4.4.	Espectros de absorção, na região de XANES, dos reagentes e precursores (a), e oscilações de EXAFS extraídas dos espectros de XAS (b).....	88
Figura 4.5.	Íons complexos envolvidas em cada etapa da reação. Em (a) é apresentado o íon complexo de platina originário do sal utilizado, em (b) uma das espécies geradas a partir de reações de hidrólise quando a espécie representada em a está em solução, e em (c) o íon complexo de platina gerado quando a reage com o TTAB, trocando os íons Cl^- , por íons Br^-	90
Figura 4.6.	Perfis de SAXS obtidos para nanopartículas de Pt sintetizadas com (a) BH e com (b) AA.	92
Figura 4.7.	Em (a) é apresentado o raio das nanopartículas de Pt e a polidispersão (σ) para cada razão molar TTAB/ K_2PtCl_4 , obtidos a partir do ajuste com a Equação 3.2, sendo que o símbolo cheio está relacionado com nanopartículas de Pt sintetizadas com AA e o símbolo vazio com BH. Em (b) e (c) são apresentadas as curvas de distribuição de raio de partículas simuladas para as amostras sintetizadas com BH e AA, respectivamente.	92

Figura 4.8.	Em (a) são apresentadas imagens de TEM para as partículas sintetizadas com BH e AA sem a adição de surfactante. Em (b) é apresentado o histograma experimental obtido com os dados de raio das partículas de Pt_0_AA, juntamente com o ajuste matemático desta distribuição utilizando a Equação 4.1.	94
Figura 4.9.	(a) Espectros de absorção na região de XANES das Pt sintetizadas com BH e AA, e (b) oscilações de EXAFS extraídas dos espectros de XAS.	95
Figura 4.10.	(a) Magnitude da FT da região de EXAFS para as nanopartículas de Pt, e (b) parte real das oscilações de EXAFS. Nas imagens os símbolos representam os dados experimentais, enquanto linhas sólidas representam a curva ajustada com a Equação 3.1	96
Figura 4.11.	(a) Difratogramas de raios X das partículas de Pt preparadas a partir dos diferentes redutores. (b) Comparação entre o diâmetro obtido por SAXS ($D_{SAXS} = 2R_s$), T_{DRX} é o diâmetro do cristalito, e N_{Pt} é o número de vizinhos Pt obtidos por EXAFS.	97
Figura 4.12.	(a) Perfil de difração das partículas Pt_4,8_S sintetizadas pela rota solvotermal. Em (b) é apresentada uma imagem de STEM da amostra.	99
Figura 4.13.	Apresentação das curvas de SAXS para soluções de surfactantes, com e sem a adição de um sal de platina.	103
Figura 4.14.	Apresentação das curvas de SAXS para soluções de surfactantes com a adição do sal de platina. No <i>insert</i> é apresentada a evolução da distância de correção em função da razão entre surfactante e sal de platina.	104
Figura 4.15.	Curvas de SAXS obtidas durante a síntese das nanopartículas com ácido ascórbico sendo a razão entre TTAB/ K_2PtCl_4 igual (a) 50, (b) 100, e (c) 150. A curva (d) apresenta a evolução do R_g em função do tempo de reação.	106
Figura 4.16.	A imagem em (a) apresenta nanopartículas primárias de Pt, ainda presentes após 12 horas de reação, enquanto em (b) apresentamos um histograma ajustado com uma gaussiana para essa família de partículas. Em (c) apresentamos a imagem de um agregado denso, formado pela agregação das partículas primárias e em (d) o histograma dessa família	

de nanopartículas, indicando um tamanho próximo ao observado por SAXS.....	108
Figura 4.17. Em (a) é apresentado a evolução de I_0 em função de R_g^6 , enquanto em (b) é apresentado I_0/R_g^6 em função do tempo.....	109
Figura 4.18. Curvas de função de nucleação obtidas para as diferentes sínteses, juntamente com o ajuste matemático dos dados representado pela linha sólida nas curvas.....	112
Figura 4.19. (a-c) Cinética de formação e crescimento ajustados com as equações de KJMA e KJMA+OR. Na Figura 4.18c incluímos as diferentes regiões do gráfico (Δt_1 , Δt_2 e Δt_3) com o intuito de ilustrarmos como as diferentes avaliações estão interligadas, e facilitarmos a interpretação dos diferentes tempos de reação.....	114
Figura 4.20. Espectros obtidos na região do UV-Vis durante monitoramento da síntese de formação e crescimento de nanopartículas de platina. A síntese representada nesta figura é a 150_AA.	116
Figura 4.21. Variação dos valores de λ_{max} e da absorbância em 500 nm em função do tempo para as sínteses (a) 100_AA e (b) 150_AA.....	117
Figura 4.22. Correlação entre volume das partículas e da absorbância em 500 nm em função do tempo para as sínteses 100_AA e 150_AA.....	118
Figura 4.23. Evolução da absorbância em 500 nm em função do tempo para a amostra 100_AA.	119
Figura 4.24. Apresentação de gráficos em três dimensões, onde correlacionamos os parâmetros k_g , k_{OR} , Γ_{max} e $N \cdot \Delta \rho^2$ em função da razão TTAB/ K_2PtCl_4 e ξ . Em (a) é apresentado $k_g(TTAB/K_2PtCl_4, \xi)$, em (b) $k_{OR}(TTAB/K_2PtCl_4, \xi)$, em (c) $\Gamma_{max}(TTAB/K_2PtCl_4, \xi)$ e em (d) $N \cdot \Delta \rho^2(TTAB/K_2PtCl_4, \xi)$. Na figura são apresentadas também a projeção dos eixos xy, xz e yz.	120
Figura 4.25. Apresentação de gráficos em três dimensões, onde correlacionamos os parâmetros n , T_{OR} , T_n e Δt_n em função da razão TTAB/ K_2PtCl_4 e ξ . Em (a) é apresentado $n(TTAB/K_2PtCl_4, \xi)$, em (b) $T_{OR}(TTAB/K_2PtCl_4, \xi)$, em (c) $t_n(TTAB/K_2PtCl_4, \xi)$ e em (d) $\Delta t_n(TTAB/K_2PtCl_4, \xi)$. Na figura são apresentadas também a projeção dos eixos xy, xz e yz.	122
Figura 4.26. Apresentação das projeções dos eixos xz dos gráficos apresentados na figura anterior. Em (a) é apresentado $n(TTAB/K_2PtCl_4)$, em (b)	

	$t_{OR}(TTAB/K_2PtCl_4)$, em (c) $t_n(TTAB/K_2PtCl_4)$ e em (d) $\Delta t_n(TTAB/K_2PtCl_4)$	123
Figura 4.27.	Apresentação da correlação entre diferentes parâmetros do processo de nucleação e crescimento agregativo. Em (a) é apresentado $N \cdot \Delta \rho^2$ e $\Gamma_{max}(k_g)$, em (b) $N \cdot \Delta \rho^2$ e $\Gamma_{max}(k_{OR})$, em (c) Δt_n e $t_n(k_g)$ e em (d) Δt_n e $t_n(k_{OR})$	125
Figura 4.28.	Representação integrada dos dados de número de partículas, absorvância em 500 nm, volume de partículas normalizado e comprimento de onda para a síntese 150_AA. O gráfico é dividido em quatro momentos: Δt_i , Δt_1 , Δt_2 e Δt_3 . Abaixo da figura é apresentado um esquema ilustrando as quatro etapas do mecanismo de formação e crescimento.	127
Figura 4.29.	Apresentação da relação entre Δt_i , Δt_1 , Δt_2 e Δt_3 e a razão entre $TTAB/K_2PtCl_4$	131
Figura 4.30.	Apresentação das imagens de SEM das partículas de Pt sintetizadas pelo método de deslocamento galvânico. Em (a) é apresentado a amostra Pt_10_5_GD, (b)Pt_10_30_GD, (c) Pt_3,8_5_GD e (d) Pt_3,8_30_GD.	132
Figura 4.31.	Apresentação das curvas de absorção na região do UV-Vis durante a redução de platina pelo método de GD. As curvas obtidas para a amostra Pt_3,8_GD_Cin são apresentadas em (a), evidenciando a extinção das bandas de absorção do complexo de $[PtCl_4]^{-2}$. Em (b) são apresentados os dados de UV-Vis obtidos para Pt_0,38_GD_Cin.	134
Figura 4.32.	(a) Evolução da concentração do precursor de Pt em função do tempo de reação de redução, a partir da intensidade da banda de UV-Vis em 318 nm. Em (b) é apresentado o gráfico de $\ln([K_2PtCl_4]_t)$ em função do tempo, juntamente com uma linha tracejada extrapolada da regressão linear da curva.....	135
Figura 4.33	Apresentação das imagens de STEM das partículas de Pt sintetizadas pelo método de deslocamento galvânico sobre sílica mesoporosa. Na imagem são apresentadas as amostras Pt_10_Si_2,6_GD, Pt_10_Si_1,3_GD e Pt_3,8_Si_1,3_GD.....	138
Figura 4.34.	Apresentação dos histogramas obtidos com os dados de diâmetro das partículas de (a) Pt_10_Si_2,6_GD, (b) Pt_10_Si_1,3_GD e (c)	

	Pt_3,8_Si_1,3_GD. Em (d) é apresentado os valores de diâmetro médio e σ obtidos do ajuste de uma distribuição gaussiana aos histogramas.	140
Figura A1.	(a) isotermas de adsorção, e (b) distribuição de volume de poros em função do diâmetro.....	161
Figura A2.	Na imagem são apresentadas imagens de STEM para as partículas sintetizadas com BH, sem surfactante, em temperaturas de 25 e 0 °C.	163
Figura A3.	Imagens de STEM obtidas para as amostras Pt_4,8_S, Pt_48_S e Pt_480_S, obtidas pelo método solvotermal.....	164

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1.	Descrição dos volumes adicionados de solução de TTAB e água, x e y, respectivamente, e apresentação da nomenclatura das amostras sintetizadas com BH.....	70
Tabela 3.2.	Descrição dos volumes adicionados de solução de TTAB e água, x e y, respectivamente, e apresentação da nomenclatura das amostras sintetizadas com AA.....	71
Tabela 3.3.	Descrição dos volumes adicionados de solução de TTAB e água, x e y, respectivamente, e apresentação da nomenclatura das amostras sintetizadas com AA e monitoradas <i>in situ</i> com SAXS e UV-Vis.	74
Tabela 3.4.	Descrição das concentrações empregadas nas amostras sintetizadas <i>ex situ</i> via GD.....	75
Tabela 3.5.	Descrição das concentrações empregadas nas amostras sintetizadas via GD e monitoradas <i>in situ</i> por UV-Vis.....	76
Tabela 3.6.	Descrição das concentrações empregadas nas amostras sintetizadas via GD com sílica mesoporosa.	78
Tabela 3.7.	Descrição das concentrações empregadas nas amostras sintetizadas via processo solvotermal.	79
Tabela 3.8.	Detalhes do experimento de XAS.	80
Tabela 3.9.	Região utilizada para realização do ajuste com a Equação 3.1.	81
Tabela 4.1.	Parâmetros extraídos ao partir do ajuste com a Equação 3.1 para os precursores.	89
Tabela 4.2.	Apresentação dos dados de raio médio, desvio padrão e DPR para as amostras sintetizadas com AA.	95
Tabela 4.3.	Parâmetros extraídos com o ajuste da Equação 3.1 para as NP de Pt.	96
Tabela 4.4.	Tabela com a posição dos picos de difração, a distância interplanar, a largura a meia altura, o diâmetro de cristalito nas direções de difração e o diâmetro médio de cristalito.	98
Tabela 4.5.	Tabela com a intensidade dos picos de difração e razão entre as áreas de diferentes picos de difração.	100
Tabela 4.6.	Apresentação dos parâmetros R(hkl), TC(hkl) e RTC(hkl).....	101

Tabela 4.7. Apresentação dos valores de R_g e Δt_i obtidos para as sínteses realizadas.....	107
Tabela 4.8. Apresentação dos valores dos tempos das etapas de formação e crescimento das NP de platina, sendo t_1 o final da etapa de diminuição do valor de N, t_2 o final da etapa de aumento de número de partículas, Δt_1 o período no qual houve diminuição do número de partículas, Δt_2 o período no qual houve aumento do número de partículas, e Δt_3 o período no qual N permaneceu constante.	111
Tabela 4.9. Valores extraídos da função de nucleação: $N \cdot \Delta \rho^2$, Δt_n , τ_n e Γ_{max}	112
Tabela 4.10. Parâmetros obtidos com o ajuste matemático de KJMA + OR às curvas de formação e crescimento.	115
Tabela 4.11. Apresentação dos valores da constante da reação, taxa de reação e concentração inicial de precursor extraídos da cinética de pseudo-primeira ordem.	136
Tabela 4.12. Apresentação dos valores de diâmetro médio, desvio padrão e desvio padrão relativo obtidos para as amostras de Pt sintetizadas pelo método de GD sobre sílica mesoporosa.	140

LISTA DE ABREVIATURAS

CDI	<i>coherent diffraction imaging</i> (imageamento por difração coerente)
CNPEM	Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais
DLCA	<i>diffusion-limited colloidal aggregation</i> (crescimento agregativo de coloides limitado pela difusão)
DRX	difração de raios X
EDS	espectroscopia de raios X por dispersão em energia
EXAFS	<i>extended X ray absorption fine structure</i> (estrutura fina de absorção de raios X estendida)
FEG	<i>field emission gun</i> (arma de emissão de campo)
FT	<i>Fourier transformed</i> (transformada de Fourier)
FTIR	espectroscopia na região do infravermelho
FW	Finke-Watzky
FWHM	<i>full width at half maximum</i> (largura máxima à meia altura)
GD	<i>galvanic displacement</i> (deslocamento galvânico)
KJMA	Kolmogorov–Johnson–Mehl–Avrami
LNLS	Laboratório Nacional de Luz Síncrotron
LNNano	Laboratório Nacional de Nanotecnologia
LSW	Lifshitz-Slyozov-Wagner
MOF	<i>metal-organic framework</i> (estrutura metal-orgânica)
NP	nanopartícula(s)
OA	<i>oriented attachment</i> (“agregação” orientada)
OR	<i>Ostwald ripening</i> (amadurecimento de Ostwald)
PA	para análise
PDF	<i>pair distribution function</i> (função de distribuição de pares)
RLCA	<i>reaction-limited colloidal aggregation</i> (crescimento agregativo de coloides limitado pela reação)
SAXS	<i>small angle X ray scattering</i> (espalhamento de raios X a baixo ângulo)
SEM	<i>scanning electron microscopy</i> (microscopia eletrônica de varredura)
STEM	<i>scanning transmission electron microscopy</i> (microscopia eletrônica de varredura por transmissão)

TEM	<i>transmission electron microscopy</i> (microscopia eletrônica de varredura)
UV-Vis	ultravioleta-visível
WAXS	<i>wide angle X-ray scattering</i> (espalhamento de raios X em altos ângulo)
XAFS	<i>X-ray absorption fine structure</i> (Absorção de raios X estrutura fina)
XANES	<i>X-ray absorption near edge structure</i> (absorção de raios X perto da estrutura da borda)
XAS	<i>X-ray absorption spectroscopy</i> (espectroscopia de absorção de raios X)

LISTA DE SÍMBOLOS

N_A	número de Avogadro
k_b	constante de Boltzman
°	graus
°C	graus celsius
μL	microlitro
Å	angstrom
cm	centímetro
\cos	cosseno
eV	elétron-volts
h	horas
kV	quilovolts
$K\alpha$	radiação K alfa
L	litro
m/m	relação massa/massa
min	minuto
mL	mililitro
mm	milímetro
mmHg	milímetros de mercúrio
mmol	milimol
ms	milissegundos
MΩ	mega ohm
nm	nanômetro
pA	pico-amperes
pH	logaritmo negativo na base de 10 da concentração hidrogeniônica de uma solução
rpm	rotações por minutos
s	segundos
λ	comprimento de onda
π	pi
T	temperatura

<i>exp</i>	exponencial
<i>sen</i>	seno
<i>t</i>	tempo
η	viscosidade
θ	teta

SUMÁRIO

Capítulo 1	Introdução	27
1.1	Nanotecnologia	28
1.2	Nanopartículas (NP) metálicas.....	28
1.2.1	Nanocristais de platina	29
1.2.1.1	Síntese	29
1.2.1.1.1	Redução clássica	30
1.2.1.1.2	Solvotérmica/hidrotérmica.....	30
1.2.1.1.3	Litografia por radiação.....	31
1.2.1.1.4	Eletroquímica	31
1.2.1.1.5	Deslocamento galvânico	32
1.2.1.1.6	Outros	32
1.3	Morfologia, defeitos, tamanho e atividade catalítica	32
1.3.1	Bragg CDI	35
1.4	Mecanismo de formação e crescimento de materiais	36
1.4.1	O mecanismo clássico: LaMer	36
1.4.2	O mecanismo agregativo	38
1.4.2.1	Crescimento agregativo limitado pela difusão e reação.....	38
1.4.2.2	Agregação orientada e coalescência	40
1.4.2.3	Aproximação de Kolmogorov–Johnson–Mehl–Avrami.....	42
1.4.3	O mecanismo de Finke-Watzky	43
1.4.4	O modelo de Ostwald <i>ripening</i>	44
1.4.5	O estado da arte dos estudos de cinética de formação e crescimento	46
1.4.5.1	Mecanismos de formação e crescimento de NC metálicos.....	51
1.4.5.1.1	Mecanismos de formação e crescimento de NC de ouro.....	54
1.4.5.1.2	Mecanismos de formação e crescimento de NC de prata.....	59
1.4.5.1.3	Mecanismos de formação e crescimento de NC de platina	61
Capítulo 2	Objetivos e Justificativas	65
2.1	Objetivos	66
Capítulo 3	Parte Experimental.....	67
3.1	Materiais e reagentes.....	68

3.2	Descrição da síntese de [PtBr] ⁻²	68
3.3	Descrição da síntese de sílica mesoporosa	68
3.4	Descrição das sínteses de NP de platina	69
3.4.1	Redução com borohidreto de sódio	69
3.4.2	Redução com ácido ascórbico	71
3.4.2.1	Síntese de NP de Pt monitorada <i>in situ</i> por de SAXS e UV-Vis	71
3.4.3	Redução via deslocamento galvânico	74
3.4.3.1	Redução sobre o cobre	74
3.4.3.1.1	Síntese de NP de Pt reduzida por cobre monitorada <i>in situ</i> por UV-Vis	75
3.4.3.2	Redução sobre o cobre e sílica mesoporosa	76
3.4.4	Redução com 1-propanol em condição solvotermal	78
3.5	Técnicas de caracterização	79
3.5.1	Espectroscopia na região do UV-Vis	79
3.5.2	Espectroscopia de absorção de raios X	79
3.5.3	Espalhamento de raios X a baixos ângulos	81
3.5.4	Difração de raios X	82
3.5.5	Microscopia eletrônica de transmissão	83
3.5.6	Microscopia eletrônica de varredura	83
3.5.7	Microscopia eletrônica de varredura por transmissão	83
Capítulo 4	Resultados e Discussão	84
4.1	Caracterização dos precursores	85
4.1.1	Caracterização dos precursores de Pt	85
4.1.2	Conclusões parciais I	90
4.2	Caracterização das NP de platina	91
4.2.1	Caracterização das NP de platina obtidas por redução com AA e BH ..	91
4.2.2	Conclusões parciais II	101
4.3	Cinética de formação e crescimento de NP de Pt sintetizadas com AA	102
4.3.1	As características nanoestruturais da solução precursora	102
4.3.2	A evolução do raio de giro e do número de partículas em função do tempo	105
4.3.3	A cinética de formação e crescimento	113

4.3.4	Formação e crescimento de Pt monitorada <i>in situ</i> por espectroscopia na região do UV-Vis	115
4.3.5	Avaliação das correlações entre parâmetros obtidos	119
4.3.6	O mecanismo de formação e crescimento de NP de Pt reduzidas com AA e estabilizadas com TTAB	126
4.3.7	Conclusões parciais III	131
4.4	Caracterização de morfologia e tamanho de partículas de Pt sintetizadas por métodos de deslocamento galvânico	131
4.4.1	Redução sobre placa de cobre	132
4.4.1.1	Cinética de redução via GD	133
4.4.2	Redução da platina sobre placa de cobre e sílica mesoporosa	137
4.4.3	Conclusões parciais IV	141
Capítulo 5 Conclusões		142
5.1	Conclusões	143
REFERÊNCIAS		144
APÊNDICE		161
A	Caracterização da sílica mesoporosa	161
B	Caracterização das NP de Pt reduzidas com BH nas temperaturas de 0 °C e 25 °C	162
C	Morfologia das partículas obtidas pelo método solvotermal	163

Capítulo 1 *Introdução*

1.1 Nanotecnologia

Nas últimas duas décadas, um enorme interesse em nanociência e nanotecnologia promoveu um rápido desenvolvimento na síntese e caracterização de vários tipos de nanomateriais inorgânicos, tais como, nanopartículas (NP) metálicas, óxidos e cerâmicas, nanomateriais orgânicos, que incluem materiais a base de carbono, e nanocompositos.¹ O interesse na nanotecnologia está relacionado principalmente ao fato de as propriedades das nanopartículas estarem entre as das moléculas e as dos sólidos. Manipular e controlar as características dos materiais, tais como a morfologia, a presença de defeitos, o tamanho e a coordenação de átomos superficiais, tornou possível a utilização de funcionalidades antes inexploradas². A nanotecnologia se propagou da ciência fundamental para áreas de aplicação, como dispositivos eletrônicos e fotônicos³, eficiência energética⁴, catálise⁵, saúde⁶, alimentação⁷, dentre outras.

1.2 Nanopartículas (NP) metálicas

NP de metais nobres, como prata (Ag), ouro (Au), platina (Pt), paládio (Pd), ródio (Rh), rutênio (Ru) e irídio (Ir), apresentam propriedades plasmônicas e catalíticas únicas⁸, entretanto, suas aplicações práticas estão limitadas pelo alto custo e escassez na Terra. Uma estratégia promissora para contornar este problema é o controle do tamanho, composição e forma dos materiais, que são parâmetros que afetam diretamente suas propriedades finais.⁹ A síntese controlada destes materiais mostra que a estrutura cristalina pode afetar suas propriedades físico-químicas, tais como propriedades óticas¹⁰, mecânicas, catalíticas¹¹, magnéticas⁸, e elétricas.^{10,11}

Dentre as diversas maneiras de sintetizar NP de metais nobres, uma das mais comuns é a redução de seus respectivos sais utilizando borohidreto de sódio (NaBH_4)¹², ou outros agentes redutores, menos comuns, como citrato de sódio¹³ e ácido ascórbico¹⁴. Outras rotas sintéticas podem utilizar ainda atmosferas redutoras¹⁵ ou radiação na região de micro-ondas.

Estudos catalíticos em sistemas nanoparticulados mostram que a estabilidade química e térmica das NP são cruciais para sua atividade. Muitas das reações catalíticas envolvem altas temperaturas, como a oxidação do monóxido de carbono, o

que impossibilita a aplicação direta de NP de metais nobres livres, pois estes possuem alta energia de superfície e tendem a se agregar, e conseqüentemente, perder sua atividade catalítica¹⁶. Uma das principais formas de obter a estabilidade dessas NP é utilizando agentes orgânicos como modificadores de superfície, tais como polímeros e surfactantes. Além dessas técnicas, também é possível utilizar a dispersão de NP em matrizes como óxido de silício, alumina, e outros óxidos.¹⁶

1.2.1 Nanocristais de platina

Nanocristais (NC) de platina possuem diversas aplicações, dentre elas, podemos destacar sua função na catálise. Para exemplificar, podemos mencionar o uso da platina em reações de oxidação de CO e NO_x, refinamento do petróleo, em reações de hidrogenação e em reações de redução do oxigênio, hidrogênio, metanol, etanol e ácido fórmico.¹⁷

A relação entre o tamanho e a forma das NP e a eficiência catalítica do material é bem conhecida, uma vez que esses parâmetros estão intimamente ligados à relação área/volume do material, bem como, ao arranjo atômico na superfície da NP.^{17,18} Nesse contexto, o trabalho de revisão de Cao *et al.*¹⁸ buscou demonstrar a correlação entre tamanho, forma, propriedade química, arranjo estrutural da superfície, atividade catalítica e seletividade do catalisador.

O uso de NP de platina e o seu alto valor agregado, ficam evidenciados em alguns trabalhos¹⁹⁻²⁷, onde foram exploradas as correlações supracitadas. Dessa forma, é possível verificar que a exploração de diferentes rotas sintéticas é necessária para aperfeiçoar o estado da arte relacionado às aplicações e propriedades de NC de platina.

1.2.1.1 Síntese

Nesta seção serão abordados alguns métodos de obtenção de NP de Pt, onde focaremos nas principais características e particularidades de cada método. Como mencionado na seção 1.2.1, a morfologia e o tamanho das NP é estritamente relacionado às propriedades pretendidas, dependendo da finalidade de uso²⁸, sendo crucial o controle da síntese para obtenção das características desejadas.

1.2.1.1.1 Redução clássica

Muitas sínteses são descritas na literatura envolvendo o processo de redução de precursores de Pt, como os sais de platina, utilizando agentes redutores em temperaturas relativamente brandas (abaixo de 100 °C). Estes métodos de síntese, em geral, utilizam agentes estabilizantes, como polímeros e surfactantes, para estabilizar as partículas geradas durante a síntese.

Neste contexto, vale mencionar trabalhos como o de Lee *et al.*²⁹ que produziu partículas com morfologias de cubodecaedros, cubos, e partículas porosas através do controle do pH, temperatura de síntese, e agente redutor (ácido ascórbico ou borohidreto de sódio). Wang *et al.*³⁰, por sua vez, apresentou outra estratégia para a produção de partículas de Pt porosas, reduzindo o sal de platina com ácido fórmico e utilizando Pluronic F127 como agente estabilizante. Yao *et al.*³¹ demonstrou que é possível obter diferentes nanoestruturas, como nanofios e partículas esféricas utilizando diferentes agentes redutores, como polietilenoglicol e ácido cítrico.

1.2.1.1.2 Solvotérmica/hidrotérmica

Inicialmente é importante frisar que a diferença entre o método solvotérmico e o hidrotérmico é que o primeiro utiliza solventes diferentes de água em sua síntese. Essas estratégias sintéticas são importantes para a preparação de NC com determinadas características de tamanho e morfologia. Em um sistema solvotérmico/hidrotérmico a reação química ocorre em um ambiente selado (por exemplo, em uma autoclave) onde a mistura de reação apresenta temperatura acima de seu ponto de ebulição normal, de forma que essas condições aumentam a capacidade do solvente de dissolver sólidos e acelera as reações entre as espécies sólidas. Em um procedimento típico os precursores e outros reagentes, incluindo o solvente, são inseridos em proporções apropriadas em uma autoclave que é colocada em um forno a temperatura definida por um período fixo. Após o procedimento, a mistura reacional é lavada com solvente adequado e seca para obtenção do produto acabado.³²

Nesse contexto podemos citar o trabalho de Chang *et al.*³³, que estudou a influência de agentes emulsionantes, como brometo de cetilmetilamônio, sal de sódio docusato e poli(oxietileno) modificado com grupos amidas e imidas, na síntese de Pt por rota solvotermal. As partículas sintetizadas por este método apresentaram diferentes morfologias, porosidade, tamanhos e perfis cristalinos. As características das NP obtidas por esse método implicaram em influências em suas propriedades catalíticas, uma vez que houve aumento da atividade catalítica relacionado à maior porosidade dos cristais.

1.2.1.1.3 Litografia por radiação

A litografia por radiação permite gravar nanopartículas metálicas sobre uma superfície específica. Essas estruturas são formadas por indução do crescimento do material de interesse, por exemplo, via radiações ionizantes como feixes de elétrons, raios X, radiação UV, feixe de íons, dentre outras formas.³⁴ Como exemplo de síntese de Pt utilizando o método de litografia podemos citar o trabalho de Zarzar *et al.*³⁵ Nesse trabalho os autores induziram a redução de sais de ferro sobre um substrato de vidro, utilizando uma fonte de radiação UV, que atuou como um agente redutor da Pt, possibilitando o crescimento de estruturas de Pt.

1.2.1.1.4 Eletroquímica

A síntese eletroquímica é uma rota onde se aplica um potencial elétrico entre eletrodos para, por exemplo, reduzir um cátion para sua forma neutra. Tal rota de síntese pode ser usada para a produção de NC metálicos, sendo necessário o controle dos parâmetros eletroquímicos para favorecer a reação desejada. Dentre os parâmetros experimentais podemos citar o controle da concentração dos reagentes, potencial do eletrodo, temperatura e natureza da célula eletroquímica.³⁶

Para ilustrar o exemplo desta rota de síntese citamos o trabalho de Tian *et al.*³⁷, que produziram desde partículas esféricas de tamanhos controlados, até partículas altamente facetadas por via eletroquímica, aumentando a estabilidade térmica do material.

1.2.1.1.5 Deslocamento galvânico

Reações de deslocamento galvânico constituem uma rota de síntese amplamente utilizada para depositar NP metálicas em substratos metálicos ou em semicondutores. Essa rota envolve a reação espontânea de oxidação e redução entre as espécies. A força motriz para a reação de deslocamento galvânico surge da diferença nos potenciais entre os íons metálicos a serem reduzidos e o substrato a ser oxidado. Para a deposição de NP de metal, o potencial de redução da espécie reduzida deve ser maior do que o do substrato.³⁸

Exemplos de síntese de partículas de platina podem ser encontrados nos trabalhos de Milazzo *et al.*³⁹, Kuai *et al.*⁴⁰ e Qu *et al.*³⁸ Para exemplificar, Qu *et al.*³⁸ mostraram, via uma rota de síntese relativamente simples e barata, a possibilidade de sintetizar NP cúbicas de platina, de tamanho controlado, utilizando o par redox Pt^{2+}/Cu^0 .

1.2.1.1.6 Outros

A exploração de diferentes rotas sintéticas, bem como a combinação entre rotas, é possível. Apenas com o intuito de exemplificar esse ponto e ampliar a lista de trabalhos que discorrem sobre a síntese de NP de Pt, podemos citar outros trabalhos da literatura. Tahir *et al.*⁴¹ utilizaram extratos de planta para induzir a redução da platina, Ahmed *et al.*⁴² utilizaram o lactato de sódio como agente redutor para produzir partículas ultra pequenas, Chiu *et al.*⁴³ utilizaram peptídeos para controlar a formação de faces específicas nos cristais de Pt, e Cheong *et al.*⁴⁴ combinaram elevada temperatura e pressão com o gás redutor hidrogênio para síntese de NP de platina.

1.3 Morfologia, defeitos, tamanho e atividade catalítica

A relação entre o tamanho de uma partícula e sua atividade catalítica é um assunto de interesse da comunidade científica, sendo abordado há mais de 80 anos.⁴⁵ Catalisadores são utilizados na fabricação, em larga escala, de produtos químicos, bem como, na indústria de refinamento e na produção de fármacos. O processamento de combustível é um bom exemplo: o petróleo bruto requer pelo menos dez

catalisadores diferentes para a produção de gasolina. Catalisadores também são amplamente utilizados em conversores catalíticos em escapamentos de carros, apresentando um impacto ambiental positivo.

Na catálise heterogênea, as moléculas reagentes são adsorvidas na superfície ativa do sólido, as ligações químicas dos reagentes são quebradas, novas são formadas na superfície e eventualmente os produtos são liberados de volta para a fase líquida ou gasosa. Muitos dos catalisadores heterogêneos usados na indústria consistem em pequenas partículas de um material ativo, normalmente com diâmetro de 1 – 10 nm e suportadas em material poroso. Para garantir que determinado material seja efetivamente utilizado como catalisador é importante que haja grande área de contato das NP com o meio circundante (fase líquida ou gasosa).⁴⁶

O trabalho de revisão de Hvolbæk *et al.*⁴⁶, sobre as propriedades catalíticas do Au, apresenta uma extensa literatura sobre as razões pelas quais as NP desse metal possuem sítios catalíticos ativos. As explicações expostas na literatura incluem o efeito gerado pelo confinamento quântico proveniente do tamanho das partículas na escala nanométrica, os processos de transferência de carga entre o suporte e a NP, as tensões geradas na nanopartícula através do suporte, os estados de oxidação do Au e o baixo número de coordenação dos átomos em nanopartículas.

O número de coordenação dos átomos na superfície depende, em grande parte, do tamanho e da morfologia das partículas.^{47,48} As propriedades catalíticas dos nanocristais podem estar relacionadas ao crescimento preferencial de certos planos cristalográficos.^{49,50} Portanto, métodos de síntese que garantem o controle da forma de nanocristais tornam-se promissores para ajustar a atividade, a estabilidade e a seletividade de catalisadores.

Estudos sobre a superfície de NC de Pt revelaram que certos planos apresentam uma maior densidade de átomos com menor número de coordenação, faces e vértices, que podem servir como sítios ativos para catalisar reações químicas.⁵¹ Vide Figura 1.1 que apresenta representações de nanocristais delimitados por tais planos.

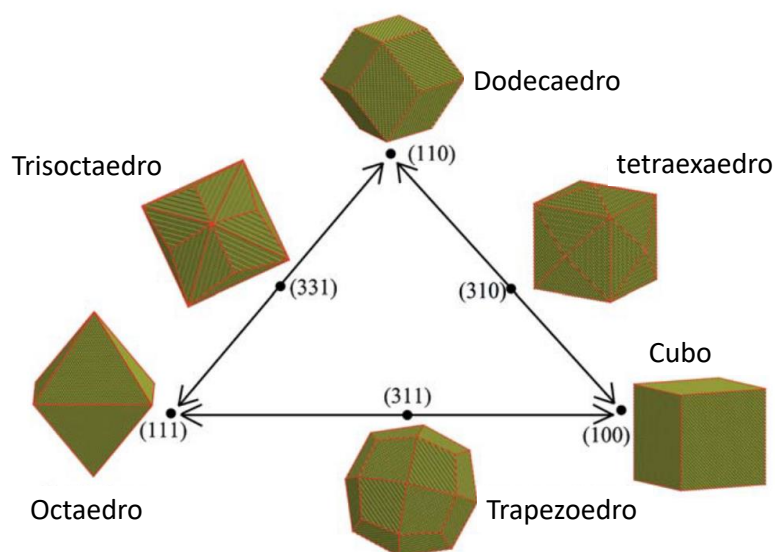


Figura 1.1. Representações de diferentes poliedros de nanocristais de Pt.

Fonte. Adaptado de Huang *et al.*⁴⁷

Huang *et al.*⁴⁷ concluem, a partir de estudos de simulações atomísticas, que a estabilidade térmica e estrutural de nanocristais de platina depende do índice de facetas do cristal. Os autores encontraram que nanocristais octaedros delimitados pelos planos (111) exibem melhor estabilidade estrutural e térmica do que os outros. A morfologia cúbica (delimitado por planos (100)) apresenta a pior estabilidade estrutural enquanto o dodecaédrico (delimitados por planos (110)) apresenta a pior estabilidade de forma. Os três outros tipos de nanocristais de Pt cobertos pelas facetas de alto índice ((310), (311) e (331)) têm melhor estabilidade do que aqueles incluídos nas facetas de baixo índice ((100) e (110)).

Defeitos também possuem um papel importante no número de coordenação dos átomos e, portanto, entender como controlar determinado defeito é importante para obtenção das nanopartículas com propriedades catalíticas otimizadas. Tais defeitos podem ser advindos de vacâncias de átomos e íons na estrutura cristalina do material^{52,53}, ou induzidos, por exemplo, quando o material é submetido a variações em temperatura/pressão/atmosfera.

Dado este panorama da relação entre morfologia, defeitos e tamanho da nanopartículas com sua atividade catalítica Hvolbæk *et al.*⁴⁶ aponta que os desafios associados ao uso de nanopartículas como catalisadores está na compreensão de

como a composição e a estrutura em escala atômica de nanopartículas produzem a melhor atividade catalítica.

1.3.1 Bragg CDI

Os primeiros artigos relacionados à pesquisa voltada à eficiência catalítica datam do início da década de 40⁴, com o trabalho de Rampino e Nord⁵⁴, que estudaram a influência do tamanho de partículas de Pt e Pd na taxa de hidrogenação em reações orgânicas. O estudo de materiais catalíticos evoluiu e junto evoluíram também as técnicas analíticas voltadas aos estudos destes materiais nanométricos, principalmente com o emprego de técnicas como microscopia eletrônica e espectroscopia de absorção de raios X (XAS).⁴ Com o emprego das técnicas supracitadas e o estudo do tamanho e morfologia das partículas, transformações químicas, eletrônicas e estruturais puderam ser resolvidos, entretanto, compreender os comportamentos dinâmicos de deformação dos catalisadores também é crucial para o desenvolvimento de catalisadores econômicos, eficientes, e estáveis.⁵⁵ É nesse contexto que, juntamente com novos avanços de técnicas de microscopia eletrônica⁵⁶⁻⁵⁹, surgiram as técnicas de imageamento utilizando raios X coerentes (*Coherent diffractive imaging* – CDI).

Em 1980 Sayre⁶⁰ teorizou a possibilidade de utilizar métodos cristalográficos que poderiam ser adaptados para realização de imageamento de materiais sem o uso de lentes e com alta resolução espacial (teoricamente metade do comprimento de onda incidente sob a amostra). Em 1999 a primeira imagem foi reconstruída a partir de dados obtidos com raios X.⁶¹

As configurações experimentais para reconstrução da imagem de um objeto a partir de dados obtidos com raios X são variadas, como exemplificado no trabalho de revisão de Chapman e Nugent.⁶² Dentre os métodos está o método de imageamento utilizando difração de raios X coerentes de Bragg (Bragg CDI), que considera o sinal de difração tridimensional ao redor de pico de Bragg. A localização do pico de Bragg é determinada pela estrutura global do retículo periódico, enquanto a distribuição de intensidade nas vizinhanças do pico é determinada pela forma da partícula e pelos campos de deslocamento locais (tensões). Deste ponto de vista, é possível compreender o papel dos deslocamentos de planos e átomos na determinação de

propriedades físicas macroscópicas e da reatividade química, que requerem uma caracterização quantitativa e confiável dos deslocamentos dos planos com resolução espacial da ordem de 10 nm, e sensibilidade à deformação da ordem de grandeza do espaçamento interplanar do material que está sendo visualizado.⁶³ Diferentemente de técnicas de microscopia, que permitem esse tipo de estudo apenas no eixo de projeção da imagem gerada, os dados de Bragg CDI permitem reconstruir a imagem do objeto de estudo em todas as três dimensões.⁶⁴

A aplicação dessa técnica no estudo de materiais é extensa. Podemos citar por exemplo o trabalho de Suzana *et al.*⁶⁵, Rochet *et al.*⁶⁶, Passos *et al.*⁵⁵, Liu *et al.*⁶⁷ e Ulvestad *et al.*⁶⁸⁻⁷¹, que evidenciam a importância da técnica de Bragg CDI para o estudo de catalisadores, principalmente frente ao potencial da técnica em caracterizar os defeitos dos materiais em condições *in situ* e *operando*. As informações levantadas por estes trabalhos deixam clara a relevância da técnica, trazendo um novo olhar aos fenômenos estruturais envolvidos no processo de catálise. Segundo Robinson e Harder⁶⁴ conhecer esses fenômenos é essencial para o desenvolvimento da engenharia de materiais, visando a produção de nanoestruturas com características que tornem os materiais cada vez mais eficientes.

1.4 Mecanismo de formação e crescimento de materiais

Nas próximas seções será apresentada uma breve revisão dos modelos de formação e crescimento de NP, focando principalmente nos mecanismos de LaMer, agregativo, Finke-Watzky (FW), e por fim no mecanismo de Ostwald *ripening* (OR). Em seguida, será apresentada uma revisão direcionada a sistemas de formação e crescimento de NP metálicas, seguida por um enfoque especial aos sistemas de formação e crescimento de platina.

1.4.1 O mecanismo clássico: LaMer

O mecanismo proposto por LaMer *et al.*⁷² foi publicado no *Journal of the American Chemical Society*, em 1950, onde os autores trazem explicações qualitativas para descrever o processo de nucleação e crescimento de partículas coloidais e NP, sendo o processo graficamente representando na Figura 1.2.

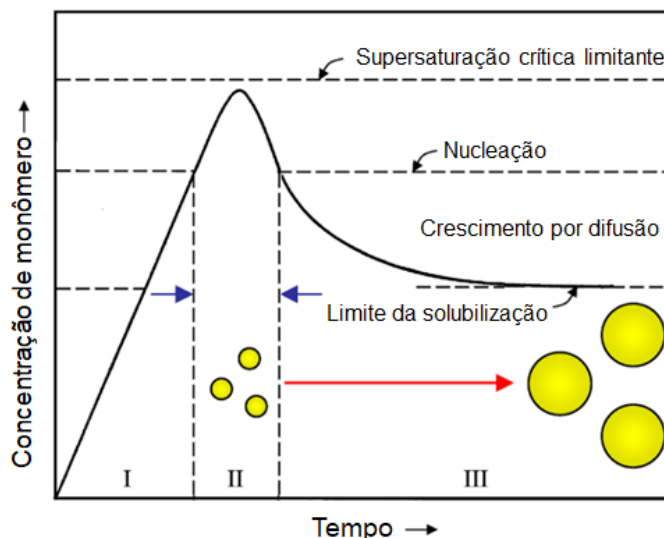


Figura 1.2. Representação do mecanismo de LaMer: variação da concentração dos monômeros durante os processos de nucleação e crescimento de partículas. As setas azuis indicam a etapa de nucleação, enquanto a seta vermelha indica o período de crescimento.

Fonte: Adaptado de Wang *et al.*⁷³

Este modelo, que é invocado em muitas ocasiões segundo os trabalhos de revisão de Wang *et al.*⁷³ e Whitehead *et al.*⁷⁴, é descrito a seguir: assume-se uma reação química em que há a produção de um monômero, sendo a concentração deste monômero crescente ao longo dos primeiros momentos da reação, a chamada zona I. Após atingir o máximo de concentração de monômeros, a primeira linha vertical tracejada, ocorre a nucleação instantânea, a zona II, onde ocorre a formação dos núcleos de aproximadamente 1 – 3 nm. Após o processo de nucleação e concomitante ao crescimento das partículas via difusão dos monômeros para a superfície das partículas maiores, ocorre a diminuição da concentração dos monômeros abaixo da concentração limite para o processo de nucleação, de tal forma que o processo de nucleação cessa e o processo de crescimento por difusão, a chamada zona III, governa a reação em andamento, sendo indicada pela seta em vermelho.

A priori os núcleos são gerados apenas na zona II, indicado pelas setas em azul, o que conseqüentemente limita o número total de partículas que vão crescer via processo de difusão na zona III. Por esse motivo entende-se que esta etapa está intrinsecamente ligada à distribuição final de tamanhos de partículas e ao controle da reação.

O mecanismo de LaMer é frequentemente usado para descrever o mecanismo de nucleação e crescimento de partículas, muito embora em muitos casos seja difícil acompanhar os primeiros estágios de uma reação. Além disso, quase sempre este mecanismo não ocorre sozinho, sendo geralmente acompanhado por outros mecanismos de crescimento, como OR, que será descrito nas próximas seções. No entanto, deve-se mencionar a utilização desse mecanismo para explicar a formação de NP monodispersas de semicondutores de CdTe, CdS e CdSe.^{75,76} Vale ainda ressaltar que tal modelo pode ser estendido a explicações de crescimento de partículas fora do regime clássico de 1 – 3 nm, como demonstrado por Arshadi *et al.*⁷⁷, que utilizou o modelo de LaMer para descrever o processo de nucleação e crescimento de Cu₂O em uma solução supersaturada.

1.4.2 O mecanismo agregativo

O processo de agregação é um tópico extenso e muito explorado no estudo de crescimento de materiais, sejam materiais com estruturas fractais, ou sólidos com superfícies homogêneas. Tal tópico foi abordado em muitos trabalhos para explicar mecanismos de crescimento de óxidos semicondutores^{78–81}, NP metálicas^{31,82–84}, e até mesmo de proteínas.⁸⁵ A exploração do tópico por diversos autores resultou ainda em capítulos de livros^{86–88} e artigos de revisão^{73,81,89–94}, que servem de base à comunidade científica.

1.4.2.1 Crescimento agregativo limitado pela difusão e reação

A agregação pode ser um processo importante pois pode ser útil no controle da polidispersão do material, bem como na formação de estruturas anisotrópicas.⁹⁵ O controle dos mecanismos agregativos também é de grande importância para controlar os níveis hierárquicos em sistemas coloidais. Brinker e Scherer^{86–88} dedicam alguns capítulos de seu livro *Sol-Gel Science*, para discutir em detalhes os mecanismos de crescimento agregativo limitado pela difusão (DLCA) e limitado pela reação (RLCA). Ambos os mecanismos são estudados em termos de sua dimensão fractal⁹⁶ (D_f)ⁱ, que

ⁱ O leitor que desejar se aprofundar na definição de D_f é encorajado a ler o Capítulo 39 do *Handbook of Sol-Gel Science and Technology* escrito por Aldo F. Craievich.⁹⁶

se relaciona com a massa dos agregados (M), o raio do agregado (R), e o raio das partículas primárias do agregado (r), segundo a Equação 1.1⁹⁰:

$$M \propto \left(\frac{R}{r}\right)^{D_f} \quad (1.1)$$

No crescimento controlado pela difusão dos agregados no meio em que estão dispersos cada colisão *clusters-cluster* ou monômeros-*cluster* resulta no aumento do agregado final, enquanto no mecanismo RLCA existe uma probabilidade de formação de um agregado maior, já que o crescimento deste depende de reação entre *clusters-cluster* ou monômeros-*cluster*.⁹¹ As consequências de cada um dos mecanismos podem ser observadas nas microscopias de partículas de ouro apresentadas no trabalho de Weitz *et al.*⁹⁷, Figura 1.3. É possível notar que a estrutura gerada pelo mecanismo DLCA, Figura 1.3a, é menos compacta, e conseqüentemente, mais ramificada. Isto ocorre justamente devido à maior facilidade de formação do agregado, tendo em vista que é um mecanismo apenas controlado pela difusão, conseqüentemente a D_f de agregados formados por esse mecanismo tende a estar entre 1,7 – 1,8, enquanto as estruturas mais compactas geradas pelo mecanismo de formação RLCA, Figura 1.3b, tendem a possuir D_f entre 1,9 – 2,1.

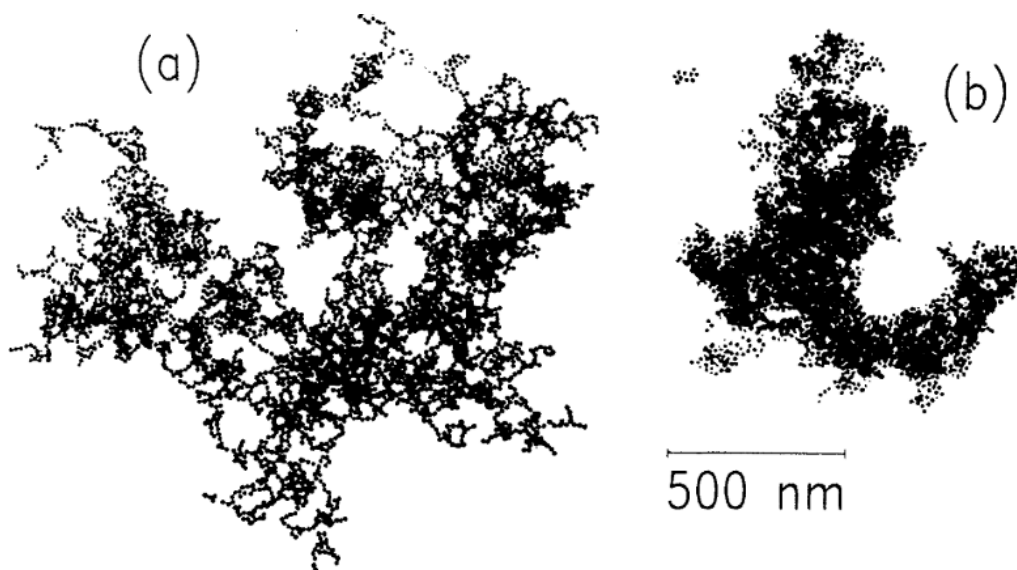


Figura 1.3. Agregados de ouro resultantes de agregação de partículas primárias via mecanismo de (a) DLCA e (b) RLCA.

Fonte: Adaptado de Weitz *et al.*⁹⁷

1.4.2.2 Agregação orientada e coalescência

Além dos mecanismos de DLCA e RLCA, que em muitos casos são invocados para explicação de crescimentos agregativos^{90,97-101}, podemos citar também os modelos de agregação orientada (*oriented attachment* – OA) e coalescência. A coalescência e o OA são bastante semelhantes. No entanto, a OA só ocorre caso exista uma orientação cristalográfica dos planos cristalinos específica, que proporcione o crescimento das partículas, enquanto a coalescência é mais simples, não havendo necessidade de orientação preferencial para possibilitar o crescimento da partícula. A Figura 1.4a representa esquematicamente as condições necessárias para que ocorra o crescimento via OA em um sistema de NC dispersos, onde basta que a interação entre as partículas ocorra com orientações características. Já na Figura 1.4b, onde temos um sistema de partículas aglomeradas, é necessário que haja uma organização das partículas para que o crescimento ocorra.

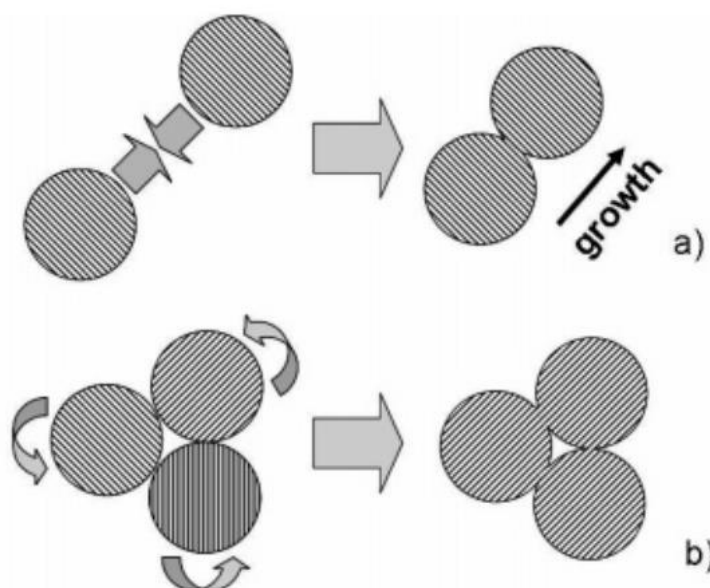


Figura 1.4. Representação do processo de OA em (a) um sistema de partículas dispersas, onde o crescimento das partículas ocorre através de colisões efetivas, ou seja, com planos cristalográficos específicos orientados. Em (b) é representado o crescimento de OA em um sistema de partículas aglomeradas, onde o crescimento pode ocorrer contanto que os planos cristalográficos estejam alinhados.

Fonte: Adaptado de Lee *et al.*⁹⁵

Com o intuito de quantificar o crescimento das partículas via mecanismo OA alguns modelos matemáticos são propostos na literatura. Primeiramente podemos citar o modelo de Lee *et al.*^{95,102}, que descreve o crescimento de esferas de raio médio (\bar{r}) em função do tempo (t), sendo r_0 o raio das partículas primárias, conforme Equação 1.2:

$$\bar{r}^3 - r_0^3 = \left(\frac{k_{OA} \cdot t}{1 + k_{OA} \cdot t} \right) \cdot r_0^3 \quad (1.2)$$

onde k_{OA} , é uma constante que depende da constante de Avogadro (N_A), da constante de Boltzman (k_b), coeficiente de viscosidade (η), da temperatura (T), e da concentração inicial de partículas primárias ($[A_0]$). Tal equação já foi extensamente aplicada pelo nosso grupo de pesquisa nos trabalhos de Caetano *et al.*^{78,99}

Outros modelos, como o descrito por Huang *et al.*¹⁰³, assim como o modelo descrito por Lee *et al.*,^{95,102} levam em consideração apenas interações entre partículas primárias. A descrição matemática do modelo de Huang *et al.*¹⁰³, Equação 1.3, para o diâmetro (d), descrito matematicamente em função do tempo, sendo d_0 o diâmetro das partículas primárias e k_{OA} uma constante.

$$d = \frac{d_0 \cdot (\sqrt[3]{2} \cdot k_{OA} \cdot t + 1)}{k_{OA} \cdot t + 1} \quad (1.3)$$

Os modelos descritos por Lee *et al.*^{95,102} e Huang *et al.*¹⁰³ são limitados. Ambos discutem apenas a reação entre partículas primárias ($A_1 + A_1$), ou seja, apenas a combinação entre as partículas primárias é permitida para gerar partículas secundárias, até o fim da reação. Esse modelo é incompleto pois em um sistema real as condições não são ideais como proposto, havendo também interações entre partículas primárias, secundárias, e de níveis mais elevados. Neste sentido, um modelo mais sofisticado foi proposto por Zhang *et al.*¹⁰⁴, que leva em consideração a interação entre partículas de diferentes níveis ($A_1 + A_i$). A Figura 1.5 apresenta o modelo de crescimento via OA proposto por Zhang *et al.*¹⁰⁴, onde partículas de diferentes níveis, partículas primárias (A_1), secundárias (A_2), terciárias (A_3), e assim adiante (A_i), dão origem às partículas maiores.

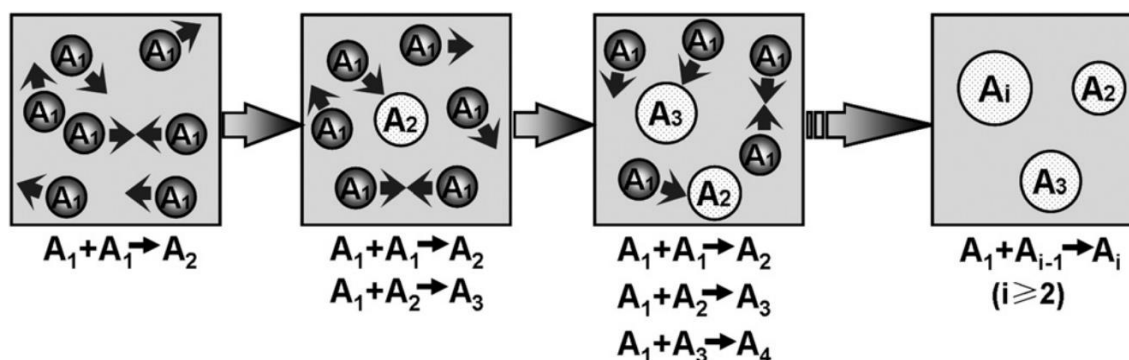


Figura 1.5. Ilustração do crescimento de NC por OA: duas partículas primárias colidem e coalescem na mesma orientação cristalográfica. Então, uma partícula secundária passa a existir. As ligações também ocorrem entre a partícula primária e partícula A_i .

Fonte. Adaptado de Zhang *et al.*¹⁰⁴

1.4.2.3 Aproximação de Kolmogorov–Johnson–Mehl–Avrami

O uso do mecanismo de transformação no estado sólido proposto por Kolmogorov–Johnson–Mehl–Avrami (KJMA)^{105–108} foi aplicado para descrever o crescimento agregativo de sistemas nanoparticulados.¹⁰⁹ A Equação 1.4 descreve uma curva sigmoideal (vide exemplo de curva de crescimento apresentado na Figura 1.6), onde o volume médio da partícula é matematicamente ajustado em função do tempo (\bar{V}_t).

$$\frac{\bar{V}_t}{\bar{V}_{\text{lim}}} = \frac{\bar{V}_0}{\bar{V}_{\text{lim}}} + \left(1 - \frac{\bar{V}_0}{\bar{V}_{\text{lim}}}\right) \cdot \{1 - \exp[-(k_g \cdot t)^n]\} \quad (1.4)$$

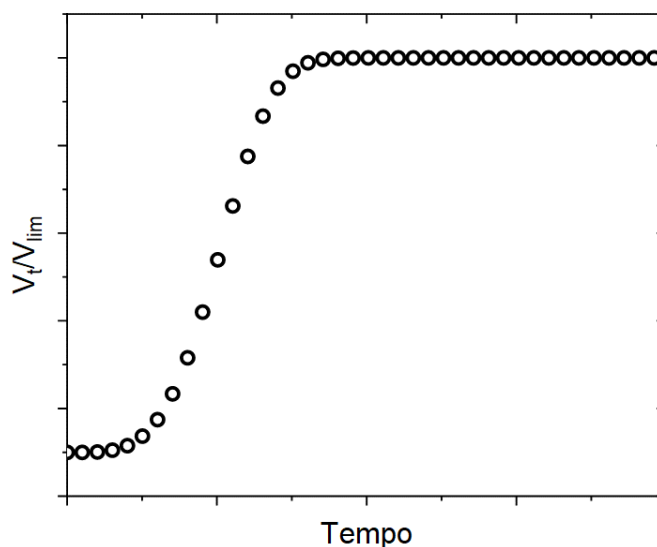


Figura 1.6. Simulação de curva de crescimento através da aproximação KJMA, Equação 1.4.

Fonte: Elaborada pelo autor (2022).

Nesta equação \bar{V}_{lim} é o volume da partícula ao final da região de crescimento agregativo, \bar{V}_0 é o volume das partículas primárias, k_g é o parâmetro relacionado a taxa de crescimento das partículas, e n é o expoente de Avrami.

Dois parâmetros são ajustados na Equação 1.4, n e k_g . O parâmetro n está comumente relacionado ao mecanismo de nucleação e dimensionalidade de uma transformação no estado sólido, e pode variar entre 0,5 – 4.^{108,110} No entanto, a aplicação da aproximação de KJMA para descrever o crescimento agregativo não faz uso rigoroso deste parâmetro da reação, não sendo presumido nenhum significado físico para n .^{73,109} O parâmetro k_g , por sua vez, foi derivado da convolução das etapas de nucleação, porém em prática é pouco sensível à etapa de nucleação, e fortemente relacionado a etapa de crescimento agregativo. Shields *et al.*¹⁰⁹, também notaram que k_g é insensível ao valor n , e, devido à falta de definição física dos parâmetros obtidos pela equação de KJMA¹¹¹, os autores sugerem seu uso de maneira comparativa, de forma a entender como a taxa de reação varia dentro do estudo de cinéticas de sistemas semelhantes.

1.4.3 O mecanismo de Finke-Watzky

Finke e Watzky descrevem um mecanismo em duas etapas¹¹², uma etapa lenta onde o processo de nucleação (Equação 1.5) ocorre continuamente, e uma segunda,

que consiste na etapa de crescimento das partículas. O processo de crescimento neste caso não é mais limitado pela difusão de monômeros em solução, mas sim um processo autocatalítico (Equação 1.6) governado pela superfície.



Nas equações 1.5 e 1.6 apresentadas acima, A representa um íon metálico por exemplo, que passa por um processo de redução lento, onde está envolvida uma constante de reação k_1 , formando a partícula metálica B. Como citado, a superfície desta partícula irá catalisar a reação de redução de A, favorecendo a formação de mais partículas metálicas. Nesta segunda etapa está envolvida uma segunda constante, k_2 . Embora este método seja diferente da nucleação clássica, a etapa de nucleação ainda depende do tamanho crítico descrito na nucleação clássica.

O mecanismo de Finke-Watzky (FW) tem se mostrado eficiente para descrever o crescimento de diversos tipos de partículas, incluindo proteínas¹¹³ e NP metálicas de Ir¹¹², Pt¹¹⁴, Ag¹¹⁵ e Rh.¹¹⁶

1.4.4 O modelo de Ostwald *ripening*

O amadurecimento de Ostwald (*Ostwald ripening* – OR) foi descrito pela primeira vez em 1900¹¹⁷, sendo sua teoria validada em muitos trabalhos desde então. Nesse mecanismo o crescimento ocorre às custas de pequenas partículas, que se dissolvem e se precipitam em partículas maiores. O mecanismo de crescimento por OR é um processo conduzido pela pressão capilar em interfaces curvas que favorece a dissolução de partículas menores (fonte de monômeros) e a precipitação na superfície das maiores, como previsto em seu trabalho de 1900.⁹⁹ Tal fenômeno ocorre devido à alta energia superficial de pequenas partículas, que ocasiona sua solubilização e conseqüente precipitação em partículas maiores, termodinamicamente mais estáveis. A Figura 1.7 representa esquematicamente como o mecanismo de OR ocorre. O resultado deste processo, segundo demonstrado por Reiss¹¹⁸, é que o

crescimento por esta via de mecanismo produz dispersões coloidais altamente monodispersas a partir de sistemas que inicialmente podem ser polidispersos.

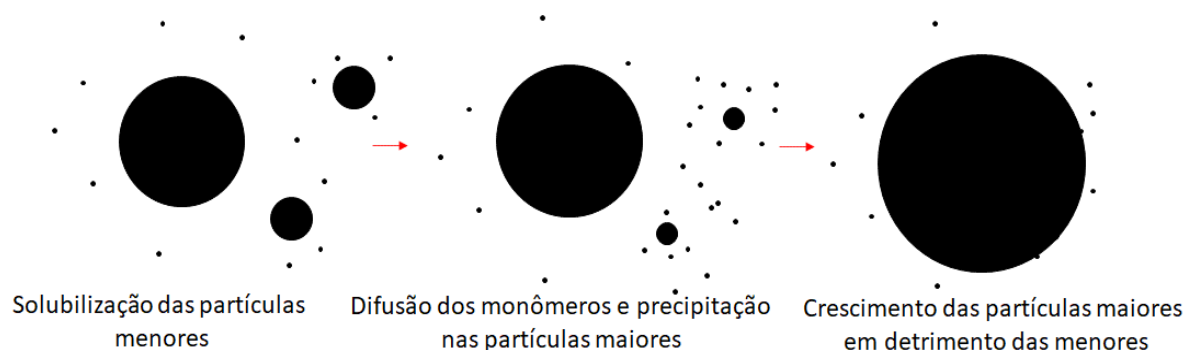


Figura 1.7. Mecanismo de crescimento via Ostwald *ripening*. Neste esquema as partículas apresentam tamanhos distintos, onde as menores passam por um processo termodinamicamente favorável de solubilização e posterior precipitação nas partículas maiores, que por sua vez tendem a continuar crescendo.

Fonte: Elaborada pelo autor (2022).

A teoria matemática do amadurecimento de Ostwald em sistema fechado é descrita por Lifshitz-Slyozov-Wagner (LSW).^{119,120} De maneira simplificada esta teoria afirma que em um sistema de partículas em crescimento governada por OR o raio varia em função do tempo (t) segundo Equação 1.7.

$$r_t^x - r_0^x = k_{OR} \cdot t \quad (1.7)$$

onde o sobrescrito x pode dar direcionamentos relacionados ao mecanismo de crescimento da partícula, e varia entre 1 e 3 dependendo da etapa limitante do crescimento da NP e da geometria, k_{OR} é a constante relacionada a taxa de crescimento e r_0 é o raio da partícula no início do processo de OR. De forma exemplificativa, se uma reação é governada por mecanismos de DLCA o expoente associado ao crescimento de OR é 3, enquanto reações governadas por RLCA, que são reações controladas inteiramente pela superfície, terão $x = 1$.¹²¹

O mecanismo de OR apresenta diversas evidências de aplicação na literatura¹²²⁻¹²⁴, entretanto, não é capaz de explicar todas as etapas da formação e crescimento de um material, tendo em vista que não descreve o processo de

nucleação de partículas. Sendo assim, em muitos casos mais de um modelo é utilizado para descrição de um mecanismo de formação e crescimento, como por exemplo no trabalho de Harada *et al.*¹²⁵, que apresenta um mecanismo para produção de NP de Pt via fotoredução baseado no modelo de crescimento de FW, seguido por OR.

1.4.5 O estado da arte dos estudos de cinética de formação e crescimento

A maioria dos estudos experimentais de crescimento de nanocristais se baseiam nos mecanismos de LaMer ou de OR, ou na sua combinação.^{73,89} A detecção do tamanho de partícula em escala nanométrica durante o processo de formação e crescimento não é tarefa simples, e por muito tempo uma descrição dos processos de crescimento baseados nas teorias de LaMer e LSW foi amplamente aceita pela comunidade científica, que muitas vezes foram evocados sem evidências que pudessem defender a proposta.⁷⁴

Uma grande evolução no entendimento dos processos de formação e crescimento ocorreu recentemente com os avanços e popularização do monitoramento de sínteses *in situ* com diversas técnicas de alta resolução espacial e temporal. Muitas pesquisas *in situ* foram dedicadas aos estudos de nucleação e crescimento de NP usando técnicas como espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS)^{99,126,127}, espalhamento de raios X em altos ângulos (WAXS)^{128,129}, análise de função de distribuição de pares (PDF)¹³⁰, espectroscopia de absorção de raios X (XAS)^{125,131,132}, microscopia eletrônica de transmissão (TEM)^{133,134} e espectroscopia no UV-Vis.⁷⁸ Os trabalhos citados aplicam outras técnicas, além de combinação das técnicas citadas, para que seja possível a descrição completa da reação, que envolve um entendimento químico de como os precursores e produtos se comportam ao longo da reação, bem como um entendimento de como é a evolução do tamanho das partículas.

Com a aplicação das ferramentas previamente citadas muitos mecanismos de formação e crescimento de nanomateriais foram elucidados. Além disso, descrições matemáticas foram elaboradas, possibilitando descrever mecanismos compostos de crescimentos agregativos seguido do modelo de OR. Huang *et al.*¹³⁵, por exemplo, trouxeram uma descrição matemática de um mecanismo de formação e crescimento

iniciado pelo mecanismo de OA, seguido do mecanismo de OR (OA + OR). A Equação 1.8 traz a descrição da evolução do diâmetro (d) de uma partícula em função do tempo (t), onde k_{OA} é a constante da taxa de reação envolvida no processo de OA, d_0 é o diâmetro das partículas primárias, k_{OR} é a constante da taxa de reação envolvida no mecanismo de OR, e n é uma constante.

$$d = \frac{d_0 \cdot (\sqrt[3]{2} \cdot k_{OA} \cdot t + 1)}{k_{OA} \cdot t + 1} + k_{OR} \cdot t^{1/n} \quad (1.8)$$

Richards *et al.*⁸³ também trouxeram uma proposta semelhante que descreve um mecanismo agregativo pela aproximação de KJMA, seguido do mecanismo de OR (KJMA + OR). A Equação 1.9 traz a descrição da evolução do volume médio (\bar{V}_t) normalizado pelo volume limite das partículas na região de crescimento agregativo (\bar{V}_{lim}) em função do tempo. Nessa equação k_g é a constante de reação associada ao mecanismo agregativo, n é o expoente de Avramiⁱⁱ, k_{OR} é a constante da taxa de reação envolvida no mecanismo de OR, τ_{OR} é o tempo *onset* de início do mecanismo de OR e ω é o intervalo de tempo da transição entre um mecanismo e outro.

$$\frac{\bar{V}_t}{\bar{V}_{lim}} = \{1 - \exp[-(k_g \cdot t)^n]\} + \left\{ \frac{t - \tau_{OR}}{1 + \exp[-2 \cdot \omega \cdot (t - \tau_{OR})]} \right\} \cdot k_{OR} \quad (1.9)$$

A Figura 1.8 apresenta uma simulação do comportamento das equações 1.8 e 1.9, com o intuito de apresentar ao leitor o comportamento geral das curvas produzidas com essas equaçõesⁱⁱⁱ.

ⁱⁱ Aqui também n e k_g tem a mesma interpretação apresentada durante a discussão da Equação 1.4.

ⁱⁱⁱ Os parâmetros utilizados na construção das curvas foram arbitrários.

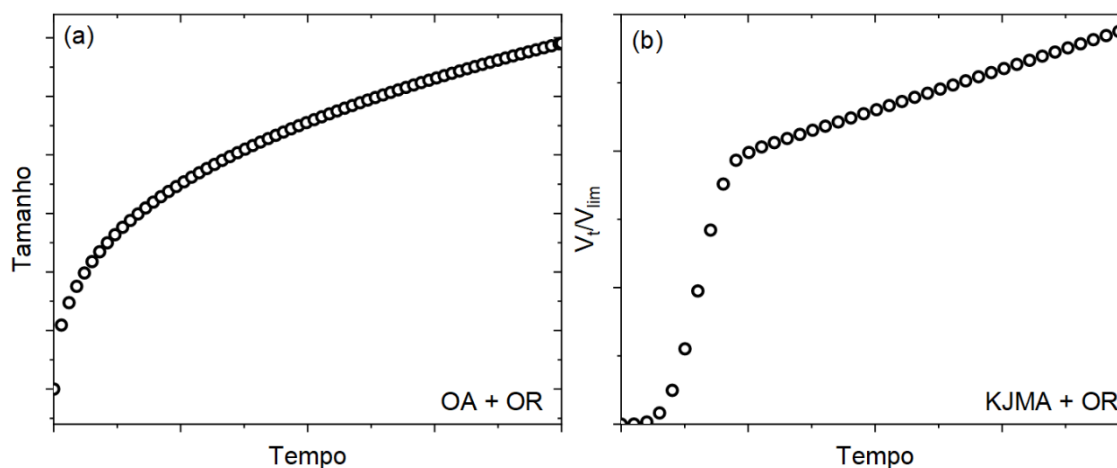


Figura 1.8. Simulações de curvas de crescimento envolvendo mais de um mecanismo. Em (a) é apresentado uma simulação da Equação 1.8, que envolve os mecanismos de OA + OR, em (b) é apresentado uma simulação da Equação 1.9, que envolve os mecanismos de KJMA + OR.

Fonte: Elaborada pelo autor (2022).

Complementarmente à aproximação de KJMA seguido do mecanismo de OR, Wang *et al.*⁷³ propõem a unificação dos mecanismos de nucleação clássica de LaMer, o crescimento agregativo e posterior OR. Um perfil cinético geral representando os regimes de crescimento dos nanocristais, com a participação de processos agregativos, é apresentado na Figura 1.9.

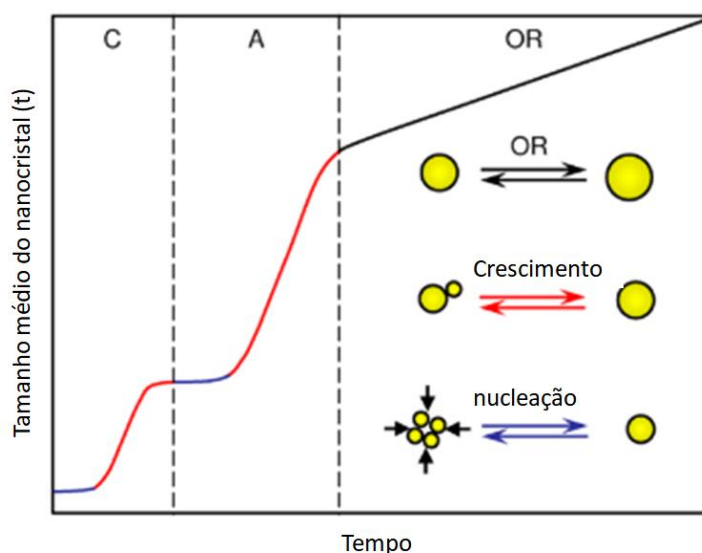


Figura 1.9. Representação esquemática do crescimento de nanocristais incluindo nucleação e crescimento clássicos (regime C), nucleação e crescimento agregativo (regime A) e maturação de Ostwald (regime OR).

Fonte: Adaptado de Wang *et al.*⁷³

Esta proposta é dividida em três regimes:

- a) O regime de indução (C): segue o modelo descrito por LaMer, onde ocorre o processo de nucleação das partículas, e podem ser produzidos nanocristais primários, frequentemente na faixa de diâmetro de 1 – 3 nm.
- b) Crescimento agregativo (A): nesse regime pode haver uma segunda etapa de indução de nucleação, seguido de crescimento agregativo.
- c) OR: pode ocorrer em um regime final designado como OR, onde o crescimento obedece à teoria de LSW.

Notamos que os três regimes podem se sobrepor temporalmente em diferentes extensões. Vale ressaltar que as magnitudes relativas do crescimento de NP que ocorrem nos regimes clássico, agregativo e OR podem variar, havendo inclusive a possibilidade de determinado mecanismo estar ausente.

Associada aos mecanismos de nucleação clássica e nucleação agregativa da etapa de crescimento agregativo (A), está o conceito de função de nucleação (Γ_t), que relaciona a taxa de nucleação em função do tempo. A nucleação, como já mencionado, é a etapa de formação dos núcleos, portanto, o número total de núcleos e a janela de tempo em que estes são gerados estão intrinsecamente relacionadas com o tamanho final dos objetos resultantes da síntese e seu grau de dispersão. A função de nucleação é descrita segundo a Equação 1.10, por Shields *et al.*¹⁰⁹, onde N é o número de partículas totais geradas no processo de nucleação (ou nucleação agregativa), Δt_n é a janela da zona de nucleação (sendo $\Delta t_n = 2 \cdot \sigma$, onde σ está relacionado à largura da distribuição gaussiana da função de nucleação), e τ_n é o tempo necessário para que Γ_t atinja seu máximo, Γ_{max} (Equação 1.11).

$$\Gamma_t = \frac{N}{\Delta t_n \cdot \sqrt{\pi/2}} \cdot \exp \left[-\frac{2 \cdot (t - \tau_n)^2}{\Delta t_n^2} \right] \quad (1.10)$$

$$\Gamma_{max} = \frac{N}{\Delta t_n \cdot \sqrt{\pi/2}} \quad (1.11)$$

A Figura 1.10 apresenta a simulação de três curvas da função de nucleação. Na curva representada pela letra c é apontada a taxa de nucleação máxima e a janela de nucleação. Nas simulações o número total de partículas foi mantido fixo, e podemos notar que a janela de nucleação é crescente com relação às curvas c, b e a, isto implica que, teoricamente, a largura distribuição de tamanho de partículas geradas pelo processo hipotético a será maior que a, que será maior que c. Como a janela de nucleação é menor para c, tenderá a formar partículas maiores que as partículas geradas pelo processo em b, que serão maiores que as partículas geradas pelo processo em a.

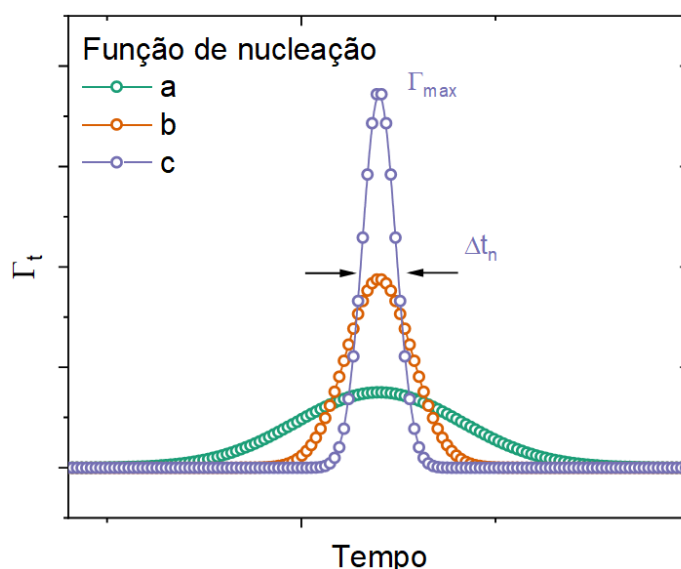


Figura 1.10. Representação de três curvas da função de nucleação. Na curva representada pela letra c é apontada a taxa de nucleação máxima e a janela de nucleação.

Fonte: Elaborada pelo autor (2022).

De maneira conclusiva, podemos entender que o controle final da taxa de nucleação e o conhecimento da função de nucleação é importante para o controle do tamanho e da distribuição das partículas finais.^{73,83,109} Com a crescente complexidade das reações sintéticas, uma compreensão dos mecanismos de formação das NP é necessária para permitir uma abordagem sintética sistemática.²

1.4.5.1 Mecanismos de formação e crescimento de NC metálicos

Muitos trabalhos envolvendo a determinação dos mecanismos de formação e crescimento já foram citados, trabalhos envolvendo a síntese de NC metálicos, cerâmicos, e até biológicos. Por este motivo, nesta seção será dado foco ao estudo de formação e crescimento de materiais metálicos, que é a classe de materiais que foi estudado no desenvolvimento desta tese. Nas próximas três seções, darei um foco maior para os estudos envolvendo metais nobres, como o Au^{97,122,126,128,131,132,136,137}, a Ag^{84,115,121,133,138–142}, e por fim, a Pt.^{14,31,44,125,143–152} Viso, portanto, trazer ao leitor os olhares de diferentes autores sobre os mecanismos de síntese de nanocristais metálicos^{83,112,116,153–159}, com objetivo de entendermos onde estamos quando o assunto é mecanismo de formação e crescimento.

Em 2010 Richards *et al.*⁸³ apresentaram um estudo do controle de nucleação e crescimento de NP de bismuto (Bi), na presença de um estabilizador a base de polivinilpirrolidona (PVP). Primeiramente os autores notaram que a variação na quantidade de um aditivo (Na[N(SiMe₃)₂]) teve um impacto significativo na função de nucleação das NP, impactando principalmente em Γ_{max} , e, conseqüentemente, no número total de partículas. A observação dos autores deixa clara a relação direta entre Γ_{max} e o tamanho de partícula, pois quanto maior o valor de Γ_{max} , maior o valor de N e menor o tamanho de partícula.

Utilizando a aproximação de KJMA + OR, Richards *et al.*⁸³ notaram que além do processo de nucleação agregativa e agregação, uma segunda etapa de crescimento, onde $\frac{\bar{V}_t}{\bar{V}_{lim}}$ variou linearmente com o tempo foi observada, concluindo pela presença de uma etapa final de crescimento via mecanismo de OR.

O conjunto de dados gerados por Richards *et al.*⁸³ permitiu extrair algumas conclusões sobre o papel do aditivo na reação. Em baixas concentrações, o aditivo colapsa a dupla camada elétrica sobre os nanocristais de Bi, e o ambiente de contra íons Na⁺ promove repulsão entre as NP adjacentes, inibindo sua agregação. Entretanto, com o aumento da força iônica a dupla camada elétrica colapsa e a atmosfera em torno de cada NP diminui drasticamente, promovendo a agregação de NP. Em concentrações ainda mais altas, ligantes adicionais dos ânions [N(SiMe₃)₂]⁻

fixam-se nas superfícies dos nanocristais, aumentando a barreira estérica e inibindo a agregação.

Finke e Watzky¹¹² apresentaram em 1997 seus estudos de cinética de formação e crescimento de NP de Ir estabilizadas por Bu_4N^+ e $\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Nb}_3\text{O}_{62}^{+9}$, sob atmosfera redutora de H_2 , e introduziram o já mencionado mecanismo em duas etapas descritos na seção 1.4.3. No entanto, duas etapas não foram suficientes para descrever mecanismos que envolvessem etapas agregativas de crescimento, e em 2005¹¹⁴, Finke *et al.* aprimoraram seu mecanismo em duas etapas, introduzindo novas constantes de reação, k_3 e k_4 , necessárias para descrever o processo agregativo de crescimento de partículas de Pt. Além disso, em 2009, Finney e Finke¹⁶⁰ estudaram a capacidade em ajustar perfis sigmoidais de crescimento considerando o modelo proposto por eles e a aproximação de KJMA, concluindo que em muitos casos os perfis foram adequadamente ajustados pelas duas aproximações.

Em um artigo de 2012 Yao *et al.*¹¹⁶ estudaram o mecanismo de formação de NP de Rh, obtendo informações sobre a síntese *in situ* com XAS, em conjunto com diversas outras técnicas. A síntese de nanocubos de Rh foi realizada na presença de estabilizantes como o brometo de tetradeciltrimetil amônio (TTAB) e PVP, sendo a redução do Rh^{+3} induzida pela utilização de um agente redutor fraco, o etilenoglicol. Os autores afirmam que foi possível identificar quatro etapas envolvidas na formação e crescimento dos nanocubos:

- a) 1º estágio: ocorre a troca de ligantes na primeira esfera de coordenação do Rh, onde íons Cl^- são substituídos pelos íons Br^- advindos do TTAB;
- b) 2º estágio: redução dos íons de Rh e formação de pequenos núcleos de Rh^0 (*clusters* contendo de 2 a 4 átomos);
- c) 3º estágio: continuação do processo de redução e evolução dos tamanhos dos núcleos em nanocristais facetados, porém irregulares;
- d) 4º estágio: transformações de nanocristais imperfeitos em nanocubos.

O 2º e 3º estágios do processo são quantitativamente descritos pelos autores utilizando o mecanismo de FW, sendo o 2º estágio uma etapa lenta e contínua, onde ocorre a formação dos núcleos, e o 3º estágio um etapa rápida, acelerada pelo processo autocatálico dos cristais em crescimento.

Yu *et al.*¹⁵³ apresentaram em 2001 um artigo onde descrevem a síntese de nanocristais praticamente monodispersos de Bi, estanho (Sn), e índio (In), sobre sementes de nanocristais de Au de 1,5 nm. Os autores analisaram o tamanho das partículas obtidas em cada síntese, compararam com um tamanho teórico que estas partículas deveriam ter baseado na quantidade inicial de precursor, e, calcularam a razão entre os tamanhos reais e os teóricos. Os autores observaram que partículas de In sintetizadas com pouca quantidade de sementes de ouro aumentaram a probabilidade de nucleação homogênea de nanocristais de In, favorecendo a formação de partículas menores que as previstas. No entanto, o oposto foi observado para as partículas de Sn e Bi, provavelmente porque que as temperaturas mais elevadas utilizadas para a síntese de Sn e Bi favorecem o processo agregativo de crescimento das partículas, que resultaria em menos partículas em crescimento, deslocando o tamanho final das partículas para valores maiores que os previstos. Independente do modelo, nucleação homogênea ou agregativa, Yu *et al.*¹⁵³ concluíram que o método descrito por eles produz partículas monodispersas.

Boita *et al.*¹⁵⁴ relataram um método de síntese que fornece crescimento controlado de NP de cobre (Cu), empregando PVP como agente estabilizante, em uma solução de agentes redutores contendo ácido cítrico, ácido ascórbico e etilenoglicol. Observaram que a concentração relativamente alta de PVP desempenha um papel central tanto na estabilização química da superfície dos NC quanto em sua lenta taxa de crescimento. As caracterizações *in situ* envolvendo XAS permitiram concluir que nas primeiras horas de reação ocorre um rápido processo de redução das partículas, formando os primeiros núcleos de Cu, de acordo com o mecanismo clássico de nucleação. O crescimento dos nanocristais e sua dispersão foram analisados por vários dias por TEM e sua cristalinidade por DRX. Os autores observaram que após o período rápido de nucleação por LaMer, os nanocristais de Cu continuaram a crescer via mecanismos lentos de OR. Entretanto, os autores também observaram o surgimento de uma distribuição bimodal de partículas, que não é condizente com mecanismos puramente OR, que tendem a diminuir a dispersão das partículas com o tempo. Por este motivo Boita *et al.*¹⁵⁴ também atribuíram ao mecanismo de crescimento o processo de agregação lenta das partículas; lenta o suficiente para gerar partículas cristalinas, conforme observado pelas análises de DRX.

Guan *et al.*¹⁵⁷ estudaram a formação e crescimento de nanoestruturas de níquel (Ni) do tipo flores preparadas via redução por um poliol. Os autores demonstraram que morfologia e tamanho das partículas podem ser cineticamente controlados alterando os parâmetros da síntese. A evolução temporal do tamanho e morfologia das nanoestruturas monitorada por TEM permitiram concluir que em uma primeira etapa os íons de Ni^{+2} são reduzidos a átomos de Ni^0 , que formam os primeiros núcleos de Ni metálico. Tais núcleos agregam-se, formando partículas primárias esféricas por um processo espontâneo de minimização de energia de superfície. As partículas primárias sofrem um processo de crescimento orientado ao longo de planos cristalográficos específicos, gerando uma estrutura planar (crescimento anisotrópico), que são as subunidades das estruturas em forma de flores. Os autores também propõem uma última etapa, que é governada por crescimento do tipo OR, pois os pequenos nanocristais vão desaparecendo gradualmente enquanto as estruturas de nanoflores continuam crescendo.

Nanoestruturas monodispersas de telúrio (Te) em formato de bastões foram estudados por Liu *et al.*¹⁵⁹, que descreve uma síntese de Te assistida por surfactantes, fundamental para o controle da estrutura em formato de bastões, que possuem como subunidades cristais trigonais de Te (t-Te). Tais nanobastões cresceram a partir de partículas coloidais de t-Te e Te amorfo (a-Te), que foram originados da redução $(\text{NH}_4)_2\text{TeS}_4$ por sulfito.

O crescimento agregativo dos bastões de Te foi acompanhado por TEM, que permitiu observar o crescimento em uma direção cristalográfica específica. Após essa etapa os nanobastões em suspensão continuam a crescer via processo de amadurecimento, enquanto a-Te e t-Te desaparecem do meio reacional. Os autores ainda concluem que ao empregar vários surfactantes no sistema de síntese, os nanobastões de Te puderam ter seus diâmetros e comprimentos bem controlados.

1.4.5.1.1 Mecanismos de formação e crescimento de NC de ouro

A cinética de agregação irreversível de coloides de Au (7,5 nm) foi reportada em 1985, por Weitz *et al.*⁹⁷ Os autores mostraram que a taxa de agregação é controlada pela adição de piridina à suspensão, que desloca íons da superfície das partículas de Au responsáveis pela estabilidade da suspensão: quanto menor a

quantidade de piridina adicionada, mais lento o processo de agregação, e mais compactados os agregados. Para descrever o processo agregativo os pesquisadores utilizaram a linguagem matemática de fractais, mostrando que para o processo rápido a massa do agregado $M \propto R^{-1,75}$ e que para o processo lento $M \propto R^{-2,05}$. Os coeficientes estão relacionados ao conceito de D_f , que pode descrever o processo agregativo das partículas de Au. Como conclusão os autores afirmam que o processo agregativo rápido é do tipo DLCA, enquanto o processo lento é governado pela RLCA^{iv}.

Ji *et al.*¹²² estudaram o papel do citrato na reação de redução do Au em diversas condições de pH em água fervente, sendo a cinética de crescimento acompanhada de maneira sistemática e quantitativa. Os resultados revelaram que o mecanismo de reação geral é determinado pelo pH da solução que foi controlado pela concentração de citrato de sódio na síntese. Duas vias de reação substancialmente diferentes descritas a seguir e ilustradas na Figura 1.11 foram identificadas.

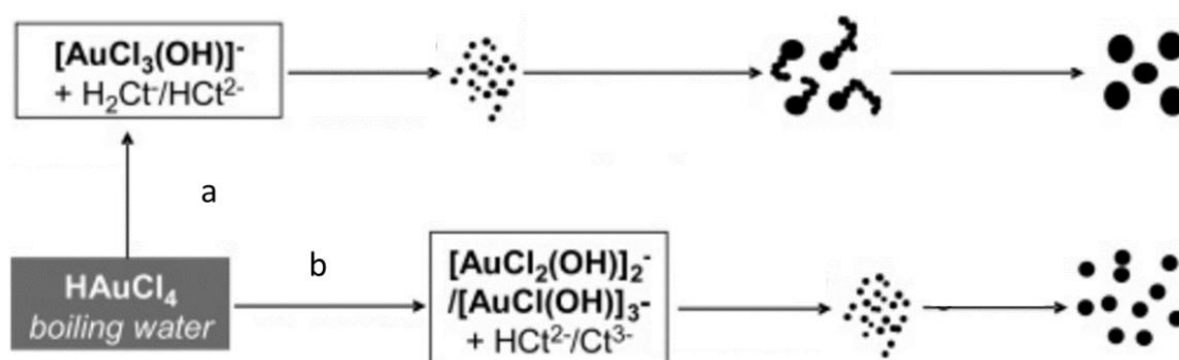


Figura 1.11. Ilustração dos dois mecanismos propostos para formação de nanopartículas de Au, em diferentes razões dos precursores e diferentes pH. O caminho a é governado por um mecanismo de nucleação-agregação-amadurecimento, enquanto o mecanismo b é governado pelo mecanismo clássico de nucleação e crescimento.

Fonte: Adaptado de Ji *et al.*¹²²

- a) pH entre 3,7 – 6,5:
- Em um primeiro momento são formadas as espécies precursoras em solução;

^{iv} As imagens dos agregados resultantes dos dois mecanismos são apresentadas na Figura 1.3.

- Essas espécies são reduzidas, ocorrendo a formação dos núcleos, sendo a taxa de formação maior quanto menor a quantidade de citrato de sódio;
 - Nesta etapa é observado um rápido crescimento agregativo das partículas. No entanto, tal crescimento, apesar de formar estruturas em forma de fios, não teve seu crescimento governado pelo mecanismo de agregação orientado, e sim randômico porque a ordem de tamanho dos cristalitos das partículas em forma de fios e das partículas esférica foi a mesma, de forma que um crescimento OA não pôde ser sustentado;
 - Esta etapa se entropõe com a etapa anterior, sendo uma etapa de amadurecimento intra-partícula;
 - O mecanismo de crescimento intra-partícula continua até o final do processo de crescimento, onde os nanofios vão se transformando em esferas lentamente;
- b) pH entre 3,5 – 7,7:
- Formação das espécies precursoras em solução;
 - Redução dos precursores e formação dos núcleos;
 - Crescimento das partículas controlados pela difusão.

O modelo proposto pela via b) é o modelo clássico de crescimento de LaMer, já descrito em outros trabalhos, como por exemplo no trabalho de Turkevich *et al.*¹⁶¹ e Frens.¹⁶² De maneira resumida os autores concluem que o caminho a) é governado por um mecanismo de nucleação, agregação e amadurecimento das partículas, enquanto o mecanismo b) é governado pelo mecanismo clássico de nucleação e crescimento.

Em seu trabalho de 2007 Abécassis *et al.*¹²⁸ estudaram a cinética de formação e crescimento de partículas coloidais de Au, monitorando a reação *in situ* com SAXS/WAXS e UV-Vis. A redução do Au nessa síntese foi realizada com um agente redutor forte, o borohidreto de sódio, ambos solubilizados em meio de tolueno com ajuda de ácido dodecanóico ou dodecilamina como agente estabilizante das partículas. O número, a distribuição de tamanho de partículas e o rendimento da reação foram determinados por meio da análise quantitativa dos dados de SAXS em

escala absoluta. Os diferentes estabilizantes exibiram comportamentos drasticamente diferentes:

- a) Quando um ácido dodecanóico é usado, uma fase de nucleação é seguida por uma etapa de crescimento cuja taxa é limitada pela reação dos monômeros na interface da partícula, como proposto por Reiss¹¹⁸;
- b) A taxa de nucleação é aumentada com o uso da dodecilamina, e o número de núcleos produzidos tem mais tempo para crescer via mecanismo de *annealing*, produzindo partículas maiores que em a).

Abécassis *et al.*¹²⁸ concluem que o tamanho final das partículas é controlado no primeiro instante da reação e que quanto maior a taxa de nucleação, menor o tamanho final da partícula. Tal observação está de acordo com o proposto por Frens¹⁶², que sugere que o tamanho das partícula é governado pela taxa de nucleação, no início da reação.

Em 2010 Polte *et al.* publicaram dois artigos relacionados a crescimento e formação de NP de Au.^{127,132} Embora as partículas fossem sintetizadas em condições distintas, as técnicas de SAXS, XAS, UV-Vis e TEM foram utilizadas para determinar o mecanismo de formação e crescimento.

No trabalho publicado na *ACS Nano*¹²⁷ os autores sintetizaram partículas de ouro utilizando o borohidreto de sódio, em água, sem auxílio de surfactantes, e verificaram que partículas de Au⁰ se formaram nos primeiros instantes de reação (antes de 200 ms), sendo esta etapa seguida da formação de pequenos núcleos por coalescência. O mecanismo proposto é esquematizado na Figura 1.12a.

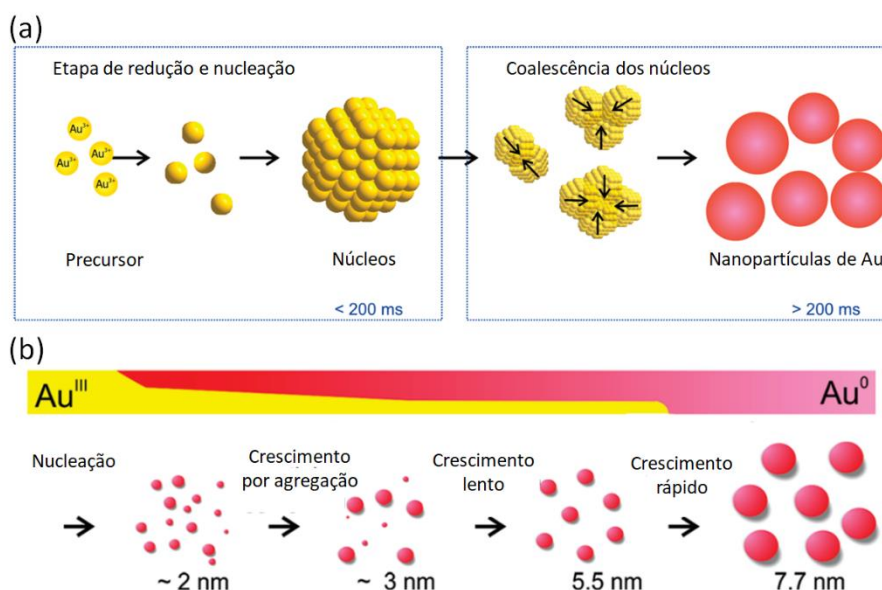


Figura 1.12. Representação esquemática dos mecanismos de formação e crescimento de Au sintetizados por Polte *et al.* em seus trabalhos de 2010. Em (a) é apresentado o mecanismo de formação e crescimento utilizando agente redutor forte, enquanto em (b) é apresentado o mecanismo de formação e crescimento utilizando agente redutor mais brando, como é o citrato de sódio, utilizado no método de Turkevich.

Fonte: Adaptado de Polte *et al.*^{127,132}

No mesmo ano Polte *et al.* publicaram um segundo artigo no *Journal of the American Chemical Society*¹³², onde a síntese de partículas de ouro foi adaptada do método proposto de Turkevich *et al.*¹⁶¹ O mecanismo de formação e crescimento apresentado na Figura 1.12b correlaciona os resultados de cinética acompanhados por XAS, que permitiu acompanhar a transição dos estados de oxidação do ouro ($\text{Au}^{+3} \rightarrow \text{Au}^0$), com os dados de SAXS, que permitiu acompanhar a evolução do tamanho, polidispersão, fração volumétrica e número de partículas de Au^0 :

- a) Primeiro estágio: formação rápida de núcleos de Au^0 , observada pelo alto número de partículas no início da síntese. O processo que envolve o início da nucleação não foi observado, como também é indicado pela fração volumétrica de partículas;
- b) Segundo estágio: diminuição do número de partículas e crescimento do raio das partículas, caracterizando o crescimento agregativo (coalescência);

- c) Terceiro estágio: continuação do crescimento lento das partículas, acompanhado por uma redução ainda maior da polidispersividade das partículas, que chega em seu menor valor ao final desta fase;
- d) Quarto estágio: etapa de crescimento, mais rápida que a anterior, onde também é observado um grande aumento da quantidade de espécies monoméricas de Au⁰. Tal aumento, observado pelo uso da técnica de XAS, corrobora o modelo de crescimento por difusão descrito por Reiss.¹⁶³

Vale salientar que o mecanismo de LaMer, que prevê que o número de monômeros tende a permanecer constante durante parte do crescimento, não pode ser atribuído neste modelo. Os autores ainda concluem que, contrariamente a visão de que o controle sobre a taxa de nucleação é fundamental para o controle de dispersão e tamanho das partículas (como sugeriu o já citado trabalho de Abécassis *et al.*¹²⁸), o processo de crescimento por coalescência foi essencial para obtenção de partículas com baixa dispersão.

1.4.5.1.2 Mecanismos de formação e crescimento de NC de prata

Em 2010 Richards *et al.*⁸⁴ acompanharam o crescimento de NP de Ag com técnicas de UV-Vis e TEM. As análises de TEM das primeiras etapas do crescimento das partículas de Ag mostraram que as partículas eram policristalinas, formadas por agregação e coalescência de cristais primários, indicando que o crescimento agregativo pode ser um processo dirigido pela nucleação, exigindo a formação de um agregado crítico de nanocristais primários para iniciar a continuação do crescimento agregativo. Como os nanocristais primários resultaram de uma nucleação e crescimento clássicos, o processo de nucleação agregativa constitui um segundo evento de nucleação. Os autores obtiveram a função de nucleação das primeiras etapas do processo de nucleação agregativa, provendo informações quantitativas dessa etapa do mecanismo de crescimento das partículas de Ag.

O crescimento das partículas de Ag apresentou um perfil sigmoidal, onde o primeiro estágio foi atribuído à etapa de nucleação, seguido por uma rápida etapa de crescimento, seguido por uma etapa de amadurecimento das partículas. Para ajuste matemático do perfil de crescimento das partículas os autores utilizaram a equação

de KJMA + OR. Em suma, os autores concluíram que o mecanismo de formação e crescimento das partículas de Ag segue o seguinte caminho:

- a) Em uma primeira etapa se dá a nucleação, onde se formam as partículas primárias;
- b) Essas partículas se agregam e coalescem, formando as condições necessárias para a etapa seguinte;
- c) Nesta etapa ocorre o processo de nucleação agregativa, seguida do crescimento das partículas. A escala de tempo em que este processo ocorre é determinada pela função de nucleação;
- d) Após o processo de crescimento agregativo há a etapa de crescimento via OR, onde ocorre o amadurecimento das partículas.

O trabalho de Richards *et al.*⁸⁴ evidencia o impacto das etapas agregativas nos mecanismos de formação e crescimento de partículas.

Em outro trabalho envolvendo o crescimento de partículas metálicas Polte *et al.*¹⁴⁰ utilizaram as técnicas de SAXS e UV-Vis para acompanhar a reação *in situ* para descrever o mecanismo de formação e crescimento de partículas de Ag sintetizadas com borohidreto e estabilizadas (ou não) por PVP. Os autores concluíram que, independentemente da presença de PVP, ocorre a redução dos íons de prata, agregação de cristais primários (estado metaestável) e finalmente uma segunda etapa de coalescência. Contudo, o uso de um estabilizante teve impacto no tempo de cada etapa (com exceção da primeira), nas características das partículas, como tamanho e dispersão, e na estabilidade da suspensão.

Na síntese descrita por Polte *et al.*¹⁴⁰ o processo de agregação tem papel importante no processo de crescimento, já que a agregação é decorrente da estabilidade insuficiente das partículas, levando à coalescência das mesmas. Além disso, o uso de agentes redutores fortes como BH_4^- resulta em uma redução mais rápida dos íons prata, formando os primeiros núcleos, sendo tal etapa independente da presença de agentes estabilizantes. Entretanto, os autores concluíram que o crescimento das partículas e o grau de dispersão é dependente da estabilidade do sistema e independente do mecanismo de nucleação, seja ele clássico ou não.

1.4.5.1.3 Mecanismos de formação e crescimento de NC de platina

O crescimento de partículas de Pt estabilizadas em PVP, em função da temperatura, foi monitorado por Wang *et al.*¹⁴⁶, através de caracterizações do processo de síntese *in situ* com SAXS e DRX. Os autores afirmam que o conjunto de dados obtido mostra um crescimento em três etapas, sendo a primeira delas o crescimento via OR, pois em temperaturas menores que 200 °C, as partículas estão estabilizadas pela PVP, induzindo crescimento através da difusão de espécies de platina pela camada de PVP. Em uma segunda etapa ($T > 200$ °C) a PVP se degrada, e inicia-se o crescimento via agregação. Esse crescimento é sustentado pelo rápido crescimento observado por SAXS, enquanto o tamanho de cristalito, calculado por DRX, praticamente não se altera. Na terceira etapa ($T > 300$ °C) o tamanho dos cristalitos começa a aumentar, enquanto o tamanho das partículas observado por SAXS se estabiliza. Acima de 400 °C o tamanho dos cristalitos e tamanho das partículas observados por SAXS são semelhantes. Os autores atribuem esta última etapa à evaporação atômica e aglomeração.

Em 2009 Cheong *et al.*⁴⁴ acompanharam o crescimento de partículas de Pt via redução em tolueno por H₂ do precursor acetilacetonato de platina, por medidas *in situ* de DRX e *ex situ* de TEM. Os pesquisadores avaliaram o impacto da concentração do precursor de platina nos mecanismos de formação e crescimento, e consequentemente na morfologia e tamanho das partículas.

A partir dos tamanhos de cristalito e de partículas, calculado da área dos picos de difração correspondentes aos planos (111) e (200), e medidos nas microscopias TEM, respectivamente, os autores propuseram um mecanismo de crescimento complexo, influenciado pela concentração do precursor. Nos primeiros minutos de reação não foram observados picos de difração independentemente da concentração de precursor; esta etapa foi atribuída à formação de pequenos núcleos de Pt, pequenos demais para difratar dadas as limitações da técnica. Nessa escala de tempo as microscopias mostram a existência de partículas cristalinas, com faces bem definidas. O precursor em menor concentração apresentou uma taxa de formação de partículas menor e praticamente constante, e tamanhos medidos por DRX e TEM compatíveis.

No caso do precursor mais concentrado foram detectadas 4 etapas de crescimento, onde tanto tamanho quanto morfologia foram impactados. No primeiro estágio o DRX mostrou um crescimento rápido do tamanho e da concentração de partículas, enquanto a microscopia apresentou partículas quase cúbicas, com vértices avantajados, resultado de um crescimento mais rápido no plano (111) dos cristais. Na segunda etapa ocorre uma estagnação do aumento de concentração e de tamanho das partículas. Entretanto, as imagens de TEM mostram uma lixiviação seletiva nos planos (100), e crescimento dos vértices no plano (111). As taxas de lixiviação e crescimento são semelhantes, e é possível observar a formação de estruturas do tipo octópodes. Na terceira etapa há um novo crescimento rápido da concentração de Pt, acompanhado da diminuição do tamanho dos cristalitos, enquanto as imagens de TEM mostram um aumento das ramificações dos octópodes, gerando estruturas porosas. Essas partículas porosas continuam crescendo na quarta etapa, porém a uma taxa menor, enquanto o tamanho dos cristalitos continua a diminuir. Um esquema do mecanismo é apresentado na Figura 1.13.

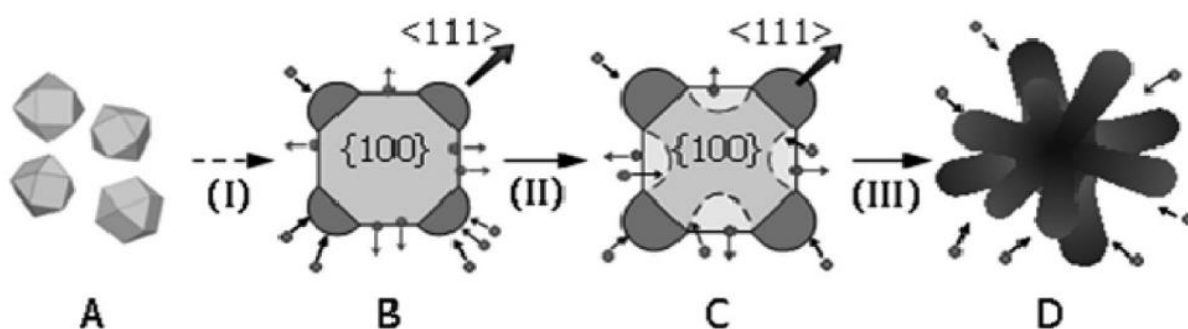


Figura 1.13. Ilustração esquemática do mecanismo de crescimento de nanocristais de platina na reação de alta concentração, através dos três primeiros estágios de crescimento (I-III). Monômeros de platina formados a partir do processo de nucleação (A) que, em seguida, (B) crescem em quase-octópodes monocristalinos. O crescimento dos braços dos quase-octópodes juntamente com a lixiviação seletiva nos planos (100) leva à (C) formação de octópodes. Esses processos continuam e (D) transformam os nanocristais em nanocristais porosos.

Fonte: Adaptado da referência.⁴⁴

Harada *et al.*¹²⁵ exploraram o uso da técnica de *Quick XAS* para determinar o mecanismo de formação e crescimento de NP de Pt sintetizadas via foto redução de precursores de Pt⁺⁴ e Pt⁺², utilizando ou não moléculas fotoativadoras. O tipo de

crescimento observado para esses sistemas é do tipo sigmoïdal, sendo a taxa de formação acelerada com o uso de fotoativadores. Alterações fundamentais nas etapas da reação foram observadas quando Pt^{+4} e Pt^{+2} foram utilizados como precursor, já que o mecanismo envolvendo a Pt^{+4} passa pela redução a Pt^{+2} antes de Pt^0 , indicando que a presença da Pt^{+4} atua como inibidor para a formação de Pt^0 .

Ainda, Harada *et al.*¹²⁵ compararam o modelo de crescimento de KJMA + OR com a abordagem de FW, mostrando que ambos os modelos descrevem o mecanismo de formação e crescimento das partículas, que foi dividido em três etapas fundamentais:

- a) Processo de redução e nucleação dos íons de platina;
- b) Etapa de crescimento agregativo autocatalítico;
- c) Amadurecimento das partículas via OR.

Yao *et al.*³¹ utilizaram simultaneamente UV-Vis e XAFS *in situ* para evidenciar a importância da nucleação na morfologia e tamanho de NC de Pt, usando dois agentes redutores, o etileno glicol e o ácido cítrico, para a redução de Pt^{+2} .

- a) Redução com ácido cítrico: na primeira etapa da reação há a redução dos íons de platina, formando espécies Pt^0 , seguida da formação de pequenos clusters, que crescem formando partículas esféricas;
- b) Redução com etileno glicol: formação de dímeros de $Cl_3^{-2}Pt - PtCl_3^{-2}$, e a subsequente formação de clusters lineares destes dímeros. Desta forma, esse crescimento orientado dos precursores dá origem à núcleos que crescem de maneira orientada, formando estruturas na forma de nanofios.

A Figura 1.14 ilustra as diferentes nanoestruturas formadas a partir das sínteses com etileno glicol, Figura 1.14a, e ácido cítrico, Figura 1.14b.

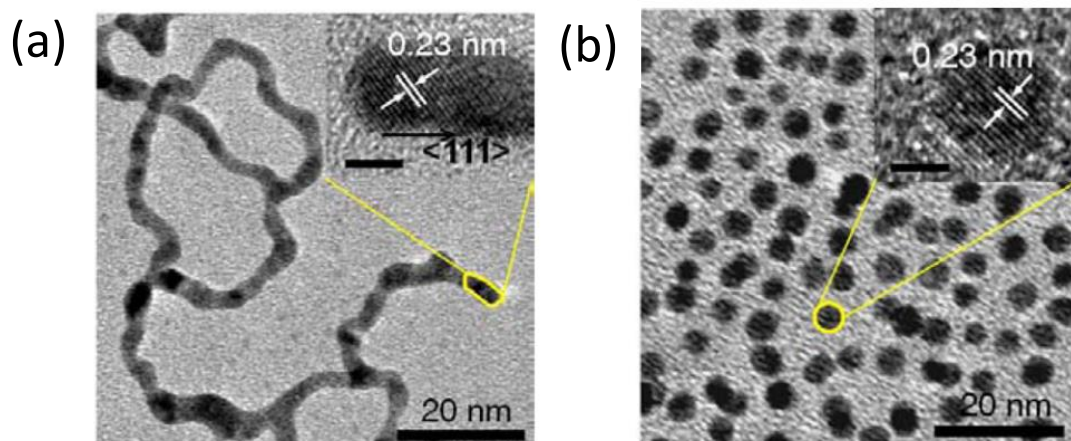


Figura 1.14. Microscopias dos nanocristais de platina originados das duas rotas sintéticas. Em (a) é apresentado a microscopia das nanoestruturas sintetizadas através da redução dos precursores de platina com etileno glicol, enquanto em (b) é apresentado os nanocristais sintetizados com ácido cítrico.

Fonte: Adaptado de Yao *et al.*³¹

Capítulo 2 *Objetivos e Justificativas*

2.1 Objetivos

Os objetivos desta tese de doutorado foram estudar a morfologia e distribuição de tamanho de partículas de platina sintetizadas por diferentes rotas, como a redução química via agentes redutores clássicos, solvotermal, por deslocamento galvânico, e construir um mecanismo de formação e crescimento de NP de Pt reduzidas com AA.

Dentro das avaliações feitas com os materiais produzidos via rota de redução com ácido ascórbico (AA) e borohidreto de sódio (BH) tivemos como objetivo caracterizar quimicamente o precursor da reação. Nessa rota de síntese também variamos a quantidade de TTAB como agente estabilizante, visando entender o papel deste reagente na distribuição de tamanho das partículas. Também tivemos como objetivo estudar o mecanismo de formação e crescimento de nanopartículas de Pt reduzidas com AA e o impacto da quantidade de TTAB no raio de giro (R_g) das partículas e na sua dispersão.

Tivemos como objetivo engrandecer a literatura relacionada ao estudo de formação e crescimento de NP coloidais de Pt, que, até o momento, não abordou os mecanismos de crescimento utilizando-se AA como agente redutor e o TTAB.¹⁶⁴ Além disso, vale ressaltar que buscamos discutir com maior profundidade a relação do impacto da concentração do agente estabilizante TTAB, sempre em concentração superior a concentração micelar crítica, nos mecanismos de formação das partículas, que também é pouco, ou não discutido, nos trabalhos.

Capítulo 3 Parte Experimental

3.1 Materiais e reagentes

Os seguintes reagentes foram utilizados sem tratamento prévio: brometo de tetradeciltrimetil amônio (TTAB, Sigma-Aldrich, 99%), tetracloroplatinato (II) de potássio (K_2PtCl_4 , Sigma-Aldrich, 99,9%), boro hidreto de sódio (BH, Sigma-Aldrich, 98%), ácido ascórbico (AA, Sigma-Aldrich, 98%), 1-propanol anidro (Sigma-Aldrich, 99,7%), tolueno (Merk, PA), folha de cobre metálico (Sigma-Aldrich, 99,8%), tetraetil ortosilicato (TEOS, Sigma-Aldrich, 99,8%), ácido nítrico (HNO_3 , Sigma-Aldrich, 37%), acetona (LabSynth, PA). A água utilizada para o desenvolvimento deste trabalho foi água ultrapura, com resistividade mínima de $18 M\Omega \cdot cm$ à $25^\circ C$.

3.2 Descrição da síntese de $[PtBr]^{-2}$

O complexo $[PtBr]^{-2}$ é o precursor das NP de platina^{29,165}, e é formado nas primeiras etapas da síntese que envolve o uso de TTAB e de K_2PtCl_4 . Sua síntese foi iniciada com a mistura de 5 mL de K_2PtCl_4 $10 mmol \cdot L^{-1}$, 12,5 mL de TTAB $400 mmol \cdot L^{-1}$ com 29,5 mL de água em um balão de fundo redondo de 100 mL a temperatura ambiente. A mistura foi agitada em temperatura ambiente durante 10 minutos e em seguida aquecida até $50^\circ C$. A agitação foi mantida por mais 10 minutos, formando-se assim uma solução límpida, levemente alaranjada. A este precursor foi dado o nome de Pt_100_TTAB. Vale ressaltar que durante a condução das análises com esta solução a temperatura da solução foi mantida em $\sim 50^\circ C$, uma vez que há precipitação de cristais de K_2PtBr_4 em temperatura ambiente. Síntese adaptada de referência.¹⁶

3.3 Descrição da síntese de sílica mesoporosa

Espumas de sílica mesoporosa ($mSiO_2$), foram preparadas em meio básico contendo TEOS, TTAB, amônia e água. Em 3,0 mL de água foram adicionados 1,06 mL de TEOS e 5,51 mL de TTAB $400 mmol \cdot L^{-1}$; este sistema foi agitado a temperatura ambiente durante 1 h em um béquer plástico com tampa. Após 1 h foi adicionado à solução 3,15 mL de uma solução $14,7 mol \cdot L^{-1}$ de NH_3 . O sistema ficou em agitação por 1 minuto e a formação da espuma foi promovida pela agitação manual brusca do

frasco fechado por 1 minuto. O frasco foi então aberto e deixado para secar na capela por 24 h a temperatura ambiente. Após este período o material foi transferido para um béquer de vidro e colocado na estufa a 60 °C por 24 h. O último tratamento foi realizado à 600 °C por 3 h em mufla com fluxo de ar. Uma representação dos processos de síntese é apresentada na Figura 3.1. Síntese adaptada de referência.¹⁶⁶ O resultado de caracterização pela técnica de adsorção de nitrogênio da sílica mesoporosa é apresentada no Apêndice A da tese.

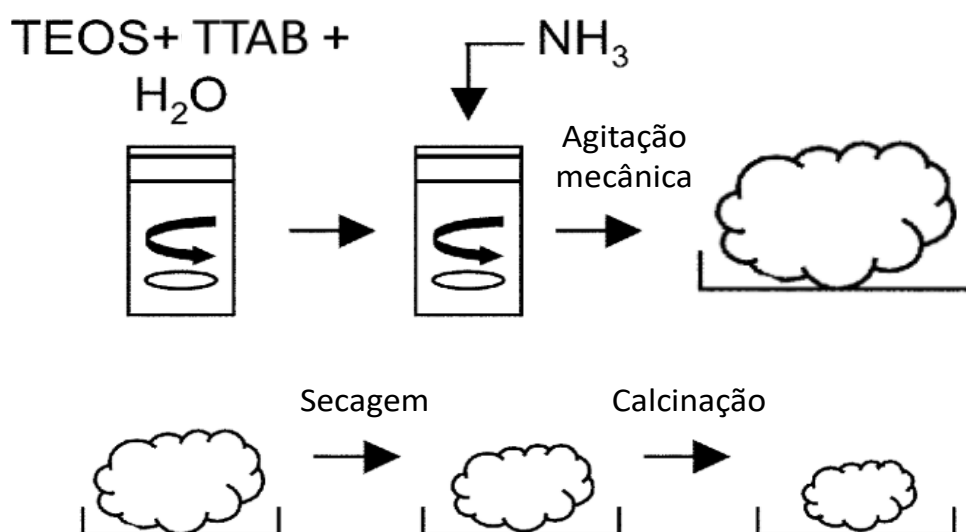


Figura 3.1. Representação do processo de síntese da sílica mesoporosa.

Fonte: Adaptado de Suzuki *et al.*¹⁶⁶

3.4 Descrição das sínteses de NP de platina

Nesta seção será explorada a síntese de NP de platina via redução clássica, solvotermal e deslocamento galvânico, monitorada *ex situ* ou *in situ*.

3.4.1 Redução com borohidreto de sódio

Para a síntese de NP de Pt foram misturados 5 mL de K₂PtCl₄ 10 mmol·L⁻¹ x mL de TTAB 400 mmol·L⁻¹ e y mL de água em um balão de fundo redondo de 100 mL em temperatura ambiente; os valores de x e y estão agrupados na Tabela 3.1. A mistura foi agitada em temperatura ambiente durante 10 min e em seguida aquecida

até 50 °C durante 10 min. Formou-se então uma solução límpida, na qual injetou-se 3 mL de solução de BH 500 mmol·L⁻¹ arrefecida com gelo. O gás desenvolvido dentro do balão foi liberado inserindo-se uma agulha através do septo por 20 min. A agulha foi então removida e o furo selado, sendo a solução mantida a 50 °C durante 15 h. Após este período houve a formação de uma suspensão coloidal escura, que foi centrifugada a 3000 rpm durante 30 min. A solução sobrenadante foi separada e centrifugada novamente a 14000 rpm durante 15 min, duas vezes. Os coloides de Pt foram coletados e redispersos em 35 mL de água. A razão molar entre TTAB/K₂PtCl₄ foi controlada modificando-se o volume de solução de TTAB adicionado e água. As razões estudadas entre x e y, e a nomenclatura das amostras formadas via redução com BH são apresentadas na Tabela 3.1. Síntese adaptada de referência.¹⁶

Além das amostras sintetizadas a 50 °C realizamos uma síntese de Pt com razão TTAB/K₂PtCl₄ = 0 a temperatura de 25 °C e a 0 °C e a caracterização destes materiais é apresentada no Apêndice B da tese.

Tabela 3.1. Descrição dos volumes adicionados de solução de TTAB e água, x e y, respectivamente, e apresentação da nomenclatura das amostras sintetizadas com BH.

Amostra(1)	Volume de solução de TTAB – x (mL)	Volume de água – y (mL)
Pt_200_BH	25,00	17,00
Pt_100_BH	12,50	29,50
Pt_50_BH	6,25	35,75
Pt_25_BH	3,13	38,87
Pt_0_BH	0,00	42,00
Pt_0_BH_25(2)(4)	0,00	42,00
Pt_0_BH_0(3)(4)	0,00	42,00

(1) O número entre Pt e BH representa a razão molar entre TTAB/K₂PtCl₄; (2) O número 25 está relacionado a temperatura em que esta amostra foi sintetizada. (3) O número 0 está relacionado a temperatura em que esta amostra foi sintetizada. (4) A caracterização destes materiais é apresentada no Apêndice B da tese.

Fonte: Autor.

3.4.2 Redução com ácido ascórbico

Foram misturados 5 mL de K_2PtCl_4 $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ x mL de TTAB $400 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ e y mL de água em um balão de fundo redondo de 100 mL em temperatura ambiente. A mistura foi agitada em temperatura ambiente durante 10 min e em seguida aquecida até $70 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 10 min. Formou-se então uma solução límpida, na qual injetou-se 3 mL de solução de AA $500 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; a solução foi mantida em $70 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 15 h. Após este período houve a formação de uma suspensão coloidal escura, que foi centrifugada a 3000 rpm durante 30 min. A solução sobrenadante foi separada e centrifugada novamente a 14000 rpm durante 15 min, duas vezes. Os coloides de Pt foram coletados e redispersos em 35 mL de água. A razão molar entre TTAB/ K_2PtCl_4 foi controlada modificando-se o volume de solução de TTAB adicionado e água. As razões estudadas entre x e y, e a nomenclatura das amostras formadas via redução com AA estão apresentadas na Tabela 3.2 Síntese adaptada das referências.^{16,167}

Tabela 3.2. Descrição dos volumes adicionados de solução de TTAB e água, x e y, respectivamente, e apresentação da nomenclatura das amostras sintetizadas com AA.

Amostra(1)	Volume de solução de TTAB – x (mL)	Volume de água – y (mL)
Pt_200_AA	25,00	17,00
Pt_100_AA	12,50	29,50
Pt_50_AA	6,25	35,75
Pt_25_AA	3,13	38,87
Pt_0_AA	0,00	42,00

(1) O número entre Pt e AA representa a razão molar entre TTAB/ K_2PtCl_4 .

Fonte: Autor.

3.4.2.1 Síntese de NP de Pt monitorada *in situ* por de SAXS e UV-Vis

Com o intuito de acompanhar as etapas de formação e crescimento das NP de Pt sintetizadas via redução com AA, a síntese foi realizada *in situ* simultaneamente com as medidas de espalhamento de raios X a baixos ângulos e espectroscopia na região do UV-Vis.

O experimento de SAXS foi realizado na linha de luz SAXS1, no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), cujas instalações ficam no Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM), em Campinas, Brasil. Todos os dados de espalhamento foram coletados utilizando o comprimento de onda de 1,544 Å, sendo a distância amostra-detector de 887,83 mm, e o detector utilizado o 2D Pilatus 300K. Simultaneamente, os dados de UV-Vis foram coletados com o espectrômetro de UV-Vis Agilent Cary 60, através do uso de uma sonda de 10 mm de caminho óptico. O esquema de síntese é apresentado na Figura 3.2.

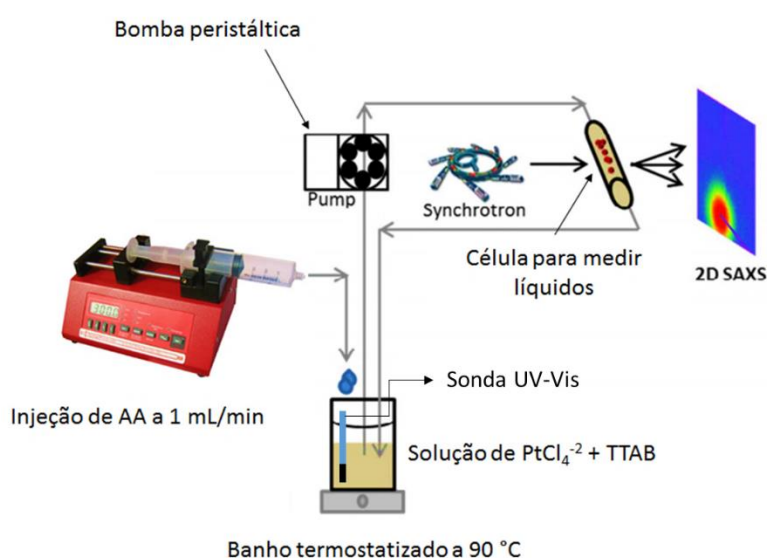


Figura 3.2. Esquema apresentando o sistema montado para obtenção dos dados de SAXS e UV-Vis durante a reação de formação de partículas de platina *in situ*, via redução com AA.

Fonte: Adaptado de Caetano *et al.*⁷⁹

A síntese de NP de Pt com AA monitorada *in situ* por SAXS e UV-Vis é descrita a seguir. Foram misturados 5 mL de K₂PtCl₄ 10 mmol·L⁻¹ x mL de TTAB 400 mmol·L⁻¹ e y mL de água em um frasco de reagente graduado de 100 mL em temperatura ambiente, contendo três orifícios. Os orifícios tinham os seguintes propósitos:

- a) Inserção dos reagentes enquanto os espectros e perfis de espalhamento eram coletados;
- b) Acoplamento da sonda no UV-Vis;

c) Acoplamento de uma bomba peristáltica, que foi responsável por enviar o meio racional ao porta-amostras de líquidos do SAXS, e receber o meio racional no frasco após a aquisição do perfil de espalhamento da suspensão. Cabe aqui ressaltar que o sistema todo é fechado e contínuo, ou seja, toda a amostra que foi até o porta-amostras de SAXS retornou ao frasco reacional.

A solução foi mantida sob agitação em um banho-maria regulado para 90 °C por 10 min[∨]. Formou-se então uma solução límpida, na qual injetou-se 3 mL de solução de AA 500 mmol·L⁻¹ via auxílio de bomba de seringa (taxa de fluxo igual a 1 mL·min⁻¹).

Curvas de SAXS e UV-Vis foram coletadas a cada 30 s durante todas as etapas de síntese. Mais especificamente, cada curva de SAXS foi formada integrando a informação coletada durante 29 s de espalhamento, sendo 1 s o tempo de espera entre as aquisições das curvas de espalhamento. Os dados de UV-Vis, por sua vez, foram coletados entre 200 e 500 nm, com uma velocidade de varredura de 10 nm·s⁻¹. Como mencionado a bomba peristáltica enviava amostra ao detector do SAXS de maneira contínua, sendo a taxa de fluxo igual a 10 mL·s⁻¹.

A razão molar entre TTAB/K₂PtCl₄ foi controlada modificando-se o volume de solução de TTAB adicionado (x) e água (y). As razões estudadas entre x e y, e a nomenclatura das amostras formadas via redução com AA são apresentadas na Tabela 3.3. Também podemos notar na Tabela 3.3 a inclusão da amostra com razão molar entre TTAB/K₂PtCl₄ de 150. Esta decisão foi tomada pois entendemos a necessidade de variarmos de maneira menos abrupta a razão entre TTAB/K₂PtCl₄, para poder explorar com mais cuidado a elucidação do mecanismo de formação e crescimento das partículas de Pt.

[∨] Esta temperatura garantia que no interior do frasco reacional a temperatura fosse mantida a 70 °C. Tal temperatura foi definida após testes prévios, e foi fundamental para o sucesso da análise.

Tabela 3.3. Descrição dos volumes adicionados de solução de TTAB e água, x e y, respectivamente, e apresentação da nomenclatura das amostras sintetizadas com AA e monitoradas *in situ* com SAXS e UV-Vis.

Amostra(1)	Volume de solução de TTAB – x (mL)	Volume de água – y (mL)
150_AA	18,75	23,25
100_AA	12,50	29,50
50_AA	6,25	35,75

(1) O número antes de AA representa a razão molar entre TTAB/K₂PtCl₄.

Fonte: Elaborada pelo autor (2022).

3.4.3 Redução via deslocamento galvânico

Nesta seção será apresentada a abordagem de síntese de formação de NP de Pt via rota de GD. Esta rota, conforme abordado previamente na seção 1.2.1.1.5, toma proveito da reação espontânea de redução da Pt⁺² → Pt⁰ quando em contato com o cobre metálico.

3.4.3.1 Redução sobre o cobre

As NP de Pt foram produzidas aplicando 100 µL de K₂PtCl₄ x mmol·L⁻¹ a temperatura ambiente sobre a superfície de uma folha de cobre de 0,5 x 0,5 cm. A placa de cobre utilizada na síntese foi previamente lixada com lixa d'água 1200, lavada com água e acetona, e posteriormente tratada com HNO₃ 0,1 mol·L⁻¹ por 1 minuto, seguido por lavagem da superfície do cobre com água até a completa remoção do ácido nítrico. Após a remoção do ácido a placa de cobre foi seca utilizando um fluxo de nitrogênio.

O volume da solução de K₂PtCl₄ ficou em contato com a folha de cobre por y minutos. Após este período a superfície do cobre foi lavada com água para a remoção do excesso da fonte de platina, restando na superfície do cobre um filme de platina. Uma representação esquemática do processo desta síntese é apresentada na Figura 3.3 . Síntese adaptada de referência.³⁸

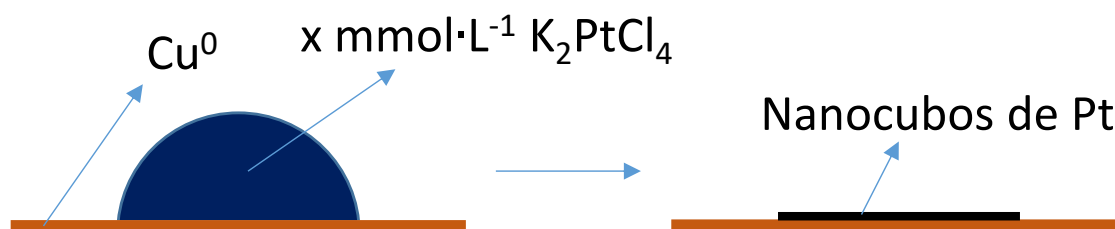


Figura 3.3. Representação esquemática da síntese de redução da Pt^{+2} sobre a superfície de cobre metálico.

Fonte: Elaborada pelo autor (2022).

A concentração de K_2PtCl_4 foi variada, resultando nas diferentes amostras apresentadas na

Tabela 3.4.

Tabela 3.4. Descrição das concentrações empregadas nas amostras sintetizadas *ex situ* via GD.

Amostra(1)	Concentração de $K_2PtCl_4 - x$ ($mmol \cdot L^{-1}$)	Tempo de contato – y (min)
Pt_3,8_5_GD	3,8	5
Pt_3,8_30_GD	3,8	30
Pt_10_5_GD	10	5
Pt_10_30_GD	10	30

(1) O primeiro número entre Pt e GD é referente a concentração da solução de K_2PtCl_4 e o segundo número é referente ao tempo de contato entre a solução de sal de platina com o Cu.

Fonte: Autor.

3.4.3.1.1 Síntese de NP de Pt reduzida por cobre monitorada *in situ* por UV-Vis

Com o intuito de acompanhar a redução do K_2PtCl_4 sobre a superfície do cobre via redução por GD, a síntese das partículas foi monitorada *in situ* com as medidas de espectroscopia na região do UV-Vis.

Para execução desta síntese foram colocados 10 mL de uma solução K_2PtCl_4 x $mmol \cdot L^{-1}$ à temperatura ambiente, e a esta solução foi adicionada uma placa de cobre de 3×1 cm^{vi} . A reação foi então acompanhada por UV-Vis da Agilent Cary 60, através do uso de uma sonda de imersão de 10 mm de caminho óptico, sendo a faixa

^{vi} O cobre foi tratado da mesma maneira como descrito na seção 3.4.3.1

de comprimento de onda avaliada de 200 – 800 nm, e velocidade de varredura de 10 nm·s⁻¹. A Figura 3.4 representa o esquema experimental de síntese via GD acompanhado *in situ* por UV-Vis. A concentração de K₂PtCl₄ foi variada, resultando nas diferentes amostras apresentadas na Tabela 3.5.

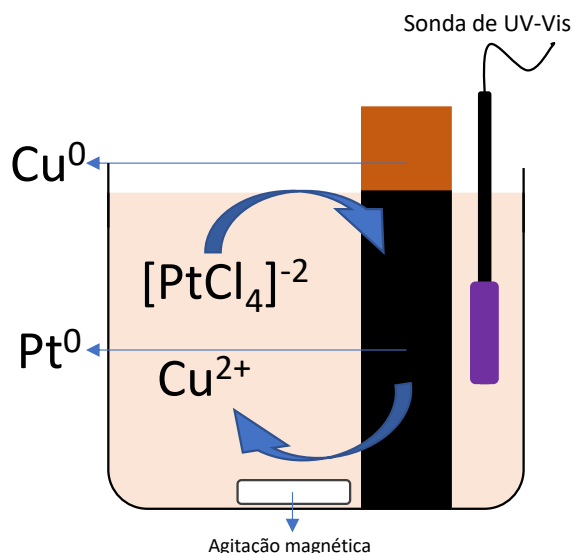


Figura 3.4. Esquema experimental de síntese via GD acompanhado *in situ* com a técnica de UV-Vis.

Fonte: Elaborada pelo autor (2022).

Tabela 3.5. Descrição das concentrações empregadas nas amostras sintetizadas via GD e monitoradas *in situ* por UV-Vis.

Amostra(1)	Concentração nominal de K ₂ PtCl ₄ – x (mmol·L ⁻¹)
Pt_3,8_GD_Cin	3,8
Pt_0,38_GD_Cin	0,38

(1) O número entre Pt e GD é referente a concentração da solução de K₂PtCl₄. O sufixo “Cin” é referente a palavra cinética.

Fonte: Autor.

3.4.3.2 Redução sobre o cobre e sílica mesoporosa

Para a síntese de NP de Pt suportadas sobre mSiO₂ procedeu-se de maneira semelhante à síntese descrita na seção 3.4.3.1: y mg de mSiO₂ foi suspensa em 100 µL de 1-propanol; esta suspensão foi adicionada sobre a superfície de uma folha de

cobre de 0,5 x 0,5 cm à temperatura ambiente. O depósito de mSiO₂ sobre o cobre ocorreu de maneira natural em ~ 30 minutos, após a evaporação do 1-propanol. Após esse período foi aplicado um fluxo de nitrogênio para finalizar a remoção do 1-propanol. Após secagem completa da sílica mesoporosa sobre a placa de cobre foi aplicado 100 µL de K₂PtCl₄ x mmol·L⁻¹ (temperatura ambiente) sobre a superfície do filme de mSiO₂ formado sobre a placa de cobre, que ficou em contato com o sistema por 5 minutos. Após este período o material particulado formado na superfície do cobre foi removido e transferido para tubos de centrifugação de 4 mL, sendo o volume do todo completado para 3,5 mL. A suspensão existente foi centrifugada utilizando-se 1500 rpm por 3 minutos. O sobrenadante foi então removido e o processo de lavagem das partículas repetido por mais duas vezes. Uma representação esquemática do processo desta síntese é apresentada na Figura 3.5. Síntese adaptada de referência.³⁸

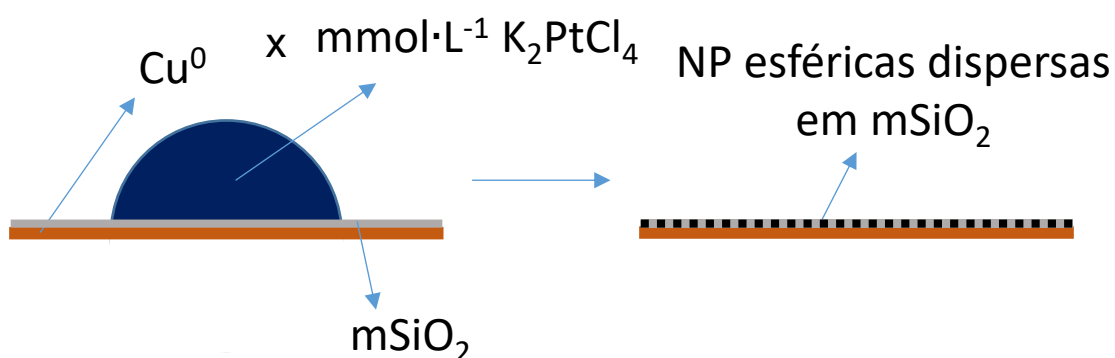


Figura 3.5. Representação esquemática da síntese de partículas de Pt suportadas em mSiO₂, produzidas via GD.

Fonte: Elaborada pelo autor (2022).

A massa de sílica mesoporosa e concentração de K₂PtCl₄ foi variada nesta síntese resultando nas diferentes amostras apresentadas na Tabela 3.6.

Tabela 3.6. Descrição das concentrações empregadas nas amostras sintetizadas via GD com sílica mesoporosa.

Amostra(1)	Concentração de $K_2PtCl_4 - x$ ($mmol \cdot L^{-1}$)	Massa de $mSiO_2 - y$ (mg)
Pt_10_Si_1,3_GD	10	1,3
Pt_10_Si_2,6_GD	10	2,6
Pt_3,8_Si_1,3_GD	3,8	1,3

(1) O número entre Pt e Si é referente a concentração da solução de K_2PtCl_4 . O número entre Si e GD é referente a massa de sílica mesoporosa utilizada na síntese.

Fonte: Autor.

3.4.4 Redução com 1-propanol em condição solvotermal

Primeiramente foi preparada uma solução de 1:2 de TTAB:1-propanol (m/m), resultando em uma solução de $\sim 1,2 \text{ mol} \cdot L^{-1}$. Em seguida foi preparada uma solução de K_2PtCl_4 $x \text{ mol} \cdot L^{-1}$. Em um frasco foi adicionado 2 mL da solução de TTAB em propanol e 1 mL da solução de K_2PtCl_4 . Esta solução foi aquecida a $50 \text{ }^\circ\text{C}$, então foi adicionado 3 mL de tolueno, e em seguida homogeneizada por 5 minutos. A solução homogeneizada foi então transferida para um frasco de teflon que foi fechado e inserido em uma autoclave. A autoclave foi inserida em um forno a $180 \text{ }^\circ\text{C}$ e mantida a esta temperatura por 2 h. Após as duas horas o forno foi desligado e o sistema ficou em repouso *overnight* no seu interior. O material obtido foi lavado 3 vezes com acetona e centrifugado a 3500 rpm, e lavado 3 vezes com água e centrifugado a 3500 rpm. Síntese adaptada de referência.³³ As amostras sintetizadas por essa rota são descritas na Tabela 3.7 e a caracterização destes materiais é apresentada no Apêndice C da tese, com exceção da amostra Pt_4,8_S.

Tabela 3.7. Descrição das concentrações empregadas nas amostras sintetizadas via processo solvotermal.

Amostra(1)	Concentração de $K_2PtCl_4 - x$ ($mol \cdot L^{-1}$)
Pt_4,8_S	0,5
Pt_48_S(2)	0,05
Pt_480_S(2)	0,005

(1) O número entre Pt e S é referente à razão molar entre TTAB e K_2PtCl_4 . (4) A caracterização destes materiais é apresentada no Apêndice C da tese.

Fonte: Autor.

3.5 Técnicas de caracterização

3.5.1 Espectroscopia na região do UV-Vis

Os espectros de absorção na região do UV-Vis, realizados *ex situ*, foram coletados em um espectrômetro Agilent UV-Vis, na faixa de energia de 200 – 800 nm (a faixa de 200 – 400 nm é utilizada em alguns casos para melhor visualização dos resultados), lendo a absorbância a cada 1 nm, à uma velocidade de varredura de $1 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$.

3.5.2 Espectroscopia de absorção de raios X

Medidas de XAS foram feitas na borda de absorção L_3 da platina (11564 eV) na linha de luz XAFS2, no LNLS. Algumas amostras foram medidas em modo de transmissão e algumas em modo de fluorescência, devido à baixa concentração de platina. A Tabela 3.8 resume as condições experimentais para as análises de XAS nas regiões de EXAFS (*extended X-ray absorption fine structure*) e XANES (*X-ray absorption near edge structure*).

Tabela 3.8. Detalhes do experimento de XAS.

Amostra	Pré-borda (eV)/ passo (eV)/ tempo aquisição (s)	Faixa XANES (eV)/ passo (eV)/ tempo aquisição (s)	Faixa EXAFS (eV)/ passo (eV)/ tempo aquisição (s)	Modo de detecção
Pt foil	11460- 11514/1/1	11514-11650 /0,3/1	11650-12320 /0,05/1	Transmissão
Pt_100_AA	11460- 11525/1/1	11525- 11650/0,3/3	11650- 12320/0,05/5	Fluorescência
Pt_100_BH	11460- 11525/1/1	11525- 11650/0,3/3	11650- 12320/0,05/5	Fluorescência
K ₂ PtCl ₄ (s)(1)	11460- 11525/1/1	11525-11650 /0,3/1	11650-12320 /0,05/1	Transmissão
K ₂ PtCl ₄ (aq)(2)	11460- 11525/1/1	11525- 11650/0,3/3	11650- 12320/0,05/5	Fluorescência
Pt_100_TTAB	11460- 11525/1/1	11525- 11650/0,3/3	11650- 12320/0,05/5	Fluorescência

(1) Sólido; (2) Solução aquosa.

Fonte: Autor.

As amostras foram medidas pelo menos três vezes para obter melhor estatística. O software Athena¹⁶⁸ foi usado para calibrar a folha de Pt, que foi usada como padrão e referência, e as amostras foram alinhadas com base no alinhamento da referência medida. Como parâmetros de normalização foram utilizados $E_0 = 11564$ eV, faixa pré-borda de 11462 – 11504 eV, pós-borda de 11714 – 12264 eV e ordem de normalização de 3. As oscilações da região de EXAFS ($\chi(k)$), foram extraídas dos espectros de absorção e plotadas em função do número de onda do fotoelétron (k). A transformada de Fourier (FT) foi utilizada para obter as oscilações no espaço real usando uma janela Kaiser-Bessel, com $dr = 2$. Os *paths* teóricos foram gerados usando FEFF8^{vii}, e a modelagem foi feita de maneira convencional usando o software Artemis¹⁶⁸ com FEFF8 incorporado.

A Equação 3.1 foi utilizada para ajustar os dados de EXAFS. Nesta equação $f(k)$ é a amplitude de espalhamento e $\delta(k)$ é a mudança de fase, sendo que ambos se referem a propriedades de espalhamento dos átomos vizinhos ao átomo excitado, N

^{vii} FEFF é um programa automatizado para cálculos *ab initio* de espalhamento múltiplo de XAS e vários outros espectros para aglomerados de átomos

é o número de vizinhos a uma determinada distância (R), e σ^2 é o fator de desordem dos vizinhos, conhecido como fator de Debye-Waller.

$$\chi(k) = \sum_i \frac{N_i \cdot f_i(k) \cdot \exp(-2k^2\sigma_i^2)}{k \cdot R_i^2} \text{sen} [2k \cdot R_i + \delta_i(k)] \quad (3.1)$$

A Tabela 3.9 apresenta a região, no espaço real (R) e recíproco (k), que foi utilizada para a realização do ajuste com a Equação 3.1.

Tabela 3.9. Região utilizada para realização do ajuste com a Equação 3.1.

Amostra	Faixa em k (Å ⁻¹)	Faixa em R (Å)
Pt foil	3 – 2.5	1 – 3.2
Pt_100_BH	3 – 12.5	1 – 3.2
Pt_100_AA	3 – 11	1 – 3.45
K ₂ PtCl ₄ (s)(1)	3 – 12	1 – 3
K ₂ PtCl ₄ (aq)(2)	3.8 – 11.3	1 – 3.2
Pt_100_TTAB	3.8 – 11.3	1 – 3.2

(1) Sólido; (2) Solução aquosa.

Fonte: Autor.

Os parâmetros do ajuste foram obtidos a partir dos dados de EXAFS de cada amostra no espaço real. A amplitude (S_0^2) foi obtida a partir do ajuste da folha de Pt. O valor de S_0^2 obtido para K₂PtCl₄(s) também foi medido e usado para ajustar as curvas referentes a amostras em solução (K₂PtCl₄(aq) e Pt_100_TTAB). Para evitar precipitação, a amostra Pt_100_TTAB foi medida a 50 °C, usando-se um suporte adequado. As outras amostras foram medidas a temperatura ambiente.

3.5.3 Espalhamento de raios X a baixos ângulos

Os experimentos de SAXS, foram realizados *ex situ* na linha de luz SAXS1 do LNLS. Todos os dados foram coletados com a seguinte configuração: comprimento de onda de 1,544 Å, distância amostra-detector de 3076,1 mm, detector 2D Pilatus 300K. As amostras foram colocadas em um porta-amostras adequado para ensaios

em meios líquidos. Cada amostra foi coletada com 200 segundos de exposição aos raios X e o tratamento de dados foi realizado usando o software FIT2D¹⁶⁹ com as correções usuais incluídas em sua rotina. Este software fornece as intensidades corrigidas, a partir da subtração do perfil de dispersão do meio (água). As curvas obtidas foram ajustadas com um modelo matemático de esfera rígida¹⁷⁰, Equação 3.2, considerando uma distribuição gaussiana ($\rho(R_s)$), usando o software SasView¹⁷¹, onde a escala (Scale) é a fração em volume dos objetos espalhadores, V é o volume do objeto espalhador, R_s é o raio da esfera, ρ_c e ρ_s representam a densidade eletrônica do espalhador e do solvente, respectivamente, q é o vetor de espalhamento, e bkg é o ruído de fundo.

$$I(q) = \frac{Scale}{V} \cdot \left[\frac{3 \cdot V \cdot (\rho_c - \rho_s) \cdot (\text{sen}(q \cdot R_s) - q \cdot R_s \cdot \text{cos}(q \cdot R_s))}{q^3 \cdot R_s^3} \right]^2 + bkg \quad (3.2)$$

3.5.4 Difração de raios X

A difração de raios X foi utilizada para caracterizar as NP de Pt sintetizadas com BH, AA e em condições solvotermiais. As medidas foram realizadas utilizando um equipamento da SIEMENS, modelo D5000 DIFRAC PLUS XRD Commander, instalado no departamento de Físico-Química do Instituto de Química de Araraquara, UNESP. O equipamento operou em geometria de Bragg-Brentano, com comprimento de onda λ de 0,154 nm (Cu K α). O intervalo medido foi de $20^\circ < 2\theta < 80^\circ$, integrando a radiação espalhada a cada $0,02^\circ$ por 2 s.

Os valores das distâncias interplanares (d), foram calculados usando a equação de Bragg, Equação 3.3, onde n é um número inteiro ($n = 1$), θ é o ângulo de incidência da radiação. Os valores do diâmetro de cristalito (τ), foram obtidos usando a equação de Scherrer, Equação 3.4, onde β é a largura à meia altura (FWHM) e K é um fator de forma adimensional, que tem um valor típico de aproximadamente 0,9 (usado neste trabalho), mas varia com a forma real do cristalito. Os valores médios do diâmetro do cristalito ($\bar{\tau}$) foram calculados como uma média do τ calculado para cada pico de difração.

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \text{sen}(\theta) \quad (3.3)$$

$$\tau = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos(\theta)} \quad (3.4)$$

3.5.5 Microscopia eletrônica de transmissão

As medidas de TEM foram realizadas no Instituto de Química de São Carlos, USP. O microscópio JEOL JEM-2100 utilizado operava com aceleração de elétrons de 200 kV com fonte de LaB₆.

3.5.6 Microscopia eletrônica de varredura

Medidas de SEM foram realizadas no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) localizado no CNPEM, em Campinas. O microscópio utilizado para a medida foi FEI Inspect F50 da empresa Thermo Fisher Scientific. O microscópio possui uma fonte *high resolution Schottky field emission gun* (FEG), e operou com aceleração de 30 kV, corrente de 25 pA e no modo de detecção de elétrons secundários.

3.5.7 Microscopia eletrônica de varredura por transmissão

Medidas de microscopia eletrônica de varredura por transmissão (STEM) foram realizadas no LNNano. Foi utilizado o equipamento VG HB-501 com uma pistola de emissão de campo frio (Cold-FEG) fornecendo alta correntes (~ 200 pA). O sistema também tem um estágio de amostra resfriado (150K) para aumentar a emissão de luz e prevenir dano da amostra.

Capítulo 4 Resultados e Discussão

4.1 Caracterização dos precursores

Na primeira seção do capítulo de resultados e discussão apresentaremos os resultados obtidos para a caracterização de precursores e intermediários da síntese de NP de platina pelo método de redução com AA e BH.

4.1.1 Caracterização dos precursores de Pt

Na Figura 4.1 são apresentados os espectros na região do UV-Vis dos precursores e soluções de reagentes. A curva de K_2PtCl_4 apresenta duas bandas principais, em 218 e 228 nm relacionadas à transferência de carga dos átomos de cloro para o átomo de platina. Quando a espécie $[PtCl_4]^{2-}$ reage com a solução TTAB, há evidências de troca de íons, produzindo a espécie $[PtBr_4]^{2-}$, espécie essa que foi comprovada por XAS¹⁷², e que será apresentada posteriormente. Os íons de Br^- são provenientes das moléculas de TTAB, que em solução geram $TTAB^+$ e Br^- . Quando essa troca ocorre, as bandas de transferência de carga deslocam-se para região de menor energia, 236 e 271 nm (destacada na Figura 4.1a). Este fenômeno ocorre em menor energia porque elétrons da camada de valência sofrem menor interação com os íons Br^- (carga nuclear efetiva menor) do que com íons Cl^- e, portanto, exigem menos energia para serem promovidos. Outra transição observada é destacada na Figura 4.1b, onde vemos um deslocamento da posição da banda em 390 para 420 nm (transições d-d, menos intensas), atribuída a formação do complexo de bromo.

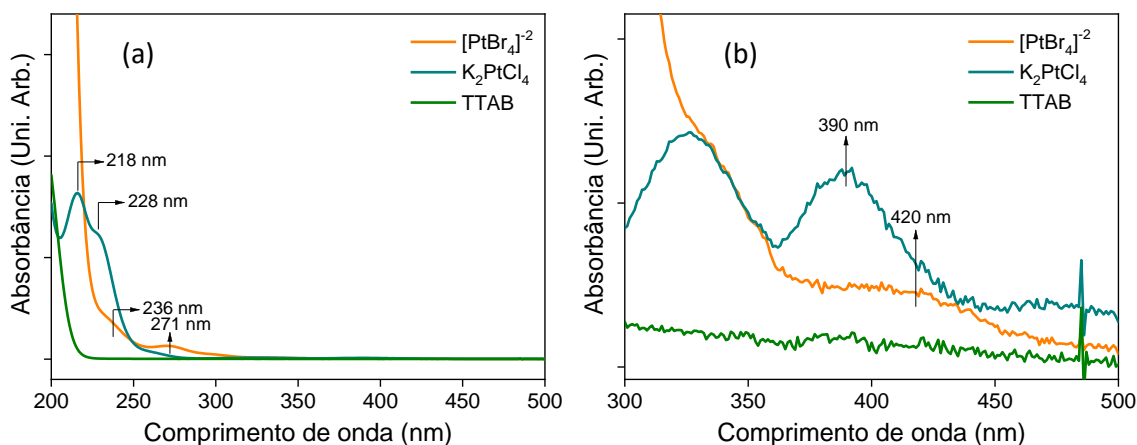


Figura 4.1. Espectro UV-Vis obtido para os precursores da solução; em b) a região de 300 – 500 nm é ampliada evidenciando o deslocamento do pico referente a espécie $[\text{PtBr}_4]^{2-}$.

Fonte: Elaborada pelo autor (2022).

Com intuito de entendermos se o complexo $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ era estável em solução, visando utilizar uma solução previamente preparada ao longo dos testes realizados durante a execução da tese, nós avaliamos por UV-Vis o perfil de absorvância da solução de K_2PtCl_4 recém preparada e envelhecida por 4 dias. A Figura 4.2 apresenta os espectros na região do UV-Vis para K_2PtCl_4 recém preparado, e envelhecido por 4 dias. Podemos notar que há uma mudança no perfil de absorção, que pode estar relacionada com a formação de diferentes complexos relacionados a reação de hidrólise com a espécie $[\text{PtCl}_4]^{2-}$. Embora haja modificações no perfil nenhuma alteração na linha de base foi observada, o que indica que não houve a formação de precipitados insolúveis em decorrência das reações de condensação. As Equações 4.1 e 4.2 apresentam as possíveis reações de hidrólise.¹⁷³ Tal indicio de formação de produtos de hidrólise foi confirmada por análises de XAS, e será apresentada a seguir.

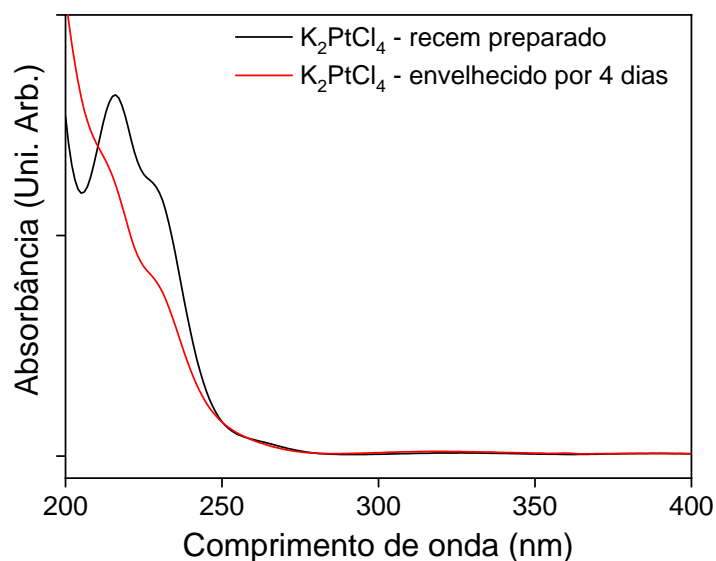
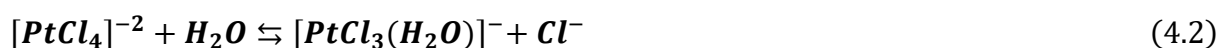
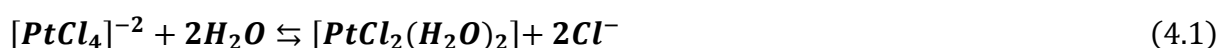


Figura 4.2. Espectro UV-Vis obtido para o K_2PtCl_4 recém-preparado e envelhecido por 4 dias.

Fonte: Elaborada pelo autor (2022).



A Figura 4.4 apresenta espectros de absorção de raios X na região de XANES (Figura 4.4a), e as oscilações de EXAFS (Figura 4.4b) dos reagentes e precursores (onde $K_2PtCl_4(s)$ é o sal de tetracloroplatinato (II) de potássio no seu estado sólido, $K_2PtCl_4(aq)$ uma solução envelhecida de tetracloroplatinato (II) de potássio, Pt_100_TTAB o precursor das NP e Pt *foil* a referência de platina) obtidos durante a síntese de NP de Pt. A Figura 4.3 apresenta a Transformada de Fourier (FT) dos espectros de EXAFS, juntamente com a curva resultante do ajuste pela Equação 3.1. O ajuste é apresentado no espaço real (Figura 4.3a), e na parte real das oscilações de EXAFS ($Re[\chi(q)]$), Figura 4.3b; os resultados extraídos deste ajuste estão apresentados na Tabela 4.1.

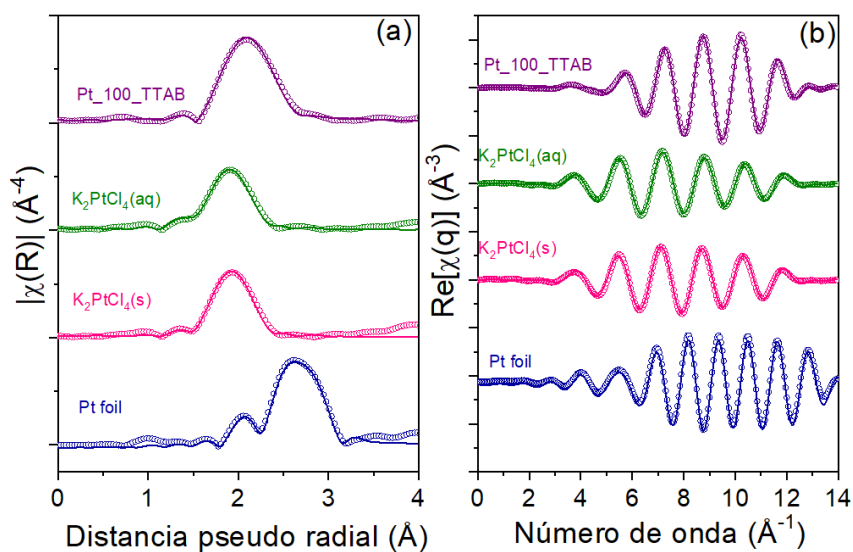


Figura 4.3. Magnitude da FT da região de EXAFS para os precursores (a), e parte real das oscilações de EXAFS (b). Nas imagens os símbolos representam os dados experimentais, enquanto linhas sólidas representam a curva ajustada com a Equação 3.1.

Fonte: Elaborada pelo autor (2022).

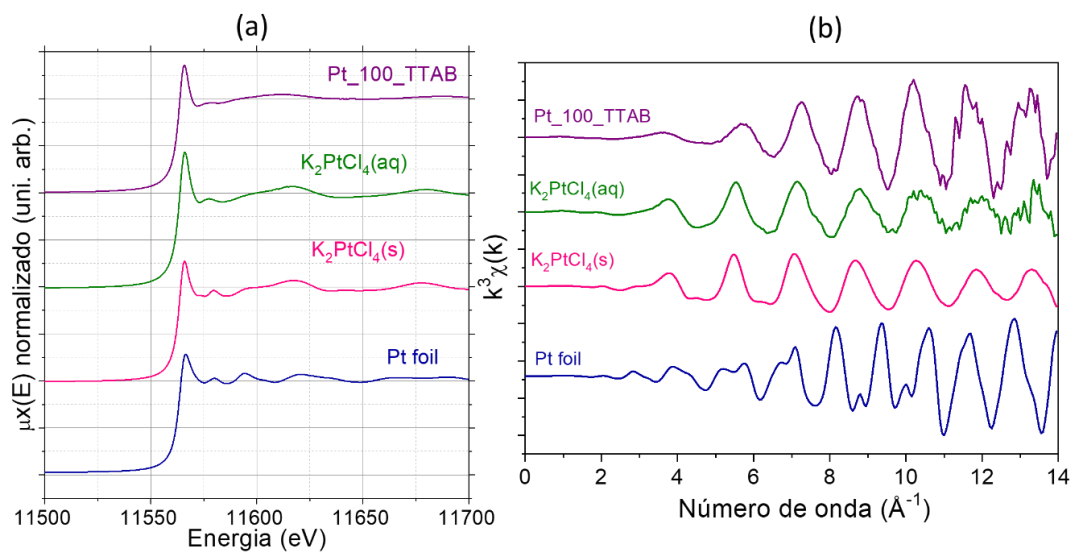


Figura 4.4. Espectros de absorção, na região de XANES, dos reagentes e precursores (a), e oscilações de EXAFS extraídas dos espectros de XAS (b).

Fonte: Elaborada pelo autor (2022).

Tabela 4.1. Parâmetros extraídos ao partir do ajuste com a Equação 3.1 para os precursores.

Amostra	Par de átomos	N	R (Å)	$\sigma^2(\text{Å}^2)$	E_0 (eV)	S_0^2	R-factor
Pt foil	Pt-Pt	12	2,77	0,00452	8,03	0,82+/- 0,04	0,0048
			+/- 0,01	+/- 0,00028	+/- 0,041		
K ₂ PtCl ₄ (s)	Pt-Cl	4	2,30	0,00181	8,65	0,72+/- 0,07	0,016
			+/- 0,01	+/- 0,00096	+/- 1,27		
K ₂ PtCl ₄ (aq)	Pt-Cl	3,49	2,29	0,00139	7,32	0,72	0,013
		+/-	+/-				
	0,22	0,03	+/-				
	0,89	1,98	0,00096				
Pt-O	Pt-O	+/-	+/-	0,00096	7,32	0,72	0,013
		0,33	0,03				
Pt_100_TTAB	Pt-Br	4,55	2,43	0,00246	4,34	0,72	0,018
		+/-	+/-	+/-	+/-		
		0,81	0,01	0,00111	2,49		

Fonte: Elaborada pelo autor (2022).

Como esperado, foi possível ajustar a equação de EXAFS para a primeira esfera de coordenação do K₂PtCl₄(s) utilizando apenas um tipo de vizinho, o átomo de cloro. Através do ajuste encontramos a distância $R_{\text{Pt-Cl}} \approx 2,3 \text{ \AA}$. Posteriormente realizamos a medida da solução envelhecida de K₂PtCl₄(aq). Para esta amostra o ajuste apenas com átomos de cloro não foi possível. Como demonstrado por Lederer¹⁷³, e já estimado por UV-Vis, a espécie K₂PtCl₄ sofre reações de hidrólise, onde átomos de cloro são substituídos por moléculas de água. Nós encontramos a razão $\frac{N_{(\text{Pt-Cl})}}{N_{(\text{Pt-O})}} = 3,92$, em concordância com os resultados publicados por Lederer. Os valores obtidos para as distâncias Pt-Cl e Pt-O ($R_{\text{Pt-Cl}} \approx 2,3 \text{ \AA}$ e $R_{\text{Pt-O}} \approx 2,0 \text{ \AA}$) estão de acordo com o esperado já que o tamanho da molécula de água é menor, e átomos de oxigênio são mais eletronegativos que átomos de cloro.

Na etapa anterior à adição do agente redutor na síntese de NP de Pt a solução de K₂PtCl₄ entra em contato com o TTAB, onde os íons de Br gerados no meio reacional substituem completamente a esfera de coordenação da platina, gerando íon complexo precursor da formação da platina metálica. Neste caso a distância $R_{\text{Pt-Br}}$ foi calculada em aproximadamente 2,4 Å. Esta mudança do comprimento de ligação é facilmente observada na FT para o espaço real. A formação da espécie [PtBr₄]⁻² já

tinha sido prevista por Lee *et al.*¹⁷², porém apenas por espectroscopia na região do UV-Vis.

A Figura 4.5 apresenta os íons complexos obtidos em cada etapa da reação. Nota-se que os íons possuem geometria quadrado planar, a mais comum para complexos de platina. Nota-se também que apenas a espécie $[\text{PtCl}_3(\text{H}_2\text{O})]^{-1}$ está representada como exemplo da reação de hidrólise, embora em solução exista uma mistura entre $[\text{PtCl}_4]^{-2}$, $[\text{PtCl}_3(\text{H}_2\text{O})]^{-1}$ e $\text{PtCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$.¹⁷³

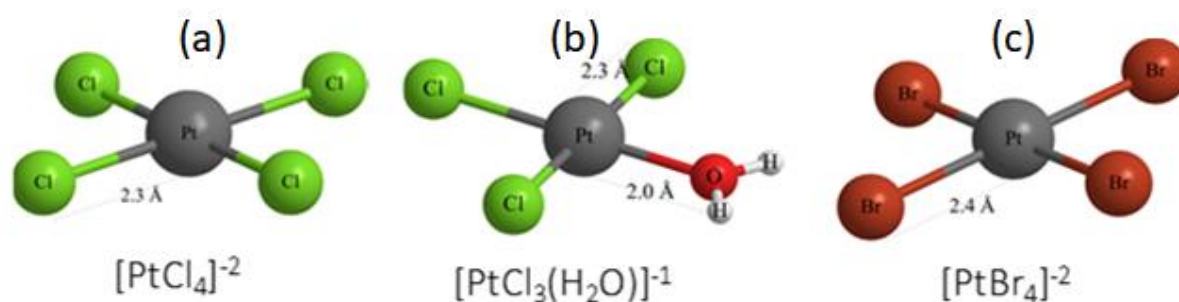


Figura 4.5. Íons complexos envolvidas em cada etapa da reação. Em (a) é apresentado o íon complexo de platina originário do sal utilizado, em (b) uma das espécies geradas a partir de reações de hidrólise quando a espécie representada em a está em solução, e em (c) o íon complexo de platina gerado quando a reage com o TTAB, trocando os íons Cl^- por íons Br^- .

Fonte: Elaborada pelo autor (2022).

4.1.2 Conclusões parciais I

Na seção 4.1 apresentamos uma caracterização por técnicas de UV-Vis e XAS dos precursores e reagentes das NP de Pt obtidas pelo método de redução com AA e BH. Mostramos que a espécie $[\text{PtCl}_4]^{-2}$ quando em meio aquoso tende a sofrer hidrólise, porém não chega a condensar. Além disso, pudemos confirmar a troca de íons cloro por íons bromo no complexo de platina, sendo este íon reduzido durante a reação de formação e crescimento da platina.

4.2 Caracterização das NP de platina

Nesta segunda seção serão discutidos os resultados obtidos para a caracterização de NP de platina sintetizadas através da redução com AA e BH, além de discutirmos brevemente um dos materiais produzidos pela rota solvotermal.

4.2.1 Caracterização das NP de platina obtidas por redução com AA e BH

As Figura 4.6a e Figura 4.6b apresentam as curvas de SAXS das NP obtidas com um agente redutor forte (BH), e com um agente mais brando (AA), respectivamente. Os parâmetros obtidos com o ajuste das curvas usando a Equação 3.2, isto é, raio da esfera e polidispersão, são apresentados na Figura 4.7a. Como pode ser observado como tendência geral o raio das NP aumenta com o aumento da razão molar de TTAB/K₂PtCl₄, enquanto a polidispersão diminui, tendendo a um sistema monodisperso. Essa tendência pode ser visualizada também na Figura 4.7b e Figura 4.7c, onde é plotado um histograma normalizado, considerando uma distribuição gaussiana (distribuição normal), apresentada na Equação 4.1, onde A é a área sobre a curva de distribuição, σ é o desvio padrão, isto é, metade da FWHM, que está relacionada a largura da distribuição. Neste exemplo x é o raio das partículas e \bar{x} é o raio médio da distribuição. Desta forma, é possível observar que com o aumento da quantidade de TTAB adicionado na síntese a distribuição de partículas torna-se mais estreita.

$$y = y_0 + \frac{A}{\sigma \cdot \sqrt{2 \cdot \pi}} \cdot \exp \left[- \left(\frac{x - \bar{x}}{2 \cdot \sigma} \right)^2 \right] \quad (4.1)$$

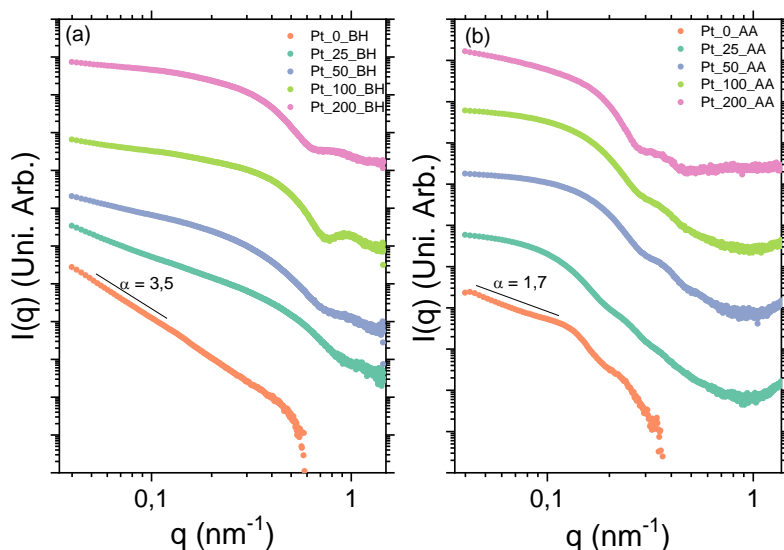


Figura 4.6. Perfis de SAXS obtidos para nanopartículas de Pt sintetizadas com (a) BH e com (b) AA.

Fonte: Elaborada pelo autor (2022).

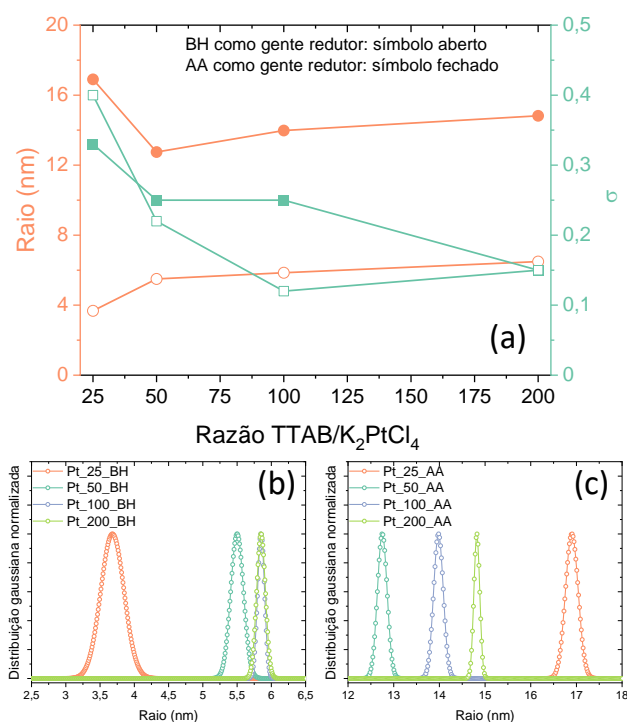


Figura 4.7. Em (a) é apresentado o raio das nanopartículas de Pt e a polidispersão (σ) para cada razão molar TTAB/ K_2PtCl_4 , obtidos a partir do ajuste com a Equação 3.2, sendo que o símbolo cheio está relacionado com nanopartículas de Pt sintetizadas com AA e o símbolo vazio com BH. Em (b) e (c) são apresentadas as curvas de distribuição de raio de partículas simuladas para as amostras sintetizadas com BH e AA, respectivamente.

Fonte: Elaborada pelo autor (2022).

Embora o tratamento feito para as curvas de SAXS utilizando a Equação 3.2 apresentado nas Figura 4.6a e Figura 4.6b não tenha sido realizado para as amostras sintetizadas sem o surfactante, também podemos extrair informações das curvas obtidas. Na Figura 4.6a observa-se um comportamento clássico da lei de Porod, onde $I(q) \propto q^{-\alpha}$, sendo $\alpha = -3,5$, indicando que modelo de densidade de dois elétrons foi satisfeito e que a interface entre as NP primárias e o meio de dispersão estava bem definida embora com certa rugosidade, uma vez que a ausência de heterogeneidades seria $\alpha = -4$.¹⁷⁴

As curvas de SAXS para um conjunto diluído de partículas não interagentes geralmente apresentam um decaimento gaussiano na região de valores de q intermediários, com um platô na região de baixos valores de q , região de Guinier, assim como observado para as partículas de Pt_x_AA (para $x > 0$) Contudo esse comportamento não foi observado para Pt_0_AA, conforme pode ser observado na Figura 4.6b. Para estas partículas notamos uma dependência linear com $\alpha = -1,7$, em baixo valores de q , indicando a formação de agregados fractais.^{96,174}

Na Figura 4.6a podemos observar que não há a presença de um platô para as amostras sintetizadas com BH, mesmo para aquelas que foram sintetizadas com surfactante. Tal observação pode nos indicar a presença de diferentes famílias de partículas, com diferentes tamanhos. Contudo, podemos notar que o perfil em baixo ângulo para estas partículas se assemelham mais com um platô à medida que há um aumento na quantidade de TTAB, indicando que o TTAB auxilia na formação de uma distribuição mais homogenia de tamanho de partículas.

O raio das partículas sintetizadas sem TTAB, seja com AA ou BH, foi calculado a partir de medidas de TEM, que são apresentadas na Figura 4.8a, onde as diferenças entre a síntese com BH e com AA, sem a adição de TTAB foram avaliadas. Como pode ser observado, as amostras sintetizadas com BH apresentam facetas definidas, com cristais de 100 – 200 nm, enquanto a amostra preparada com AA não apresenta facetas, mas uma morfologia mais difusa. A síntese realizada Pt_0_BH apresentou baixa homogeneidade (não apresentada na Figura 4.8a), o que impossibilitou a contagem de partículas e a construção de um histograma, conforme apresentado para as NP obtidas a partir da síntese de Pt_0_AA, na Figura 4.8b. Com tal histograma foi possível observarmos que o raio médio das partículas, extraído do ajuste matemático utilizando a Equação 4.1 à distribuição experimental, foi de $\bar{x} \sim 53,7$ nm e o desvio

padrão de $\sigma \sim 9,9$. Tais valores indicam que a presença de surfactante tem grande impacto sobre o raio das partículas.

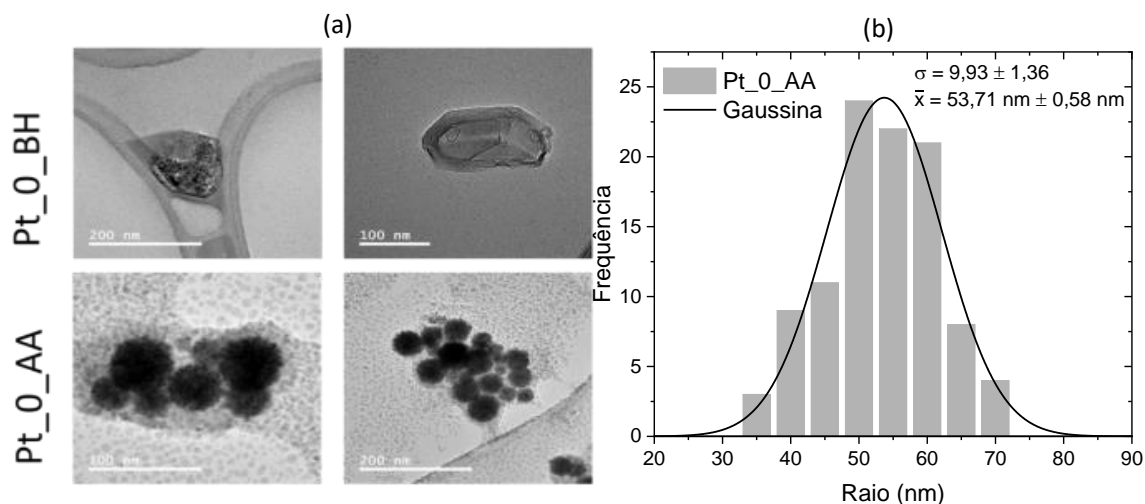


Figura 4.8. Em (a) são apresentadas imagens de TEM para as partículas sintetizadas com BH e AA sem a adição de surfactante. Em (b) é apresentado o histograma experimental obtido com os dados de raio das partículas de Pt_0_AA, juntamente com o ajuste matemático desta distribuição utilizando a Equação 4.1.

Fonte: Elaborada pelo autor (2022).

Além da comparação entre os raios de partículas observados para os materiais sintetizados com AA podemos comparar o grau de polidispersão das partículas produzidas. Contudo uma comparação direta entre os valores de σ obtidos não é a melhor maneira de comparar distribuições com raios médios diferentes. Desta forma a Tabela 4.2 apresenta uma comparação do desvio padrão relativo (DPR), que normaliza o valor do desvio padrão da distribuição gaussiana pelo (nesse caso) raio médio da distribuição, conforme Equação 4.2. Comparando os dados apresentados na tabela notamos que os materiais contendo TTAB tendem a possuir raio mais uniforme, sendo o DPR pelo menos 9 vezes menor, e que quanto maior a quantidade de TTAB, maior é a homogeneidade da distribuição dos raios das partículas.

$$DPR = \frac{\sigma}{\bar{x}} \cdot 100 \quad (4.2)$$

Tabela 4.2. Apresentação dos dados de raio médio, desvio padrão e DPR para as amostras sintetizadas com AA.

Amostra	Raio médio (nm)	Desvio padrão (nm)	DPR (%)
Pt_0_AA	53,71	9,93	18,49
Pt_25_AA	16,90	0,33	1,95
Pt_50_AA	12,75	0,25	1,96
Pt_100_AA	13,98	0,25	1,79
Pt_200_AA	14,82	0,15	1,01

Fonte: Autor.

A Figura 4.9a apresenta os dados de absorção na região de XANES enquanto a Figura 4.9b apresenta as oscilações de EXAFS extraídas dos dados de absorção de raios X. Quando comparamos a amostra com a referência, a folha de platina, Pt foil, torna-se evidente que apenas a platina metálica está presente em todas as amostras.

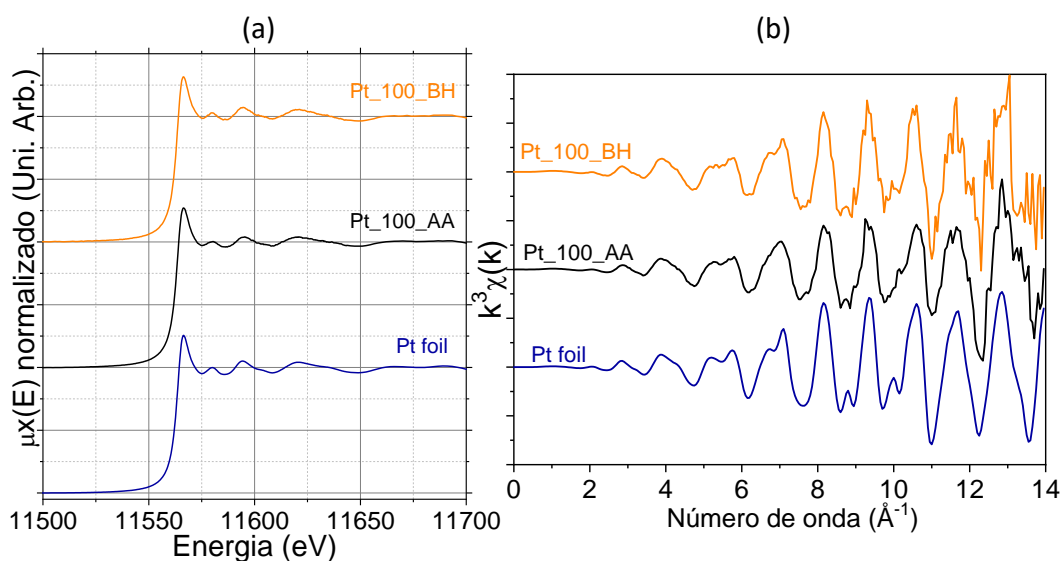


Figura 4.9. (a) Espectros de absorção na região de XANES das Pt sintetizadas com BH e AA, e (b) oscilações de EXAFS extraídas dos espectros de XAS.

Fonte: Elaborada pelo autor (2022).

O ajuste da Equação 3.1, apresentado na Figura 4.10a, no espaço real, e Figura 4.10b na parte real das oscilações, permitiu extrair informações estruturais sobre a

primeira esfera de coordenação das NP. A Tabela 4.3 resume os parâmetros extraídos a partir deste ajuste.

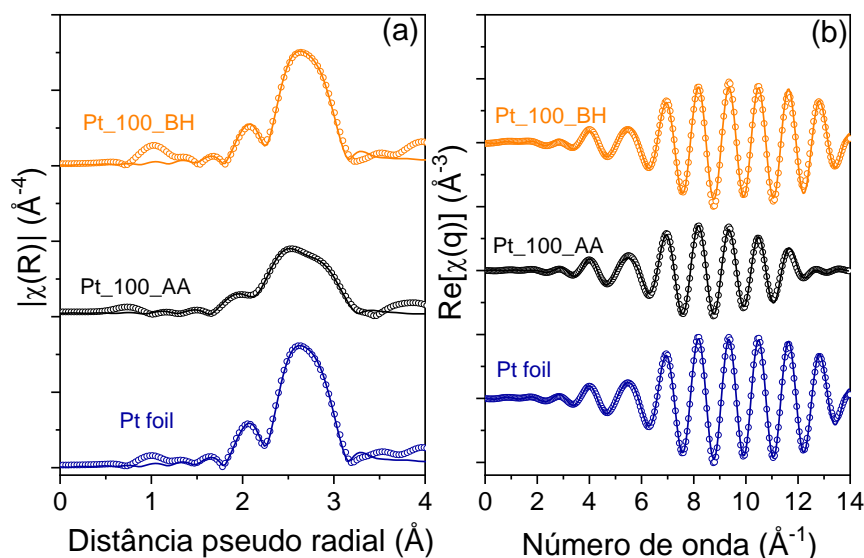


Figura 4.10. (a) Magnitude da FT da região de EXAFS para as nanopartículas de Pt, e (b) parte real das oscilações de EXAFS. Nas imagens os símbolos representam os dados experimentais, enquanto linhas sólidas representam a curva ajustada com a Equação 3.1

Fonte: Elaborada pelo autor (2022).

Tabela 4.3. Parâmetros extraídos com o ajuste da Equação 3.1 para as NP de Pt.

Amostra	Par de átomos	N	R (Å)	$\sigma^2(\text{Å}^2)$	E_0 (eV)	S_0^2	R-factor
Pt foil	Pt-Pt	12	2,77 +/- 0,01	0,00452 +/- 0,000283	8,03 +/- 0,041	0,82 +/- 0,041	0,00480
Pt_BH	Pt-Pt	11,11 +/- 0,91	2,77 +/- 0,04	0,00446 +/- 0,000494	8,25 +/- 0,68	0,82	0,0136
Pt_AA	Pt-Pt	10,04 +/- 0,91	2,76 +/- 0,01	0,00507 +/- 0,000671	7,84 +/- 0,68	0,82	0,0122

Fonte: Autor.

Para a amostra Pt_100_BH foi encontrado o valor de $N = 11,11$, que é ligeiramente menor que o número de coordenação da referência, a Pt foil (ajustado para 12). Esta característica é esperada já que estamos lidando com NP da ordem de 10 nm, que possuem uma razão entre átomos de superfície e *bulk* elevada, fator que

contribui para a diminuição do número de coordenação, pois os átomos da superfície possuem menos vizinhos. Quando voltamos nossa atenção para o número de coordenação da Pt_100_AA notamos que seu valor é de 10,04. Como ainda estamos lidando com NP menores que 40 nm é esperado que o valor não seja 12, porém como estas NP são maiores que as partículas sintetizadas com BH esperávamos um valor $\geq 11,11$.

O fator que pode explicar este comportamento está na morfologia das NP formadas quando usamos AA, que possuem uma forma mais difusa, formada por pequenos cristais, formando um agregado denso. Esta suposição é confirmada pelas imagens de microscopias apresentadas na Figura 4.8a e através do cálculo de diâmetro de cristalitos por DRX, apresentados a seguir.

A Figura 4.11a mostra os difratogramas de raios X para as amostras sintetizadas com AA e BH, na razão molar TTAB/K₂PtCl₄ de 100, assim como a indexação dos planos *hkl*, exibidos acima de cada pico. A Tabela 4.4 retoma os valores das distâncias interplanares calculadas usando a Equação 3.3, e apresenta os valores do diâmetro de cristalito obtidos usando a Equação 3.4 para todos os picos de difração encontrados. Valores médios dos diâmetros de cristalito foram calculados como uma média dos τ calculado para cada pico de difração^{viii}.

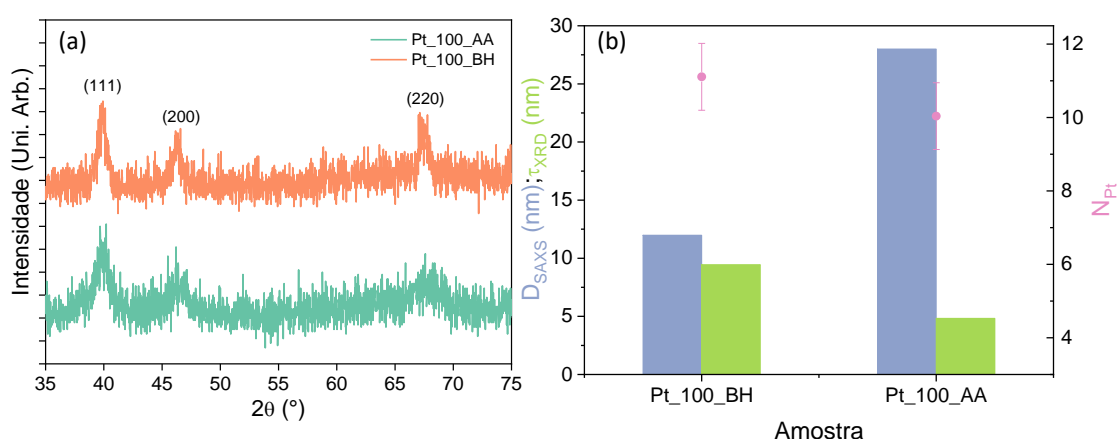


Figura 4.11. (a) Difratogramas de raios X das partículas de Pt preparadas a partir dos diferentes redutores. (b) Comparação entre o diâmetro obtido por SAXS ($D_{SAXS} = 2R_s$), T_{DRX} é o diâmetro do cristalito, e N_{Pt} é o número de vizinhos Pt obtidos por EXAFS.

Fonte: Elaborada pelo autor (2022).

^{viii} Os valores calculados são apresentados sem correção da contribuição intrínseca do instrumento ao valor de β .

Tabela 4.4. Tabela com a posição dos picos de difração, a distância interplanar, a largura a meia altura, o diâmetro de cristalito nas direções de difração e o diâmetro médio de cristalito.

Amostra	<i>hkl</i>	2θ (°)	d (Å)	β (°)	τ (Å)	$\bar{\tau}$ (Å)
Pt_100_BH	111	39,86	2,26	0,891	94,83	94,42
	200	46,28	1,96	1,050	82,28	
	220	67,46	1,39	0,899	106,15	
Pt_100_AA	111	39,85	2,26	1,423	59,09	48,35
	200	46,45	1,95	1,980	43,66	
	220	67,9	1,38	2,265	42,28	

Fonte: Autor.

Podemos notar que o diâmetro dos cristalitos observado para a amostra Pt_100_BH é maior que o observado para as amostras Pt_100_AA, a princípio em desacordo com o diâmetro de partículas observado com os dados de SAXS. Contudo, o número de vizinhos de platina (N_{Pt}) mostrado pelas análises de EXAFS é menor para o Pt_100_AA quando comparado com Pt_100_BH, o que nos permite concluir que os cristais de Pt_100_BH são bem definidos, com uma relação superfície/*bulk* menor. A Figura 4.11b confirma a tendência mencionada.

Podemos também avaliar outro aspecto dos difratogramas das amostras Pt_100_BH e Pt_100_AA, ou seja, a relação entre a área sob a curva dos planos cristalinos responsáveis por cada pico de difração.

Com o objetivo de obtermos mais informações nanoestruturais dos cristais de Pt sintetizados pelo método de redução com AA e BH, aplicamos uma abordagem proposta por Bérubé e L'Espérance¹⁷⁵ que permite uma avaliação da orientação preferencial dos planos cristalográficos das NP, sendo uma abordagem quantitativa e alternativa à microscopia¹⁷⁶, utilizando dados de difração de raios X.

Para aplicação desta abordagem primeiramente é necessário calcular a razão ($R(hkl)$ – em porcentagem) entre a intensidade ($I(hkl)$ – área do pico) de cada pico de difração e a somatória de todos os picos observáveis no difratograma, neste caso os picos 111, 200, e 220, segundo a Equação 4.3.

$$R(hkl) = \frac{I(hkl)}{\sum_i^3 I(h_i k_i l_i)} \cdot 100 \quad (4.3)$$

Com as informações de $R(hkl)$ é possível avaliar a orientação preferencial do cristal com base nos valores do coeficiente de textura ($TC(hkl)$), que é calculado para cada pico através da razão entre $R(hkl)$ de interesse e um padrão ($R_s(hkl)$), segundo Equação 4.4.

$$TC(hkl) = \frac{R(hkl)}{R_s(hkl)} \quad (4.4)$$

Para calcularmos ($R_s(hkl)$) utilizamos o difratograma da amostra de Pt obtida pelo método solvotermal. Escolhemos este material porque ele não apresentou morfologia definida e sim uma estrutura interconectada e, portanto, tende a randomizar melhor os picos de difração. A Figura 4.12a apresenta o difratograma da amostra Pt_4,8_S juntamente com uma imagem de STEM, que deixa claro a ausência de textura definida do material, indicando que esta pode ser uma boa escolha como padrão para as comparações que serão realizadas com as amostras Pt_100_AA e Pt_100_BH.

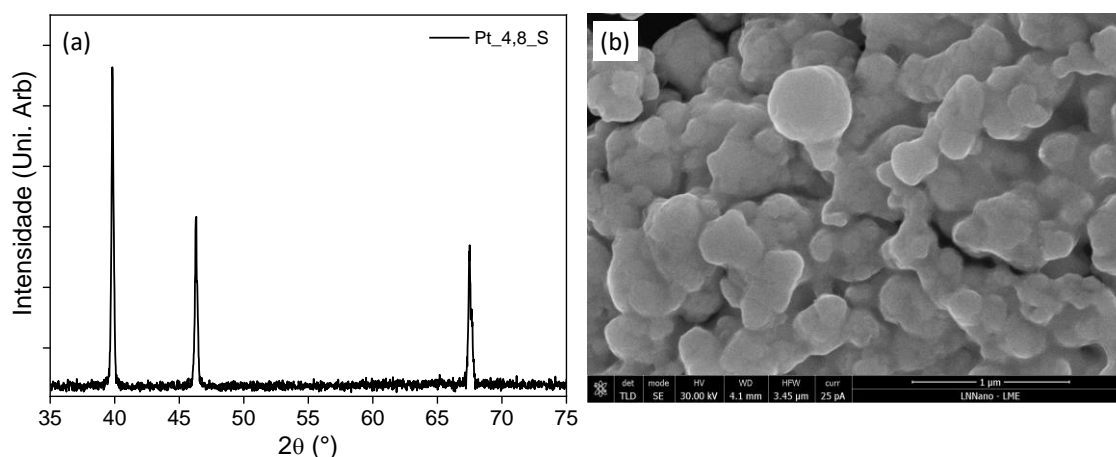


Figura 4.12. (a) Perfil de difração das partículas Pt_4,8_S sintetizadas pela rota solvotermal. Em (b) é apresentada uma imagem de STEM da amostra.

Fonte: Elaborada pelo autor (2022).

Embora o coeficiente de textura de uma determinada reflexão forneça dados quantitativos sobre a intensidade absoluta da reflexão, a intensidade da reflexão em relação às outras reflexões também fornece informações valiosas. Assim, é necessário calcular o coeficiente de textura relativa ($RTC(hkl)$) que é definido pela

Equação 4.5, que expressa a intensidade de uma determinada orientação (hkl) em relação ao padrão, que está embutido no valor de TC(hkl).

$$RTC(hkl) = \frac{TC(hkl)}{\sum_i^3 TC(h_i k_i l_i)} \cdot 100 \quad (4.5)$$

Pode-se observar na Tabela 4.5 que as razões entre intensidade dos planos 111/200 para a amostra Pt_100_BH é cerca de 70% menor que as obtidas para a amostra Pt_4,8_S, indicando uma maior proporção dos planos 200 para a amostra Pt_100_BH, de acordo com a morfologia cúbica das partículas encontrada no artigo da qual a síntese foi adaptada.¹⁶

Tabela 4.5. Tabela com a intensidade dos picos de difração e razão entre as áreas de diferentes picos de difração.

Amostra	hkl	Área do pico (Uni. Arb.)	Razão entre planos 111/200	Razão entre planos 111/220	Razão entre planos 200/220
Pt_100_BH	111	28,56	1,20	1,42	1,18
	200	23,79			
	220	20,1			
Pt_100_AA	111	37,68	1,86	1,34	0,72
	200	20,22			
	220	28,14			
Pt_4,8_S	111	117,97	1,73	1,68	0,97
	200	68,14			
	220	70,14			

Fonte: Autor.

Por outro lado, a razão entre os picos 200/220 e 111/220 indica que a partícula Pt_100_BH pode ser formada por cubos com arestas e vértices truncados devido ao crescimento em proporção semelhante dos outros planos. Por sua vez os valores da razão de intensidade para as partículas obtidas por redução com AA indicam razões entre 111/200 semelhante ao padrão, porém apresenta diferenças significativas para

as outras razões 111/220 e 200/220, indicando um maior crescimento do plano 111 para esta amostra.

Uma análise mais precisa da estrutura cristalográfica foi obtida pela determinação da $TC(hkl)$ e $RTC(hkl)$, utilizando as Equação 4.3 – 4.5, sendo os valores de tais parâmetros apresentados na Tabela 4.6. Os valores de $TC(hkl)$ e $RTC(hkl)$ indicam orientação preferencial para as partículas de Pt_100_BH confirmando uma maior proporção dos planos 200, enquanto para as partículas de Pt_100_AA indicam um crescimento mais pronunciado dos planos 220.

Tabela 4.6. Apresentação dos parâmetros $R(hkl)$, $TC(hkl)$ e $RTC(hkl)$.

Amostra	<i>hkl</i>	$R(hkl)$ (%)	$TC(hkl)$	$RTC(hkl)$ (%)
Pt_100_BH	111	39,42	0,85	27,58
	200	32,83	1,23	39,77
	220	27,74	1,01	32,64
Pt_100_AA	111	43,79	0,95	31,39
	200	23,50	0,88	29,17
	220	32,71	1,19	39,43
Pt_4,8_S	111	46,04	N/A	N/A
	200	26,59	N/A	N/A
	220	27,37	N/A	N/A

Fonte: Autor.

4.2.2 Conclusões parciais II

Com o conjunto de dados de SAXS, EXAFS, microscopias e DRX podemos concluir que:

- a) A amostra Pt_100_BH possui diâmetro de cristalito maior do que Pt_100_AA;
- b) O número de vizinhos de platina (N_{Pt}) mostrado pelas análises de EXAFS é menor para o Pt_100_AA quando comparado com Pt_100_BH;
- c) O raio obtido nas medidas de SAXS indica que o tamanho das NP de Pt_100_AA é maior que Pt_100_BH.

Este conjunto de resultados reforça nossa proposta de que o Pt_100_BH possui cristais bem definidos, com uma relação superfície/*bulk* menor.

Quando avaliamos o impacto da adição de TTAB na síntese das amostras de Pt_x_AA e Pt_x_BH (para $x > 0$), podemos concluir que em ambos os conjuntos de amostras uma maior quantidade de TTAB acarreta na formação de partícula com uma distribuição de tamanho de partícula mais estreita. Com relação ao impacto no raio médio de partícula notamos que, de maneira geral, o aumento da razão de TTAB, cuja concentração sempre foi superior a concentração micelar crítica (CMC), com exceção das amostras onde a razão TTAB/K₂PtCl₄ foi igual a 25, gera um aumento no raio das partículas. Além disso, a avaliação dos dados de DRX indica que as partículas possuem orientação preferencial dos planos cristalográficos, sendo os planos cristalográficos 200 predominantes nas partículas Pt_100_BH e os planos 220 predominantes nas partículas de Pt_100_AA.

4.3 Cinética de formação e crescimento de NP de Pt sintetizadas com AA

Nesta seção serão apresentados os resultados de cinética de formação e crescimento de partículas de platina sintetizadas com AA.

4.3.1 As características nanoestruturais da solução precursora

Antes de iniciarmos a avaliação dos dados obtidos *in situ* com as técnicas SAXS e UV-Vis, apresentaremos uma caracterização da nanoestrutura do sistema onde são formadas as nanopartículas de Pt, de forma a levantarmos informações prévias para entendermos o papel do TTAB na cinética de formação e crescimento de Pt na síntese das amostras x_AA.

A Figura 4.13 apresenta as curvas de SAXS para as amostras de solução de TTAB com (Pt_x_TTAB) e sem (x_TTAB) K₂PtCl₄, para duas concentrações de TTAB. Notamos que as curvas de espalhamento são característicos de um sistema micelar, uma vez que há um pico de correlação entre as nanosestruturas dispersas no sistema. Antes de avaliarmos esse pico de correlação, vale discutirmos o impacto da presença ou não do K₂PtCl₄.

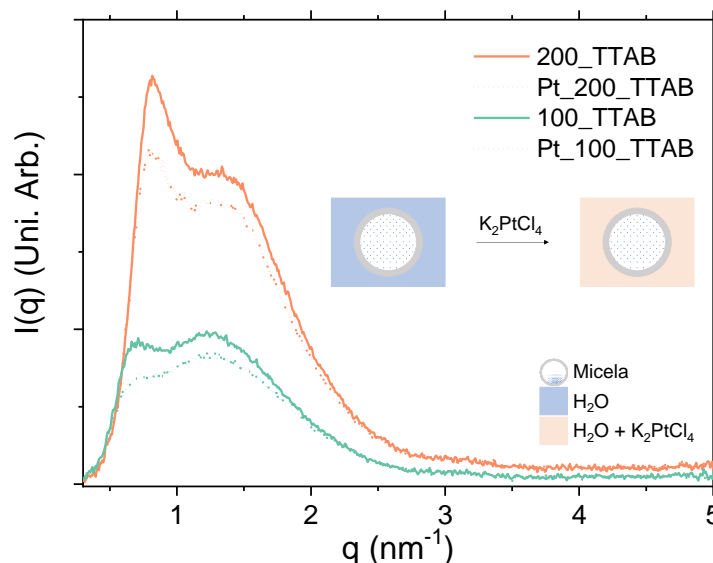


Figura 4.13. Apresentação das curvas de SAXS para soluções de surfactantes, com e sem a adição de um sal de platina.

Fonte: Elaborada pelo autor (2022).

Primeiramente vale ressaltar que a variação da intensidade do espalhamento em função do vetor de espalhamento ($I(q)$) para uma solução micelar é dada pela Equação 4.6:¹⁷⁷

$$I(q) = N \cdot P(q) \cdot S(q) \quad (4.6)$$

onde N é o número de partículas, $P(q)$ o fator de estrutura intrapartícula (fator de forma), que depende da forma e estrutura das partículas, e $S(q)$ o fator de estrutura interpartícula (fator de estrutura), que depende da distribuição espacial das partículas.

É possível notar que para as duas concentrações apresentadas a intensidade do perfil de espalhamento é menos intensa, porém com os mesmos eventos, para as soluções contendo o sal de platina. O fator de estrutura intrapartícula depende do contraste eletrônico $\Delta\rho$ e do volume dos objetos, assim, assumindo que o diâmetro das micelas se mantém constante após a adição do sal de platina, e que a distribuição espacial das micelas também se manteve constante para a mesma concentração de TTAB, podemos inferir que houve diminuição no contraste eletrônico entre as amostras com e sem K_2PtCl_4 . Para que essa diferença seja observada é necessário que o sal de platina esteja solubilizado no meio externo às micelas. O *insert* na Figura

4.13 representa esse fenômeno. Tais informações são relevantes pois podem ajudar a construir o ambiente nanoestrutural em que a formação de partícula se dá, uma vez que nos indica que as micelas – ao menos no início da síntese – não estão disponíveis para estabilização das partículas formadas e que, quanto maior a concentração de TTAB inicial, mais estável o sistema micelar (deslocamento do equilíbrio químico para formação de micelas).

Com essas informações em mente podemos avaliar qual o impacto da concentração de TTAB nas soluções precursoras das NP de Pt. A Figura 4.14 apresenta o perfil de espalhamento de diferentes amostras, onde foram variadas a razão TTAB/K₂PtCl₄.

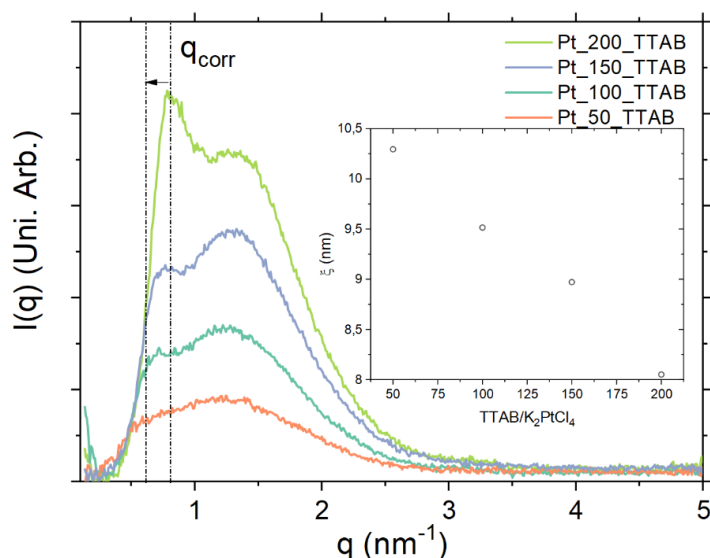


Figura 4.14. Apresentação das curvas de SAXS para soluções de surfactantes com a adição do sal de platina. No *insert* é apresentada a evolução da distância de correção em função da razão entre surfactante e sal de platina.

Fonte: Elaborada pelo autor (2022).

No perfil de espalhamento é possível observar dois eventos, um pico em baixos valores de q e a presença de um ombro em maiores valores de q . O pico em menores valores de q está relacionado a distância de correlação (ξ) entre as micelas, sendo esta distância dada pela Equação 4.7:

$$\xi = \frac{2 \cdot \pi}{q_{corr}} \quad (4.7)$$

onde q_{corr} é o pico de correlação, dado pela posição do máximo do pico. O segundo pico nos dados de SAXS surge da estrutura *core-shell* formada pelos contra íons de brometo que se condensam ao redor da micela, conforme mostrado por outros autores.^{177–180}

No *insert* da Figura 4.14 é apresentada a distância de correlação calculada para as amostras utilizando a Equação 4.7. Nota-se que à medida que há um aumento da concentração de TTAB ocorre uma diminuição de ξ , indicando contração do espaço interpartículas. Desta forma podemos assumir que em soluções mais diluídas existe maior liberdade para a difusão de partículas no meio reacional, já que este está menos estruturado.

4.3.2 A evolução do raio de giro e do número de partículas em função do tempo

A cinética de formação e crescimento das NP de platina foi monitorada *in situ* por espalhamento de raios X a baixos ângulos, conforme descrito na seção 3.4.2.1.

O primeiro passo após a obtenção das curvas de SAXS, apresentadas na Figura 4.15a – Figura 4.15c, foi extrair o R_g ^{ix} destas partículas para entendermos como este parâmetro se comporta ao longo da reação. Para isso utilizamos a equação de Guinier, onde I_0 é a intensidade do espalhamento quando o q tende a zero, Equação 4.8.

^{ix} O leitor que desejar se aprofundar na definição de R_g e como obtê-lo é encorajado a ler o Capítulo 39 do *Handbook of Sol-Gel Science and Technology* escrito por Aldo F. Craievich.⁹⁶

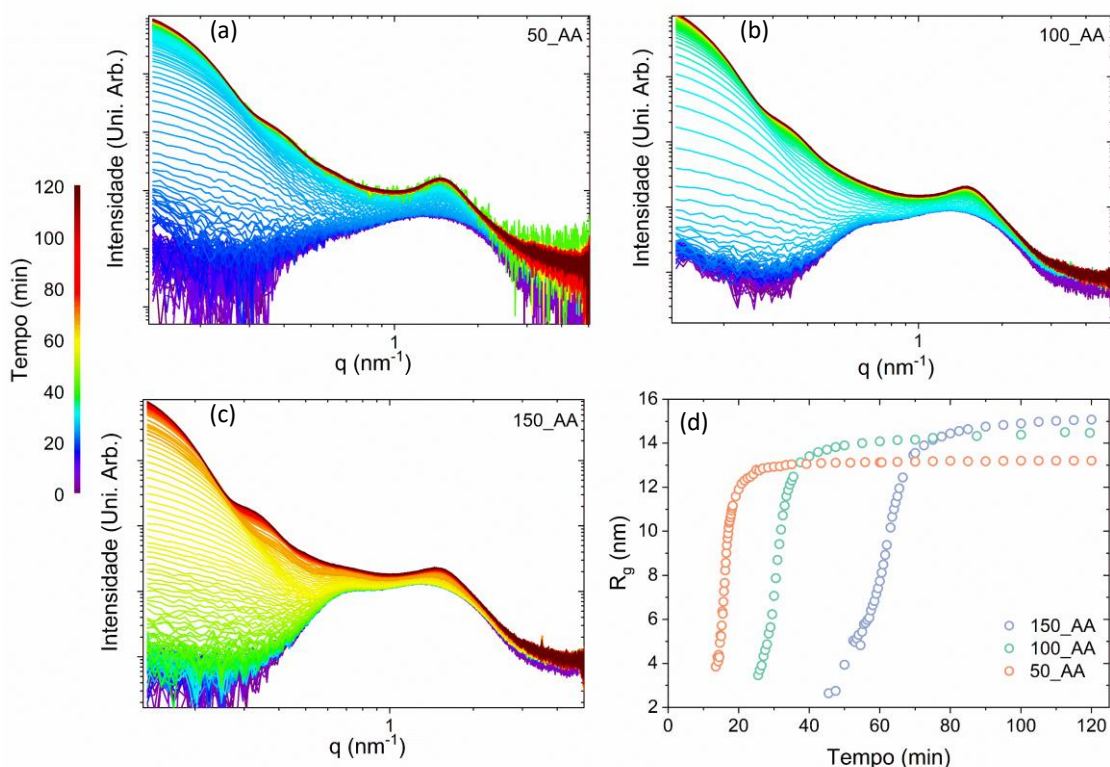


Figura 4.15. Curvas de SAXS obtidas durante a síntese das nanopartículas com ácido ascórbico sendo a razão entre TTAB/ K_2PtCl_4 igual (a) 50, (b) 100, e (c) 150. A curva (d) apresenta a evolução do R_g em função do tempo de reação.

Fonte: Elaborada pelo autor (2022).

Após a obtenção do R_g a Figura 4.15d, que apresenta a evolução temporal do raio de giro, pôde ser plotada.

$$I(\mathbf{q}) = I_0 \cdot \exp\left(-\frac{R_g^2}{3} \cdot q^2\right) \quad (4.8)$$

Apesar da Figura 4.15d não nos ajudar a tirar informações conclusivas sobre o mecanismo de formação e crescimento podemos observar que quanto maior é a razão TTAB/ K_2PtCl_4 maior é o tamanho da partícula ao final da síntese, e maior é o período de incubação (Δt_i), antes de conseguirmos calcular as primeiras partículas. A Tabela 4.7 apresenta os valores de R_g ao final da reação e Δt_i .

Tabela 4.7. Apresentação dos valores de R_g e Δt_i obtidos para as sínteses realizadas.

Amostra	R_g (nm)	Δt_i (min)
50_AA	13,2	13,6
100_AA	14,4	25,5
150_AA	15,1	45,5

Fonte: Autor.

Para assegurarmos que os dados de SAXS foram interpretados de maneira correta, realizamos análises de TEM de forma a confirmar o tamanho das nanopartículas de platina. A Figura 4.16 apresenta duas famílias de partículas: Figura 4.16a apresenta nanopartículas primárias de Pt ainda presentes após 12 horas de reação e a Figura 4.16b apresenta um histograma ajustado com uma gaussiana para essa família de partículas, que indica que essas partículas primárias possuem raio médio de 1,27 nm. Essa família de partículas primárias é formada, possivelmente, ao final da etapa Δt_i . Na Figura 4.16c observamos uma outra família de partículas, com raio médio da ordem de 14,6 nm, conforme indica o histograma da Figura 4.16d. Essa última família aparece nas etapas seguintes do processo de formação e crescimento, e são essas as partículas observadas por SAXS, visto que a contribuição do espalhamento delas é mais significativa. As características da partícula apresentada na Figura 4.16c indica que a partícula é um agregado denso, formado a partir do processo agregativo das partículas primárias. Conseqüentemente, essa avaliação é importante para nos auxiliar a construir o mecanismo de formação e crescimento das partículas, que será melhor explorado nas discussões subseqüentes.

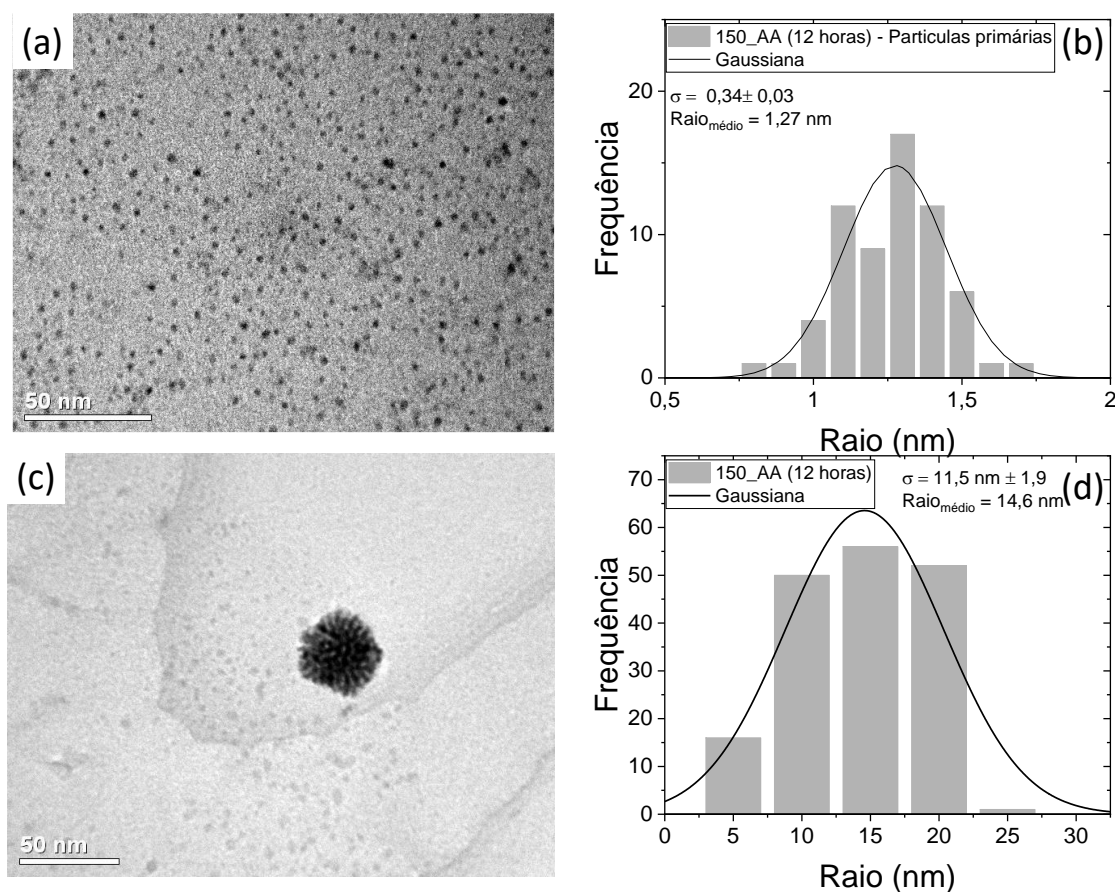


Figura 4.16. A imagem em (a) apresenta nanopartículas primárias de Pt, ainda presentes após 12 horas de reação, enquanto em (b) apresentamos um histograma ajustado com uma gaussiana para essa família de partículas. Em (c) apresentamos a imagem de um agregado denso, formado pela agregação das partículas primárias e em (d) o histograma dessa família de nanopartículas, indicando um tamanho próximo ao observado por SAXS.

Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Uma outra forma de avaliar os dados de SAXS pode nos trazer mais informações sobre o período em que as etapas de formação e crescimento acontecem, sendo estas etapas subsequentes a Δt_i . Para isso podemos utilizar o seguinte raciocínio: sabemos que o valor de I_0 depende do número de objetos espalhadores (N), da diferença da densidade eletrônica entre o objeto e o meio dispersante ($\Delta\rho$), e do volume (V) das partículas, segundo a Equação 4.10. Sabemos também que I_0 pode ser obtido através da Equação 4.8 e que o volume da NP é dado pela Equação 4.11. Desta forma podemos entender como é o comportamento de I_0 em função da variação do volume. Como I_0 depende do V^2 , concluímos que I_0 depende do R_g^6 .

$$I_0 = N \cdot \Delta\rho^2 \cdot V^2 \quad (4.10)$$

$$V = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot \left(\sqrt{\frac{5}{3}}\right)^3 \cdot R_g^3 \quad (4.11)$$

Na Figura 4.17a é apresentada a evolução do valor de I_0 , em função do R_g^6 . Podemos notar que há uma região, em pequenos valores de R_g^6 ($<1,25 \cdot 10^6$), em que I_0 não é proporcional à R_g^6 (região a da figura), e uma outra região em que $I_0 = k \cdot R_g^6$ (região b da figura), sendo k uma constante de proporcionalidade que depende exclusivamente de N , assumindo que $\Delta\rho$ se mantém constante ao longo da cinética, uma vez que assumimos que a densidade eletrônica das partículas de platina é sempre a mesma.

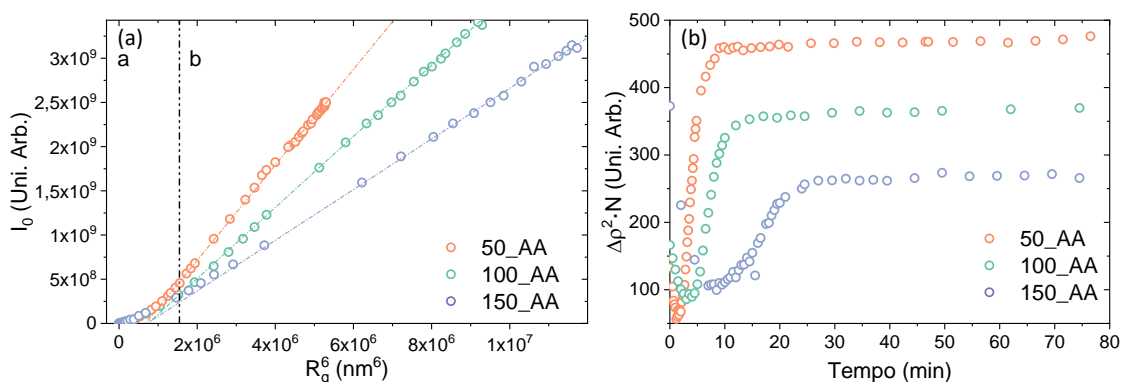


Figura 4.17. Em (a) é apresentada a evolução de I_0 em função de R_g^6 , enquanto em (b) é apresentado I_0/R_g^6 em função do tempo.

Fonte: Elaborada pelo autor (2022).

Com essa avaliação podemos concluir que:

- Em b o número de objetos espalhadores não varia e I_0 varia exclusivamente em função do R_g^6 .
- Em a, por sua vez, há variação de N , sendo I_0 dependente de N e do R_g^6 .

Para melhor compreendermos como é a variação de N , assumindo que $\Delta\rho$ é constante, podemos rearranjar a Equação 4.10, normalizando o valor de I_0 pelo R_g^6 , para obter a Equação 4.12:

$$\frac{I_0}{R_g^6} \propto N \cdot \Delta\rho^2 \quad (4.12)$$

Assim, podemos entender como N varia em função do tempo, plotando $N \cdot \Delta\rho^2$ em função do tempo de reação (Figura 4.17b). Para melhor comparação dos resultados o tempo de reação foi normalizado, para que todas iniciassem em $t = 0$, portanto, deslocamos cada uma das curvas em seu respectivo Δt_i . Quando avaliamos a Figura 4.17b notamos três regiões importantes da cinética estudada; estas regiões são delimitadas em uma determinada faixa de tempo, por Δt_1 ($t_1 - t_0$), Δt_2 ($t_2 - t_1$) e Δt_3 ($t_3 - t_2$). Em Δt_1 nota-se que há um número elevado de partículas logo em $t = 0$, indicando que há uma rápida etapa de formação de partículas primárias no início da síntese, durante o período de incubação. Essas partículas primárias são observadas ainda ao final da síntese, conforme indica a Figura 4.16a. Contudo, é possível notar que $N \cdot \Delta\rho^2$ tende a diminuir em Δt_1 , sendo razoável assumir uma redução no número de objetos espalhadores através do processo clássico de solubilização dos núcleos que não atingiram um tamanho crítico para iniciar o processo de crescimento das partículas.

Num segundo estágio, Δt_2 , vemos o crescimento do número de objetos espalhadores, sendo razoável assumir uma etapa de nucleação e crescimento agregativo (coalescência) das partículas, visto que a partícula apresentada na Figura 4.16c assemelha-se à um agregado denso. As etapas Δt_1 e Δt_2 se encaixam dentro da região a da Figura 4.17a, onde concluímos previamente uma variação de N . Na terceira região, Δt_3 , vemos que $N \cdot \Delta\rho^2$ se mantém aproximadamente constante, contudo, nesta etapa ainda há evolução do R_g das partículas, conforme indicado pela região b da Figura 4.17a, indicando um comportamento de crescimento típico de OR, onde partículas primárias se dissolvem e precipitam nas maiores. Vale ressaltar aqui que, apesar do processo de OR envolver diminuição do número de partículas, os dados das curvas de espalhamento de SAXS dependem de V^2 , de forma que a contribuição das partículas primárias para $N \cdot \Delta\rho^2$ é negligenciável.

A Tabela 4.8 apresenta as escalas de tempo envolvidas nas três regiões previamente discutidas para cada uma das amostras^x.

Tabela 4.8. Apresentação dos valores dos tempos das etapas de formação e crescimento das NP de platina, sendo t_1 o final da etapa de diminuição do valor de N, t_2 o final da etapa de aumento de número de partículas, Δt_1 o período no qual houve diminuição do número de partículas, Δt_2 o período no qual houve aumento do número de partículas, e Δt_3 o período no qual N permaneceu constante.

Amostra	t_1 (min)	t_2 (min)	Δt_1 (min)	Δt_2 (min)	Δt_3 (min)
50_AA	1,65	9,43	1,65	7,78	70,57
100_AA	3,38	16,57	3,38	13,19	63,43
150_AA	8,64	26,8	8,64	18,16	53,2

Fonte: Autor.

Visando extrair parâmetros quantitativos da cinética de formação e crescimento das partículas, região de nucleação agregativa, Δt_2 , utilizamos conceitos descritos na seção 1.4.5 voltados a função de nucleação (Equação 1.10 e Equação 1.11). Para isso é preciso obter a taxa de nucleação das partículas em função do tempo, sendo a taxa de nucleação dada pela Equação 4.13, que nada mais é que a taxa de variação do número de partículas em função do tempo ($N(t)$):

$$\Gamma_t \propto \Delta \rho^2 \cdot \frac{d(N(t))}{dt} \quad (4.13)$$

Os dados experimentais de Γ_t para as amostras 50_AA, 100_AA e 150_AA são apresentadas na Figura 4.18, juntamente com o ajuste matemático dos dados obtidos com a Equação 1.10. Com os dados do ajuste matemáticos aos dados experimentais foi possível obter as informações sobre o número de núcleos formados (que aqui é dado por $N \cdot \Delta \rho^2$), Δt_n , T_n e Γ_{max} , sendo este último obtido com a Equação 1.11.

^x Por óbvio t_0 e t_3 não serão apresentados já que ambos representam o tempo inicial e final.

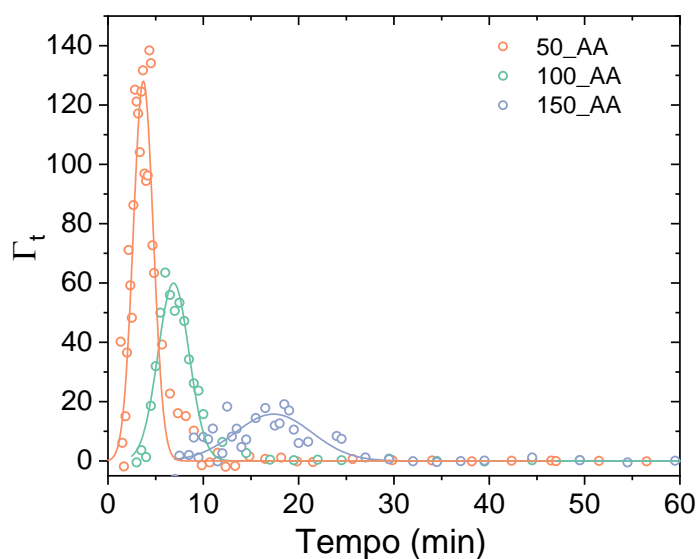


Figura 4.18. Curvas de função de nucleação obtidas para as diferentes sínteses, juntamente com o ajuste matemático dos dados representado pela linha sólida nas curvas.

Fonte: Elaborada pelo autor (2022).

Os dados extraídos da função de nucleação são apresentados na Tabela 4.9.

Tabela 4.9. Valores extraídos da função de nucleação: $N \cdot \Delta\rho^2$, Δt_n , τ_n e Γ_{max}

Amostra	$N \cdot \Delta\rho^2$ (Uni. Arb.)	Δt_n (min)	τ_n (min)	Γ_{max} (Uni. Arb.·min ⁻¹)	r^2
50_AA	335,3	2,1	3,7	127,4	0,77
100_AA	245,2	3,3	6,9	59,3	0,93
150_AA	159,5	8,0	17,4	15,9	0,29

Fonte: Autor.

Com os resultados obtidos podemos concluir que o número de partículas e a taxa de nucleação máxima tendem a diminuir com o aumento da quantidade de surfactante na síntese, e que a janela de nucleação e o tempo em que o número de partículas atinge seu máximo tendem a aumentar. Com isso, podemos traçar um breve resumo do que foi visto até o momento relacionado a evolução do número de partículas e do R_g delas:

- Em um primeiro momento ocorre a evolução do R_g da partícula com redução do número de partículas;

- b) Em um segundo momento ocorre o processo de nucleação e crescimento agregativo (coalescência), caracterizado pelo aumento do raio de giro da partícula e do número de partículas;
- c) Em um terceiro e último momento temos o aumento do raio de giro das partículas e o número de partículas aproximadamente constante, caracterizando o mecanismo de crescimento por OR.

4.3.3 A cinética de formação e crescimento

Com estas três etapas em mente é razoável assumir que os mecanismos de formação e crescimento das partículas de platina se dão por um processo agregativo e um processo de maturação das partículas. Partindo destas suposições, podemos aplicar a Equação 1.9 de KJMA + OR, capazes de descrever a evolução do volume das NP. Para podermos utilizar esta equação primeiramente foi preciso obter o valor de V_t e V_{lim} , sendo este último o volume das partículas ao final do processo de crescimento agregativo. Uma vez que as reações possuem períodos de incubação diferentes, normalizamos o início da reação para começar em $t = 0$, utilizando os valores de Δt_i já apresentados (vide Tabela 4.7), para assim evitar a inserção de um novo termo na Equação 1.9 que permitisse o deslocamento da curva no eixo do tempo.

Conforme descrito na seção 1.4.5 o perfil sigmoidal da curva de crescimento contém um primeiro termo relacionado ao crescimento agregativo, e um segundo termo relacionado ao crescimento por OR. No segundo termo da Equação 1.9, o parâmetro k_{OR} de taxa de amadurecimento de Ostwald é multiplicado por uma função de transformação logística para ativar o amadurecimento de Ostwald no tempo t_{OR} . O parâmetro ω determina a faixa de tempo do período de ativação e foi arbitrariamente definido $\omega = 3$, seguindo os passos de outros trabalhos.⁸⁴

A Figura 4.19a – Figura 4.19c apresenta o ajuste com as equações de KJMA + OR das cinéticas de formação e crescimento das partículas de platina, sintetizadas com diferentes razões de TTAB/ K_2PtCl_4 .

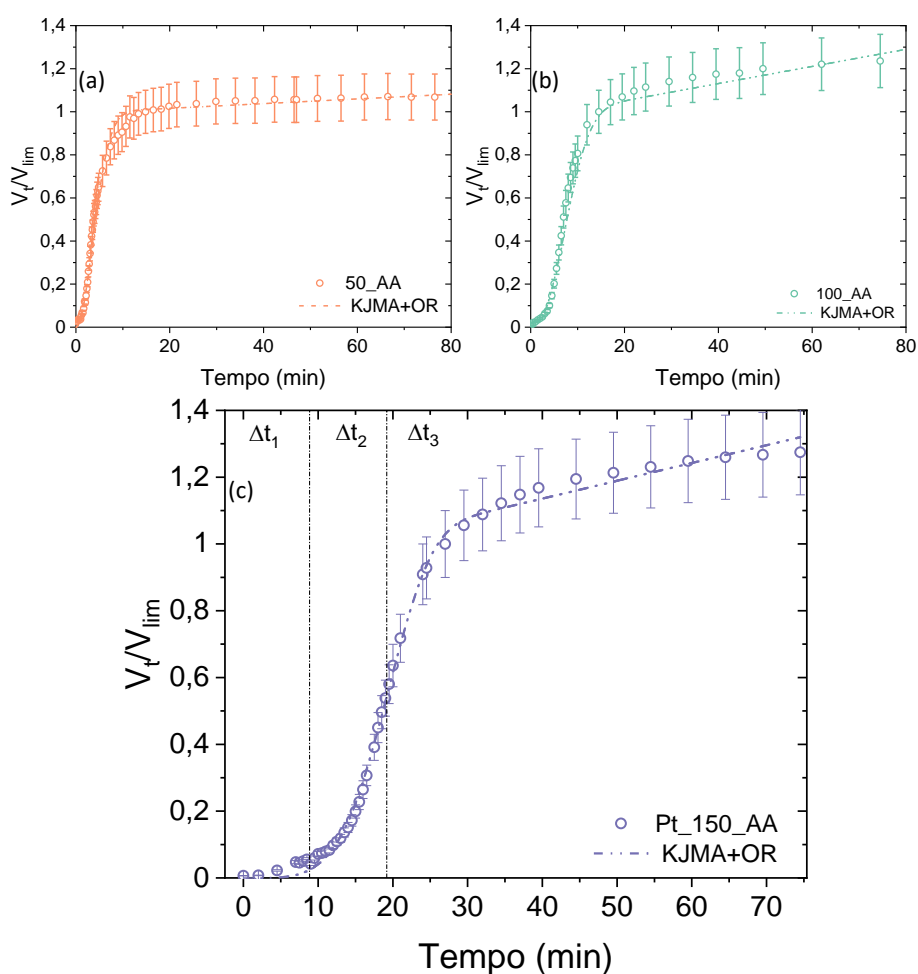


Figura 4.19. (a-c) Cinética de formação e crescimento ajustados com as equações de KJMA e KJMA+OR. Na Figura 4.18c incluímos as diferentes regiões do gráfico (Δt_1 , Δt_2 e Δt_3) com o intuito de ilustrarmos como as diferentes avaliações estão interligadas, e facilitarmos a interpretação dos diferentes tempos de reação.

Fonte: Elaborada pelo autor (2022).

A Tabela 4.10 apresenta os parâmetros obtidos com o ajuste da cinética de crescimento das partículas com a Equação 1.9. Podemos observar através dos dados apresentados que quanto maior a razão $TTAB/K_2PtCl_4$ maior é a k_{OR} , e menor é o valor de k_g . Esta observação nos mostra que a razão surfactante no meio reacional afeta a taxa de reação dos diferentes mecanismos envolvidos no crescimento das partículas.

Tabela 4.10. Parâmetros obtidos com o ajuste matemático de KJMA + OR às curvas de formação e crescimento.

Amostra	k_g (min^{-1})	n	k_{OR} (min^{-1})	T_{OR} (min)	r^2
50_AA	$0,1900 \pm 0,0910$	$1,9800 \pm 0,0900$	$0,0011 \pm 0,0010$	$5,1400 \pm 0,900$	0,9400
100_AA	$0,1100 \pm 0,0100$	$2,3400 \pm 0,9100$	$0,0039 \pm 0,0011$	$7,0100 \pm 1,1500$	0,9300
150_AA	$0,0480 \pm 0,0050$	$4,3800 \pm 0,1200$	$0,0053 \pm 0,0004$	$14,4700 \pm 2,4100$	0,9900

Fonte: Autor.

Apesar de já possuímos dados para tirar algumas conclusões sobre a via de formação e crescimento envolvida na síntese, uma avaliação global e integrada das observações ainda será construída na seção 4.3.6. Antes é necessário entendermos outros aspectos relacionados a síntese, como as características óticas da reação (avaliação com a espectroscopia na região do UV-Vis), e a correlação entre os diferentes parâmetros já levantados.

4.3.4 Formação e crescimento de Pt monitorada *in situ* por espectroscopia na região do UV-Vis

Nesta seção daremos foco aos resultados obtidos com as análises de UV-Vis que foi usada para monitorar a síntese de platina juntamente com a técnica da SAXS. Na Figura 4.20 apresentamos as curvas de absorção na região do UV-Vis para a síntese 150_AA, onde plotamos o eixo da absorção na escala logarítmica para facilitar a avaliação das bandas de baixa intensidade dos complexos de platina. Podemos notar nos primeiros momentos da reação, durante Δt_i , que os espectros de UV-Vis evidenciam a transformação do complexo de $[\text{PtCl}_4]^{-2}$ para o complexo de $[\text{PtBr}_4]^{-2}$, pois podemos observar um deslocamento contínuo da banda característica de transferência d-d do complexo de cloro para a banda característica do complexo de bromo ($404 \text{ nm}^{\text{xi}} \rightarrow 420 \text{ nm}$). A presença do AA e TTAB inviabilizam qualquer avaliação de dados abaixo de 326 nm, onde existem, por exemplo uma das principais bandas

^{xi} A banda característica do complexo de cloro é ao redor de 390 nm, assim o valor de 404 nm encontrado indica que não conseguimos coletar os primeiros pontos da transição.

de absorção dos complexos de platina, conforme já discutido. Nesse contexto torna-se viável apenas a avaliação de bandas ligadas às espécies de platina de baixos coeficientes de absorção. O outro ponto relacionado à dificuldade da avaliação dos dados de UV-Vis repousa no fato de que as partículas de platina formadas não apresentam absorções características que possam ser atribuídas diretamente a um processo de crescimento de partículas, por exemplo, pois são completamente pretas, diferentemente de partículas de prata e ouro.

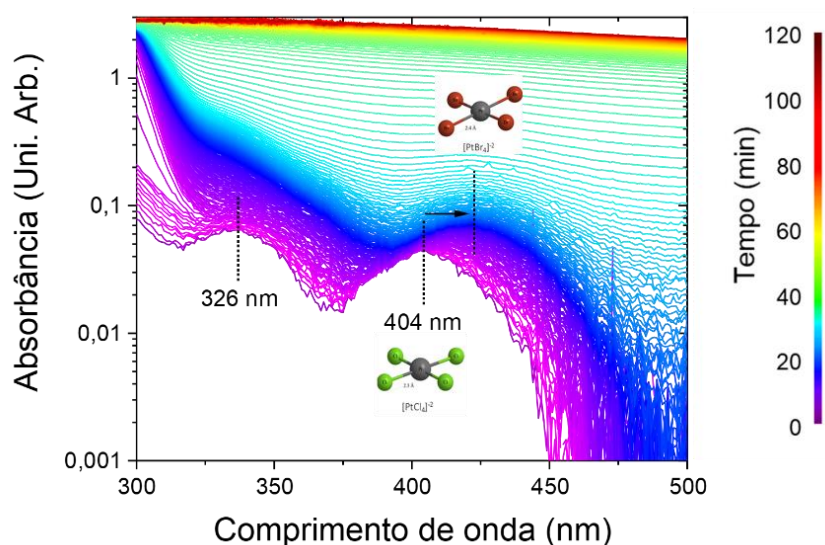


Figura 4.20. Espectros obtidos na região do UV-Vis durante monitoramento da síntese de formação e crescimento de nanopartículas de platina. A síntese representada nesta figura é a 150_AA.

Fonte: Elaborada pelo autor (2022).

O máximo da banda estabiliza-se ao redor 420 nm e em seguida há um aumento da linha de base dos espectros. O aumento da linha de base dos espectros indica que partículas que absorvem em todo comprimento de onda (partículas pretas) estão sendo formadas.

Com o intuito de entender como variam os dois fenômenos mencionados anteriormente, apresentamos na Figura 4.21 os resultados de variação do comprimento de onda máximo λ_{\max} e do valor de absorbância em 500 nm (que indica o aumento na linha de base) em função do tempo de reação.

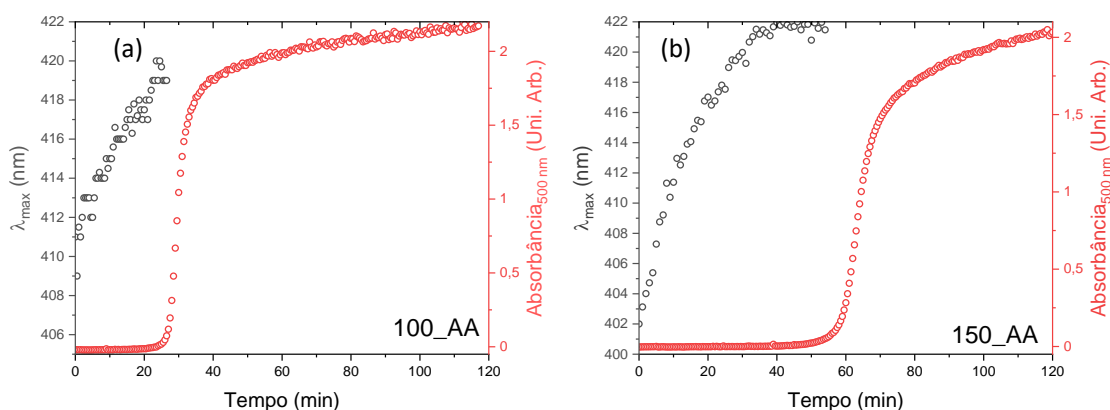


Figura 4.21. Variação dos valores de λ_{\max} e da absorbância em 500 nm em função do tempo para as sínteses (a) 100_AA e (b) 150_AA.

Fonte: Elaborada pelo autor (2022).

Os resultados apresentados para as amostras 100_AA e 150_AA nas Figura 4.21a e Figura 4.21b, respectivamente. Percebemos que ambos se comportam de maneira semelhante:

- a) Em um primeiro momento há a transformação entre as espécies complexas de platina, sendo esta etapa mais rápida para a amostra 100_AA;
- b) Após o processo de transição há o aumento da linha de base, que é representada na imagem pelo aumento no valor de absorbância em 500 nm.

Podemos notar aqui que existe uma correlação entre o processo de transição dos complexos e o processo de formação de Pt, representada aqui pelo aumento no valor de absorbância em 500 nm. Vale ressaltar que o período de transição entre complexos é semelhante ao período de incubação encontrado para a surgimento das primeiras partículas de platina observadas por SAXS. Tal período de incubação aumenta com o aumento da concentração de surfactante na síntese. A velocidade de transição entre as formas complexas parece estar relacionada com a concentração de surfactante na síntese, contudo tal relação parece ser inversamente proporcional (maior velocidade, menor concentração de surfactante). Em um primeiro momento isso pode parecer contraintuitivo, pois uma maior quantidade de surfactante em solução aumenta proporcionalmente a quantidade de bromo no meio reacional, contudo, para entendermos esse caso específico deve-se levar em consideração a

formação da dupla camada elétrica existente entre o bromo e parte orgânica do surfactante.¹⁸¹ A formação da dupla camada elétrica implica que quanto maior a concentração de surfactante, mais próximos os íons de bromo estarão da superfície da micela, de forma que estes íons estarão menos disponíveis para troca de íons entre cloro do complexo de platina.

Avaliando agora os resultados de absorvância em 500 nm em função do tempo notamos um comportamento semelhante ao observado para os dados de variação do volume de platina em função tempo, o que indica uma correlação entre o volume da partícula e a absorvância em 500 nm. Assim, apresentamos na Figura 4.22 a variação do volume de platina em função da absorvância em 500 nm. Nota-se que existe uma correlação linear nos dados apresentados, onde $V \propto \text{Abs}_{500\text{nm}}$.

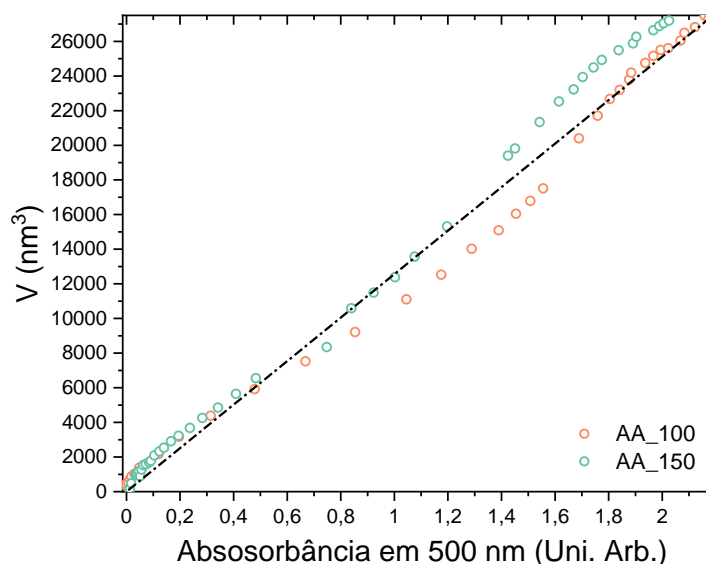


Figura 4.22. Correlação entre volume das partículas e da absorvância em 500 nm em função do tempo para as sínteses 100_AA e 150_AA.

Fonte: Elaborada pelo autor (2022).

Tal correlação, se verdadeira, pode servir como uma ferramenta para obtenção de parâmetros quantitativos das taxas de crescimento em sistemas com mecanismos de formação e crescimento semelhantes.

Para ilustrar nosso ponto, apresentamos a Figura 4.23, onde acompanhamos a síntese da amostra 100_AA por 1200 minutos e plotamos a absorvância em 500 nm em função do tempo de síntese. Nota-se que existem duas tendências de evolução

da absorvância durante o período avaliado. No primeiro momento (a) nota-se um crescimento sigmoidal da absorvância e no segundo momento (b) nota-se um crescimento constante da absorvância com o tempo. Essa tendência é qualitativamente a mesma observada para a evolução temporal do volume, o que pode indicar que os dados de absorvância no UV-Vis também auxiliem na conclusão do mecanismo de crescimento de nucleação agregativa seguido de OR, que nestes dados ficam ainda mais evidentes.

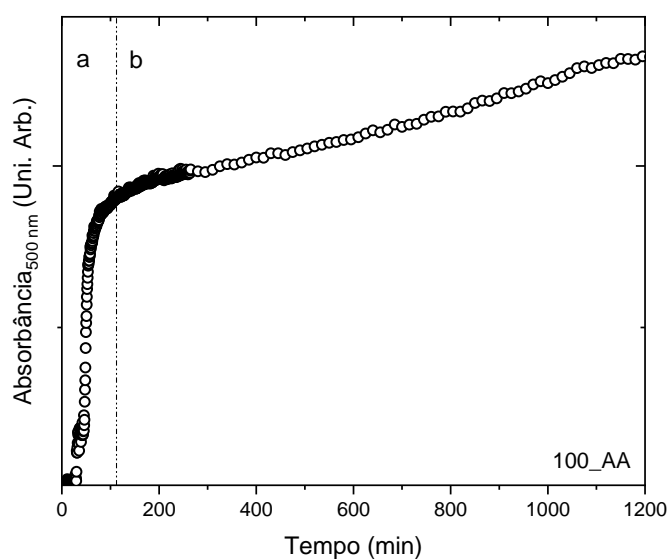


Figura 4.23. Evolução da absorvância em 500 nm em função do tempo para a amostra 100_AA.

Fonte: Elaborada pelo autor (2022).

4.3.5 Avaliação das correlações entre parâmetros obtidos

Exploraremos nesta seção as correlações existentes entre ξ , TTAB/ K_2PtCl_4 , e outros parâmetros relacionados ao processo de nucleação e crescimento de Pt, para assim construirmos um mecanismo que possa explicar o processo de crescimento das partículas de Pt. Para isso, buscamos entender melhor a correlação entre ξ e TTAB/ K_2PtCl_4 e seus impactos nos parâmetros obtidos com a Equação 1.9 – 1.11, bem como a própria correlação entre os parâmetros das equações supramencionadas. É de extrema importância ressaltar que as correlações feitas são analisadas analiticamente, dentro dos limites explorados na síntese (variação TTAB/ K_2PtCl_4).

Na Figura 4.24 apresentamos gráficos em três dimensões, onde correlacionamos os parâmetros k_g , k_{OR} , Γ_{max} e $N \cdot \Delta\rho^2$ em função da razão $TTAB/K_2PtCl_4$ e ξ , Figura 4.24a – Figura 4.24d respectivamente.

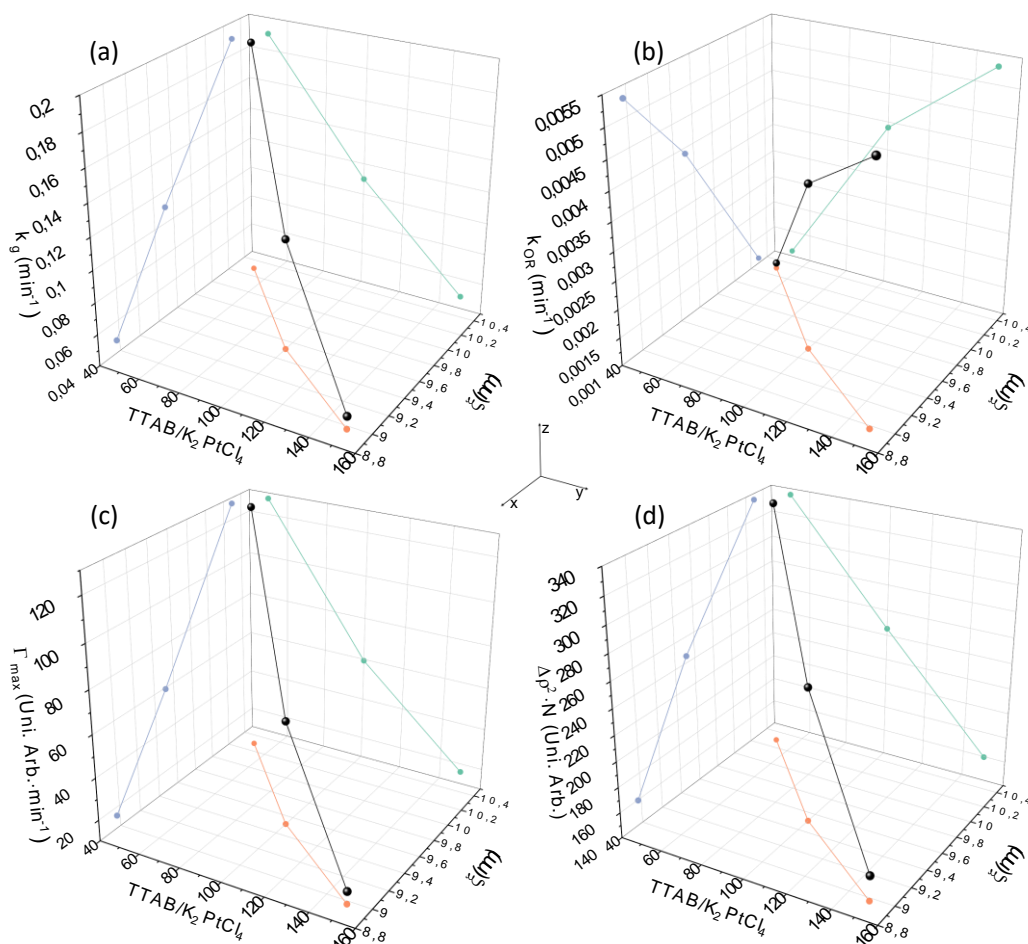


Figura 4.24. Apresentação de gráficos em três dimensões, onde correlacionamos os parâmetros k_g , k_{OR} , Γ_{max} e $N \cdot \Delta\rho^2$ em função da razão $TTAB/K_2PtCl_4$ e ξ . Em (a) é apresentado $k_g(TTAB/K_2PtCl_4, \xi)$, em (b) $k_{OR}(TTAB/K_2PtCl_4, \xi)$, em (c) $\Gamma_{max}(TTAB/K_2PtCl_4, \xi)$ e em (d) $N \cdot \Delta\rho^2(TTAB/K_2PtCl_4, \xi)$. Na figura são apresentadas também a projeção dos eixos xy , xz e yz .

Fonte: Elaborada pelo autor (2022).

Antes de mais nada vale ressaltar que $\xi(TTAB/K_2PtCl_4)$, conforme já apresentado na Figura 4.14, segue uma tendência linear da distância de correlação em função da razão $TTAB/K_2PtCl_4$ (projeção no plano xy) sendo o $r^2 = 0,99$. A avaliação da projeção dos planos xz e yz também indica uma relação linear entre os parâmetros apresentados no eixo z e $TTAB/K_2PtCl_4$ e ξ , também com $r^2 = 0,99$.

Embora tenhamos apenas três pontos para descrever a curva é razoável assumir que existe uma correlação entre os parâmetros expressos em z e a razão $\text{TTAB}/\text{K}_2\text{PtCl}_4$ – que por sua vez também se correlaciona com ξ – que nos traz fortes indícios de que a nanoestrutura do sistema micelar impacta no processo de nucleação e no mecanismo de crescimento das partículas:

- a) Dentro da etapa de nucleação, vemos que o aumento da concentração de TTAB implica numa diminuição da taxa de nucleação máxima e no número de partículas formadas;
- b) Por sua vez o aumento da razão $\text{TTAB}/\text{K}_2\text{PtCl}_4$ também implica na diminuição da taxa de crescimento via mecanismo agregativo (indicado pela diminuição de $k_g(\text{TTAB}/\text{K}_2\text{PtCl}_4)$), e em um aumento da contribuição da taxa de crescimento via mecanismo de OR (indicado pelo aumento de $k_{\text{OR}}(\text{TTAB}/\text{K}_2\text{PtCl}_4)$).

Seguindo com nossa avaliação apresentamos na Figura 4.25 as correlações em três dimensões dos parâmetros n , T_{OR} , T_n e Δt_n em função da razão $\text{TTAB}/\text{K}_2\text{PtCl}_4$ e ξ , Figura 4.25a – Figura 4.25d respectivamente.

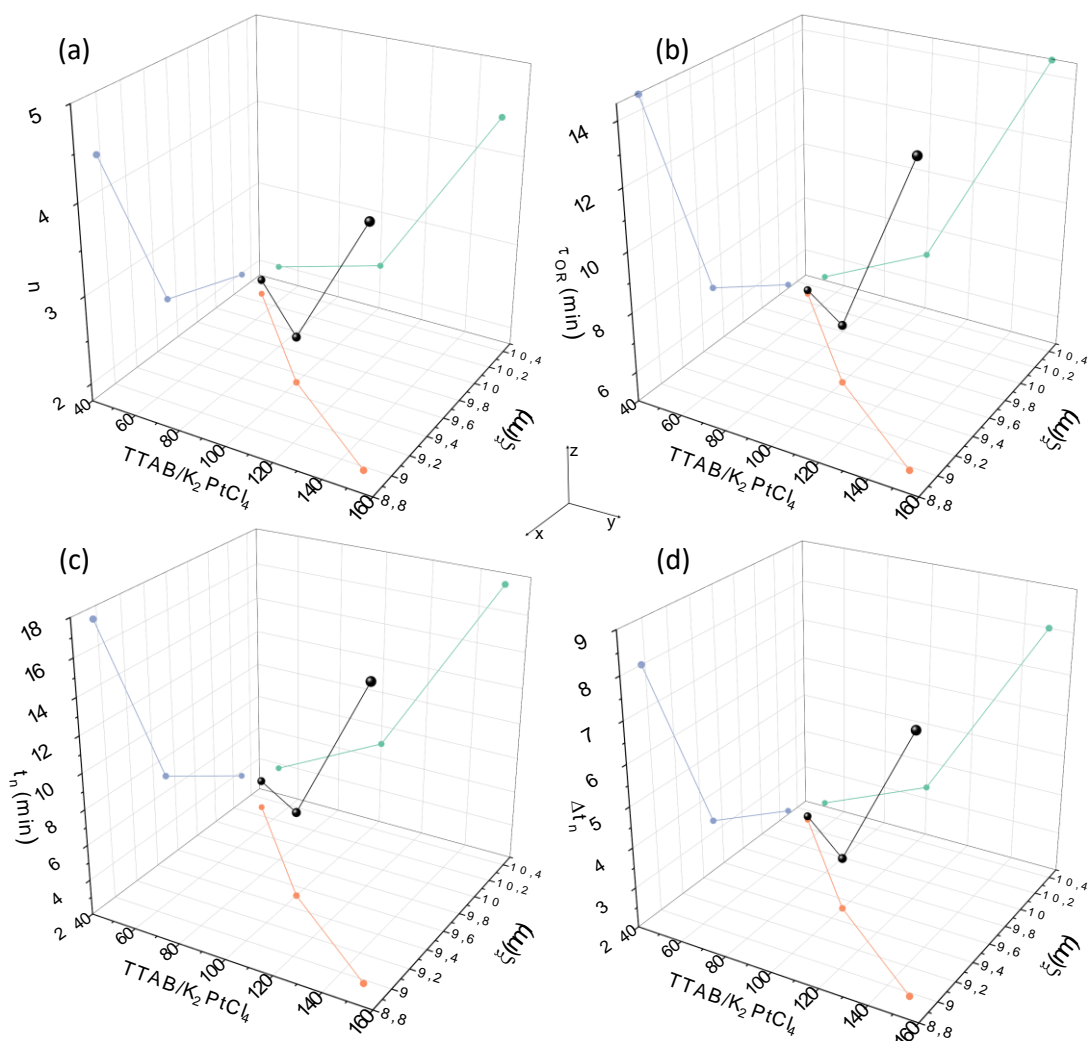


Figura 4.25. Apresentação de gráficos em três dimensões, onde correlacionamos os parâmetros n , T_{OR} , t_n e Δt_n em função da razão $TTAB/K_2PtCl_4$ e ξ . Em (a) é apresentado $n(TTAB/K_2PtCl_4, \xi)$, em (b) $T_{OR}(TTAB/K_2PtCl_4, \xi)$, em (c) $t_n(TTAB/K_2PtCl_4, \xi)$ e em (d) $\Delta t_n(TTAB/K_2PtCl_4, \xi)$. Na figura são apresentadas também a projeção dos eixos xy , xz e yz .

Fonte: Elaborada pelo autor (2022).

Podemos notar que os parâmetros do eixo z avaliados nesta figura não seguem uma correlação linear em função do aumento da quantidade de surfactante no meio reacional ou em relação a diminuição da distância de correlação entre as micelas, conforme fica notável nas projeções dos planos xy e yz . Contudo podemos notar que existe um aumento dos parâmetros do eixo z em relação aos parâmetros dos eixos x e y .

Para melhor avaliarmos a tendência deste aumento em relação ao aumento da concentração de TTAB no meio reacional, apresentamos na Figura 4.26 uma representação em duas dimensões da projeção do eixo xz, que correlaciona os parâmetros n , τ_{OR} , t_n e Δt_n em função da razão TTAB/ K_2PtCl_4 nas Figura 4.26a – Figura 4.26d, respectivamente.

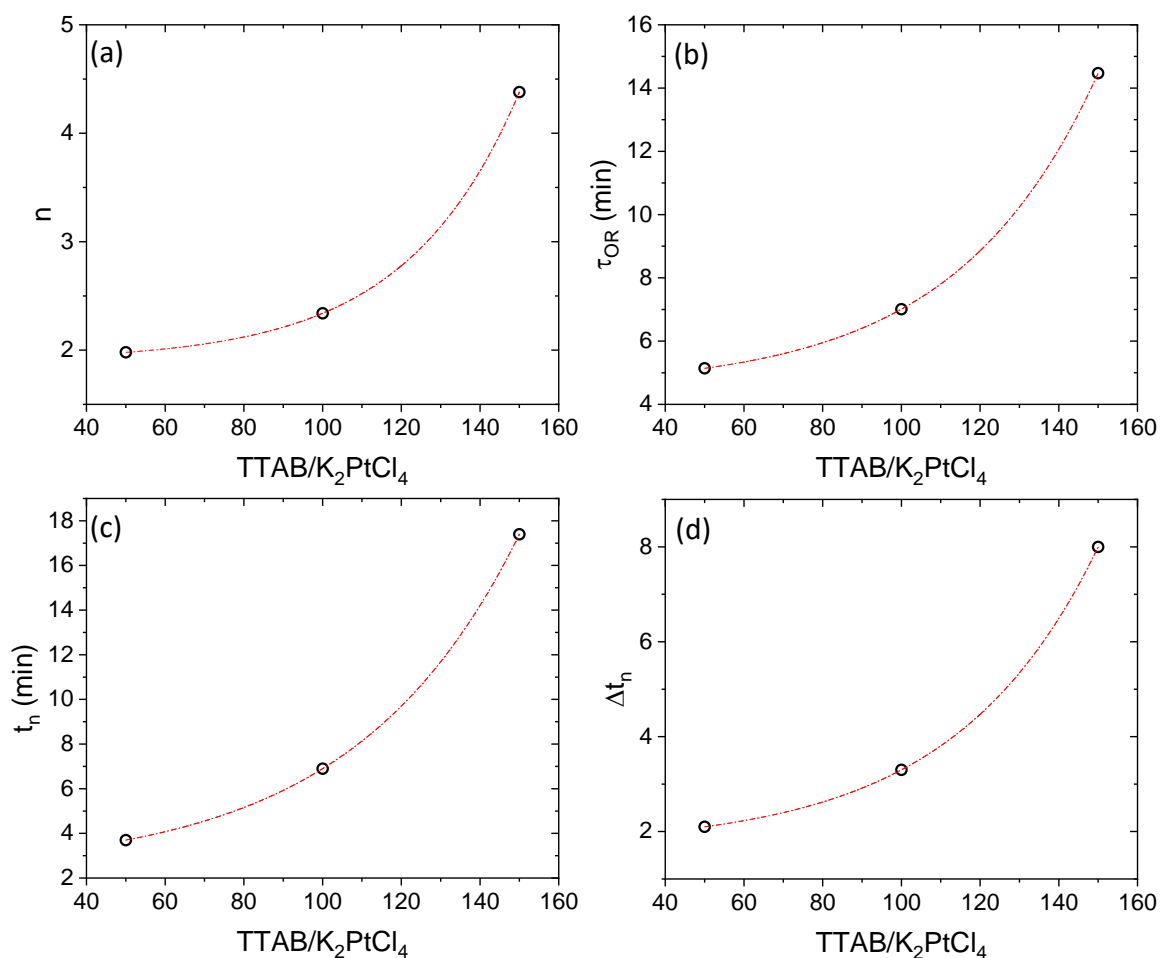


Figura 4.26. Apresentação das projeções dos eixos xz dos gráficos apresentados na figura anterior. Em (a) é apresentado $n(TTAB/K_2PtCl_4)$, em (b) $\tau_{OR}(TTAB/K_2PtCl_4)$, em (c) $t_n(TTAB/K_2PtCl_4)$ e em (d) $\Delta t_n(TTAB/K_2PtCl_4)$.

Fonte: Elaborada pelo autor (2022).

Juntamente com os pontos da curva apresentamos um ajuste matemático nos pontos da curva, que podem ser descritos por uma função exponencial do tipo $z = z_0 + A \cdot \exp(k \cdot x)$. Novamente, embora tenhamos apenas três pontos para descrever a curva é razoável assumir que existe uma correlação entre os parâmetros expressos

em z e a razão TTAB/ K_2PtCl_4 , que podem impactar no processo de nucleação e no mecanismo de crescimento das partículas:

- a) Apesar de não ser aplicado aqui com nenhum sentido físico, n aumenta com o aumento de TTAB, impactando o regime de crescimento agregativo. Por sua vez T_{OR} , que está relacionado ao início do processo de crescimento de OR, também tende a aumentar com a concentração de surfactante, o que indica que quanto maior a quantidade de surfactante, mais lento o processo (agregativo) que precede a etapa de OR;
- b) Os parâmetros relacionados ao processo de nucleação agregativa também são claramente afetados pela concentração de surfactante, uma vez que a janela de nucleação e o tempo necessário para que esta atinja seu máximo aumente exponencialmente com o aumento da quantidade de surfactante. Tais parâmetros por sua vez podem impactar na polidispersão das partículas, uma vez que janelas maiores de nucleação, nesse sistema, podem produzir menos partículas, que podem gerar partículas menos polidispersas, por induzir um crescimento agregativo melhor controlado.

Seguindo com a nossa avaliação entre as possíveis correlações entre parâmetros, vale também avaliar a relação entre o processo de nucleação agregativa e a cinética de formação e crescimento. Apresentamos na Figura 4.27 as seguintes correlações: Γ_{max} e $N \cdot \Delta\rho^2$ em função de k_g e k_{OR} (Figura 4.27a e Figura 4.27b, respectivamente), Δt_n e T_n em função de k_g e k_{OR} (Figura 4.27c e Figura 4.27d, respectivamente). Nota-se que a taxa de nucleação e o número de partículas tendem a aumentar com o aumento da taxa de nucleação agregativa, e o inverso é verdadeiro em relação a taxa de crescimento por OR. Além disso, podemos notar também que a janela da nucleação agregativa tende a ser menor quando o processo agregativo é mais relevante que o processo de OR. Tal comportamento tende a impactar diretamente no tamanho de partícula e em sua polidispersão.

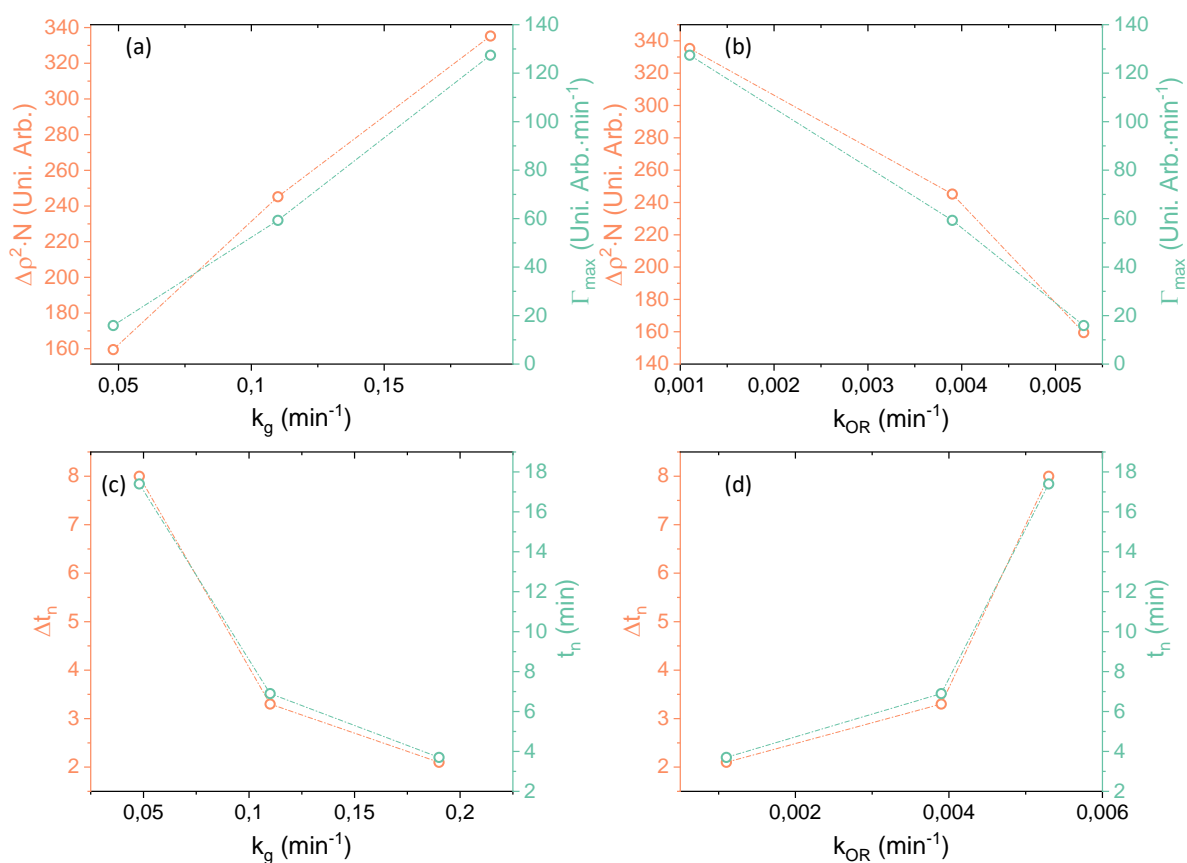


Figura 4.27. Apresentação da correlação entre diferentes parâmetros do processo de nucleação e crescimento agregativo. Em (a) é apresentado $N \cdot \Delta\rho^2$ e $\Gamma_{\max}(k_g)$, em (b) $N \cdot \Delta\rho^2$ e $\Gamma_{\max}(k_{OR})$, em (c) Δt_n e $t_n(k_g)$ e em (d) Δt_n e $t_n(k_{OR})$.

Fonte: Elaborada pelo autor (2022).

Tal afirmação pode ser corroborada pelos dados apresentados na seção 4.2, onde notamos que a polidispersão tende a ser menor e o raio das partículas tende a ser maior quanto maior a quantidade de surfactante. Este resultado seria inesperado se estivéssemos trabalhando em região de concentração de surfactante inferior a CMC, entretanto, como demonstrado pela presença do pico de correlação para as amostras caracterizadas na Figura 4.14, estamos trabalhando com concentração acima da CMC, de forma que uma relação foi observada.

4.3.6 O mecanismo de formação e crescimento de NP de Pt reduzidas com AA e estabilizadas com TTAB

Todos os resultados e correlações apresentados na seção 4.3, até o momento, são responsáveis por dar alicerce em nossa defesa do mecanismo de formação e crescimento das NP de platina da síntese estudada. Resumidamente, vimos que a concentração de surfactante afeta a nanoestrutura do sistema, que por sua vez impacta no tempo de incubação, e nas taxas de crescimento via processo agregativo e OR. Concomitantemente, vimos o impacto na nucleação agregativa, tanto na taxa de nucleação quanto na janela de tempo em que o processo ocorre. Tais impactos, por sua vez, geram consequência no R_g final das partículas e em sua dispersão (conforme indicam dados apresentados na seção 4.2). Aproveitamos então para apresentar as diferentes etapas da reação e apresentar uma descrição completa delas, usando como base ilustrativa a Figura 4.28, onde são plotados os dados de número de partículas (extraídos dos dados de SAXS, referente ao processo de nucleação agregativa), absorbância em 500 nm (referente a absorção das partículas de Pt pela espectroscopia na região do UV-Vis), volume de partículas normalizado (referente ao ajuste de Guinier aos dados de SAXS) e comprimento de onda máximo (referente a transição de espécies entre complexos visto com o UV-Vis) para a síntese 150_AA.

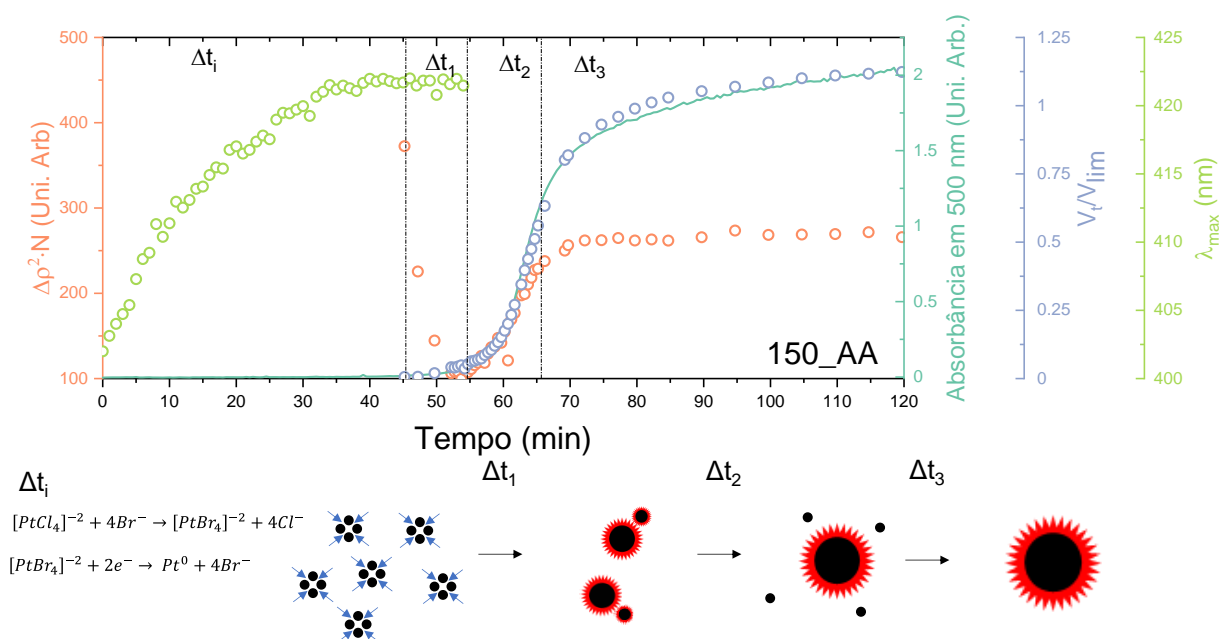


Figura 4.28. Representação integrada dos dados de número de partículas, absorvância em 500 nm, volume de partículas normalizado e comprimento de onda para a síntese 150_AA. O gráfico é dividido em quatro momentos: Δt_i , Δt_1 , Δt_2 e Δt_3 . Abaixo da figura é apresentado um esquema ilustrando as quatro etapas do mecanismo de formação e crescimento.

Fonte: Elaborada pelo autor (2022).

Podemos, neste momento, dividir a síntese em 4 momentos, Δt_i , Δt_1 , Δt_2 e Δt_3 , cuja interpretação segue:

a) Δt_i – O período de incubação:

- Nota-se transição das espécies de $[PtCl_4]^{2-}$ para $[PtBr_4]^{2-}$, que é indicado pela transição da banda de absorção característica de uma espécie para outra (390 → 420 nm). Nesta etapa não são observadas outras informações, visto que a absorção em 500 nm se mantém constante e partículas de platina não são detectadas por SAXS, uma vez que estas podem ser pequenas demais para que o espalhamento delas se sobressaía em relação a presença de sistema micelar presente inicialmente;
- Apesar de não ter sido possível a detecção de pequenas partículas de Pt, devemos assumir que partículas primárias (Pt⁰) estão sendo formadas durante a etapa de indução pois veremos que a etapa

Δt_1 é uma etapa caracterizada pelo decréscimo do número de partículas do sistema, o que indica que algo deveria ter sido formado previamente;

– O período de incubação aumenta com o aumento da quantidade de surfactante, pois, como discutido, a interação de bromo com as micelas aumenta devido a existência da dupla camada elétrica, o que conseqüentemente afeta a transição entre as espécies complexas. O fato desta transição ocorrer antes do processo de crescimento agregativo pode estar relacionado com o potencial de redução dos diferentes complexos ou ao impedimento estérico dos grupos de cloro que são menos lábeis que os átomos de bromo, o que por sua vez pode facilitar a interação entre os átomos de platina e o AA;

b) Δt_1 – A formação dos primeiros núcleos:

– Nesta curta etapa do processo vemos a formação de pequenas partículas (R_g da ordem de 2 – 5 nm) concomitantemente à redução do número de partículas existente no meio reacional, o que indica que pode haver uma etapa transitória onde alguns núcleos já possuem tamanho crítico para desencadear o processo de crescimento, e outras se solubilizam em monômeros;

– Nesta etapa nota-se o efeito da concentração de surfactante no meio reacional no sentido de aumentar o período em que Δt_1 se estendeu. Este fenômeno pode estar relacionado com o processo de difusão dos núcleos primários, dificultando a formação de núcleos com tamanho crítico para desencadear o crescimento;

c) Δt_2 – O crescimento via nucleação agregativa (coalescência):

– Nesta etapa do processo vemos a formação de partículas (R_g da ordem de 5 – 12 nm) concomitantemente com o aumento do número de partículas existente no meio reacional;

– Foi possível monitorar nesta etapa parâmetros como a taxa de nucleação agregativa, a janela de nucleação e taxa de crescimento das partículas dados pelo processo agregativo. Vimos que existe uma correlação entre estes parâmetros, que é moldada pela quantidade de

surfactante no meio reacional, de forma que com o aumento da quantidade de surfatante:

- Há um aumento da largura da janela de nucleação;
- Diminuição da taxa de nucleação;
- Diminuição da taxa de crescimento;
- A combinação de efeitos pode ter sido causada também pelo efeito estérico do surfactante, que dificulta o processo agregativo das partículas. Como consequência, é notado um processo agregativo mais controlado, gerando menos partículas, porém maiores;

d) Δt_3 – O crescimento via OR:

- Nesta etapa do processo vemos a formação de partículas (R_g da ordem de 12 – 16 nm), com o número de partículas aproximadamente constante existente no meio reacional;
- Nesta etapa o processo agregativo chega ao seu fim, iniciando o processo de crescimento via OR, que é caracterizado pelo crescimento linear do volume das partículas em função do tempo, sendo este processo dado pela solubilização de partículas primárias pequenas e reprecipitação em partículas maiores;
- Nessa etapa pudemos calcular a taxa de crescimento das partículas e o tempo que esta etapa demorou para ser iniciada. Pudemos notar aqui que a concentração de surfactante impactou na relevância desta etapa de crescimento e no mecanismo como um todo, pois, quanto maior a concentração de surfactante maior foi sua relevância. Isso pode se dar pelo seguinte motivo:
 - Quanto maior a quantidade surfactante, mais difícil é o processo agregativo devido ao impedimento estérico;
 - Contudo, o processo de crescimento via OR depende da reprecipitação de monômeros que são menores, e podem facilmente difundir por entre as cadeias carbônicas do TTAB, driblando o impedimento estérico existente, chegando até a superfície da partícula e se precipitando em sua superfície;

- O aumento da importância desta etapa, somada às características do processo de nucleação agregativa (menor taxa de nucleação e maior janela), com o aumento da concentração de surfactante, tem consequências no produto desta síntese, pois propiciam o surgimento de partículas maiores e mais homogêneas, conforme já indicaram os resultados apresentados na seção 4.2.

A interpretação dos dados obtidos trazem luz ao mecanismo de formação e crescimento das nanopartículas, permitindo descrever as diferentes etapas da síntese. O entendimento dos eventos aqui descritos ajuda a elucidar como são formadas as partículas de platina sintetizadas a partir da redução de K_2PtCl_4 com AA e estabilizadas com TTAB. Tendo em mente que o mecanismo é o mesmo para as diferentes razões de surfactante e precursor de platina, é importante ressaltarmos que existe diferenças no período que cada uma das etapas ocorre. Desta forma, apresentamos na Figura 4.29 como varia o tempo das etapas em cada uma das três amostras estudadas. Notamos, por exemplo, que o período de incubação tende a aumentar com o aumento da concentração de TTAB, assim como o tempo das etapas relacionadas ao crescimento de nucleação e nucleação agregativa, enquanto o tempo da etapa relacionada ao crescimento via OR tende a diminuir, pois este inicia-se mais tardiamente. Como já mencionado, o impacto desse mecanismo interfere nas características das NP formadas, isto é, quanto maior a quantidade de TTAB maiores são os períodos de $\Delta t_{i,1,2}$, menor o período de Δt_3 , maior o R_g e mais estreita a distribuição de tamanho de partículas.

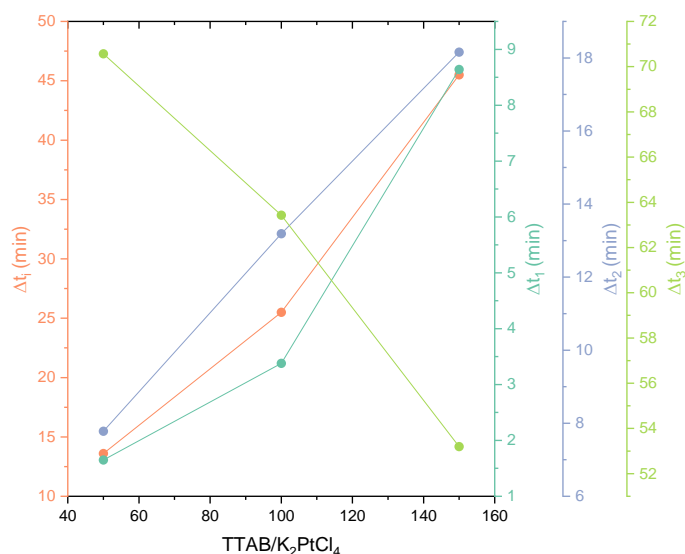


Figura 4.29. Apresentação da relação entre Δt_i , Δt_1 , Δt_2 e Δt_3 e a razão entre TTAB/ K_2PtCl_4

Fonte: Elaborada pelo autor (2022).

4.3.7 Conclusões parciais III

Na seção 4.3 exploramos o mecanismo de formação e crescimento de NP de platina sintetizadas via redução com AA e estabilizadas com TTAB. Concluímos que a síntese se dá por dois mecanismos de crescimento, o mecanismo de nucleação e crescimento agregativo e o mecanismo de OR, sendo a relevância destes mecanismos dependente da concentração de surfactante no meio reacional.

O papel da concentração de surfactante na síntese se mostrou complexo, visto que foi observado impacto desde a nanoestrutura do meio reacional até as características finais das partículas. Tal observação torna-se relevante, pois este conhecimento deve ajudar a controlar de maneira mais fina o tipo de partícula que se deseja obter.

4.4 Caracterização de morfologia e tamanho de partículas de Pt sintetizadas por métodos de deslocamento galvânico

Visando explorar outros métodos de síntese de NP de Pt foram realizados experimentos explorando a rota de deslocamento galvânico. Os resultados voltados a morfologia e tamanho dessas partículas serão apresentados nesta seção. Dentro do conjunto de partículas produzidas pelo método de deslocamento galvânico

exploramos variações na síntese, variando por exemplo tempo de síntese e concentração do K_2PtCl_4 . Também estudamos a síntese via deslocamento galvânico utilizando um suporte de sílica para as partículas de platina.

4.4.1 Redução sobre placa de cobre

A Figura 4.30 apresenta as imagens de SEM obtidas para as partículas de Pt produzidas por GD variando a concentração da solução de K_2PtCl_4 e o tempo em que a solução ficou em contato com o cobre. A imagem mostra as partículas formadas em um plano cartesiano, sendo a abscissa o eixo do tempo e a ordenada o eixo da concentração. Desta forma a Figura 4.30a – Figura 4.30d refere-se as amostras Pt_10_5_GD, Pt_10_30_GD, Pt_3,8_5_GD e Pt_3,8_30_GD, respectivamente.

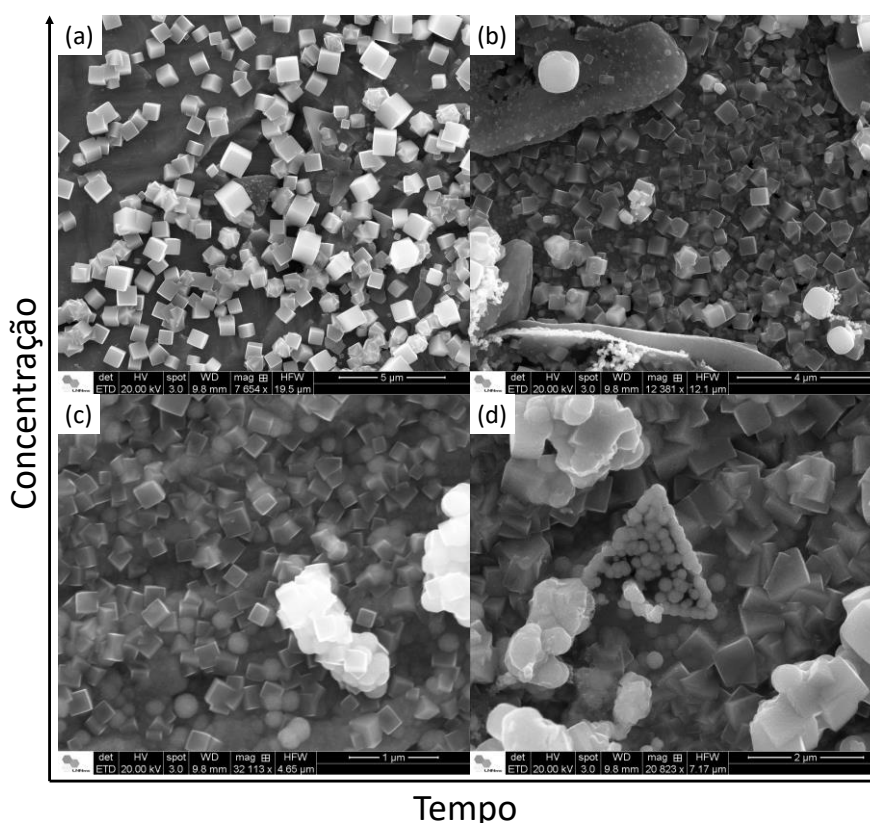


Figura 4.30. Apresentação das imagens de SEM das partículas de Pt sintetizadas pelo método de deslocamento galvânico. Em (a) é apresentado a amostra Pt_10_5_GD, (b)Pt_10_30_GD, (c) Pt_3,8_5_GD e (d) Pt_3,8_30_GD.

Fonte: Elaborada pelo autor (2022).

Primeiramente, é possível observar que as partículas sintetizadas com a solução de K_2PtCl_4 de $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ em contato por 5 minutos apresentou partículas individuais bem dispersas, com morfologia cúbica. Com o aumento do tempo de contato da solução com a placa de cobre as partículas formadas passaram a ser menos dispersas, ou seja, o tempo não impactou diretamente no tamanho das partículas e sim na aparente concentração de cubos na superfície.

As partículas sintetizadas com a solução de K_2PtCl_4 de $3,8 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ em contato por 5 minutos apresentou-se pouco dispersa, com cristais cúbicos sobrepostos, entretanto o aumento do tempo de contato para 30 minutos, provocou um aparente crescimento das partículas. De modo geral o tamanho das partículas formadas por esse método gerou cubos com arestas que variaram de tamanho na faixa de 200 – 2000 nm. A distribuição das partículas nas imagens e ausência de uma separação clara entre as partículas dificulta a contagem, impossibilitando a construção de um histograma para entendimento real do impacto da concentração e tempo no tamanho das partículas. Contudo, fica claro o impacto dos parâmetros avaliados na distribuição e características da Pt.

4.4.1.1 Cinética de redução via GD

Estudos recentes mostraram que a cinética de redução do precursor desempenha um papel essencial não apenas no controle das estruturas internas das partículas primárias, mas também de seus padrões de crescimento, oferecendo mecanismos quantitativos para alcançar sínteses controláveis e previsíveis de nanocristais de metais nobres.¹⁸² Tipicamente, a cinética de redução de uma síntese de nanocristais de metal pode ser descrita usando o modelo de FW, descrito na seção 1.4.3. Nesse mecanismo a primeira reação corresponde à redução relativamente lenta do precursor em solução, enquanto a segunda etapa envolve a redução rápida na superfície das partículas primárias sementes preexistentes, chamadas respectivamente de redução de solução e redução de superfície.¹⁸¹

A taxa da primeira etapa afeta de forma decisiva a estrutura interna das partículas primárias geradas durante a fase de nucleação, enquanto na segunda etapa prevalece o crescimento. Por causa da colisão e transferência de elétrons entre o precursor e o redutor, espera-se que a redução do precursor siga uma lei de taxa de

segunda ordem, que é diretamente proporcional às concentrações de ambos os reagentes. No entanto, como uma quantidade excessiva de agente redutor é usada na maioria das sínteses, a lei da taxa pode ser simplificada em uma reação de pseudo-primeira ordem.¹⁸³ Com técnicas como espectrometria na região do UV-Vis, a concentração do precursor pode ser rastreada como uma função do tempo de reação, e os dados ajustados usando o modelo FW.

A Figura 4.31 apresenta as curvas de UV-Vis obtidas usando o arranjo experimental apresentado na seção 3.4.3.1.1 para as amostras Pt_3,8_GD_Cin (Figura 4.31a) e Pt_0,38_GD_Cin (Figura 4.31b).

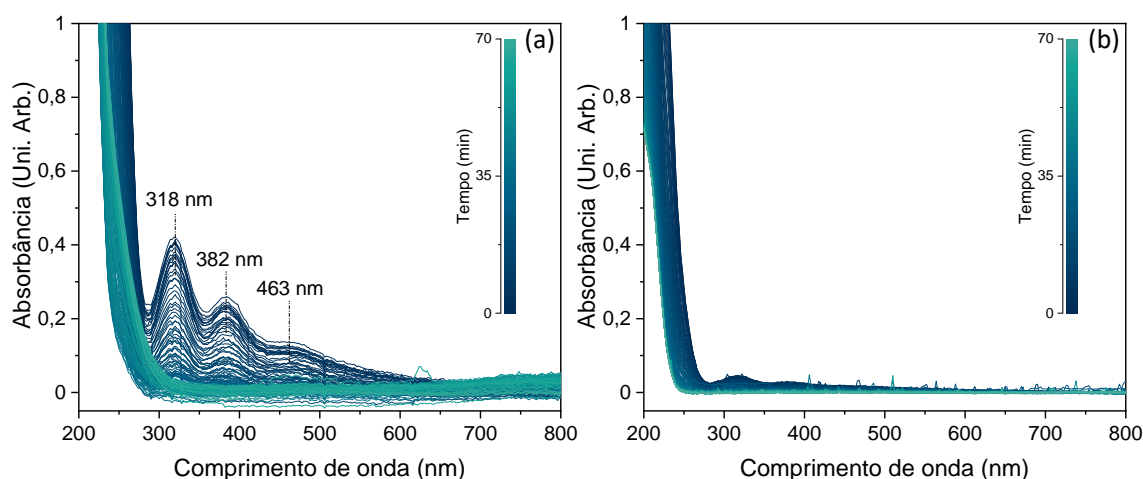


Figura 4.31. Apresentação das curvas de absorção na região do UV-Vis durante a redução de platina pelo método de GD. As curvas obtidas para a amostra Pt_3,8_GD_Cin são apresentadas em (a), evidenciando a extinção das bandas de absorção do complexo de $[\text{PtCl}_4]^{2-}$. Em (b) são apresentados os dados de UV-Vis obtidos para Pt_0,38_GD_Cin.

Fonte: Elaborada pelo autor (2022).

Na Figura 4.31 é possível acompanhar a extinção das bandas de absorção do íon complexo $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ através da diminuição da intensidade dos sinais em função do tempo. Assim é possível construir um gráfico da concentração do sal de platina ($[\text{K}_2\text{PtCl}_4]$) relacionando a absorvância, por exemplo, da banda em 318 nm com a concentração através da lei de Lambert-Beer, que é apresentada para as amostras na Figura 4.32a.

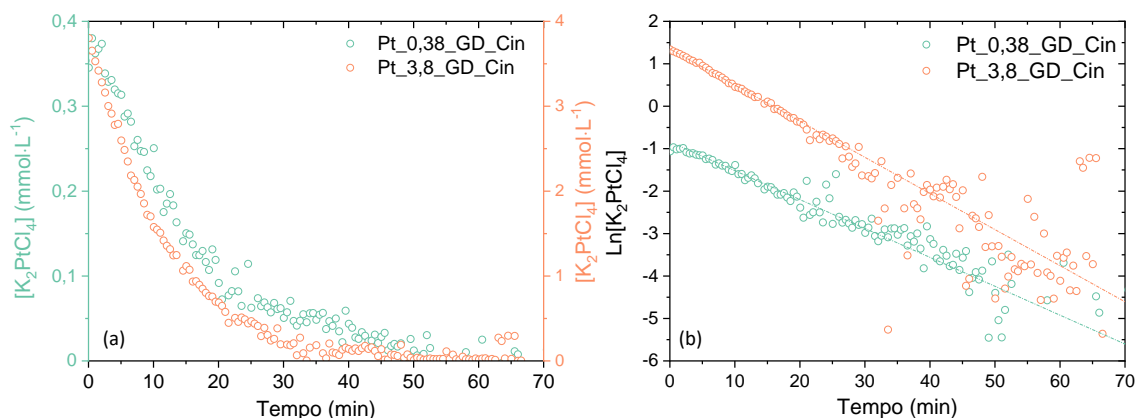


Figura 4.32. (a) Evolução da concentração do precursor de Pt em função do tempo de reação de redução, a partir da intensidade da banda de UV-Vis em 318 nm. Em (b) é apresentado o gráfico de $\ln([K_2PtCl_4]_t)$ em função do tempo, juntamente com uma linha tracejada extrapolada da regressão linear da curva

Fonte: Elaborada pelo autor (2022).

Segundo o modelo de FW podemos representar esta reação da seguinte maneira (Equação 4.14 e 4.15):



Tendo em mente que a concentração do agente redutor nesta síntese é mantida constante durante todo processo de síntese, a cinética desta reação pode ser aproximada com a taxa de reação de pseudo-primeira ordem, simplificada conforme Equação 4.16, onde r é a taxa de reação e k a constante da reação.

$$r = k \cdot [K_2PtCl_4] = \frac{-d[K_2PtCl_4]}{dt} \quad (4.16)$$

A Equação 4.16 pode ser integrada para obter a Equação 4.17, onde $[(K_2PtCl_4)]_t$ e $[(K_2PtCl_4)]_0$ representam a concentração do precursor em um dado tempo e no início da reação, respectivamente.

$$\ln([K_2PtCl_4]_t) = -k \cdot t + \ln([K_2PtCl_4]_0) \quad (4.17)$$

Desta maneira é possível obter graficamente a constante (k) da reação analisada a partir do coeficiente angular (-k) da regressão linear da curva de $\ln([K_2PtCl_4]_t)$ em função do tempo (Figura 4.32b).

Pode-se observar que os valores de $\ln([K_2PtCl_4]_t)$ de fato diminuem linearmente com o tempo de reação, confirmando que a redução foi de primeira ordem no que diz respeito à concentração do precursor. Além disso, como os valores de $\ln([K_2PtCl_4]_t)$ não mostraram nenhuma mudança abrupta da tendência linear apresentada mais claramente no início da reação, é razoável supor que o regime de reação autocatalítica descrito no modelo de Finke-Watzky, governado por k_2 (etapa rápida do mecanismo), não é observado nesta síntese de redução da platina pelo método de GD com cobre.

Com esses dados é possível extrair os valores experimentais de k, $[K_2PtCl_4]_0$ e assim calcular r_0 (taxa de reação quando $t = 0$), sendo tais valores apresentados na Tabela 4.11.

Tabela 4.11. Apresentação dos valores da constante da reação, taxa de reação e concentração inicial de precursor extraídos da cinética de pseudo-primeira ordem.

Amostra	k (min ⁻¹)	$[K_2PtCl_4]_0$ (mmol·L ⁻¹)	r_0 (mmol·L ⁻¹ ·min ⁻¹)
Pt_3,8_GD_Cin	0,090	4,013	0,361
Pt_0,38_GD_Cin	0,072	0,436	0,031

Fonte: Autor.

Conforme mencionado, a taxa de redução inicial de uma síntese pode ser crucial no controle das estruturas internas das partículas primárias, oferecendo uma maneira para controlar a forma dos produtos finais.¹⁸³ Dentre os parâmetros que podem impactar no produto acabado podemos citar a temperatura, tipo e concentração do precursor e poder de redução do agente redutor. Com os resultados obtidos de r_0 pode-se notar que, conforme esperado, a taxa de redução do precursor para a amostra Pt_3,8_GD_Cin é cerca de ~10 vezes mais rápida que para a amostra Pt_0,38_GD_Cin, confirmando a dependência da taxa de nucleação com a concentração. Podemos notar também a linearidade, $r_0 \propto [K_2PtCl_4]_0$, que corrobora a

caracterização dessa reação como uma cinética de redução de pseudo-primeira ordem.

4.4.2 Redução da platina sobre placa de cobre e sílica mesoporosa

Nesta seção são apresentados os resultados das sínteses de Pt suportadas em sílica mesoporosa pelo método de GD, elaboradas com o intuito de produzir partículas suportadas de Pt com diâmetro da ordem de 100 nm. A Figura 4.33 apresenta imagens das amostras sintetizadas sobre superfície de cobre 1 x 3 cm, sendo este, portanto, o agente redutor. Nesta síntese a quantidade de sílica da síntese e a concentração da solução de K_2PtCl_4 foram variadas, sendo produzidas as amostras Pt_3,8_Si_1,3_GD, Pt_10_Si_1,3_GD e Pt_10_Si_2,6_GD.

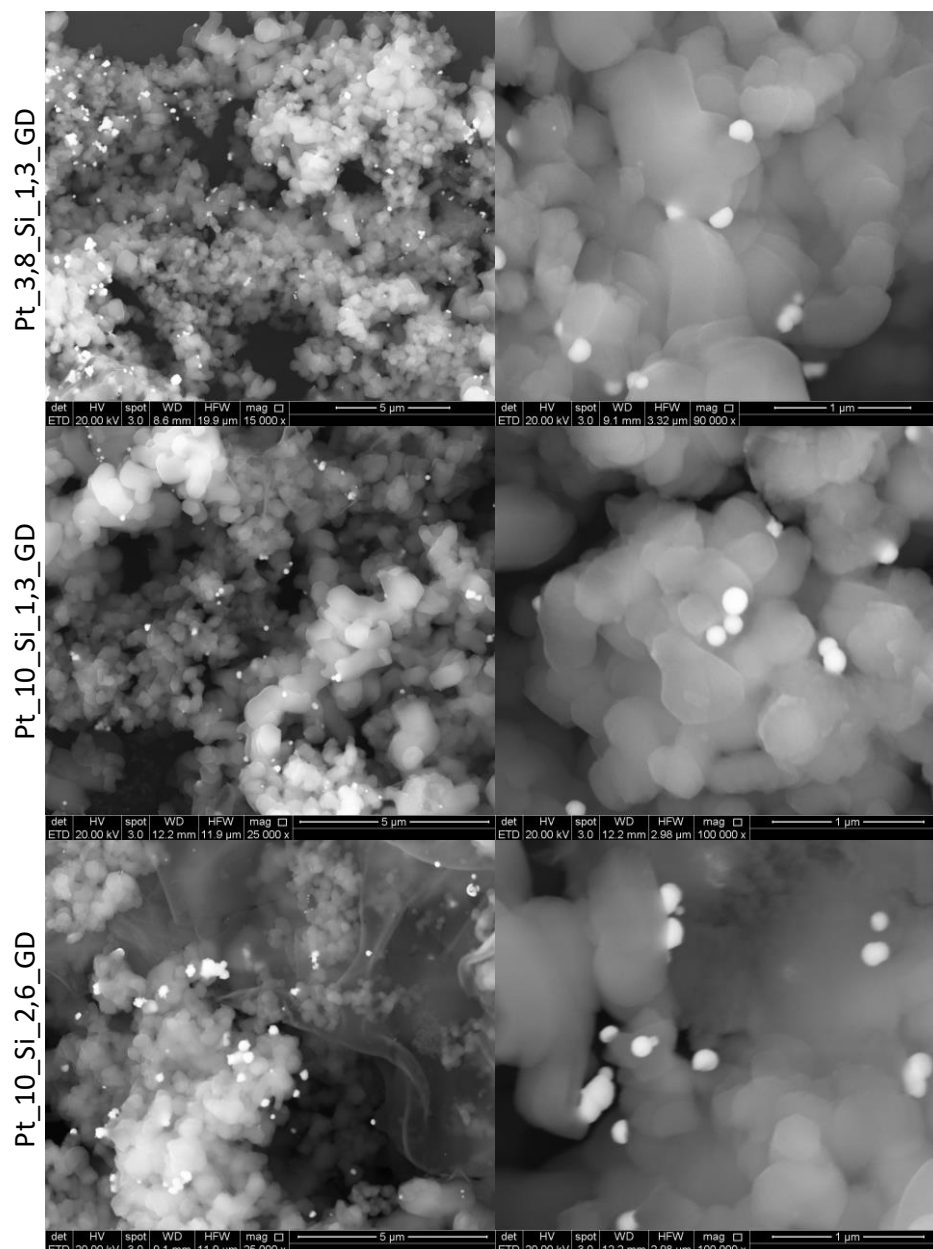


Figura 4.33 Apresentação das imagens de STEM das partículas de Pt sintetizadas pelo método de deslocamento galvânico sobre sílica mesoporosa. Na imagem são apresentadas as amostras Pt_10_Si_2,6_GD, Pt_10_Si_1,3_GD e Pt_3,8_Si_1,3_GD.

Fonte: Elaborada pelo autor (2022).

Podemos notar que, de maneira geral, as partículas de Pt sintetizadas sobre a $m\text{SiO}_2$ não apresentaram morfologia de cubos, são mais esféricas e bem distribuídas sobre o suporte. Para avaliar a distribuição de diâmetro das partículas produzidas por esse método as partículas foram contadas e o diâmetro mapeado para determinar o diâmetro médio, a partir das imagens de microscopia apresentadas na Figura 4.33. A

Figura 4.34 reúne os histogramas construídos para cada uma das amostras sintetizadas, isto é, as amostras Pt_10_Si_2,6_GD, Pt_10_Si_1,3_GD e Pt_3,8_Si_1,3_GD, respectivamente. Em cada um dos histogramas foi realizado um ajuste matemático utilizando a Equação 4.1, de onde pudemos extrair informações sobre o diâmetro médio das partículas bem como o desvio padrão da distribuição, sendo tais valores apresentados na Figura 4.34d. Analisando os resultados obtidos para as amostras preparadas com solução de K_2PtCl_4 igual a $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ o aumento da massa de $mSiO_2$ impactou tanto no diâmetro médio das partículas quanto no desvio padrão, que foram menores para a amostra Pt_10_Si_2,6_GD. Por sua vez a amostra Pt_3,8_Si_1,3_GD mostrou maior diâmetro de partícula bem como o maior valor de σ . A faixa de diâmetro médio de partícula obtido para esse conjunto de amostras variou entre $\sim 110 - 150 \text{ nm}$. Com o intuito de comparar o impacto dos parâmetros de síntese na largura relativa das distribuições de diâmetro de partícula, foram calculados e tabelados o DPR destas distribuições, que são apresentados junto com os valores de diâmetro médio e desvio padrão das amostras na Tabela 4.12. A variação relativa do desvio padrão entre as amostras é semelhante, sendo, porém, o menor valor obtido para a Pt_10_Si_2,6_GD, indicando que esta amostra apresentou um melhor controle da distribuição de diâmetro das partículas produzidas.

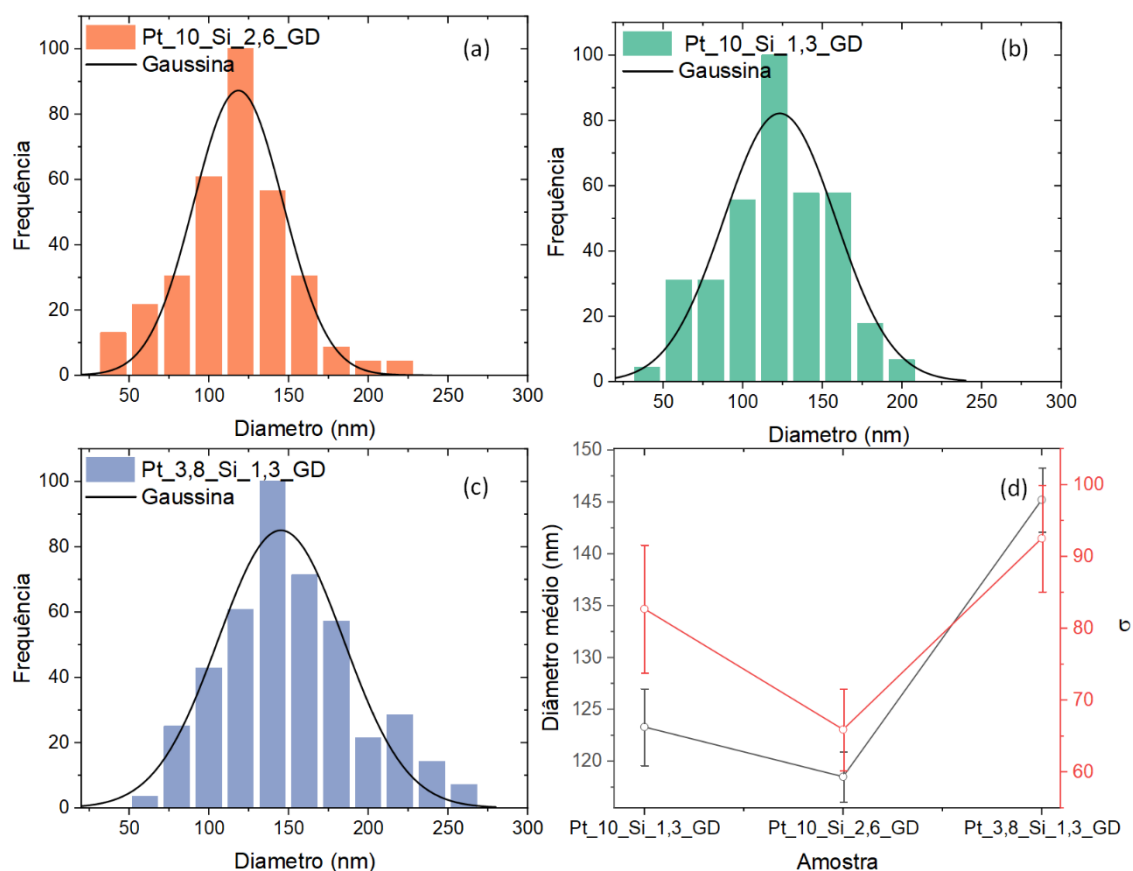


Figura 4.34. Apresentação dos histogramas obtidos com os dados de diâmetro das partículas de (a) Pt₁₀Si_{2,6}GD, (b) Pt₁₀Si_{1,3}GD e (c) Pt_{3,8}Si_{1,3}GD. Em (d) é apresentado os valores de diâmetro médio e σ obtidos do ajuste de uma distribuição gaussiana aos histogramas.

Fonte: Elaborada pelo autor (2022).

Tabela 4.12. Apresentação dos valores de diâmetro médio, desvio padrão e desvio padrão relativo obtidos para as amostras de Pt sintetizadas pelo método de GD sobre sílica mesoporosa.

Amostra	Diâmetro médio (nm)	σ	DPR (%)
Pt ₁₀ Si _{1,3} GD	123,3	82,7	67,1
Pt ₁₀ Si _{2,6} GD	118,5	65,9	55,6
Pt _{3,8} Si _{1,3} GD	145,2	92,5	63,7

Fonte: Autor.

4.4.3 Conclusões parciais IV

Na seção 4.4 foram apresentados resultados de distribuição de tamanho e morfologia de partículas de Pt preparadas por síntese de GD com o objetivo primário de produzir partículas maiores que 100 nm. Com a rota eletroquímica de deslocamento galvânico obtivemos partículas cúbicas em sua maioria, sendo o controle do tempo e concentração importantes para obtenção de partículas uniformes, onde os cristais cresçam de maneira independente. O estudo da cinética de redução da platina por essa rota satisfaz o modelo de FW, sendo a reação controlada, no tempo de reação estudado, pelo processo de nucleação, não sendo, portanto, claramente observada a etapa autocatalítica da reação.

Por fim, estudamos a influência da massa de $m\text{SiO}_2$ e concentração do precursor de platina na distribuição de diâmetro e morfologia das partículas para as amostras Pt_x_Si_y_GD. Esse conjunto de amostras produziu partículas arredondas, bem distribuídas sobre o suporte, com diâmetro da ordem de $\sim 110 - 150$ nm.

Capítulo 5 Conclusões

5.1 Conclusões

Como conclusões deste trabalho destacamos a caracterização do precursor das nanopartículas de Pt, onde demonstramos haver troca do ligante do complexo de platina. Exploramos a síntese de partículas coloidais de platina, reduzidas com BH e AA, onde concluímos que a quantidade de TTAB pode influenciar no raio e na dispersão das partículas, enquanto o agente redutor indicou influenciar principalmente na morfologia e orientação preferencial de crescimento das partículas.

Com as avaliações da rota de síntese via GD demonstramos o impacto de presença ou não de um suporte no tamanho e morfologia das partículas, e concluímos que a via GD pode ser uma alternativa atraente para a síntese de nanocristais com diâmetro da ordem de 100 – 150 nm. Avaliamos também o mecanismo de formação das partículas de Pt pela redução de GD, e concluímos que os cristais formados por essa rota passam pelo mecanismo descrito do FW, onde há uma etapa lenta de redução, seguida por uma etapa autocatalítica.

Por fim pudemos concluir que o mecanismo de formação e crescimento de partículas coloidais de Pt, reduzidas com AA e estabilizadas com TTAB, envolve diversas etapas, desde alterações químicas ligadas ao complexo de platina até o mecanismo clássico de formação via OR. Também pudemos concluir que a concentração de TTAB pode impactar nos tempos envolvidos em cada etapa do mecanismo de formação, sendo este impacto também relacionado com a taxa de crescimento via mecanismo agregativo e via OR.

Nesta tese exploramos diversas rotas de síntese para a produção de NP de platina, e pudemos compreender que é possível controlar o tamanho e a dispersão variando a rota de síntese e a razão de agente de estabilização da síntese. Por conseguinte, nossos estudos de mecanismos de formação e crescimento ajudam a melhorar o controle da síntese, conduzindo a ciência da síntese de Pt ao estado da arte, indicando a possibilidade de uma escolha mais racional dos parâmetros de síntese.

REFERÊNCIAS

- 1 JEEVANANDAM, J. *et al.* Review on nanoparticles and nanostructured materials: History, sources, toxicity and regulations. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, v. 9, n. 1, p. 1050–1074, 2018.
- 2 LEE, J. *et al.* Nonclassical nucleation and growth of inorganic nanoparticles. *Nature Reviews Materials*, v. 1, n. 8, p. 1–16, 2016.
- 3 TALAPIN, D. V. *et al.* Prospects of colloidal nanocrystals for electronic and optoelectronic applications. *Chemical Reviews*, v. 110, n. 1, p. 389–458, 2010.
- 4 ASTRUC, D. Introduction: nanoparticles in catalysis. *Chemical Reviews*, v. 120, n. 2, p. 461–463, 2020.
- 5 SOMORJAI, G. A. *et al.* Clusters, surfaces, and catalysis. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, v. 103, n. 28, p. 10577–10583, 2006.
- 6 KIRTANE, A. R. *et al.* Nanotechnology approaches for global infectious diseases. *Nature Nanotechnology*, v. 16, n. 4, p. 369–384, 2021.
- 7 KRISHNA, V. D. *et al.* Nanotechnology: review of concepts and potential application of sensing platforms in food safety. *Food Microbiology*, v. 75, n. October, p. 47–54, 2018.
- 8 FAN, Z.; ZHANG, H. Template synthesis of noble metal nanocrystals with unusual crystal structures and their catalytic applications. *Accounts of Chemical Research*, v. 49, n. 12, p. 2841–2850, 2016.
- 9 ZHANG, X. *et al.* Shape-controlled synthesis of Pt nanopeanuts. *Scientific Reports*, v. 6, p. 1–7, 2016.
- 10 CHAKRABORTY, I. *et al.* A stable, quasi-2D modification of silver: optical, electronic, vibrational and mechanical properties, and first principles calculations. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 26, n. 2, p. 1–10, 2014.
- 11 SINGH, A.; SAI, T. P.; GHOSH, A. Electrochemical fabrication of ultralow noise metallic nanowires with hcp crystalline lattice. *Applied Physics Letters*, v. 93, n. 10, p. 1–4, 2008.
- 12 WANG, S. *et al.* Aqueous solution synthesis of Pt-M (M = Fe, Co, Ni) bimetallic nanoparticles and their catalysis for the hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane. *ACS Applied Materials and Interfaces*, v. 6, n. 15, p. 12429–12435, 2014.

- 13 HUANG, Y. *et al.* Reduced graphene oxide supported palladium nanoparticles via photoassisted citrate reduction for enhanced electrocatalytic activities. *ACS Applied Materials and Interfaces*, v. 6, n. 18, p. 15795–15801, 2014.
- 14 WANG, L. *et al.* On the role of ascorbic acid in the synthesis of single-crystal hyperbranched platinum nanostructures. *Crystal Growth and Design*, v. 10, n. 8, p. 3454–3460, 2010.
- 15 WANG, C. *et al.* Design and synthesis of bimetallic electrocatalyst with multilayered Pt-skin surfaces. *Journal of the American Chemical Society*, v. 133, n. 36, p. 14396–14403, 2011.
- 16 JOO, S. H. *et al.* Thermally stable Pt/mesoporous silica core-shell nanocatalysts for high-temperature reactions. *Nature Materials*, v. 8, n. 2, p. 126–131, 2009.
- 17 CHEN, J. *et al.* Shape-controlled synthesis of platinum nanocrystals for catalytic and electrocatalytic applications. *Nano Today*, v. 4, n. 1, p. 81–95, 2009.
- 18 CAO, S. *et al.* Size and shape-dependent catalytic performances of oxidation and reduction reactions on nanocatalysts. *Chemical Society Reviews*, v. 45, n. 17, p. 4747–4765, 2016.
- 19 LIU, X. *et al.* Shape-controlled synthesis of concave Pt and willow-like Pt nanocatalysts via electrodeposition with hydrogen adsorption/desorption and investigation of their electrocatalytic performances toward ethanol oxidation reaction. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, v. 8, n. 16, p. 6449–6457, 2020.
- 20 SÁNCHEZ-SÁNCHEZ, C. *et al.* Imaging structure sensitive catalysis on different shape-controlled platinum nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, v. 132, n. 16, p. 5622–5624, 2010.
- 21 DEVIVARAPRASAD, R. *et al.* Oxygen reduction reaction and peroxide generation on shape-controlled and polycrystalline platinum nanoparticles in acidic and alkaline electrolytes. *Langmuir*, v. 30, n. 29, p. 8995–9006, 2014.
- 22 YE, J. ‘
- 23 WANG, H. *et al.* Shape and size-controlled synthesis in hard templates: sophisticated chemical reduction for mesoporous monocrystalline platinum nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, v. 133, n. 37, p. 14526–14529, 2011.

- 24 DU, L. *et al.* Polyelectrolyte assisted synthesis and enhanced oxygen reduction activity of Pt nanocrystals with controllable shape and size. *ACS Applied Materials and Interfaces*, v. 6, n. 16, p. 14043–14049, 2014.
- 25 DEMORTIÈRE, A. *et al.* Shape-controlled platinum nanocubes and their assembly into two-dimensional and three-dimensional superlattices. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 112, n. 46, p. 14583–14592, 2008.
- 26 TSUNG, C. K. *et al.* Sub-10 nm platinum nanocrystals with size and shape control: catalytic study for ethylene and pyrrole hydrogenation. *Journal of the American Chemical Society*, v. 131, n. 16, p. 5816–5822, 2009.
- 27 FORBES, L. M.; GOODWIN, A. P.; CHA, J. N. Tunable size and shape control of platinum nanocrystals from a single peptide sequence. *Chemistry of Materials*, v. 22, n. 24, p. 6524–6528, 2010.
- 28 LISIECKI, I. Size, shape, and structural control of metallic nanocrystals. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 109, n. 25, p. 12231–12244, 2005.
- 29 LEE, H. *et al.* Morphological control of catalytically active platinum nanocrystals. *Angewandte Chemie*, v. 118, n. 46, p. 7988–7992, 2006.
- 30 WANG, L. *et al.* Rapid and efficient synthesis of platinum nanodendrites with high surface area by chemical reduction with formic acid. *Chemistry of Materials*, v. 22, n. 9, p. 2835–2841, 2010.
- 31 YAO, T. *et al.* Probing nucleation pathways for morphological manipulation of platinum nanocrystals. *Journal of the American Chemical Society*, v. 134, n. 22, p. 9410–9416, 2012.
- 32 ZHONG, H.; MIRKOVIC, T.; SCHOLES, G. D. Nanocrystal synthesis. In: ANDREWS, D. L.; SCHOLES, G. D.; WIEDERRECHT, G. P. *Comprehensive Nanoscience and Technology*. [S.l]: Elsevier, 2011, p. 153–201.
- 33 CHANG, L.Y. *et al.* Control of morphology and size of platinum crystals through amphiphilic polymer-assisted microemulsions and their uses in dye-sensitized solar cells. *Journal of Materials Chemistry*, v. 22, n. 24, p. 12305–12312, 2012.
- 34 SUMANTH KUMAR, D.; JAI KUMAR, B.; MAHESH, H. M. Quantum nanostructures (QDs): an overview. In: BHAGYARAJ, S. M. *et al.* *Synthesis of Inorganic Nanomaterials*. Woodhead: Elsevier, 2018, p. 59–88.

- 35 ZARZAR, L. D. *et al.* Multiphoton lithography of nanocrystalline platinum and palladium for site-specific catalysis in 3D microenvironments. *Journal of the American Chemical Society*, v. 134, n. 9, p. 4007–4010, 2012.
- 36 CASSOUX, P.; VALADE, L.; FABRE, P.L. Electrochemical methods, electrocrystallization. In: MCCLEVERTY, J. A.; MEYER, T. J. *Comprehensive Coordination Chemistry II*. [S.l]: Elsevier, 2003, p. 761–773.
- 37 TIAN, N. *et al.* Synthesis of tetrahedral platinum nanocrystals with high-index facets and high electro-oxidation activity. *Science*, v. 316, n. 5825, p. 732–735, 2007.
- 38 QU, L.; DAI, L.; OSAWA, E. Shape/size-controlled syntheses of metal nanoparticles for site-selective modification of carbon nanotubes. *Journal of the American Chemical Society*, v. 128, n. 16, p. 5523–5532, 2006.
- 39 MILAZZO, R. G. *et al.* Spontaneous galvanic displacement of Pt nanostructures on nickel foam: synthesis, characterization and use for hydrogen evolution reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 43, n. 16, p. 7903–7910, 2018.
- 40 KUAI, L.; WANG, S.; GENG, B. Gold–platinum yolk–shell structure: a facile galvanic displacement synthesis and highly active electrocatalytic properties for methanol oxidation with super CO-tolerance. *Chemical Communications*, v. 47, n. 21, p. 6093–6095, 2011.
- 41 TAHIR, K. *et al.* Facile and green synthesis of phytochemicals capped platinum nanoparticles and in vitro their superior antibacterial activity. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, v. 166, p. 246–251, 2017.
- 42 AHMED, E. *et al.* Synthesis of ultra-small platinum, palladium and gold nanoparticles by *Shewanella loihica* PV-4 electrochemically active biofilms and their enhanced catalytic activities. *Journal of Saudi Chemical Society*, v. 22, n. 8, p. 919–929, 2018.
- 43 CHIU, C. Y. *et al.* Platinum nanocrystals selectively shaped using facet-specific peptide sequences. *Nature Chemistry*, v. 3, n. 5, p. 393–399, 2011.
- 44 CHEONG, S. *et al.* In situ and ex situ studies of platinum nanocrystals: growth and evolution in solution. *Journal of the American Chemical Society*, v. 131, n. 40, p. 14590–14595, 2009.

- 45 THIELE, E. W. Relation between catalytic activity and size of particle. *Industrial and Engineering Chemistry*. v. 31, n. 7, p. 916-920, 1939.
- 46 HVOLBÆK, B. *et al.* Catalytic activity of Au nanoparticles. *Nano Today*. v. 2, n. 4, p. 14-18, 2007.
- 47 HUANG, R. *et al.* Structure and stability of platinum nanocrystals: from low-index to high-index facets. *Journal of Materials Chemistry*, v. 21, n. 31, p. 11578, 2011.
- 48 NGUYEN, V.L. *et al.* Structure and morphology of platinum nanoparticles with critical new issues of low- and high-index facets. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, v. 3, n. 2, p. 025005, 2012.
- 49 NARAYANAN, R.; ELSAYED, M. A. Shape-dependent catalytic activity of platinum nanoparticles in colloidal solution. *Nano Letters*, v. 4, n. 7, p. 1343–1348, 2004.
- 50 BRATLIE, K. M. *et al.* Platinum nanoparticle shape effects on benzene hydrogenation selectivity. *Nano Letters*, v. 7, n. 10, p. 3097–3101, 2007.
- 51 XIONG, Y.; WILEY, B. J.; XIA, Y. Nanocrystals with unconventional shapes: a class of promising catalysts. *Angewandte Chemie*, v. 46, n. 38, p. 7157–7159, 2007.
- 52 PECCHI, G. *et al.* Relation between defects and catalytic activity of calcium doped LaFeO₃ perovskite. *Solid State Ionics*, v. 187, n. 1, p. 27–32, 2011.
- 53 YANG, F. *et al.* Copper doped ceria nanospheres: surface defects promoted catalytic activity and a versatile approach. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 2, n. 16, p. 5662–5667, 2014
- 54 RAMPINO, L. D.; NORD, F. F. Preparation of palladium and platinum synthetic high polymer catalysts and the relationship between particle size and rate of hydrogenation. *Journal of the American Chemical Society*, v. 63, n. 10, p. 2745–2749, 1941.
- 55 PASSOS, A. R. *et al.* Three-dimensional strain dynamics govern the hysteresis in heterogeneous catalysis. *Nature Communications*, v. 11, p. 1–8, 2020.
- 56 SU, D. Advanced electron microscopy characterization of nanomaterials for catalysis. *Green Energy and Environment*, v. 2, n. 2, p. 70–83, 2017.
- 57 BOYES, E. D. *et al.* Visualizing single atom dynamics in heterogeneous catalysis using analytical in situ environmental scanning transmission electron

- microscopy. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, v. 378, n. 2186, p. 1–23, 2020.
- 58 KAWASAKI, T. *et al.* Environmental TEM observation of deformations of catalytic gold nanoparticles under reaction gas condition. *Microscopy and Microanalysis*, v. 18, n. S2, p. 1182–1183, 2012.
- 59 MELINTE, G. *et al.* High resolution environmental TEM investigation of the catalytic channeling of few-layer graphene. *European Microscopy Congress 2016: Proceedings*, v. 4, n. 3, p. 163–164, 2016.
- 60 SAYRE, D. Prospects for long-wavelength X-ray microscopy and diffraction. In: SCHLENKER, M. *Imaging Processes and Coherence in Physics*. [S.l.]: Springer, 1980, p. 229–235.
- 61 MIAO, J. *et al.* Extending the methodology of X-ray crystallography to allow imaging of micrometre-sized non-crystalline specimens. *Nature*, v. 400, p. 342–344, 1999.
- 62 CHAPMAN, H. N.; NUGENT, K. A. Coherent lensless X-ray imaging. *Nature Photonics*, v. 4, n. 12, p. 833–839, 2010.
- 63 ÖZTÜRK, H. *et al.* Performance evaluation of Bragg coherent diffraction imaging. *New Journal of Physics*, v. 19, n. 10, p. 1–11, 2017.
- 64 ROBINSON, I.; HARDER, R. Coherent X-ray diffraction imaging of strain at the nanoscale. *Nature Materials*, v. 8, n. 4, p. 291–298, 2009.
- 65 SUZANA, A. F. *et al.* In situ three-dimensional imaging of strain in gold nanocrystals during catalytic oxidation. *Nanoscale Advances*, v. 1, n. 8, p. 3009–3014, 2019.
- 66 ROCHET, A. *et al.* In situ reactor to image catalysts at work in three-dimensions by Bragg coherent X-ray diffraction. *Catalysis Today*, v. 336, p. 169–173, 2019.
- 67 LIU, Y. *et al.* Stability limits and defect dynamics in Ag nanoparticles probed by bragg coherent diffractive imaging. *Nano Letters*, v. 17, n. 3, p. 1595–1601, 2017.
- 68 ULVESTAD, A. *et al.* Single particle nanomechanics in operando batteries via lensless strain mapping. *Nano Letters*, v. 14, n. 9, p. 5123–5127, 2014.
- 69 ULVESTAD, A. *et al.* Topological defect dynamics in operando battery nanoparticles. *Science*, v. 348, n. 6241, p. 1344–1347, 2015.

- 70 ULVESTAD, A. *et al.* In situ 3D imaging of catalysis induced strain in gold nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry Letters*, v. 7, n. 15, p. 3008–3013, 2016.
- 71 YAU, A. *et al.* Imaging the hydrogen absorption dynamics of individual grains in polycrystalline palladium thin films in 3D. *ACS Nano*, v. 11, n. 11, p. 10945–10954, 2017.
- 72 LAMER, V. K.; DINEGAR, R. H. Theory, Production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols. *Journal of the American Chemical Society*, v. 72, n. 11, p. 4847–4854, 1950.
- 73 WANG, F. *et al.* Kinetics and mechanisms of aggregative nanocrystal growth. *Chemistry of Materials*, v. 26, n. 1, p. 5–21, 2014.
- 74 WHITEHEAD, C. B.; ÖZKAR, S.; FINKE, R. G. LaMer's 1950 model for particle formation of instantaneous nucleation and diffusion-controlled growth: A historical look at the model's origins, assumptions, equations, and underlying sulfur sol formation kinetics data. *Chemistry of Materials*, v. 31, n. 18, p. 7116–7132, 2019.
- 75 MURRAY, C. B.; NORRIS, D. J.; BAWENDI, M. G. Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = S, Se, Te) semiconductor nanocrystallites. *Journal of the American Chemical Society*, v. 115, n. 19, p. 8706–8715, 1993.
- 76 OWEN, J. S. *et al.* Precursor conversion kinetics and the nucleation of cadmium selenide nanocrystals. *Journal of the American Chemical Society*, v. 132, n. 51, p. 18206–18213, 2010.
- 77 ARSHADI, S.; MOGHADDAM, J.; ESKANDARIAN, M. LaMer diagram approach to study the nucleation and growth of Cu₂O nanoparticles using supersaturation theory. *Korean Journal of Chemical Engineering*, v. 31, n. 11, p. 2020–2026, 2014.
- 78 CAETANO, B. L. *et al.* In situ and simultaneous UV-vis/SAXS and UV-vis/XAFS time-resolved monitoring of ZnO quantum dots formation and growth. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 115, n. 11, p. 4404–4412, 2011.
- 79 CAETANO, B. L. *et al.* Mechanisms of SnO₂ nanoparticles formation and growth in acid ethanol solution derived from SAXS and combined raman-XAS time-resolved studies. *Chemistry of Materials*, v. 26, n. 23, p. 6777–6785, 2014.

- 80 CHIAVACCI, L. A. *et al.* Thermostimulated sol–gel transition in suspensions of sulfate-zirconium oxychloride. *Journal of Applied Crystallography*, v. 30, n. 5, p. 750–754, 1997.
- 81 PENN, R. L. Kinetics of oriented aggregation. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 108, n. 34, p. 12707–12712, 2004.
- 82 SABIR, T. S. *et al.* Mechanistic investigation of seeded growth in triblock copolymer stabilized gold nanoparticles. *Langmuir*, v. 29, n. 12, p. 3903–3911, 2013.
- 83 RICHARDS, V. N.; SHIELDS, S. P.; BUHRO, W. E. Nucleation control in the aggregative growth of bismuth nanocrystals. *Chemistry of Materials*, v. 23, n. 2, p. 137–144, 2011.
- 84 RICHARDS, V. N.; RATH, N. P.; BUHRO, W. E. Pathway from a molecular precursor to silver nanoparticles: the prominent role of aggregative growth. *Chemistry of Materials*, v. 22, n. 11, p. 3556–3567, 2010.
- 85 NARAYANAN, A. *et al.* A first order phase transition mechanism underlies protein aggregation in mammalian cells. *eLife*, v. 8, p. 1–26, 2019.
- 86 BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. Hydrolysis and condensation II. In: BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. *Sol-Gel Science*. [S.l.]: Elsevier, 1990, p. 96–233.
- 87 BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. Particulate sols and gels. In: BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. *Sol-Gel Science*. [S.l.]: Elsevier, 1990, p. 234–301.
- 88 BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. Gelation. In: BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. *Sol-Gel Science*. [S.l.]: Elsevier, 1990, p. 302–355.
- 89 THANH, N. T. K.; MACLEAN, N.; MAHIDDINE, S. Mechanisms of nucleation and growth of nanoparticles in solution. *Chemical Reviews*, v. 114, n. 15, p. 7610–7630, 2014.
- 90 SKRDLA, P. J. Roles of nucleation, denucleation, coarsening, and aggregation kinetics in nanoparticle preparations and neurological disease. *Langmuir*, v. 28, n. 10, p. 4842–4857, 2012.
- 91 JUNGBLUT, S.; JOSWIG, J.-O.; EYCHMÜLLER, A. Diffusion and reaction-limited cluster aggregation revisited. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 21, n. 10, p. 5723–5729, 2019.

- 92 ALLAIN, C.; CLOITRE, M.; WAFRA, M. Aggregation and sedimentation in colloidal suspensions. *Physical Review Letters*, v. 74, n. 8, p. 1478–1481, 1995.
- 93 LV, W. *et al.* Understanding the oriented-attachment growth of nanocrystals from an energy point of view: a review. *Nanoscale*, v. 6, n. 5, p. 2531–2547, 2014.
- 94 ZHANG, J.; HUANG, F.; LIN, Z. Progress of nanocrystalline growth kinetics based on oriented attachment. *Nanoscale*, v. 2, n. 1, p. 18–34, 2010.
- 95 LEE, E. J. H. *et al.* Oriented attachment: an effective mechanism in the formation of anisotropic nanocrystals. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 109, n. 44, p. 20842–20846, 2005.
- 96 CRAIEVICH, A. F. Small-angle X-ray scattering by nanostructured materials. In: KLEIN, L.; APARICIO, M.; JITIANU, A. *Handbook of Sol-Gel Science and Technology*. [S.l.]: Springer, 2018, p. 1185–1230.
- 97 WEITZ, D. A. *et al.* Limits of the fractal dimension for irreversible kinetic aggregation of gold colloids. *Physical Review Letters*, v. 54, n. 13, p. 1416–1419, 1985.
- 98 TANG, S. *et al.* Fractal morphology and breakage of DLCA and RLCA aggregates. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 221, n. 1, p. 114–123, 2000.
- 99 CAETANO, B. L. *et al.* Revisiting the ZnO Q-dot formation toward an integrated growth model: from coupled time resolved UV-Vis/SAXS/XAS data to multivariate analysis. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 121, n. 1, p. 886–895, 2017.
- 100 GAUER, C.; WU, H.; MORBIDELLI, M. Control of coalescence in clusters of elastomer colloids through manipulation of polymer composition. *Macromolecules*, v. 42, n. 22, p. 9103–9110, 2009.
- 101 ROSSIER, M. *et al.* Energy-efficient noble metal recovery by the use of acid-stable nanomagnets. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 49, n. 19, p. 9355–9362, 2010.
- 102 LEE, E. J. H. *et al.* Growth kinetics of tin oxide nanocrystals in colloidal suspensions under hydrothermal conditions. *Chemical Physics*, v. 328, n. 1–3, p. 229–235, 2006.

- 103 HUANG, F.; ZHANG, H.; BANFIELD, J. F. Two-stage crystal-growth kinetics observed during hydrothermal coarsening of nanocrystalline ZnS. *Nano Letters*, v. 3, n. 3, p. 373–378, 2003.
- 104 ZHANG, J. *et al.* Oriented attachment kinetics for ligand capped nanocrystals: Coarsening of thiol-PbS nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 111, n. 6, p. 1449–1454, 2007.
- 105 AVRAMI, M. Kinetics of phase change: II transformation-time relations for random distribution of nuclei. *The Journal of Chemical Physics*, v. 8, n. 2, p. 212–224, 1940.
- 106 AVRAMI, M. Granulation, phase change, and microstructure kinetics of phase Change: III. *The Journal of Chemical Physics*, v. 9, n. 2, p. 177–184, 1941.
- 107 AVRAMI, M. Kinetics of phase change: I general theory. *The Journal of Chemical Physics*, v. 7, n. 12, p. 1103–1112, 1939.
- 108 BURBELKO, A. A.; FRAŚ, E.; KAPTURKIEWICZ, W. About Kolmogorov's statistical theory of phase transformation. *Materials Science and Engineering: A*, v. 413–414, p. 429–434, 2005.
- 109 SHIELDS, S. P.; RICHARDS, V. N.; BUHRO, W. E. Nucleation control of size and dispersity in aggregative nanoparticle growth: a study of the coarsening kinetics of thiolate-capped gold nanocrystals. *Chemistry of Materials*, v. 22, n. 10, p. 3212–3225, 2010.
- 110 KOHOUT, J. An alternative to the JMAK equation for a better description of phase transformation kinetics. *Journal of Materials Science*, v. 43, n. 4, p. 1334–1339, 2008.
- 111 FINNEY, E. E.; FINKE, R. G. Is there a minimal chemical mechanism underlying classical Avrami-Erofe'ev treatments of phase-transformation kinetic Data? *Chemistry of Materials*, v. 21, n. 19, p. 4692–4705, 2009.
- 112 WATZKY, M. A.; FINKE, R. G. Nanocluster size-control and “magic number” investigations: experimental tests of the “living-metal polymer” concept and of mechanism-based size-control predictions leading to the syntheses of iridium(0) nanoclusters centering about four sequential magic . *Chemistry of Materials*, v. 9, n. 12, p. 3083–3095, 1997.

- 113 IASHCHISHYN, I. A. *et al.* Finke–Watzky two-step nucleation–autocatalysis model of S100A9 amyloid formation: protein misfolding as “nucleation” event. *ACS Chemical Neuroscience*, v. 8, n. 10, p. 2152–2158, 2017.
- 114 BESSON, C.; FINNEY, E. E.; FINKE, R. G. A mechanism for transition-metal nanoparticle self-assembly. *Journal of the American Chemical Society*, v. 127, n. 22, p. 8179–8184, 2005.
- 115 AMIRJANI, A.; HAGHSHENAS, D. F. Modified Finke–Watzky mechanisms for the two-step nucleation and growth of silver nanoparticles. *Nanotechnology*, v. 29, n. 50, p. 505602, 2018.
- 116 YAO, S. *et al.* Insights into the formation mechanism of rhodium nanocubes. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 116, n. 28, p. 15076–15086, 2012.
- 117 OSTWALD, V. W. Über die vermeintliche isomerie des roten und gelben quecksilberoxyds und die oberflächenspannung fester körper. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, v. 34, n. 1, p. 495–503, 1900.
- 118 REISS, H. The growth of uniform colloidal dispersions. *The Journal of Chemical Physics*, v. 19, n. 4, p. 482–487, 1951.
- 119 LIFSHITZ, I. M.; SLYOZOV, V. V. The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 19, n. 1–2, p. 35–50, 1961.
- 120 WAGNER, V. C. Theorie der alterung von niederschliigen durch umlosen. *Elektrochem*, v. 65, n. 7–8, p. 581–591, 1961.
- 121 HARADA, M.; KATAGIRI, E. Mechanism of silver particle formation during photoreduction using in situ time-resolved saxs analysis. *Langmuir*, v. 26, n. 23, p. 17896–17905, 2010.
- 122 JI, X. *et al.* Size control of gold nanocrystals in citrate reduction: the third role of citrate. *Journal of the American Chemical Society*, v. 129, n. 45, p. 13939–13948, 2007.
- 123 JANA, N. R.; PENG, X. Single-phase and gram-scale routes toward nearly monodisperse Au and other noble metal nanocrystals. *Journal of the American Chemical Society*, v. 125, n. 47, p. 14280–14281, 2003.
- 124 CHEN, Y.; JOHNSON, E.; PENG, X. Formation of monodisperse and shape-controlled MnO nanocrystals in non-injection synthesis: self-focusing via

- ripening. *Journal of the American Chemical Society*, v. 129, n. 35, p. 10937–10947, 2007.
- 125 HARADA, M.; KAMIGAITO, Y. Nucleation and aggregative growth process of platinum nanoparticles studied by in situ quick xafs spectroscopy. *Langmuir*, v. 28, n. 5, p. 2415–2428, 2012.
- 126 ABÉCASSIS, B. *et al.* Influence of monomer feeding on a fast gold nanoparticles synthesis: time-resolved XANES and SAXS experiments. *Langmuir*, v. 26, n. 17, p. 13847–13854, 2010.
- 127 POLTE, J. *et al.* Nucleation and growth of gold nanoparticles studied via in situ small angle X-ray scattering at millisecond time resolution. *ACS Nano*, v. 4, n. 2, p. 1076–1082, 2010.
- 128 ABÉCASSIS, B. *et al.* Probing in situ the nucleation and growth of gold nanoparticles by small-angle X-ray scattering. *Nano Letters*, v. 7, n. 6, p. 1723–1727, 2007.
- 129 SANTOS, R. M. M. *et al.* Thermal decomposition and recovery properties of ZnAl-CO₃ layered double hydroxide for anionic dye adsorption: insight into the aggregative nucleation and growth mechanism of the LDH memory effect. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 5, n. 20, p. 9998–10009, 2017.
- 130 CHUPAS, P. J. *et al.* Watching nanoparticles grow: the mechanism and kinetics for the formation of TiO₂-supported platinum nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, v. 129, n. 45, p. 13822–13824, 2007.
- 131 NJOKI, P. N. *et al.* Aggregative growth in the size-controlled growth of monodispersed gold nanoparticles. *Langmuir*, v. 26, n. 16, p. 13622–13629, 2010.
- 132 POLTE, J. *et al.* Mechanism of gold nanoparticle formation in the classical citrate synthesis method derived from coupled in situ XANES and SAXS evaluation. *Journal of the American Chemical Society*, v. 132, n. 4, p. 1296–1301, 2010.
- 133 WOEHLE, T. J. *et al.* Direct observation of aggregative nanoparticle growth: kinetic modeling of the size distribution and growth rate. *Nano Letters*, v. 14, n. 1, p. 373–378, 2014.

- 134 ANTON, R.; KREUTZER, P. In situ TEM evaluation of the growth kinetics of Au particles on highly oriented pyrolytic graphite at elevated temperatures. *Physical Review B*, v. 61, n. 23, p. 16077–16083, 2000.
- 135 HUANG, F.; ZHANG, H.; BANFIELD, J. F. The role of oriented attachment crystal growth in hydrothermal coarsening of nanocrystalline ZnS. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 107, n. 38, p. 10470–10475, 2003.
- 136 KIMLING, J. *et al.* Turkevich method for gold nanoparticle synthesis revisited. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 110, n. 32, p. 15700–15707, 2006.
- 137 TYAGI, H. *et al.* A facile pH controlled citrate-based reduction method for gold nanoparticle synthesis at room temperature. *Nanoscale Research Letters*, v. 11, n. 1, p. 362, 2016.
- 138 IM, S. H. *et al.* Large-scale synthesis of silver nanocubes: the role of HCl in promoting cube perfection and monodispersity. *Angewandte Chemie*, v. 44, n. 14, p. 2154–2157, 2005.
- 139 HARADA, M.; INADA, Y.; NOMURA, M. In situ time-resolved XAFS analysis of silver particle formation by photoreduction in polymer solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 337, n. 2, p. 427–438, 2009.
- 140 POLTE, J. *et al.* Formation mechanism of colloidal silver nanoparticles: Analogies and differences to the growth of gold nanoparticles. *ACS Nano*, v. 6, n. 7, p. 5791–5802, 2012.
- 141 ALQADI, M. K. *et al.* pH effect on the aggregation of silver nanoparticles synthesized by chemical reduction. *Materials Science-Poland*, v. 32, n. 1, p. 107–111, 2014.
- 142 PACIONI, N. L. *et al.* Synthetic Routes for the Preparation of Silver Nanoparticles. In: ALARCON, E. I.; GRIFFITH, M.; UDEKWU, K.; L. *Silver Nanoparticle Applications*. [S.l.]: Springer, 2015, p. 13–46.
- 143 HASCHÉ, F.; OEZASLAN, M.; STRASSER, P. In situ observation of the thermally induced growth of platinum-nanoparticle catalysts using high-temperature X-ray diffraction. *ChemPhysChem*, v. 13, n. 3, p. 828–834, 2012.
- 144 GRILLO, F. *et al.* Understanding and controlling the aggregative growth of platinum nanoparticles in atomic layer deposition: an avenue to size selection. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, v. 8, n. 5, p. 975–983, 2017.

- 145 CHEN, S. *et al.* Initial reaction mechanism of platinum nanoparticle in methanol–water system and the anomalous catalytic effect of water. *Nano Letters*, v. 15, n. 9, p. 5961–5968, 2015.
- 146 WANG, W. In situ SAXS study on size changes of platinum nanoparticles with temperature. *The European Physical Journal B*, v. 65, n. 1, p. 57–64, 2008.
- 147 PETROSKI, J. M. *et al.* Kinetically controlled growth and shape formation mechanism of platinum nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 102, n. 18, p. 3316–3320, 1998.
- 148 CHEN, S.; KIMURA, K. Synthesis of thiolate-stabilized platinum nanoparticles in protolytic solvents as isolable colloids. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 105, n. 23, p. 5397–5403, 2001.
- 149 CIACCHI, L. C.; POMPE, W.; VITA, A. D. Initial nucleation of platinum clusters after reduction of K_2PtCl_4 in aqueous solution: a first principles study. *Journal of the American Chemical Society*, v. 123, n. 30, p. 7371–7380, 2001.
- 150 D'SOUZA, L.; SUCHOPAR, A.; RICHARDS, R. M. In situ approaches to establish colloidal growth kinetics. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 279, n. 2, p. 458–463, 2004.
- 151 TENG, X.; YANG, H. Synthesis of platinum multipods: an induced anisotropic growth. *Nano Letters*, v. 5, n. 5, p. 885–891, 2005.
- 152 ZHENG, H. *et al.* Observation of single colloidal platinum nanocrystal growth trajectories. *Science*, v. 324, n. 5932, p. 1309–1312, 2009.
- 153 YU, H. *et al.* Heterogeneous seeded growth: a potentially general synthesis of monodisperse metallic nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, v. 123, n. 37, p. 9198–9199, 2001.
- 154 BOITA, J. *et al.* Controlled growth of metallic copper nanoparticles. *New Journal of Chemistry*, v. 41, n. 23, p. 14478–14485, 2017.
- 155 BERA, D.; KUIRY, S. C.; SEAL, S. Kinetics and growth mechanism of electrodeposited palladium nanocrystallites. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 108, n. 2, p. 556–562, 2004.
- 156 LIM, B. *et al.* New insights into the growth mechanism and surface structure of palladium nanocrystals. *Nano Research*, v. 3, n. 3, p. 180–188, 2010.

- 157 GUAN, J. *et al.* Nickel flower-like nanostructures composed of nanoplates: one-pot synthesis, stepwise growth mechanism and enhanced ferromagnetic properties. *CrystEngComm*, v. 13, n. 7, p. 2636, 2011.
- 158 LI, J. *et al.* In situ atomic-scale study of particle-mediated nucleation and growth in amorphous bismuth to nanocrystal phase transformation. *Advanced Science*, v. 5, n. 6, p. 1700992, 2018.
- 159 LIU, Z. *et al.* Size-controlled synthesis and growth mechanism of monodisperse tellurium nanorods by a surfactant-assisted method. *Langmuir*, v. 20, n. 1, p. 214–218, 2004.
- 160 FINNEY, E. E.; FINKE, R. G. Fitting and interpreting transition-metal nanocluster formation and other sigmoidal-appearing kinetic data: a more thorough testing of dispersive kinetic vs chemical-mechanism-based equations and treatments for 4-step type kinetic data. *Chemistry of Materials*, v. 21, n. 19, p. 4468–4479, 2009.
- 161 TURKEVICH, J.; STEVENSON, P. C.; HILLIER, J. A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold. *Discussions of the Faraday Society*, v. 11, p. 55, 1951.
- 162 FRENS, G. Controlled nucleation for the regulation of the particle size in monodisperse gold suspensions. *Nature Physical Science*, v. 241, n. 105, p. 20–22, 1973.
- 163 REISS, H. The statistical mechanical theory of irreversible condensation: I. *The Journal of Chemical Physics*, v. 20, n. 8, p. 1216–1227, 1952.
- 164 QUINSON, J.; JENSEN, K. M. Ø. From platinum atoms in molecules to colloidal nanoparticles: a review on reduction, nucleation and growth mechanisms. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 286, p. 102300, 2020.
- 165 XIA, Y. *et al.* Shape-controlled synthesis of metal nanocrystals: simple chemistry meets complex physics? *Angewandte Chemie*, v. 48, n. 1, p. 60–103, 2009.
- 166 SUZUKI, K.; IKARI, K.; IMAI, H. Synthesis of mesoporous silica foams with hierarchical trimodal pore structures. *Journal of Materials Chemistry*, v. 13, n. 7, p. 1812–1816, 2003.
- 167 FANG, Z. *et al.* Rational design of metal nanoframes for catalysis and plasmonics. *Small*, v. 11, n. 22, p. 2593–2605, 2015.

- 168 RAVEL, B.; NEWVILLE, M. Data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. *Journal of Synchrotron Radiation*, v. 12, p. 537–541, 2005.
- 169 HAMMERSLEY, A. P. FIT2D: an introduction and overview. *ESRF*, 1997. Disponível em: http://www.esrf.eu/computing/scientific/FIT2D/FIT2D_INTRO/fit2d.html> Acesso em: 07 fev. de 2021.
- 170 GUINIER, A.; FOURNET, G. *Small angle scattering of X-rays*. New York: Wiley, 1955.
- 171 SasView. SasView for small angle scattering analysis. *The SasView Project*, 2014. https://www.sasview.org/docs/old_docs/5.0.3/user/models/sphere.html?highlight=sphere. Acesso em: 02 fev. de 2022.
- 172 LEE, H. *et al.* Morphological control of catalytically active platinum nanocrystals. *Angewandte Chemie*, v. 45, n. 46, p. 7824–7828, 2006.
- 173 LEDERER, M.; LEIPZIG-PAGANI, E. Studies of platinum(II) compounds in aqueous solution: part 1. K_2PtCl_4 . *Analytica Chimica Acta*, v. 350, n. 1–2, p. 203–208, 1997.
- 174 LI, T.; SENESI, A. J.; LEE, B. Small angle X-ray scattering for nanoparticle research. *Chemical Reviews*, v. 116, n. 18, p. 11128–11180, 2016.
- 175 BÉRUBÉ, L. P.; L'ESPÉRANCE, G. A quantitative method of determining the degree of texture of zinc electrodeposits. *Journal of The Electrochemical Society*, v. 136, n. 8, p. 2314–2315, 1989.
- 176 AVRAMOVIĆ, L. *et al.* Comparative morphological and crystallographic analysis of electrochemically and chemically-produced silver powder particles. *Metals*, v. 7, n. 5, p. 160, 2017.
- 177 ASWAL, V. K. *et al.* Counterion condensation in ionic micelles as studied by a combined use of SANS and SAXS. *Pramana*, v. 63, n. 2, p. 333–338, 2004.
- 178 LUTZ-BUENO, V. *et al.* Intermicellar interactions and the viscoelasticity of surfactant solutions: complementary use of SANS and SAXS. *Langmuir*, v. 33, n. 10, p. 2617–2627, 2017.
- 179 ZEMB, T.; CHARPIN, P. Micellar structure from comparison of X-ray and neutron small-angle scattering. *Journal de physique Paris*, v. 46, n. 2, p. 249–256, 1985.

- 180 BARNES, I. S.; CORTI, M.; DEGIORGIO, V.; ZEMB, T. X-ray and neutron-scattering measurements on concentrated non-ionic amphiphile solutions. *Progress in Colloid & Polymer Science*, v. 93, p. 205–206, 1993.
- 181 YANG, T. H. *et al.* Toward a quantitative understanding of the reduction pathways of a salt precursor in the synthesis of metal nanocrystals. *Nano Letters*, v. 17, n. 1, p. 334–340, 2017.
- 182 NGUYEN, Q. N. *et al.* Using reduction kinetics to control and predict the outcome of a colloidal synthesis of noble-metal nanocrystals. *Inorganic Chemistry*, v. 60, n. 7, p. 4182–4197, 2021.
- 183 WANG, Y. *et al.* Use of reduction rate as a quantitative knob for controlling the twin structure and shape of palladium nanocrystals. *Nano Letters*, v. 15, n. 2, p. 1445–1450, 2015.
- 184 SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. Análise da textura de materiais cerâmicos a partir das isotermas de adsorção de gases. *Cerâmica*, v. 39, n. 259, p. 11–16, 1993.

APÊNDICE

A Caracterização da sílica mesoporosa

Com o intuito de preparar nanopartículas modelos para entendermos o comportamento das NP de platina pela técnica de Bragg CDI durante a reação de oxidação do CO, nós buscamos estudar rotas sintéticas que produzissem partículas de pelo menos 100 nm suportadas sobre sílica mesoporosa, que foi caracterizada pela técnica por isotermas de adsorção de nitrogênio.

As medidas de adsorção/dessorção de N₂ foram realizados no equipamento TriStar II 3020 instalado nas dependências do LNLS. A amostra foi submetida a degasagem sob pressão reduzida à temperatura de 200 °C. As isotermas de adsorção/dessorção foram registradas à temperatura de -195 °C aplicando pressões de N₂ de 0,0089 - 691,76 mmHg.

A Figura A3a apresenta o volume adsorvido em função da pressão relativa de N₂ aplicado, sendo o padrão da isoterma característico do tipo IV.¹⁸⁴

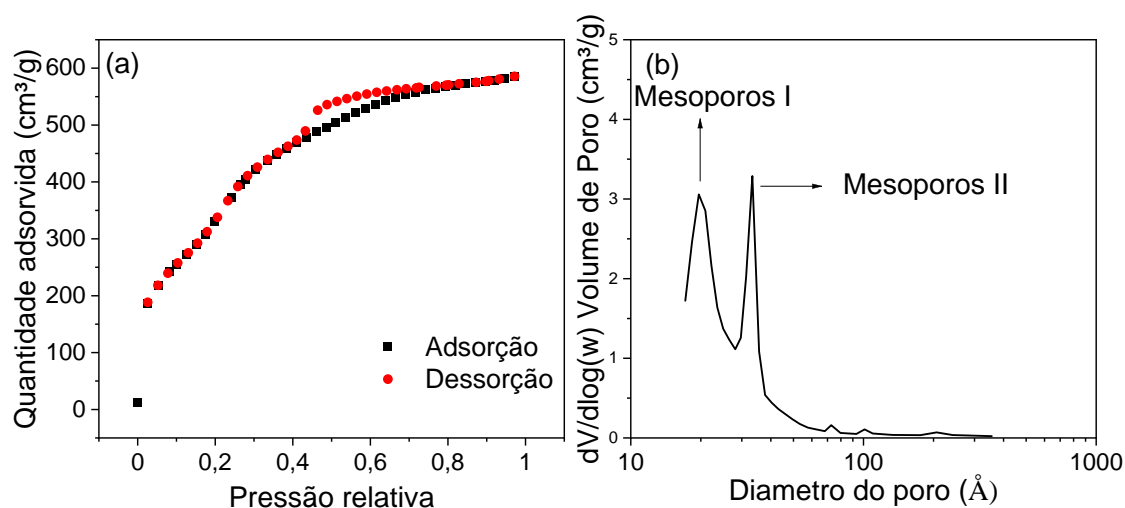


Figura A1. (a) isotermas de adsorção, e (b) distribuição de volume de poros em função do diâmetro.

Fonte: Elaborada pelo autor (2022).

A isoterma do tipo IV é obtida quando ocorre condensação capilar, em que se observa a formação de monocamada seguida de adsorção de multicamadas até inflexão e saturação da isoterma. A isoterma do tipo IV é típica de amostras com poros

no intervalo de mesoporos a macroporos, em que a formação de multicamadas de adsorção é possível, porém limitada à dimensão dos poros do material. A Figura A3b mostra o volume de mesoporos em função do diâmetro. É possível observar a presença de duas famílias principais de mesoporos, sendo a faixa de tamanho da 1ª família de mesoporos (I) em torno de 2 nm, enquanto a 2ª família (II) de tamanho médio em torno de 3,4 nm.

B Caracterização das NP de Pt reduzidas com BH nas temperaturas de 0 °C e 25 °C

Com o intuito de investigar um pouco mais a fundo a síntese de NP de Pt utilizando o agente redutor BH, foram realizadas sínteses em temperaturas mais baixas que as propostas inicialmente, sendo as temperaturas testadas de 25 °C e 0 °C^{xii}. A morfologia e tamanho dessas partículas foram caracterizadas por STEM e os resultados são apresentados na Figura A2.

Podemos notar que ambas as sínteses geraram, de modo geral, partículas aglomeradas. Contudo, também é possível notar a presença de monocristais com facetas bem definidas e tamanho da ordem 80 – 120 nm na síntese realizada a 25 °C. As partículas sintetizadas a 0 °C também se mostraram aglomeradas, porém os cristais não apresentaram, no geral, facetas bem definidas, possuindo, portanto, uma superfície mais rugosa, com tamanho da ordem de 40 – 60 nm. De modo geral pode-se notar que a temperatura teve impacto na morfologia, textura e tamanho das partículas, sendo as maiores partículas observadas quanto maior a temperatura da síntese.

Além disso, quando voltamos nossa atenção para a síntese de Pt₀_BH em diferentes temperaturas notamos que, no geral, o aumento de temperatura tende a formar partículas maiores, sendo as partículas sintetizadas em temperatura de 25 °C e 50 °C adequadas para o estudo por Bragg CDI, que foi a nossa proposta inicial para avaliação desta rota de síntese.

^{xii} Reação feita em banho de gelo

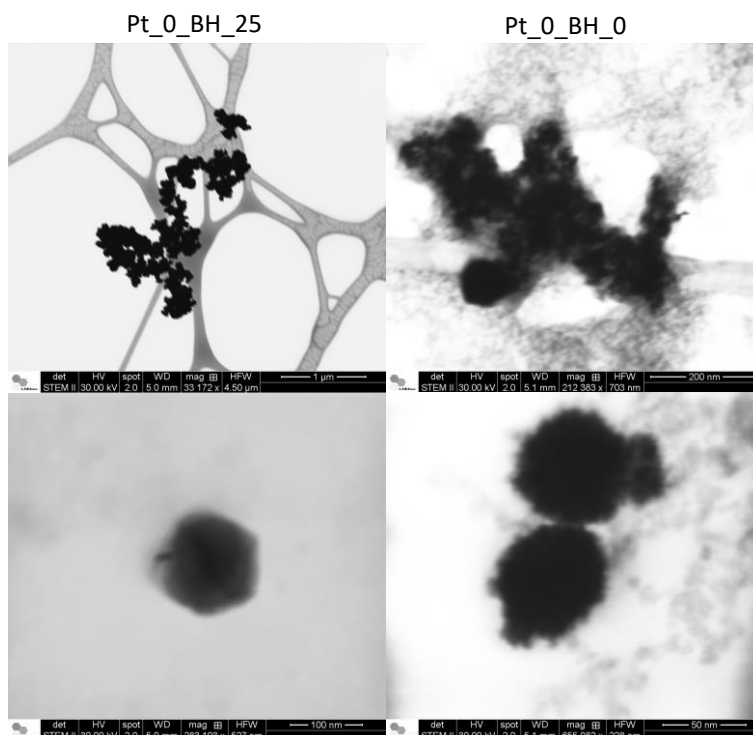


Figura A2. Na imagem são apresentadas imagens de STEM para as partículas sintetizadas com BH, sem surfactante, em temperaturas de 25 e 0 °C.

Fonte: Elaborada pelo autor (2022).

C Morfologia das partículas obtidas pelo método solvotermal

Um dos métodos explorados para produzir partículas de Pt para serem usadas em sistemas modelos que pudessem avaliadas com a técnica de Bragg CDI foi o método solvotermal. Nesse sentido buscamos adaptar a síntese proposta por Chang *et al.*³³ com os materiais que tínhamos disponível, alterando por exemplo o agente redutor e surfactante da síntese. Além disso estudamos o impacto da razão TTAB/K₂PtCl₄ nas características do produto acabado. Os resultados obtidos são apresentados na Figura A3.

Primeiramente, notamos que na síntese utilizando a razão TTAB/K₂PtCl₄ = 4,8 houve a formação de grandes estruturas interconectadas, sem morfologia definida^{xiii}. Para a razão dez vezes superior observa-se a formação de partículas de Pt_{48_S},

^{xiii} Razão pela qual esta amostra, conforme explicado, foi usada como padrão na avaliação da textura das partículas sintetizadas por BH e AA.

que apesar de agregadas, não eram interconectadas, possuindo uma interface entre uma partícula e outra. Contudo a morfologia das mesmas não é uniforme, já que é notável a presença tanto de partículas esféricas quanto de partículas que parecem estar enclausuradas pelo plano 100, portanto cúbicas. Neste conjunto de partículas foi possível observar partículas variando por uma faixa de tamanho de $\sim 20 - 90$ nm, sendo as maiores partículas já no limite para uso com a técnica de Bragg CDI. A síntese utilizando a razão de 480 mostrou partículas semelhantes às produzidas com a razão 4,8, entretanto com uma morfologia ainda mais interconectada por grânulos menores. Neste conjunto de amostra também não foi possível observar partículas individuais, sendo observados grandes aglomerados.

Por fim, podemos concluir que a rota de síntese solvotermal produziu partículas não uniformes, com estruturas, em geral, ramificadas. Contudo a amostra Pt_48_S gerou partículas mais uniformes, apesar de agregadas, com tamanho da ordem de tamanho de $\sim 50 - 90$ nm

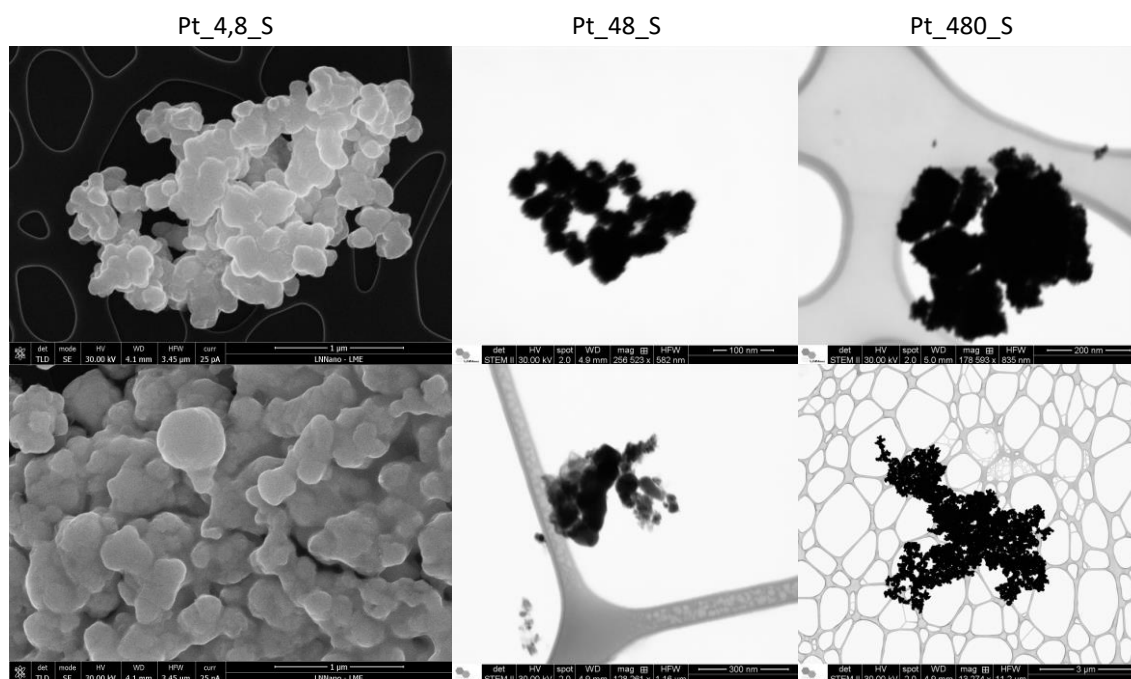


Figura A3. Imagens de STEM obtidas para as amostras Pt_4,8_S, Pt_48_S e Pt_480_S, obtidas pelo método solvotermal.

Fonte: Elaborada pelo autor (2022).